

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

М.В. Авдеев

Учебное пособие



Москва
Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
2023 г.



УДК 538.9

Введение в малоугловое рассеяние нейтронов: Учеб. пособие– М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2023, 282 с.
ISBN 978-5-8279-0277-5

Книга является учебным пособием, написанным на основе лекций, читаемых автором на Физическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова в рамках магистерской программы «Нейтронная физика и физика наносистем». В ней освещены основные моменты применения метода малоугловой дифракция холодных и тепловых нейтронов, известного как малоугловое рассеяние нейтронов, в изучении широкого класса слабоупорядоченных систем (мягкого вещества), которые характеризуются специфическими свойствами из-за наличия в их структуре неоднородностей на масштабе 1-100 нм. Этот диапазон занимает особое место в современных исследованиях конденсированных сред в связи с развитием нанотехнологий и нанодиагностики. В пособии представлены основы метода малоуглового рассеяния и дана классификация типов задач, которые решаются с эффективным применением особенностей рассеяния нейтронов. Различные подходы в проведении эксперимента и интерпретации экспериментальных данных иллюстрируются примерами из практики.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей высших учебных заведений физического, химического, биологического и материаловедческого направлений.

Табл.: 4. Ил.: 155. Библиогр.: 194 назв.

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, Григорьев С.В.

член-корреспондент РАН, доктор хим. наук, Озерин А.Н.

Печатается по решению Ученого совета Физического факультета

ISBN 978-5-8279-0277-5

© Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2023 г.

© М.В.Авдеев, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Глава 1. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙНИЕ	9
§ 1.1. Функция радиального распределения и структурный фактор рассеяния жидкости	10
§ 1.2. Рассеяние на ансамбле неоднородностей. Понятия контраста и малоуглового рассеяния	14
§ 1.3. Плотность распределения длины рассеяния. Сравнение нейтронного и рентгеновского экспериментов	22
<i>Заключение к главе 1</i>	25
Глава 2. ФОРМ-ФАКТОР РАССЕЙНИЯ	27
§ 2.1. Определение формы частицы. Форм-фактор рассеяния однородных частиц	27
<i>Заключение к §2.1</i>	36
§ 2.2. Рассеяние на частицах с высокой анизотропией формы	37
2.2.1. <i>Дезориентированные частицы</i>	37
2.2.2. <i>Ориентированные частицы</i>	43
<i>Заключение к §2.2</i>	50
§ 2.3. Анализ сложных форм	51
2.3.1. <i>Субчастичное моделирование</i>	51
2.3.2. <i>Метод шариков</i>	53
2.3.3. <i>Метод кубиков</i>	54
2.3.4. <i>Метод сферических гармоник</i>	55
2.3.5. <i>Ab initio моделирование</i>	58
<i>Заключение к §2.3</i>	59
§ 2.4. Форм-фактор рассеяния неоднородных частиц	60
<i>Заключение к §2.4</i>	73
Глава 3. ИНВАРИАНТЫ РАССЕЙНИЯ	74
§ 3.1. Асимптотика малых векторов рассеяния. Приближение Гинье	74
3.1.1. <i>Пространственная автокорреляционная функция</i>	74
3.1.2. <i>Параметры Гинье</i>	78
3.1.3. <i>Сильноанизотропные формы</i>	82
<i>Заключение к §3.1</i>	87
§ 3.2. Асимптотика больших векторов рассеяния. Приближение Порода	88
3.2.1. <i>Гладкие поверхности</i>	88
3.2.2. <i>Нерегулярные поверхности</i>	93
<i>Заключение к §3.2</i>	97

§ 3.3. Основы метода косвенного преобразования Фурье	98
<i>Заключение к §3.3</i>	110
Глава 4. СИСТЕМЫ С КОРРЕЛИРУЮЩИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ	111
§ 4.1. Взаимодействующие частицы в жидких коллоидных растворах. Структурный фактор рассеяния	111
4.1.1. <i>Общий подход</i>	111
4.1.2. <i>Асимптотика малых векторов рассеяния</i>	115
4.1.3. <i>Эффекты полидисперсности и анизотропии взаимодействия</i>	120
4.1.4. <i>Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ</i>	122
<i>Заключение к §4.1</i>	124
§ 4.2. Полимеры в разбавленных растворах	125
4.2.1. <i>Идеальные цепи</i>	125
4.2.2. <i>Возмущенные цепи</i>	133
4.2.3. <i>Блок-сополимеры</i>	139
<i>Заключение к §4.2</i>	141
§ 4.3. Многоуровневые полимероподобные агрегаты	142
4.3.1. <i>Анизотропные и разветвленные агрегаты</i>	142
4.3.2. <i>Экспоненциально-степенное приближение</i>	146
4.3.3. <i>Эффект конечного размера</i>	150
4.3.4. <i>Моделирование кривых рассеяния на фрактальных агрегатах</i>	152
4.3.5. <i>Логарифмические фракталы</i>	154
<i>Заключение к §4.3</i>	156
§ 4.4. Безчастичные системы	157
4.4.1. <i>Термодинамические флуктуации плотности</i>	157
4.4.2. <i>Многофазные квазиравновесные системы</i>	159
<i>Заключение к §4.4</i>	169
§ 4.5. Концентрированные полимероподобные системы	170
4.5.1. <i>Концентрированные растворы полимеров, кластеров наночастиц, ПАВ. Расплавы и гели</i>	170
4.5.2. <i>Упорядоченные полимероподобные структуры. Жидкокристаллические и кристаллические полимеры</i>	178
<i>Заключение к §4.5</i>	188
Глава 5. СЛОЖНЫЕ, В ТОМ ЧИСЛЕ МАГНИТНЫЕ, СИСТЕМЫ	189
§ 5.1. Системы многокомпонентных нанообъектов, включая магнитные наночастицы	189
<i>Заключение к §5.1</i>	197

§ 5.2. Вариация контраста. Метод базисных функций	198
5.2.1. Монодисперсные немагнитные наночастицы	198
5.2.2. Полидисперсные и магнитные наночастицы	205
Заключение к §5.2	211
§ 5.3. Магнитное малоугловое рассеяние	212
5.3.1. Периодические и спиральные структуры	212
5.3.2. Коллоиды	215
5.3.3. Композитные и безчастичные системы	223
Заключение к §5.3	227
ЛИТЕРАТУРА	228
Приложение А. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ И ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ НА АТОМАХ	234
А.1. Свойства нейтрона	234
А.2. Взаимодействие нейтронов с ядрами. Сечения рассеяния и поглощения. Дифференциальное сечение рассеяния	236
А.3. Упругое рассеяние тепловых и холодных нейтронов на ядрах. Длина рассеяния	240
А.3.1. Рассеяние на одиночном атоме	240
А.3.2. Рассеяние на ансамбле атомов	243
А.3.3. Рассеяние на периодических структурах	245
А.4. Когерентное и некогерентное рассеяние	247
А.5. Магнитное рассеяние	250
А.5.1. Рассеяние на магнитных атомах	250
А.5.2. Магнитное рассеяние на монокристалле	251
Литература к Приложению А	252
Приложение В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА SANS	253
В.1. Стационарный и времяпролетные режимы. Установки по малоугловому рассеянию нейтронов	253
В.2. Выбор параметров проведения эксперимента и функция разрешения установки SANS	257
В.3. Абсолютные измерения в малоугловом рассеянии нейтронов	264
В.4. SANS с поляризованными нейтронами	268
Литература к Приложению В	271
Приложение С. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ИЗ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ	272
С.1. Двумерный форм-фактор ориентированного вытянутого прямоугольного параллелепипеда	272

С.2. Рассеяние на системе полидисперсных шарообразных частиц. Приближение Перкуса-Йевики	275
С.3. Эффективный форм-фактор разбавленной смеси шарообразных мономеров и их димеров	278
С.4. Эффективный форм-фактор тройной разбавленной смеси шарообразных мономеров, димеров и тримеров	279
Литература к Приложению С	282

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие представляет собой расширенный конспект лекций, читаемых автором на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова в рамках магистерской программы «Нейтронная физика и физика наносистем» (кафедра фундаментальных и ядерных взаимодействий). Цель таких лекций – представить студентам-экспериментаторам, работающим в самых разных научных областях, современные возможности метода малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) в получении структурной информации для объектов надатомного, или надмолекулярного, уровня (1–100 нм). Лекции основаны на известных монографиях по этой тематике с выделением отдельных тем, представляющих, по мнению автора, методический и научный интерес, и снабжены обширным иллюстрационным материалом из экспериментальных работ, в которых, в том числе, автор принимал непосредственное участие.

Основной акцент делается на общее описание подходов в интерпретации экспериментальных данных. Сегодня интерес в изучении наносистем проявляется со стороны исследователей, работающих в смежных областях физического, химического, биологического и материаловедческого направлений. Современные нейтронные центры – это центры коллективного пользования экспериментальных установок по рассеянию нейтронов. Применение и развитие соответствующих экспериментальных методик, связанных с рассеянием нейтронов, требует более широкого подхода к задачам из, казалось бы, совершенно различных областей. Цель физика-ядерщика, работающего с рассеянием нейтронов – сформулировать, прежде всего, физическую задачу и фактически найти общий язык с представителем смежного направления. Для этого должен использоваться, с одной стороны, простой, но с другой стороны – достаточно строгий, материал, позволяющий наиболее эффективным образом выделить требуемую информацию из данных по рассеянию на зачастую сложных многокомпонентных наносистемах. Настоящее учебное пособие призвано помочь ему в этом.

Другая важная мотивация для создания данного пособия связана с тем фактом, что активное использование метода малоуглового рассеяния разных излучений (свет, рентгеновские лучи, нейтроны) в исследовании наносистем влечет за собой появление и развитие достаточно большого разнообразия подходов. Пособие не претендует на полноту представления всех подходов по моделированию рассеяния, а концентрируется на целостности восприятия. Понимание общей картины, особенно для исследователей смежных областей, представляет сегодня довольно сложную задачу, которая несомненно упростится после ознакомления с представленным здесь материалом. После введения понятия «ближний порядок» и двух основных подходов его описания в главе 1 канва последующего изложения идет естественным образом от простых разбавленных систем неоднородностей, описываемых простыми моделями форм-факторов рассеяния (глава 2) и интегральными параметрами – инвариантами рассеяния (глава 3), к концентрированным системам с коррелирующими неоднородностями (глава 4), и далее – к сложным многокомпонентным, в том числе магнитным, системам (глава 5), требующим применения специальных подходов в выделении требуемой информации о том или ином

компоненте. Особый акцент в пособии сделан на изучении полимероподобных систем, обнаруживающих так называемую масштабную инвариантность, или скейлинг, – свойство, которое, в том числе, определяет понятие «мягкой материи», или «мягкого вещества», как промежуточного состояния между твердым телом и жидкостью.

Следует отметить, что рассеяние нейтронов занимает определенную нишу в структурных исследованиях конденсированных сред, определяемую такими особенностями как большая глубина проникновения, чувствительность к легким элементам, различимость элементов с близкими порядковыми номерами, разная чувствительность к изотопам и, наконец, чувствительность к магнитным атомам. Эти особенности отличают данный вид излучения от близкого к нему по длине волны рентгеновского излучения. Их использование демонстрируется по ходу изложения на экспериментальных примерах.

Чтобы не нарушать целостность восприятия иерархии применений метода, физические основы и методические вопросы постановки эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронов представлены в отдельных приложениях. В *Приложении А* даны основные сведения из теории упругого рассеяния тепловых и холодных нейтронов на атомах. В нем собрана минимальная информация из нейтронной физики, необходимая для понимания основного текста. В *Приложении В* представлены экспериментальные аспекты метода SANS, включая характеризацию установок малоуглового рассеяния и список установок в различных мировых нейтронных центрах, вопросы оценки функции разрешения и абсолютных измерений, а также особенности организации эксперимента с пучками поляризованных нейтронов. Также для разгрузки основного текста в *Приложение С* вынесено обсуждение нескольких задач из малоуглового рассеяния.

Автор благодарен профессорам В.Л.Аксенову, А.М.Балагурову, С.А.Гончарову за полезные обсуждения и ценные замечания. Значительная часть представленного в пособии материала базируется на результатах плодотворного сотрудничества с коллегами по Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (Дубна), включая: Т.В.Тропина, М.Балашою, В.И.Петренко, А.А.Кизиму, А.А.Феоктистова, А.И.Иванькова, А.В.Томчука, А.В.Нагорного, А.П.Артикульного.

Глава 1. БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙАНИЕ

Под конденсированными веществами понимают состояния, в которых взаимодействие в ансамблях атомов, молекул или частиц подавляет эффект энтропии, что приводит к частичному (ближний порядок) или полному (дальний порядок) упорядочению в системе. Используя терминологию порядка, идеальные кристаллы – это системы с дальним порядком, а жидкости – системы с ближним порядком. Аморфные вещества, несмотря на их твердость, можно рассматривать как жидкости с очень высокой вязкостью, т.е. они также принадлежат к системам с ближним порядком. Помимо систем с четко выраженным упорядочением существует множество смешанных состояний. Они называются мезоморфными, или слабоупорядоченными, состояниями и сочетают в себе оба типа упорядочения. В рамках традиционного разделения веществ по агрегатным состояниям для описания слабоупорядоченных систем в дополнение к понятиям: «твердое тело», «жидкость» и «газ», часто используют термин «мягкая материя» (или «мягкое вещество», «мягкая среда»).

Слабоупорядоченные системы характеризуются специфическими свойствами, возникающими из-за вкладов внутренних границ раздела на наномасштабе (1–100 нм). Например, системы, содержащие нанокристаллические частицы, проявляют принципиально другие свойства по сравнению с системами, содержащими кристаллические частицы микронного размера. Это объясняется тем, что химические состояния атомов в приповерхностной области и в объеме частицы различны. Для наночастиц с размером ~ 5 нм доля поверхностных атомов приближается к 50% из-за большой удельной поверхности, в то время как для частиц микронного размера доля этих атомов существенно меньше 1%.

Класс систем, где нануровень играет главную роль в их макроскопическом поведении, крайне широк. К ним, в частности, относятся биологические макромолекулы и комплексы (включая биологические мембраны), коллоидные растворы (включая растворы поверхностно-активных веществ, золи, суспензии, эмульсии), полимеры, углерод- и кремнийсодержащие наноматериалы, пористые материалы, дефекты в кристаллических материалах и др. В структурных исследованиях данных систем крайне эффективно применяется малоугловая дифракция холодных и тепловых нейтронов (энергия 0.5–300 мэВ), для обозначения которой традиционно используется термин «малоугловое рассеяние нейтронов» (англ. «small-angle neutron scattering») с англоязычной аббревиатурой SANS. С развитием в середине прошлого века нейтронных источников эта методика стала логичным продолжением методики малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, SAXS (англ. «small-angle X-ray scattering») [Gui1955]. Вообще малоугловое рассеяние произвольного излучения (фотоны, нейтроны, электроны) является частным случаем дифракции при упругом рассеянии (т.е. без изменения энергии) при взаимодействии излучения с ансамблем атомов. Обобщающие работы по малоугловому рассеянию можно найти в [Sve1986, Bru1995a, Ped1997, Gri2008, Cou2015, Jef2020, Jef2021].

Базовые сведения из теории рассеяния холодных и тепловых нейтронов на атомах приведены в *Приложении А*. Там же дано общее рассмотрение рассеяния на ансамблях атомов и проиллюстрирована (на примере рассеяния на кристаллах) основная идея, лежащая в основе использования дифракции для описания структуры вещества: сведение многопараметрической (число параметров порядка числа Авогадро) зависимости дифференциального сечения рассеяния от координат атомов к зависимостям со сравнительно малым числом параметров, относящихся к небольшой по размерам структурной единице системы, которые можно надежно определять из экспериментальных данных. В настоящей главе выделены и проиллюстрированы основные идеи, лежащие в основе метода SANS.

§1.1. Функция радиального распределения и структурный фактор рассеяния жидкости

Для понимания причин возникновения малоугловой дифракции полезно сначала рассмотреть дифракцию на жидкостях, состоящих из атомов или небольших молекул (характерный размер ~ 0.1 нм), взаимодействие между которыми приводит к появлению ближнего порядка на масштабе 0.1–1 нм. С математической точки зрения такое упорядочение описывается термодинамически устойчивой *функцией радиального распределения или парной корреляционной функцией*, $g(r)$, которая в наиболее простом случае изотропных жидкостей определена как усредненная по времени вероятность найти атом на расстоянии r от произвольно выбранного центрального атома независимо от направления. Для ее построения (Рис.1.1) необходимо вычислить количество атомов $n(r)$ в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от условного центрального атома и усреднить это количество по множеству мгновенных конфигураций жидкости, полученных в разные моменты времени:

$$n(r)dr = 4\pi n_0 g(r)r^2 dr . \quad (1.1)$$

Здесь n_0 – средняя объемная концентрация атомов. Колебания функции $g(r)$ означают, что из-за взаимодействия атомов вокруг центрального атома возникают модуляции концентрации (или плотности). Колебания затухают на некотором расстоянии, а локальная (в тонком слое) концентрация приближается к своему среднему значению по всему объему, т.е. формально $g(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$.

Тот факт, что модуляции плотности имеют место только внутри нескольких координационных сфер вокруг центрального атома, отражает суть термина «ближний порядок». Характеры радиальных функций распределения кардинальным образом отличаются при переходе от жидкостей к газам или кристаллам. В газах из-за малости взаимодействия корреляции между атомами или молекулам затухают существенно быстрее. В модели идеального газа они полностью отсутствуют, т.е. $g(r) = 1$ везде. В кристаллах же сильные корреляции (в виде периодически повторяемых пиков)

простираются на весь объем, что и обуславливает использование термина «дальний порядок».

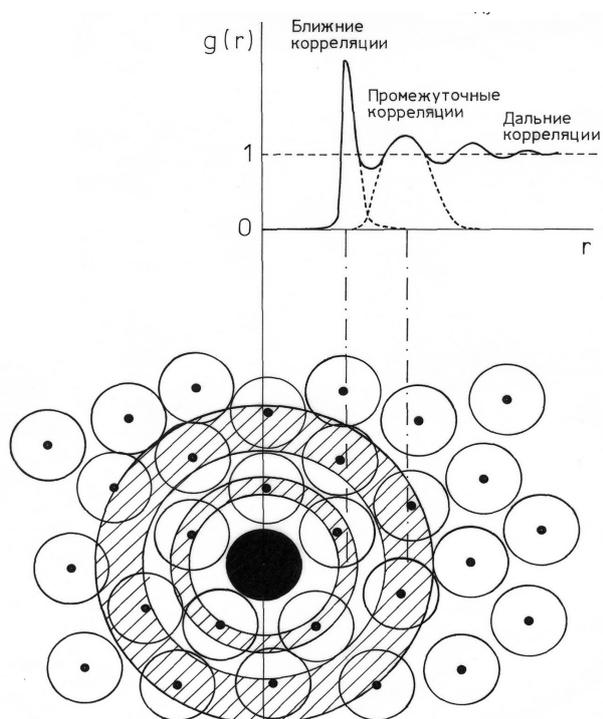


Рис.1.1. Построение мгновенной функции $g(r)$ для одноатомной изотропной жидкости. Изображение взято из [Win1985].

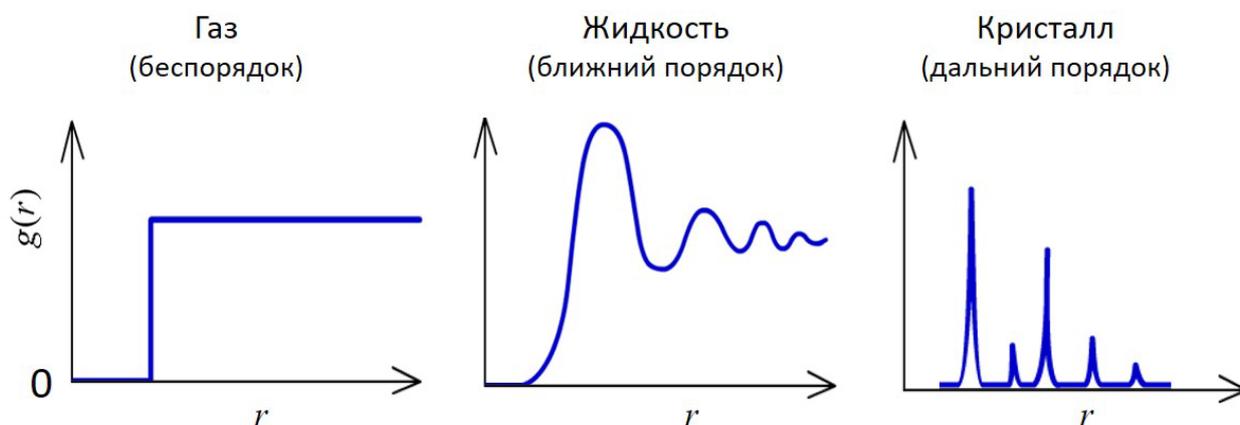


Рис.1.2. Качественное сравнение функции $g(r)$ для ансамблей атомов/молекул в газах, жидкостях и кристаллах.

Рассмотрим упругое рассеяние на системе с ближним порядком в случае простейших одноатомных жидкостей из атомов благородных элементов (аргон, ксенон и т.д.). При достаточно слабом взаимодействии можно считать, что плоские волны падающего на образец излучения рассеиваются (без изменения длины волны излучения) на атомах в виде сферических волн, амплитуды которых называют атомными

амплитудами рассеяния. В случае рассеяния на ансамбле атомов для удобства анализа данных и повышения информативности, эксперимент проводят с соблюдением условий, соответствующих так называемому первому борновскому приближению. Во-первых, детектор рассеянных волн размещается достаточно далеко, чтобы сферические волны рассеяния можно было считать исходящими из одной точки, но с разным фазовым сдвигом, определяемым положением атома внутри образца, и эти волны можно рассматривать как плоские. Во-вторых, количество атомов должно быть ограниченным, чтобы не происходило вторичного рассеяния (т.е. должно иметь место однократное рассеяние). Тогда суммарную амплитуду рассеяния определяют как функцию вектора рассеяния \vec{q} (см. Приложение А, выражение А28). При упругом рассеянии волновой вектор не меняет своего абсолютного значения, которое представляет собой комбинацию длины волны, λ , и угла рассеяния, θ (см. Приложение А, выражение А29). По сути, суммарная амплитуда рассеяния является Фурье-образом распределения атомной амплитуды рассеяния:

$$f(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j), \quad (1.2)$$

где индекс j пробегает по всем атомам в системе, \vec{r}_j – радиус-вектор j -го атома относительно некоторой произвольной системы координат, $f_j(\vec{q})$ – амплитуда рассеяния на j -ом атоме. Учитывая изотропность взаимодействия (из чего следует, что направления $\pm\vec{q}$ эквивалентны), а также тот факт, что жидкость одноатомная, атомная амплитуда рассеяния, $f_j(\vec{q}) = f_a(q)$, представляет собой действительную функцию модуля вектора рассеяния, q .

В эксперименте измеряется мощность потока рассеянной волны, или дифференциальное сечение рассеяния, определяемое квадратом амплитуды рассеяния при заданном \vec{q} (см. Приложение А). Для мгновенной атомной конфигурации имеем:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{inst}}(\vec{q}) = f(\vec{q})f^*(\vec{q}) = \sum_j \sum_{j'} f_j(\vec{q})f_{j'}^*(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) = f_a^2(q) \sum_j \sum_{j'} \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})). \quad (1.3)$$

Усреднение по времени, согласно эргодической гипотезе, заменяем усреднением по ансамблю и переходим к усреднению по парным расстояниям, $\vec{r}_{jj'} = \vec{r}_j - \vec{r}_{j'}$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega_{inst}}(\vec{q}) \right\rangle = Nf_a^2(q) \left[1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{j' \neq j} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{jj'}) \right\rangle \right] = NP_a(q)S(\vec{q}). \quad (1.4)$$

Полученное дифференциальное сечение рассеяния является произведением двух множителей: *атомного форм-фактора*, $P_a(q) = f_a^2(q)$, и *структурного фактора*, $S(\vec{q})$,

для которого суммирование можно заменить эквивалентным интегрированием по функции радиального распределения, $g(r)$:

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{j' \neq j} \exp(-i(\vec{q}\vec{r}_{jj'})} \right\rangle = 1 + n_0 \int_V g(r) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} . \quad (1.5)$$

Здесь V – объем образца. Структурный фактор может быть модифицирован путем выделения в выражении (1.5) рассеивающего вклада, соответствующего объему образца:

$$S(\vec{q}) = 1 + n_0 \int_V (g(r) - 1) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} + n_0 \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \approx 1 + n_0 \int_V (g(r) - 1) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} + n_0 \delta(\vec{q}) \quad (1.6)$$

Макроскопический объем образца делает последний вклад близким к дельта-функции. На практике это означает, что он находится внутри прямого пучка, частично проходящего через образец без рассеяния, и поэтому не поддается измерению, т.е. его можно опустить из общей формулы. Выражение (1.6) может быть дополнительно упрощено, учитывая изотропию взаимодействия атомов между собой (функция $g(r)$ не зависит от направления). Структурный фактор так же не зависит от направления \vec{q} . Заметим, что:

$$\langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \rangle_{\Omega} = \sin(qr)/(qr) . \quad (1.7)$$

В итоге получаем:

$$S(q) = 1 + 4\pi n_0 \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \quad (1.8)$$

Таким образом, функция $S(q) - 1$ является синус-преобразованием Фурье функции $g(r) - 1$, а из дифрактограмм (как рентгенограмм, так и нейтронограмм), полученных в широком диапазоне модуля вектора рассеяния q , можно найти функцию радиального распределения $g(r)$, используя обратное синус-преобразование Фурье:

$$g(r) - 1 = \frac{4\pi}{(2\pi)^3 n_0} \int_0^{\infty} (S(q) - 1) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq . \quad (1.9)$$

На Рис.1.3 приведен классический пример нейтронограммы и восстановленной из нее функции $g(r)$ для жидкого аргона. Анализ структуры жидкостей и аморфных веществ с использованием радиальной функции распределения является предметом исследования метода широкоугольной дифракции.

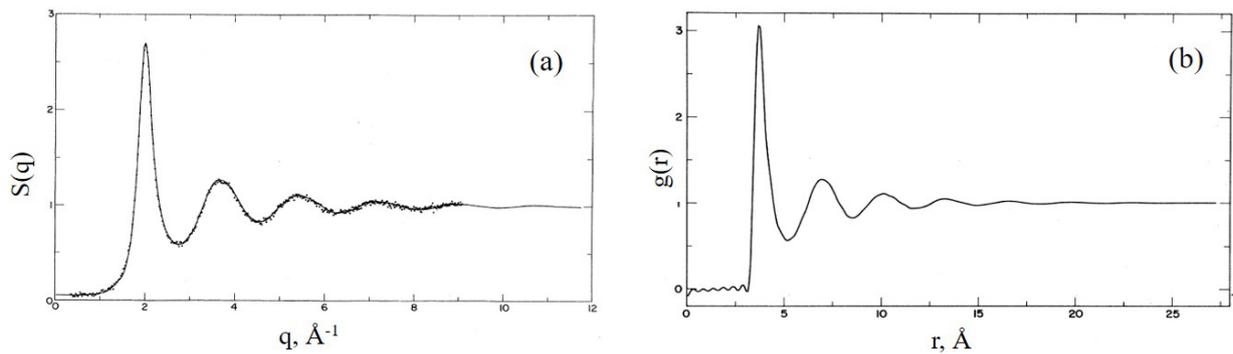


Рис.1.3. (a) Экспериментальный структурный фактор из нейтронограммы жидкого аргона ($T = 85$ К); (b) восстановленная функция радиального распределения. Графики взяты из [Yar1973].

Резюмируя, некоторые модификации общего выражения для дифференциального сечения рассеяния на ансамбле рассеивающих центров позволяют разделить и выделить информацию, соответствующую разным уровням организации материи: форм-фактор соответствует атомному уровню, структурный фактор соответствует надатомному уровню. Наряду с собственными модификациями в методе SANS, которые представлены в следующем параграфе, аналогичный подход для структурного фактора жидкости может быть напрямую использован при переходе к ансамблю коррелирующих нанонеоднородностей со сдвижкой уровней в наношкалу, см. §4.1.

§1.2. Рассеяние на ансамбле неоднородностей. Понятия контраста и малоуглового рассеяния

Аналогично рассмотрению в предыдущем параграфе, ряд упрощающих модификаций можно сделать для общего выражения дифференциального сечения рассеяния на произвольной ассоциации рассеивающих центров, заключенных в конечном объеме, которую называют *неоднородностью* (Рис.1.4). В качестве первого шага предположим, что такая устойчивая ассоциация связанных между собой атомов находится в вакууме, занимая некоторый объем V_0 . Рассмотрим рассеяние на неоднородности из немагнитных атомов в вакууме для тепловых и холодных нейтронов. В этом случае амплитуда рассеяния на одном атоме отвечает ядерному рассеянию и допускает упрощение для подавляющего большинства изотопов ядер: она представляет собой действительную константу и не зависит от q . Соответствующая амплитуда называется *длиной рассеяния*, $f_j(q) = b_j = const$ (см. Приложение А).

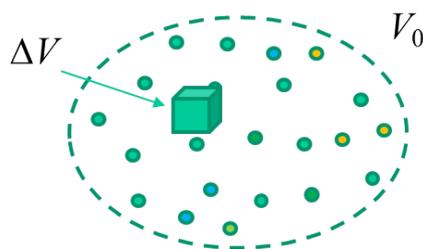


Рис.1.4. Неоднородность в вакууме: ассоциация центров рассеяния с разными амплитудами рассеяния (условно обозначены разными цветами) $\{b_j, \vec{r}_j\}$ в конечном объеме V_0 (условно ограничен пунктирной линией). Внутри неоднородности выделен малый объем ΔV .

Дифференциальное сечение рассеяния в этом случае, как и в случае жидкостей, представляет собой суммирование произведений парциальных амплитуд рассеяния по парным расстояниям, но только внутри неоднородности. Для неоднородностей наиболее удобным, однако, оказывается работать с плотностью распределения длины рассеяния, $\rho(\vec{r})$, традиционно называемой *плотностью длины рассеяния (ПДР)*. Для задания $\rho(\vec{r})$ неоднородность разбивается на достаточно малые объемы ΔV (см. Рис. 1.4) с соответствующим размером менее 1 нм. Для радиус-вектора центра объема, \vec{r} , ПДР определяется как:

$$\rho(\vec{r}) = \sum b / \Delta V, \quad (1.10)$$

где суммирование по длинам рассеяния атомов производится внутри объема ΔV на конце радиуса-вектора \vec{r} . Используя ПДР в выражении для дифференциального сечения рассеяния на неоднородности, можно перейти к интегрированию:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{jj'}) = \int \int_{V_0} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.11)$$

Здесь V_0 – объем неоднородности (см. Рис. 1.4). Формула (1.11) обозначает общий прием при расчете с помощью перехода к распределению плотности.

Если неоднородность находится в какой-то физической среде, естественным образом среда тоже вносит свой вклад в рассеяние, который необходимо учитывать. Специфические особенности в дифференциальном сечении рассеяния появляются, когда имеют дело с ансамблем неоднородностей с размером свыше 1 нм, размещенных в некоторой однородной (на масштабе свыше 1 нм) среде, или, по-другому, однородной матрице (Рис.1.5). В качестве однородных сред могут выступать жидкости или кристаллы, в которых флуктуации плотности ограничены областями размером менее 1 нм. Они характеризуются постоянной по объему ПДР:

$$\rho(\vec{r}) = \text{const} = \rho_s = nb_s \quad (1.12)$$

где n – объемная концентрация структурных единиц матрицы, b_s – длина рассеяния структурной единицы матрицы. Если однородная среда – это молекулярная жидкость, удобно взять в качестве структурной единицы единичную молекулу такой жидкости и работать с суммарной длиной рассеяния молекулы. Часто однородную матрицу условно называют растворителем. Формально вакуум также рассматривается как растворитель с $\rho_s = 0$. В случае, когда общий объем неоднородностей в однородной матрице достаточно мал (объемная доля неоднородностей в образце не превышает 1%), можно ввести понятие *контраста*:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_s, \quad (1.13)$$

характеристики, которая описывает разность между плотностями длины рассеяния неоднородности и растворителя. По аналогии с неоднородностью в вакууме для дифференциального сечения рассеяния на всем образце запишем:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{jj'}) = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.14)$$

Здесь V – объем всего образца. Идея следующих преобразований состоит в том, чтобы ввести контраст (1.13) в (1.14) и, используя тот факт, что вне неоднородностей $\Delta\rho(\vec{r}) = 0$, заменить интегрирование по объему образца на интегрирование по объему неоднородности, упростив тем самым общее уравнение (1.14). Задачей последующих преобразований ставится переход от объема образца к объему неоднородности. Вводя в формулу (1.14) ПДР растворителя и группируя вклады рассеяния в квадратичную форму по контрасту, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) &= \int_V \int_V (\rho(\vec{r}_1) - \rho_s + \rho_s)(\rho(\vec{r}_2) - \rho_s + \rho_s) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= N \int_{V_0} \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + 2N\rho_s \int_V \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}_1) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \rho_s^2 \int_V \int_V \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (1.15)$$

где N – число неоднородностей в образце. Два последних слагаемых в (1.15) определяются рассеянием от объема образца. Учитывая свойства преобразования Фурье, традиционно утверждается, что они находятся в частично проходящем через образец прямом пучке и неизмеримы. Однако, ситуация несколько сложнее. Последнее слагаемое пропорционально V^2 , и даже при быстром (на несколько порядков) спадании интеграла при отклонении q от нуля фактор квадратичного объема превалирует при размере образца, с которым имеют дело на практике (характерный диапазон 0.1–1 см). В этом случае

соответствующими вкладами пренебрегать нельзя. Однако под V более правильно считать объем когерентности излучения, который ограничен несколькими микрометрами. В этом случае спадание интегралов Фурье существеннее, чем факторы объема, и соответствующими вкладами действительно можно пренебречь, так как они находятся преимущественно в прямом пучке.

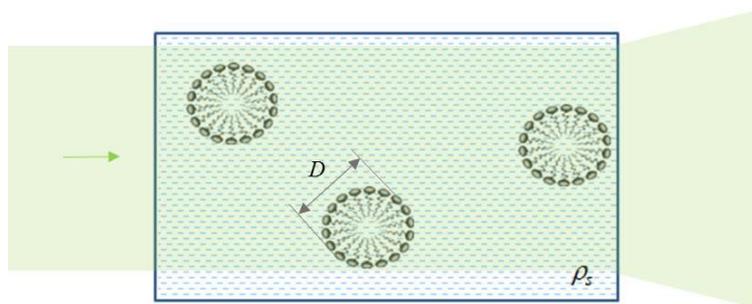


Рис.1.5. Ансамбль нанонеоднородностей (размер $D \sim 1-100$ нм), находящихся в однородной (на уровне > 1 нм) среде – растворителе с постоянной плотностью длины рассеяния, ρ_s . В эксперименте по рассеянию падающий пучок некоторого излучения проходит через систему и уширяется за счет рассеяния на неоднородностях, что схематично показано на рисунке.

Оставшееся первое слагаемое в (1.15) – это рассеяние на одной неоднородности, умноженное на их количество; суммирование амплитуд производится только по объему неоднородности. Таким образом, рассеяние на всем образце сводится к рассеянию на одной неоднородности. В отличие от случая, когда неоднородность находится в вакууме (см. (1.11)), здесь плотность длины рассеяния неоднородности заменяется контрастом (1.13), т.е. дифференциальное сечение рассеяния в такого рода системах определяется не абсолютной рассеивающей способностью атомов неоднородности, а величиной флуктуаций ПДР внутри неоднородностей относительно ПДР однородной матрицы!

Распределение ПДР внутри неоднородности может быть анизотропным, что делает дифференциальное сечение рассеяния зависимым от направления вектора рассеяния. Однако на практике в большинстве случаев неоднородности такого типа дезориентированы в пространстве, поэтому можно провести дополнительное усреднение по направлениям вектора рассеяния для упрощения общего выражения. Исходя из (1.7) получаем:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\bar{q}) \right\rangle_{\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = N \int_{V_0} \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) \frac{\sin qr_{12}}{qr_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.16)$$

Это выражение известно как *формула Дебая*. Для обозначения соответствующей одномерной функции модуля вектора рассеяния используют термин: «*кривая рассеяния*». Для удобства она часто нормируется на объем образца, т.е. рассматривается макроскопическое дифференциальное сечение рассеяния:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q). \quad (1.17)$$

Вместо полного числа неоднородностей в (1.17) естественным образом используется объемная концентрация неоднородностей. Традиционно дифференциальное сечение рассеяния на единичный объем образца, хотя и не совсем правильно, называется *интенсивностью рассеяния* (размерность «обратные сантиметры»). Его типичное поведение (Рис.1.6) для объемных нанонеоднородностей аналогично световой дифракции Фраунгофера на узкой щели с толщиной на микронном масштабе: имеют место большой центральный пик при нулевом значении q и небольшие быстро затухающие боковые пики. Другими словами, при прохождении пучка через систему нанонеоднородностей обнаруживается уширение пучка. Интенсивности побочных пиков на несколько порядков меньше, чем интенсивность центрального пика. По этой причине на графиках удобнее использовать логарифмическую шкалу для интенсивности рассеяния. Характерная ширина центрального пика согласно свойствам преобразования Фурье обратна размеру неоднородности. Используя оценку полной ширины центрального пика в q -пространстве:

$$q < 2\pi/D, \quad (1.18)$$

где D – размер неоднородности, для наноразмерной неоднородности ($D \sim 1-100$ нм) и используемой характерной длины волны излучения (0.1–1 нм), а также из определения модуля вектора рассеяния (A29) получаем, что уширение пучка не превышает 10 градусов. Таким образом, в отличие от детектирования флуктуаций плотности в жидкостях на шкале 0.1 – 1 нм, для изучения рассеяния на нанообъектах область регистрации рассеяния на детекторе может быть ограничена достаточно небольшими углами рассеяния. Этот факт и определяет название метода, известного как *малоугловое рассеяние*.

Выражение (1.18) следует из оптического условия усиливающей интерференции рассеянных плоских волн, разность хода для которых задается точками, разнесенными на расстояние D . На вкладке к Рис.1.6 показано, что при достижении некоторого угла θ интерференция гасится, т.е. усиливающая интерференция будет наблюдаться при разности хода $D\sin\theta < \lambda$. В (1.18) это условие записано в терминах разности фаз qD . Если характерный размер много больше длины волны излучения, $D \gg \lambda$, что имеет место для нанонеоднородностей, тогда характерный угол рассеяния $\theta < \lambda/D$. Отметим, что переход к субмикронным волнам в статическом светорассеянии позволяет изучать с помощью аналогичного подхода микронные неоднородности. Однако термин «малоугловое рассеяние» становится некорректным, так как углы рассеяния не малы. Малым остается уширение пучка по координате q согласно (1.18). В этом отношении параметр q является универсальным, делая представляемый подход универсальным в отношении используемого интервала длин волн и захватываемого в эксперименте диапазона размеров неоднородностей.

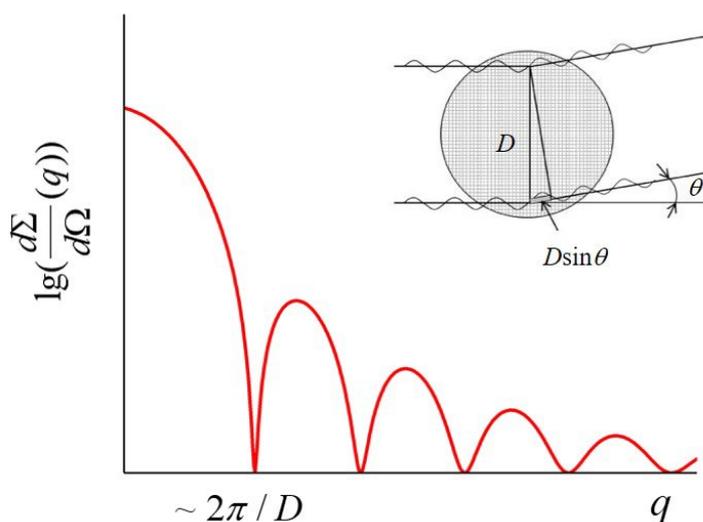


Рис.1.6. Типичный вид одномерной кривой малоуглового рассеяния на некоторой сферически-симметричной неоднородности. По оси ординат отложен логарифм интенсивности рассеяния. Ширина центрального пика (позиция первого минимума) приблизительно определяется обратным габаритным размером неоднородности, D . Вставка демонстрирует оптическое условие угасания интерференции при угле θ для рассеянных плоских волн, разность хода для которых задается точками, разнесенными на расстояние D .

Соответствующая экспериментальная установка малоуглового рассеяния нейтронов (Рис.1.7) состоит из двух протяженных частей: коллимационной системы и детекторной системы. Пучок коллимируется (с помощью апертур) на образец, далее на детекторе с достаточно большой площадью (располагается на некотором расстоянии за образцом, которое можно изменять; плоскость детектирования перпендикулярна оси прямого пучка) регистрируется уширение пучка. Обе части находятся под вакуумом, чтобы избежать паразитного рассеяния на воздухе. Все передвижения механических частей на современных установках, а также смена длины волны автоматизированы. Для повышения эффективности эксперимента на место образца помещается картридж с несколькими образцами. Смена позиции картриджа и ввод нового образца в пучок также осуществляется автоматическим образом. Экспериментальные аспекты метода SANS рассмотрены в *Приложении В*. В частности, в п. В.1 представлены режимы сканирования (стационарный и времяпролетный) *обратного пространства* (\vec{q} -пространства) и приводится список установок в мировых нейтронных центрах, данные с которых используются далее по тексту для иллюстрации особенностей интерпретации рассеяния. Отметим, что, наряду с установками SANS по типу, представленному на Рис.1.7, существуют специализированные установки, предназначенные для регистрации уширения пучка нейтронов на ультрамалые (< 1 мрад) углы, или $q < 0.01 \text{ нм}^{-1}$. Согласно (1.18) такие уширения относятся к неоднородностям на субмикронном и микронном уровнях. Они

регистрируются различными способами, такими как двухкристальный дифрактометр (DCD USANS) и спин-эхо малоугловое рассеяния нейтронов (SESANS). Последний метод базируется на использовании пучка поляризованных нейтронов. Эти методы принципиальным образом отличаются от метода SANS, как в отношении проведения эксперимента, так и в отношении интерпретации экспериментальных данных. Сравнительные особенности DCD USANS и SESANS представлены в работе [Reh2013].

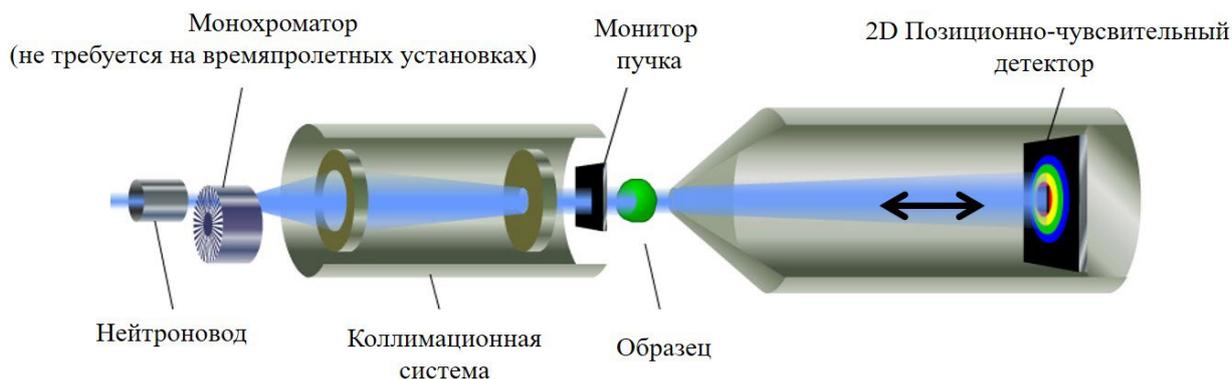


Рис.1.7. Принципиальная схема установки по малоугловому рассеянию с аксиальной (pin-hole) геометрией. Масштаб элементов нарушен для передачи смысла. Характерные размеры на практике: поперечный размер пучка < 3 см; поперечный размер образца < 2 см; размер ПЧД > 50 × 50 см; длина коллимационной системы < 30 м; расстояние образец детектор < 30 м.

В конфигурации эксперимента SANS, представленной на Рис.1.7, из-за малости угла рассеяния вектор рассеяния приблизительно лежит в плоскости детектора, т.е. при использовании монохроматического пучка (фиксированная длина волны) точки на позиционно-чувствительном детекторе (ПЧД) представляют собой обратное пространство (q_x, q_y) , см. Рис.1.8. Примерно 80% экспериментов по малоугловому рассеянию имеют дело с дезориентированными неоднородностями. Условная иллюстрация этого случая показана на Рис.1.8a: 2D диаграммы рассеяния на ПЧД изотропны в отношении вектора рассеяния (т.е. относительно полярного угла на плоскости детектора) и переводятся для удобства в 1D кривые рассеяния $d\Sigma/d\Omega(q)$ посредством усреднения по полярному углу, которые имеют вид кривой на Рис.1.6. При этом кривая рассеяния сглаживается из-за эффекта конечного разрешения. Последнее определяется минимальным значением q_{\min} , измеряемым на установке, которое зависит от размера исходного (не уширенного) пучка на детекторе, а также его немонохроматичности. Вопрос оценки функции разрешения освещен в *Приложении В*, п. В.2.

Если неоднородности в образце ориентированы вдоль одного направления, соответствующая диаграмма рассеяния на ПЧД становится анизотропной в отношении

полярного угла, что условно показано на Рис.1.8b, и ее следует анализировать с помощью двумерной функции дифференциального сечения рассеяния.

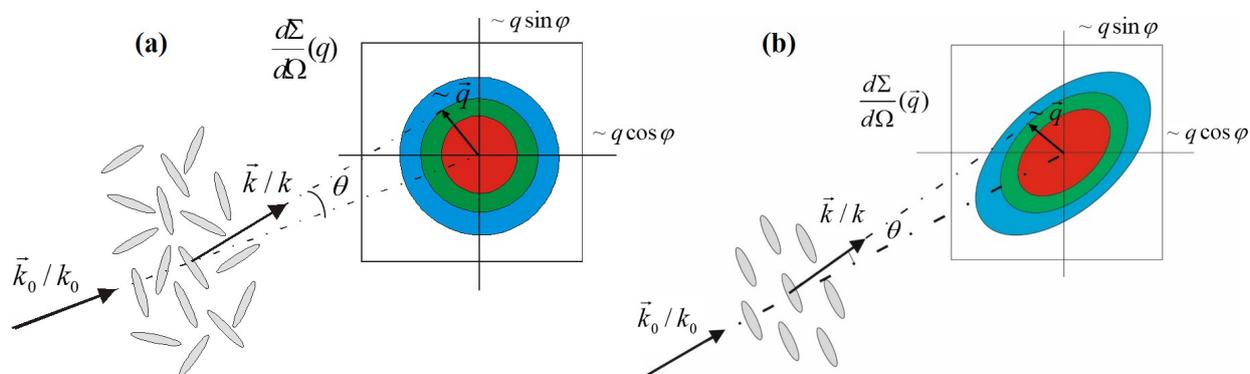


Рис.1.8. Типичный вид диаграмм SANS на ПЧД (монохроматический пучок, $\lambda = const$): (a) изотропный случай для дезориентированных нанонеоднородностей; (b) анизотропный случай для ориентированных нанонеоднородностей.

Отметим, что выражение (1.16), так же как и в дифракции на жидкостях, можно представить, используя некоторую корреляционную функцию, которая описывает распределение парных расстояний внутри неоднородности, т.е. аналог радиальной функции распределения $g(r)$. Ее анализ в общем случае менее эффективен. Имеется, однако, частный случай, когда существенное упрощение (а именно постоянство ПДР по объему) приводит к наглядной интерпретации. Он рассматривается в §3.1.

Резюмируя, малоугловая дифракция является частным случаем структурной дифракции, основанной на преобразовании Фурье распределения плотности длины рассеяния в веществе. В целом, используется тот же прием, что и в дифракции на кристаллах (см. Приложение А, п. А.3.3), где рассеяние на гигантском ансамбле рассеивающих единиц сводится к рассеянию на малой области, повторяющейся в пространстве, – элементарной ячейке с числом атомов в ней на уровне 1–100. Плотность длины рассеяния внутри элементарной ячейки распределена преимущественно около центров рассеяния. Координаты атомов выступают в роли параметров, которые варьируются при моделировании и подгонке модельных дифрактограмм к экспериментальным. Разрешающая способность метода позволяет определять положения каждого атома в такой ячейке. В малоугловой дифракции задача определения положений атомов внутри неоднородности не ставится, разрешение метода для этого недостаточно. В ней, в зависимости от задачи, распределение плотности длины рассеяния внутри неоднородности параметризуется с использованием сравнительно небольшого числа (< 10) параметров, которые варьируются и определяются в результате подгонки модельных кривых рассеяния к экспериментальным.

§1.3. Плотность распределения длины рассеяния. Сравнение нейтронного и рентгеновского экспериментов

Малоугловое рассеяние нейтронов в случае ядерного рассеяния имеет дело с *когерентной длиной рассеяния*, не зависящей от \bar{q} атомной амплитудой рассеяния, и ее распределением в образце. Для рентгеновского рассеяния, несмотря на то, что амплитуда рассеяния на атомах зависит от \bar{q} , тот факт, что рассеяние на нанонеоднородностях происходит при достаточно малых q , позволяет ввести постоянную длину рассеяния на атоме: ее изменения в этой области пренебрежимо малы; она определяется классическим томсоновским радиусом электрона и пропорциональна количеству электронов в атоме (числу Z ядра); таблицы длин рассеяния для малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) можно найти в [Sve1986]. Таким образом, приведенное выше введение по малоугловой дифракции является общим для нейтронов и рентгеновских лучей. В общем, длина рассеяния – это параметр, который отражает взаимодействие излучения с центрами рассеяния. Чем сильнее взаимодействие, тем больше его абсолютное значение. Он может быть положительным или отрицательным. В квазиклассическом представлении (Рис.1.9) знак длины рассеяния соответствует эффективному типу взаимодействия (отрицательный для притяжения; положительный для отталкивания). В SANS при ядерном рассеянии встречаются отрицательные длины рассеяния. В SAXS все длины рассеяния положительны.

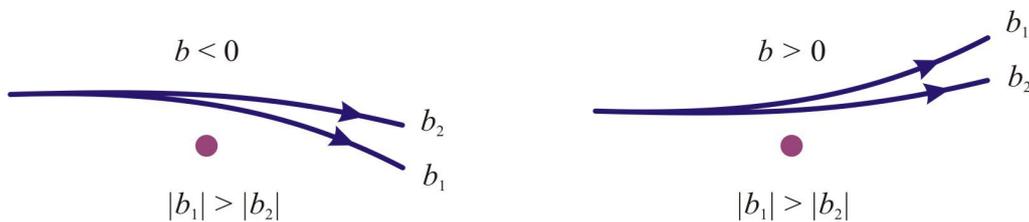


Рис.1.9. Иллюстрация понятия длины рассеяния в терминах классической механики.

Так же как при манипуляциях с массами атомов, аналогичным образом могут быть рассчитаны длины рассеяния молекул и распределения плотности длины рассеяния различных веществ. Например, для ПДР водной однородной матрицы исходя из (1.12) находим:

$$b = 2b_{\text{H}} + b_{\text{O}}, \quad (1.19\text{a})$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = nb = (1/v_p)b = (\rho_m N_A / M)b. \quad (1.19\text{b})$$

Здесь v_p – удельный парциальный объем молекулы воды, ρ_m – плотность распределения гравитационной массы воды, N_A – число Авогадро, M – молярная масса молекулы воды. При использовании в (1.19) нейтронных длин рассеяния ($b_{\text{H}} = -0.376 \times 10^{-12}$ см, $b_{\text{O}} = 0.58 \times 10^{-12}$ см) получаем $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = -0.56 \times 10^{10}$ см⁻²; для рентгеновских длин рассеяния ($b_{\text{H}} = 0.282$

$\times 10^{-12}$ см, $b_0 = 2.26 \times 10^{-12}$ см) получаем $\rho_{H_2O} = 9.47 \times 10^{10}$ см⁻². В случаях, когда компоненты системы характеризуются постоянной ПДР и занимают достаточно большие объемы (соответствующий размер 1–100 нм), например, органические (в том числе биологические) макромолекулы в растворах, необходимо определять или оценивать ν_p этих компонент, который в общем случае может зависеть от концентрации компонента в системе. Другими словами, для компонента с постоянной ПДР напрямую используется определение ПДР (1.10), расширенное на объем компонента. Например, для белкового компонента в воде нейтронная ПДР составляет 1.2×10^{10} см⁻², рентгеновская ПДР составляет 11.84×10^{10} см⁻².

Монокристалл в малоугловом рассеянии является так же однородной матрицей, так как флуктуации плотности в нем имеют место на масштабе < 1 нм. Расчет ρ_s можно проводить по формуле (1.19b) с использованием плотности распределения гравитационной массы и молярной массы эквивалентной молекулы. Например, для NaCl в случае нейтронной ($b_{Na} = 0.36 \times 10^{-12}$ см, $b_{Cl} = 0.96 \times 10^{-12}$ см) ПДР получаем $\rho_{NaCl} = 2.94 \times 10^{10}$ см⁻²; в случае рентгеновской ($b_{Na} = 3.1 \times 10^{-12}$ см, $b_{Cl} = 4.79 \times 10^{-12}$ см) ПДР получаем $\rho_{NaCl} = 17.88 \times 10^{10}$ см⁻². Аналогом микроскопического подхода в этом случае к подсчету ρ_s является использование кристаллографических параметров: рассчитывается длина рассеяния элементарной ячейки (ЭЯ) с последующим делением на ее объем, V_0 . Для NaCl (гранецентрированная кубическая ЭЯ, параметр ячейки $a = 0.56$ нм), получаем выражения:

$$b = 4(b_{Na} + b_{Cl}), \quad (1.20a)$$

$$\rho_{NaCl} = b/V_0 = b/a^3. \quad (1.20b)$$

Как видно из приведённых примеров, разные наборы длин рассеяния элементов для нейтронов и рентгеновского излучения дают разные распределения длин рассеяния для одного и того же компонента, что имеет определенное практическое значение. В ряде случаев можно использовать два вида излучения для дополняющей характеристики структуры одних и тех же неоднородностей. Эти два типа излучения различаются по чувствительности к элементам. Для рентгеновских лучей, рассеиваемых электронами в атомах, длина рассеяния линейно растет с атомной массой. По этой причине рентгеновское излучением характеризуется слабой относительной чувствительностью к легким элементам; также трудно различить элементы с близкими массами. Для нейтронов, взаимодействующих с атомными ядрами, набор длин рассеяния более стохастичен (см. Приложение А); имеет место высокая относительная чувствительность к водороду и другим легким элементам.

Важной особенностью нейтронов является изотопная чувствительность, т. е. изотопы одного элемента имеют разную длину рассеяния. Так, большое различие имеет место в когерентных длинах рассеяния водорода ($b = -0.376 \times 10^{-12}$ см) и дейтерия ($b = 0.667 \times 10^{-12}$ см). В экспериментах SANS часто используется замещение водород/дейтерий

для изменения распределения ПДР в водородсодержащих материалах с сохранением их химической структуры. Например, для легкой (H_2O) воды $\rho_s = -0.56 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для тяжелой (D_2O) воды $\rho_s = 6.34 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Используя смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ в растворах можно достаточно легко менять ρ_s в сравнительно широком диапазоне. Этот подход составляет основу методики вариации контраста на основе изотопного замещения.

Паразитным эффектом в эксперименте SANS является *некогерентное рассеяние нейтронов* (см. Приложение А, п. А.4). Оно изотропно. Дифференциальное сечение некогерентного рассеяния не зависит от q и проявляется в кривых рассеяния в виде фоновой подложки. Такой фон ограничивает количество наблюдаемых побочных пиков на кривой рассеяния, интенсивность которых падает на несколько порядков по сравнению с центральным пиком, что влияет на разрешение в прямом пространстве (\vec{r} - пространстве). Особенно эффект некогерентного фона проявляется в водородсодержащих системах. Замещение водорода на дейтерий (некогерентное сечение рассеяния в ~ 40 раз меньше) приводит к существенному понижению некогерентного фона. В ряде случаев такое замещение делают не только для варьирования когерентной ПДР, но и для подавления некогерентного фона и повышения разрешения эксперимента SANS. Наряду с когерентным рассеянием некогерентное рассеяние также ослабляет нейтронный пучок, проходящий через систему исследования, поэтому оно должно учитываться при расчете полного коэффициента поглощения.

Наряду с рассеянием в соответствующих экспериментах для любого излучения происходит его *поглощение*. Ослабление пучка какого-либо излучения, проходящего через систему исследования, характеризуется глубиной проникновения в вещество (на этой глубине интенсивность пучка падает в e раз) или соответствующим линейным коэффициентом поглощения (величина обратная глубине проникновения). Коэффициент поглощения зависит от вида излучения и его энергии. Истинное поглощение связано с поглощением кванта излучения и возбуждением ядра (в случае нейтронов) или электронной структуры атома (в случае рентгеновского излучения). Рассеяние (и когерентное, и некогерентное) также ослабляет пучок, поэтому эффективно рассматривается как поглощение при расчете полного коэффициента поглощения. Поправки на поглощение тепловых и холодных нейтронов рассмотрены в *Приложении А*. В целом, коэффициенты поглощения нейтронов для различных веществ существенно меньше, чем у рентгеновского излучения: глубины проникновения могут достигать нескольких миллиметров и даже сантиметров (например, для Al, Si, SiO_2 (кварц)); из этих материалов в нейтронных экспериментах делают контейнеры для образцов). Типичные глубины проникновения для рентгеновского излучения с длиной волны ~ 0.1 нм ограничиваются несколькими микрометрами. Увеличение энергии используемого рентгеновского излучения (что сравнительно легко осуществляется на источниках СИ) увеличивают этот параметр, однако переводит длину волны в коротковолновую область, увеличивая таким образом значения q и смещая эксперимент в область широкоугольной дифракции.

Еще одна особенность, которая существенно отличает нейтронное рассеяние от рентгеновского, связана с чувствительностью нейтронов к магнитным состояниям атомов благодаря наличию собственного магнитного момента (спиновое квантовое число $\frac{1}{2}$). Основы *магнитного рассеяния нейтронов* на атомах с ненулевым магнитным моментом представлены в *Приложении А*, п. А.5. Амплитуда рассеяния в этом случае анизотропна. В общем случае ядерное и магнитное рассеяние интерферирует. Тем не менее, концепция длины рассеяния в некоторой степени может быть применена аналогично ядерному рассеянию. Анализ рассеяния на нанонеоднородностях с магнитным вкладом для различных систем представлен в главе 5. У рентгеновских квантов собственный магнитный момент отсутствует; изучение магнитной структуры на наноуровне не представляется возможным.

Современные источники высококогерентного рентгеновского излучения – источники синхротронного излучения (СИ) обладают существенно более высокой (на несколько порядков) яркостью по сравнению с источниками нейтронов. Однако этот проигрыш для нейтронов компенсируется в некоторой степени специфическими особенностями нейтронного излучения, позволяющими проводить уникальные эксперименты. Резюмируя, нейтроны характеризуются высокой проникающей способностью, которая позволяет «видеть» существенно бóльшие объемы и, с прикладной точки зрения, крайне эффективны при неразрушающем изучении различных, в том числе промышленных, систем без их существенной модификации. Они слабо взаимодействуют с веществом, поэтому практически полностью исключены побочные химические эффекты. Нейтроны чувствительны к легким элементам, в частности водороду. Кроме того, для них имеется сильная изотопная чувствительность рассеяния, например, к замещению водород/дейтерий. Наконец, магнитное рассеяние нейтронов позволяет изучать магнитные неоднородности.

Заключение к главе 1

- Малоугловое рассеяние чувствительно к частичному упорядочению на наномасштабе 1–100 нм.
- По сравнению с дифракцией на жидкостях, метод имеет дело с распределениями парных корреляций внутри неоднородностей конечных объемов.
- Метод решает задачу по нахождению распределения плотности длины рассеяния в пределах неоднородности (аналог элементарной ячейки в дифракции на кристалле).
- Понятие нанонеоднородности естественным образом требует наличия однородной (на масштабах > 1 нм) среды, условно называемым растворителем, вклад от которой в

рассеяние необходимо учитывать; наличие растворителя определяет понятие контраста.

- В большинстве случаев неоднородности с анизотропным распределением плотности длины рассеяния разупорядочены по ориентации; ориентационное усреднение позволяет анализировать данные малуглового рассеяния в виде одномерных кривых рассеяния.

Глава 2. ФОРМ-ФАКТОР РАССЕЯНИЯ

§2.1. Определение формы частицы.

Форм-фактор рассеяния однородных частиц

В настоящем параграфе рассмотрен простейший случай применения метода SANS, который касается систем наночастиц объемом V_0 с постоянной ПДР, ρ , находящихся в однородной среде в дезориентированном состоянии. Для таких частиц формулу Дебая (1.16) для интенсивности рассеяния переписываем в виде:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = I(q) = nV_0^2(\Delta\rho)^2 P(q) = \varphi V_0(\Delta\rho)^2 P(q), \quad (2.1a)$$

$$\Delta\rho = \rho - \rho_s, \quad (2.1b)$$

$$P(q) = \frac{1}{V_0^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin qr_{12}}{qr_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.1c)$$

где n – концентрация частиц; $\varphi = nV_0$ – объемная доля частиц в среде. Зависимость $P(q)$ называется *форм-фактором* частицы; она определяется формой частицы. Формально $P(q)$ есть дифференциальное сечение рассеяния на частице с единичной ПДР. Для удобства предынтегральный множитель в данной функции выбирают так, чтобы $P(0) = 1$. В таком случае все факторы в (2.1a), кроме $P(q)$, определяют интенсивность при нулевом векторе рассеяния, $I(0)$. Можно видеть, что $I(0)$ задается квадратом полной эффективной длины рассеяния частицы, рассчитанной с коррекцией на ПДР растворителя. Альтернативная калибровка форм-фактора – использование истинного сечения рассеяния одной частицей. В этом случае формально к форм-фактору принадлежат все факторы в (2.1a), кроме концентрации частиц n . Типичные концентрации наночастиц с размером 10 нм, соответствующие $\varphi = 0.01$, составляют $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В рассматриваемом случае контраст $\Delta\rho$ есть постоянная величина, которая напрямую влияет на величину интенсивности рассеяния. Из-за квадратичной зависимости не имеет значения, какой у контраста знак (положительный или отрицательный). Например, системы могут быть настоящими коллоидными растворами «тяжелых» (с точки зрения рассеяния) наночастиц в «легких» жидких растворителях или пустыми порами в твердых матрицах, что проиллюстрировано на Рис.2.1. При формальной замене «тяжелых» компонент на «легкие» и наоборот рассеяние не поменяется в соответствие с принципом Бабиня, известном из дифракции света. Если ПДР растворителя и наночастиц совпадают, рассеяние исчезает из-за нулевого контраста. Такая комбинация ПДР компонентов системы называется *точкой компенсации* (см. Рис.2.1).

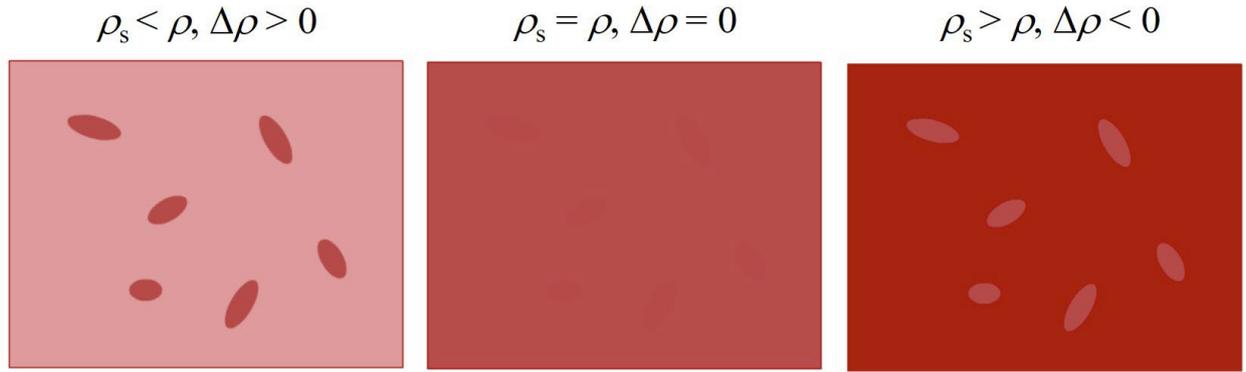


Рис.2.1. Иллюстрация различных соотношений между ПДР частиц и матрицы. Среднее изображение соответствует точке компенсации (нулевой контраст).

Помимо прямого применения формулы Дебая (2.1с), форм-фактор частиц может быть получен через определение амплитуды рассеяния для частицы с единичной ПДР:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \exp(-i\vec{r}\vec{q}) d\vec{r} , \quad (2.2a)$$

$$P(\vec{q}) = |f(\vec{q})|^2 , \quad (2.2b)$$

$$P(q) = \langle P(\vec{q}) \rangle_{\Omega} . \quad (2.2c)$$

Выражение для амплитуды (2.2a) подразумевает, что центр системы координат находится в центре масс (в отношении плотности распределения длины рассеяния). При произвольном выборе системы координат оно преобразуется как:

$$f(\vec{q}) \rightarrow f(\vec{q}) \exp(-i\vec{R}_c\vec{q}) , \quad (2.3)$$

где \vec{R}_c – радиус-вектор центра масс в новой системе координат. Выражение (2.2с) подразумевает усреднение по всем ориентациям вектора \vec{q} , что эквивалентно вращению частицы относительно фиксированного вектора \vec{q} .

Для численного расчета форм-фактора рассеяния на произвольной форме для заданного вектора рассеяния \vec{q} вычисляется комплексная амплитуда согласно (2.2a). Затем квадрат модуля амплитуды усредняется по конечному набору N направлений, $\{(\theta_j, \varphi_j)\}$, равномерно распределенных на единичной сфере:

$$P(q) = \frac{1}{N} \sum_j |f(q, \theta_j, \varphi_j)|^2 . \quad (2.4)$$

Расчеты для форм с центром инверсии можно упростить. Легко видеть, что для таких форм в (2.2а) остается только действительная часть, определяющая косинус-преобразование Фурье:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \cos(\vec{r}\vec{q}) d\vec{r} . \quad (2.5)$$

В этом случае форм-фактор представляется в аналитическом виде, т.е. параметризуется. Приведем несколько примеров полученных таким образом выражений для форм-факторов геометрических тел.

Простейший случай – однородный шар радиусом R , для которого выражение (2.5) в сферических координатах (ось z вдоль \vec{q}) сводится к:

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \frac{2\pi}{V_0} \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cos(qr \cos \theta) = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr = \\ &= 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} = \Phi(qR), \end{aligned} \quad (2.6a)$$

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3}, \quad (2.6b)$$

$$P(q) = \Phi^2(qR). \quad (2.6c)$$

Для прямоугольного параллелепипеда со сторонами $2a$, $2b$, $2c$ в прямоугольных координатах получаем:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{8abc} \int_{-a}^a dx \int_{-b}^b dy \int_{-c}^c dz \cos(Q_x x) \cos(Q_y y) \cos(Q_z z) = \text{Sinc}(Q_x a) \text{Sinc}(Q_y b) \text{Sinc}(Q_z c), \quad (2.7a)$$

$$\text{Sinc}(x) = \sin x / x, \quad (2.7b)$$

$$P(q) = (1/4\pi) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \text{Sinc}^2(qa \sin \theta \cos \varphi) \text{Sinc}^2(qb \sin \theta \sin \varphi) \text{Sinc}^2(qc \cos \theta). \quad (2.7c)$$

Здесь для удобства интегрирования используется вектор обратного пространства \vec{Q} , который задан в системе координат, связанной с параллелепипедом (в прямоугольной системе координат направления осей x , y , z совпадают в прямом и обратном пространстве); модуль вектора \vec{Q} совпадает с модулем вектора \vec{q} . Это позволяет использовать постоянные, не зависящие от ориентации параллелепипеда, пределы интегрирования. Связь между \vec{Q} и \vec{q} определяется стандартным образом при переходе

от одной системы координат к другой с использованием углов поворота \vec{Q} относительно \vec{q} . Так как модуль вектора \vec{Q} не меняется при изменении ориентации, финальное выражение для форм-фактора (2.7с) не зависит от начальной системы координат, в которой задана амплитуда рассеяния.

Для круглого цилиндра с радиусом основания R и длиной L удобно ввести цилиндрическую систему координат, связанную с цилиндром, так, что ось z направлена вдоль оси цилиндра. Также вводим радиус-вектор \vec{r}_\perp в основании цилиндра. Тогда:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{\pi R^2 L} \int_0^R r_\perp dr_\perp \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(Q_x r_\perp \cos \varphi + Q_y r_\perp \sin \varphi) \int_{-L/2}^{L/2} dz \cos(Q_z z) = 2 \frac{J_1(Q_\perp R)}{Q_\perp R} \text{Sinc}(Q_z L / 2), \quad (2.8a)$$

$$Q_\perp = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}, \quad (2.8b)$$

$$P(q) = (1/2) \int_0^\pi \frac{J_1^2(qR \sin \theta)}{(qR \sin \theta)^2} \text{Sinc}^2(qL \cos \theta / 2) \sin \theta d\theta. \quad (2.8c)$$

Здесь $J_1(x)$ – функция Бесселя первого порядка; \vec{Q} – вектор обратного пространства, заданный в системе координат, связанной с цилиндром (в прямоугольной системе координат направления осей x, y, z совпадают в прямом и обратном пространстве); модуль вектора \vec{Q} совпадает с модулем вектора \vec{q} ; полярный угол φ в (2.8а) отсчитывается от направления вектора \vec{Q}_\perp – проекции вектора \vec{Q} на плоскость (x, y) . Усреднение по всем ориентациям в (2.8с) сделано в системе координат с осью z вдоль \vec{q} , в которой: $Q_\perp = q \sin \theta$, $Q_z = q \cos \theta$.

Другой наглядный пример, где так же эффективна локальная система координат цилиндрического типа, – эллипсоид вращения с полуосями a (ось вращения), b . По аналогии с цилиндром:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{8(4/3\pi ab^2)} \int_{-a}^a dz \int_0^{b\sqrt{1-(z/a)^2}} r_\perp dr_\perp \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(Q_x r_\perp \cos \varphi + Q_y r_\perp \sin \varphi) \cos(Q_z z) = \Phi(\sqrt{a^2 Q_z^2 + b^2 Q_\perp^2}), \quad (2.9a)$$

$$P(q) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \Phi^2(q\sqrt{a^2 \cos^2 \theta + b^2 \sin^2 \theta}) \sin \theta d\theta. \quad (2.9b)$$

Приведенные форм-факторы представляются в компактном аналитическом виде на основе специальных функций. Для шара из-за изотропии формы зависимость от направления \vec{q} отсутствует уже для амплитуды рассеяния (2.6а). Графики рассчитанных

форм-факторов для шаров (Рис.2.2а), параллелепипедов (Рис. 2.2b), цилиндров (Рис.2.2с) и эллипсоидов вращения (Рис.2.2d) с разными параметрами форм демонстрируют общее свойство преобразования Фурье: более крупные частицы дают более узкий центральный пик. Насколько в эксперименте полно наблюдается центральный пик и количество побочных пиков, зависит от охватываемого q -диапазона. По сравнению с форм-фактором шара, для форм с меньшей симметрией минимумы между побочными пиками размыты. При сильной анизотропии формы (вытянутость или сплюснутость) на графиках, представленных в двойном логарифмическом масштабе, появляются участки с линейными зависимостями, которые соответствуют степенным зависимостям. Эти случаи подробно обсуждаются в §2.2. Таблицы параметризованных аналитических выражений для форм-факторов простых геометрических тел или ссылки на работы, где рассчитаны форм-факторы для более сложных тел, можно найти в [Sve1986, Ped1997].

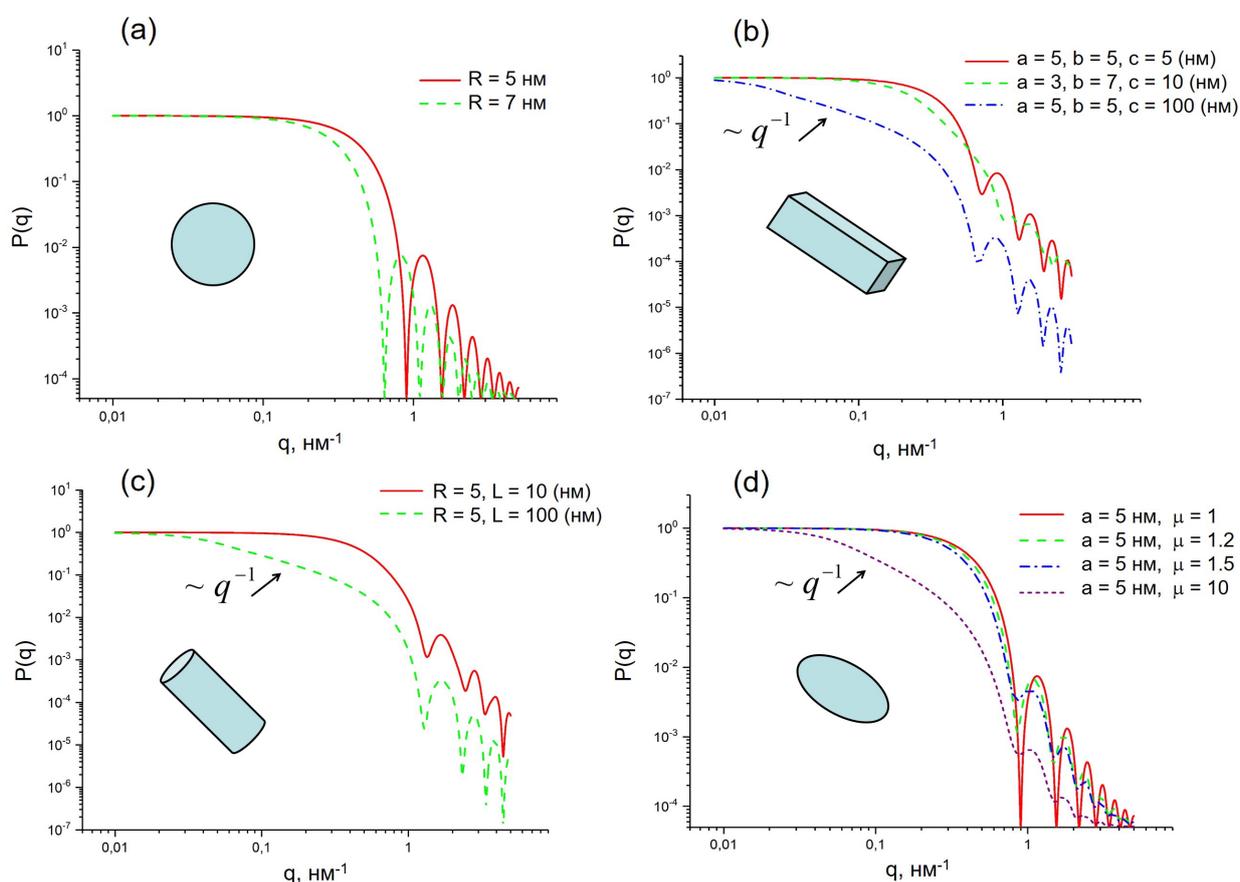


Рис.2.2. Примеры форм-факторов различных геометрических тел с разными параметрами (даны в обозначении графиков). (а) Шар с радиусом R ; (b) Прямоугольный параллелепипед со сторонами $2a$, $2b$, $2c$; (c) Круглый цилиндр с радиусом основания R и длиной L ; (d) Эллипсоид вращения с полуосями b , $a = \mu b$ (ось вращения). Для форм-факторов тел с высокой анизотропией формы наблюдаются участки степенного вида (линейные зависимости в двойном логарифмическом масштабе).

Параметризованные выражения для форм-факторов частиц могут быть использованы при анализе экспериментальных кривых рассеяния для решения так называемой *прямой задачи*: из известного типа формы необходимо получить ее параметры путем их варьирования и подгонки модельной кривой рассеяния к экспериментальной, используя, как правило, минимизацию функционала:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-M} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} [I_{\text{exp}}(q_i) - I_{\text{mod}}(q_i, p_1, \dots, p_M)]^2 \quad (2.10).$$

где $I_{\text{exp}}(q_i), \sigma_i$ – экспериментальные интенсивность рассеяния и ошибка в точке q_i ; N – число точек в экспериментальной кривой; p_1, p_2, \dots, p_M – варьируемые параметры. Минимум функционала (2.10) дает наилучшие значения варьируемых параметров. Для суждения о согласованности модельной и экспериментальной кривых используют критерий $\chi^2 \sim 1$.

Обратная задача, когда необходимо определить форму исходя только из экспериментальной кривой рассеяния, некорректна. В общем случае существует множество решений, которые соответствуют экспериментальной кривой, измеренной в конечном интервале q . Кроме того, решение может быть нестабильным, что означает, что измерения с другой (лучшей или худшей) статистической точностью могут дать существенно иной результат подгонки. Таким образом, при анализе малоуглового рассеяния требуется дополнительная информация о возможных структурах исследуемой системы, сокращающая количество решений.

Ярким представителем систем с нанобъектами постоянной ПДР являются растворы биологических полимерных макромолекул, в частности *белков*. Последние представляют собой строго *монодисперсные* компактные объекты с хорошо определяемым объёмом. Однако формы белков в виде простых геометрических тел встречаются редко. Примером может служить белковая оболочка ферритина – апоферритин. В живых организмах ферритин накапливает железо внутри такой оболочки в виде феррогидритов, которые могут быть удалены из нее химическим способом. Этот белковый комплекс кристаллизуется, известна кристаллографическая структура апоферритина из дифракционных измерений (см. банк данных Protein Data Bank). Она представляет собой усеченный ромбический додекаэдр, состоящий из 24 плотно упакованных белковых субъединиц (полная масса ~480 кДа). С точки зрения малоугловой дифракции такая структура хорошо аппроксимируется однородной сферической оболочкой. При помещении апоферритина в водную среду внутренняя полость заполняется растворителем. Амплитуда и форм-фактор сферической оболочки определяются двумя параметрами: внешним, R_2 , и внутренним, R_1 , радиусами, и имеют вид:

$$f(q) = \frac{4\pi}{V_2 - V_1} \int_{R_1}^{R_2} \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr = \frac{1}{V_2 - V_1} [V_2 \Phi(qR_2) - V_1 \Phi(qR_1)], \quad (2.11a)$$

$$P(q) = [V_2 \Phi(qR_2) - V_1 \Phi(qR_1)]^2 / (V_2 - V_1)^2. \quad (2.11b)$$

На Рис.2.3 экспериментальная кривая SANS на апоферритине аппроксимируется различными моделями с учетом функции разрешения (*Приложение B*, выражение B11); эффект разрешения установки проявляется в сглаживании минимумов на кривой рассеяния, наблюдаемые на Рис.2.3 для модельного форм-фактора на сферической форме. Модель сферической оболочки (2.11) дает наилучшее согласие при значениях радиусов $R_2 = 6$ нм и $R_1 = 4$ нм. Эти значения хорошо согласуются с кристаллографической структурой. Измерения произведены в тяжелой воде. Это дает лучший контраст между белковым компонентом ($\rho = 1.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и растворителем (нейтронная ПДР для D_2O составляет $\rho_s = 6.34 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ против ПДР для H_2O , $\rho_s = -0.56 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). Кроме того, некогерентный фон значительно ниже из-за замещения водорода на дейтерий, что позволяет наблюдать несколько побочных пиков на кривой рассеяния при сравнительно высоком максимальном значении q . Минимальное значение q , охватываемое в эксперименте, определяется разрешением установки SANS. Существенное отклонение модельной кривой от экспериментальной в начальной части связано с проявлением частичной агрегации в коллоидных растворах макромолекул и наночастиц. Этот эффект обсуждается подробно в §4.3. Влияние агрегации на побочные пики пренебрежимо мало.

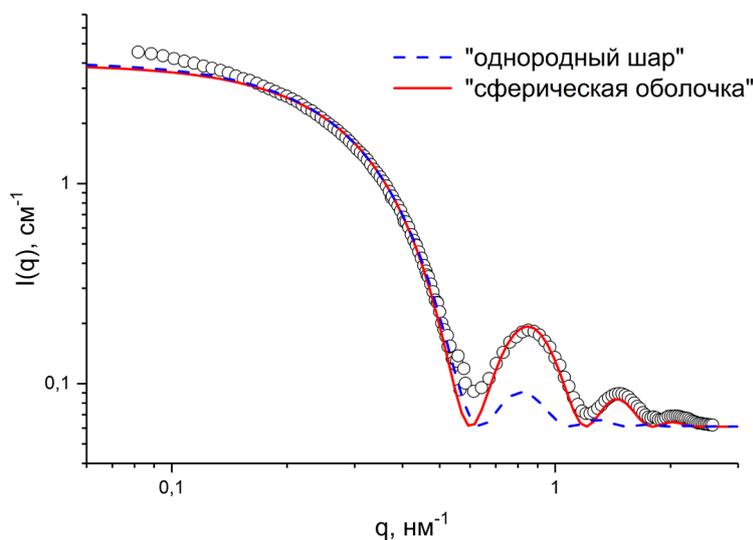


Рис.2.3. Экспериментальная кривая SANS на 1% растворе апоферритина в тяжелой воде. Экспериментальные ошибки не превышают размеры точек. Сравняются подгонки (линии) моделями «однородный шар» и «сферическая оболочка».

В случае, когда имеется смесь однородных частиц одного вида, но с разными размерами (т.е. имеет место *полидисперсность*), в эксперименте фактически определяется усредненный форм-фактор. С математической точки зрения следует производить усреднение известного форм-фактора монодисперсной частицы либо по набору дискретного распределения по размерам с известными долями частиц $\{v_j\}$:

$$I(q) = n(\Delta\rho)^2 \sum_j v_j V_j^2 P_j(q) = n(\Delta\rho)^2 \langle V^2 \rangle \tilde{P}(q) = \varphi(\Delta\rho)^2 \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle} \tilde{P}(q), \quad (2.12a)$$

$$\tilde{P}(q) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \sum_j v_j V_j^2 P_j(q), \quad (2.12b)$$

$$\sum_j v_j = 1, \quad (2.12c)$$

либо по непрерывной *функции распределения по размерам* $D_n(R)$:

$$I(q) = n(\Delta\rho)^2 \int V^2 P(q, R) D_n(R) dR = n(\Delta\rho)^2 \langle V^2 \rangle \tilde{P}(q) = \varphi(\Delta\rho)^2 \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle} \tilde{P}(q), \quad (2.13a)$$

$$\tilde{P}(q) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \int V^2 P(q, R) D_n(R) dR, \quad (2.13b)$$

$$\int D_n(R) dR = 1. \quad (2.13c)$$

Здесь $n = \varphi/\langle V \rangle$ – средняя концентрация частиц; $\tilde{P}(q)$ – это эффективный форм-фактор, нормированный, аналогично $P(q)$, на единицу, $\tilde{P}(0) = 1$. Полидисперсность частиц размывает побочные пики на кривых рассеяния (Рис.2.4). Чем больше показатель полидисперсности (отношение квадрата отклонения от среднего значения к среднему значению распределения частиц по радиусу), тем больше размытие. Популярными на практике функциями распределения частиц по размерам являются симметричное нормальное и асимметричные логнормальное распределение и распределение Шульца. По сравнению с дискретным распределением, где параметрами являются несколько фракций частиц, непрерывная функция имеет только два параметра. В этом случае для полидисперсных частиц с известными формой и типом функции распределения по размерам с помощью малоуглового рассеяния можно решить прямую задачу: из подгонки к экспериментальной кривой рассеяния найти параметры функции распределения по размерам.

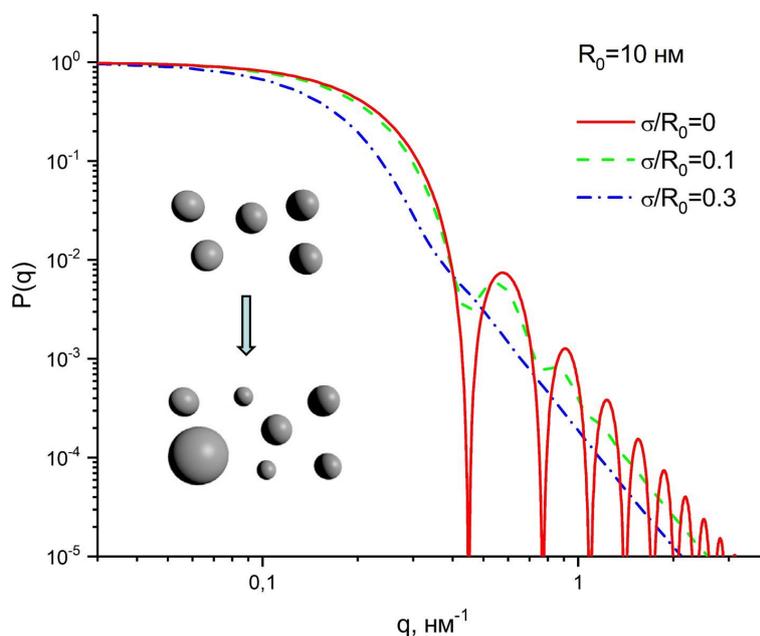


Рис.2.4. Схематическая иллюстрация эффекта полидисперсности на кривую рассеяния для ансамбля шаров при разном индексе полидисперсности σ/R_0 . Показаны эффективные форм-факторы, рассчитанные для нормального распределения по радиусу с параметрами R_0 и σ .

Заметим, что формально парциальные форм-факторы (2.12b) в общем случае могут различаться не только по размеру, но и по виду. Это означает, что под полидисперсностью можно понимать произвольную смесь частиц с разными формами. Выражение (2.12b) дает эффективный форм-фактор такой смеси. Актуальный пример – растворы с малой агрегацией, где агрегаты с различными числами агрегации и конфигурациями могут рассматриваться как фракции разных частиц в растворе со своими форм-факторами.

Есть несколько практических путей расчета и моделирования простых форм-факторов с использованием готового программного обеспечения для анализа кривых малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. Отметим, что в большинстве случаев синхротронные и нейтронные центры (список нейтронных центров с малоугловыми установками см. в *Приложении В*, п. В.1.) разрабатывают собственное программное обеспечение, как правило, с открытым исходным кодом. Современная тенденция – это эволюция программного обеспечения для обработки сырых данных в программное обеспечение для подгонки (например, программы LAMP или QtiKWS). Также доступны специализированные программы подгонки, предназначенные в той или иной мере, для отдельных типов задач, на которых специализируется исследовательский центр. Имеется широкий класс такого рода программ (примеры: SASfit (PSI), FISH (ISIS), Irena (ANL), ATSAS (EMBL), NIST macro package (NIST), Fitter (ОИЯИ)). Вместе с тем, можно указать универсальный программный пакет SasView (<http://www.sasview.org/>).

Моделирование и подгонка с использованием простых форм-факторов к одномерным кривым рассеяния могут быть достаточно просто выполнены самостоятельно в любом универсальном программном обеспечении с возможностью нелинейной подгонки.

Заключение к §2.1

- Малоугловое рассеяние на отдельной частице известно как «форм-фактор» частицы. Для частиц с постоянной плотностью длины рассеяния форм-фактор частицы определяется только ее формой.
- Форм-факторы рассеяния на простых формах, задаваемых правильными геометрическими фигурам, параметризуются. Параметры формы могут быть получены путем подгонки модельных кривых рассеяния к экспериментальным путем варьирования этих параметров и выбора наилучших значений в соответствии с критерием согласованности.
- Обратная задача – определение неизвестной формы по заданной экспериментальной кривой – некорректна. Ее решения также нестабильны в отношении точности экспериментальных данных.
- Для полидисперсных частиц известной формы с помощью подгонки к экспериментальным данным можно определить параметры функции распределения частиц по размерам.

§2.2. Рассеяние на частицах с высокой анизотропией формы

2.2.1. Дезориентированные частицы

В случае сильной анизотропии формы в соответствующих форм-факторах рассеяния имеет место специфическое поведение степенного типа, которое объясняется особенностями распределения ПДР. Так, следуя [Sve1986], для жестких *стержневидных* (*палочкообразных*) частиц с продольным размером L и постоянным вдоль длины поперечным сечением (на Рис.2.5 показана цилиндрическая форма) с поперечным размером D распределение единичной ПДР можно представить в виде произведения двух, поперечной и продольной, составляющих:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{\rho}_c(\vec{r}_\perp) \Pi(z, L) \quad (2.14a)$$

$$\hat{\rho}_c(\vec{r}_\perp) = \begin{cases} 1, & \vec{r}_\perp \in S_c \\ 0, & \vec{r}_\perp \notin S_c \end{cases} \quad (2.14b)$$

$$\Pi(z, L) = \begin{cases} 1, & |z| \leq L/2 \\ 0, & |z| > L/2 \end{cases} \quad (2.14c)$$

Здесь \vec{r}_\perp – радиус-вектор точки в плоскости, перпендикулярной оси частицы; S_c – поперечное сечение частицы. При $L \rightarrow \infty$ и конечном D составляющая $\Pi(z, L)$ соответствует форм-фактору бесконечно-тонкого жесткого стержня, которая дает вклад в полный форм-фактор в виде степенной зависимости с показателем -1 . Действительно, подставляя (2.14) в определение амплитуды (2.2a), для полного форм-фактора (2.2b) получаем:

$$P(\vec{q}) = |f(\vec{q})|^2 = P_c(\vec{Q}_\perp) \frac{\sin^2\left(\frac{Lq \cos \alpha}{2}\right)}{\left(\frac{Lq \cos \alpha}{2}\right)^2} = P_c(\vec{Q}_\perp) \text{Sinc}^2\left(\frac{Lq \cos \alpha}{2}\right), \quad (2.15a)$$

$$P_c(\vec{Q}_\perp) = \frac{1}{S^2} \left| \iint_{S_c} \exp(-i(\vec{Q}_\perp \vec{r}_\perp) d\vec{r}_\perp \right|^2, \quad (2.15b)$$

где \vec{Q}_\perp – вектор в плоскости (x, y) обратного пространства, заданный в системе координат частицы, см. (2.8), α – угол между \vec{q} и осью z частицы; S – площадь поперечного сечения частицы; $P_c(\vec{Q}_\perp)$ – форм-фактор поперечного сечения частицы. Для *дезориентированных* частиц при $q \gg 2\pi/L$ усредненный полный форм-фактор имеет вид:

$$P(q) = \langle P(\vec{q}) \rangle_{\Omega} = \langle P_c(\vec{Q}_{\perp}) \rangle_{\Omega} \int_0^1 du \frac{\sin^2(\frac{Lqu}{2})}{(\frac{Lqu}{2})^2} \approx P_c(q) \int_0^{\infty} du \frac{\sin^2(\frac{Lqu}{2})}{(\frac{Lqu}{2})^2} = \frac{\pi}{Lq} P_c(q) \quad (2.16)$$

В приближении в (2.16) использован тот факт, что вклад от подинтегральной функции $\text{Sinc}^2(x)$ при $x > 1$ пренебрежимо мал, поэтому верхний предел в интеграле заменен на бесконечность. При $q \ll 2\pi/D$ усредненный по ориентациям форм-фактор поперечного сечения $P_c(q)$ слабо отличается от единицы. Как результат, для общего форм-фактора (2.16) наблюдается степенная зависимость с показателем -1 в диапазоне:

$$2\pi/L \ll q \ll 2\pi/D \quad (2.17)$$

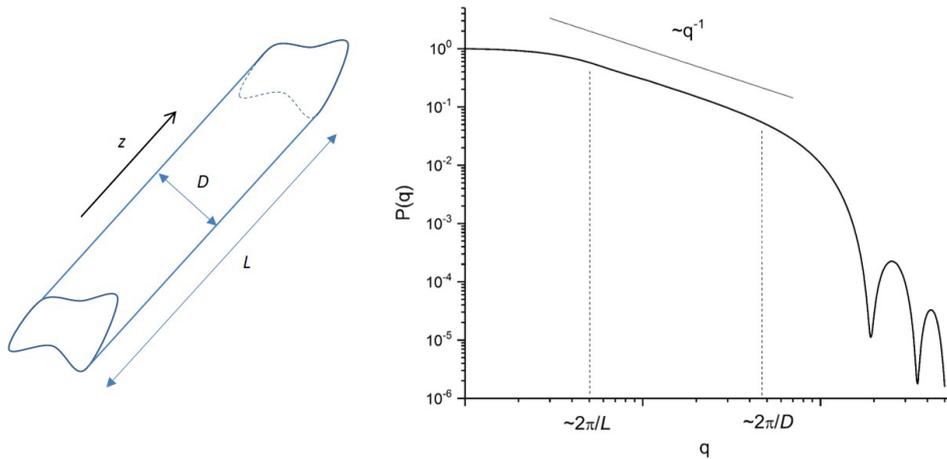


Рис.2.5. Частицы с сильноанизотропной формой: стержневидные (вытянутые) частицы цилиндрического типа с длиной L и средним диаметром D , $L \gg D$. Типичный вид форм-фактора рассеяния в двойном логарифмическом масштабе с указанием характерных границ диапазона, где наблюдается степенной закон рассеяния с показателем -1 .

Из (2.17) следует, что для реализации степенного закона в форм-факторе необходимо соблюдение условия $D \ll L$. Факторизацию ПДР, аналогичную (2.14), можно провести, если поперечное сечение не постоянно, но все же меняется слабо и периодическим образом по длине частицы. В этом случае степенная зависимость $\sim q^{-1}$ также наблюдается, но форм-фактор поперечного сечения приблизительно определяется как форм-фактор поперечного сечения, усредненного по длине частицы. Данный случай демонстрируется далее на экспериментальных примерах. Так, на Рис.2.6 представлены исследования стержневидных объектов методом SANS, которые касаются синтетических спиральных макромолекул PQX в растворах. Изучается влияние состава растворителя на киральность, характеризующую отношение право- и лево-спиральных молекул. На кривых рассеяния четко видно рассеяние степенного типа с показателем -1 , что используется для выделения форм-фактора поперечного сечения. Его прямое

моделирование для двух возможных морфологий молекул и подгонка к экспериментальным кривым рассеяния показало, что за счет сольватации боковых цепей при изменении состава растворителя наблюдается регулируемая инверсия киральности макромолекул.

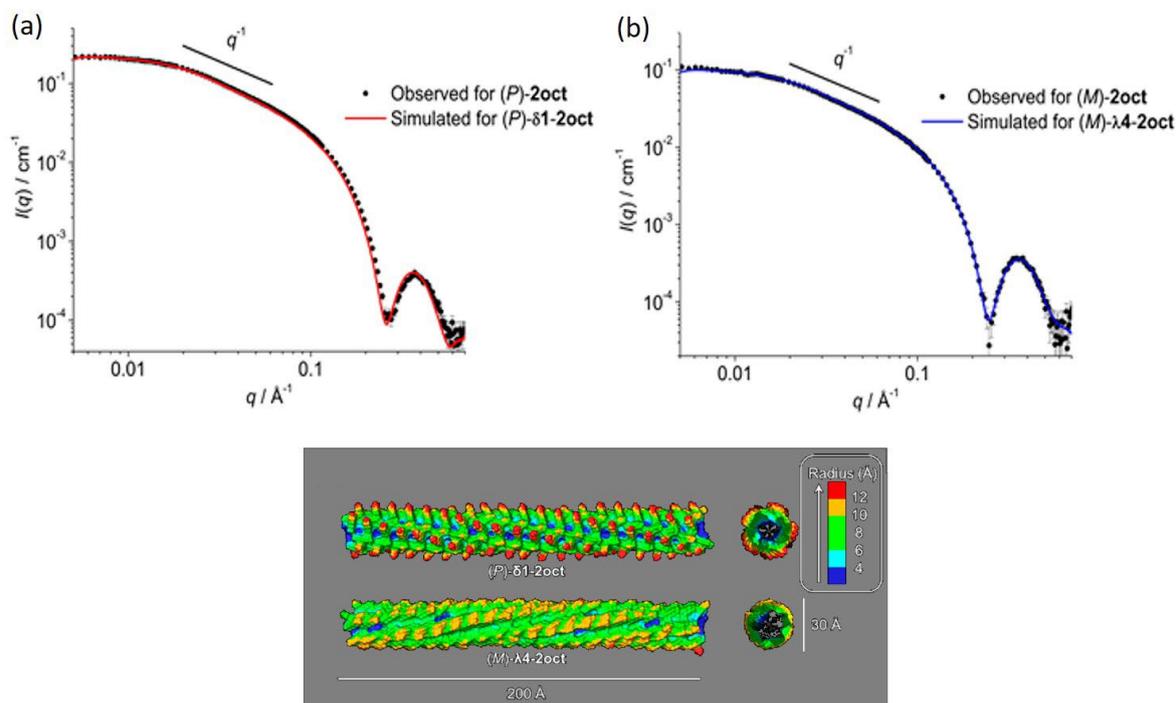


Рис.2.6. Влияние растворителя на киральность спиральных макромолекул поли(хиноксалин-2,3-диил) (PQX) с (R)-2-октилоксиметильными боковыми цепями по данным SANS. (a) В дейтерированном THF реализуется P-спираль (внизу обозначена как (P)- δ 1-2oct). (b) В смеси дейтерированных 1,1,2-ТСЕ и THF, 8/2, v/v, реализуется M-спираль (внизу обозначена как (M)- λ 4-2oct). Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке D22, ILL (Франция). [Nag2018].

В другом примере (Рис.2.7), с помощью SANS также изучается спиральная структура вытянутых амилоидных *протофиламентов* из лизоцима белка куриного яйца в специальных водных растворах. Используется тяжелая вода для большего контраста (белковый компонент) и понижения некогерентного фона. Кривые рассеяния анализируются в рамках комплексного подхода совместно с данными атомно-силовой микроскопии (Рис.2.7b). В живых организмах эти структуры объединены в большие фибриллы, которые вызывают ряд заболеваний (например, болезни Альцгеймера и Паркинсона). В отличие от синтетических спиральных макромолекул эти структуры более стохастичны; факторы их регуляции до сих пор не ясны, в результате чего указанные заболевания остаются неизлечимыми. Длина изучаемых амилоидных образований > 1

мкм, что определяет наличие на кривой рассеяния соответствующей степенной зависимости при малых значениях q . В ходе анализа протестированы различные модели форм-фактора поперечного сечения, чтобы показать, что структура этих образований в объемных растворах адекватно описывается в терминах упрощенной модели спирали с эффективными сферическими элементами. Определенные с помощью SANS параметры основной спирали (шаг и эффективный диаметр) в растворах согласуются с результатами АСМ-анализа амилоидных фибрилл, адсорбированных на поверхности слюды.

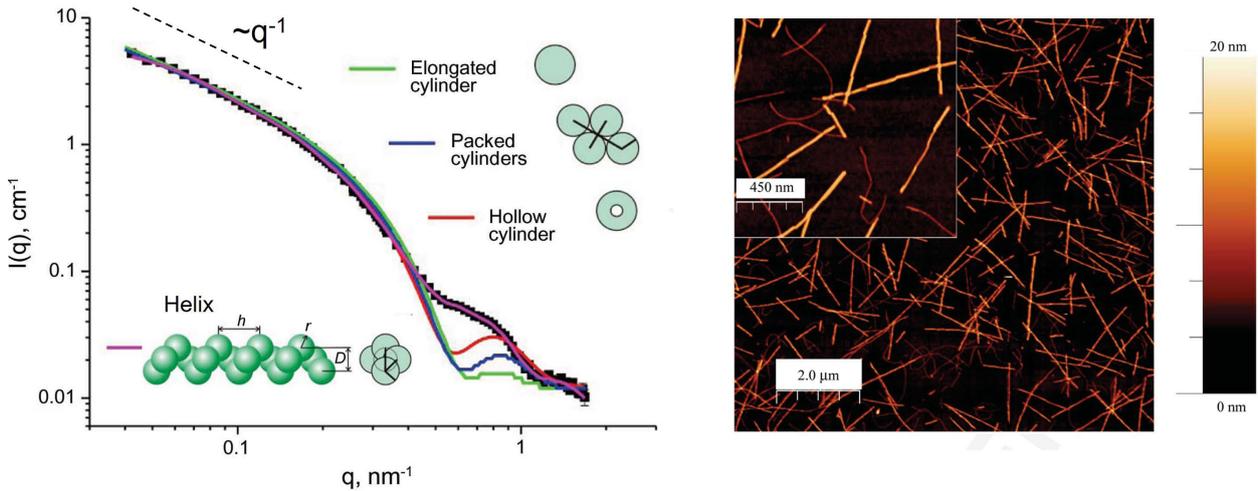


Рис.2.7. Слева: экспериментальная кривая SANS (точки) на водном растворе (D_2O , $pD < 7$) амилоидных протофиламентов из лизоцима белка куриного яйца. При малых q наблюдается выход на степенную зависимость с показателем степени -1 , соответствующую стержневидным частицам. Из расчетных кривых (линии) для разных моделей с наилучшей подгонкой согласование наблюдается для модели «спиральная агрегация» (см. вставку). Полученные параметры модели: $r = 2.83$ нм; $D = 7.63$ нм; $h = 12.2$ нм, согласуются с данными (справа) атомно-силовой микроскопии (АСМ) на агрегатах, высаженных на слюду. Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке SANS-II, PSI (Швейцария). [Avd2013]

Другой случай сильноанизотропной формы – частицы *пластинчатого (ламеллярного)* типа с постоянной толщиной T и площадью основания S_l . У частиц с прямоугольным основанием с размерами L_y, L_z (Рис.2.8) анизотропия определяется тем, что $L_y \rightarrow \infty, L_z \rightarrow \infty$. Аналогично стержневидным частицам, для частиц с прямоугольным основанием распределение единичной ПДР можно факторизовать по трем составляющим: одной продольной и двум поперечным компонентам:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_l(x)\Pi(y, L_y)\Pi(z, L_z) \quad (2.18a)$$

$$\rho_l(x) = \begin{cases} 1, & |x| \leq T/2 \\ 0, & |x| > T/2 \end{cases} \quad (2.18b)$$

Функция $\hat{\rho}_i(x)$ формально совпадает с функцией $\Pi(x, T)$, однако, записана в другом виде, чтобы отличить ее от поперечных компонент $\Pi(y, L_y), \Pi(z, L_z)$, для которых $L_y \rightarrow \infty, L_z \rightarrow \infty$. Поперечные компоненты дают аналогичные форм-факторы степенного типа с показателем -1 для каждой. Их произведение дает форм-фактор бесконечного тонкого диска – степенную зависимость с показателем -2 . Оставшийся компонент соответствует форм-фактору продольного сечения, определяемым распределением ПДР по толщине диска. Полный форм-фактор при $q \gg 2\pi/S_l^{1/2}$ имеет вид:

$$P(q) \approx \frac{2\pi}{S_l q^2} P_t(q), \quad (2.19a)$$

$$P_t(q) = \left\langle \frac{1}{T^2} \left| \int_{-T/2}^{T/2} \exp(-iQ_x x) dx \right|^2 \right\rangle_{\Omega}. \quad (2.19b)$$

Здесь Q_x – компонента вектора \vec{Q} обратного пространства, заданного в системе координат частицы. При $q \ll 2\pi/T$ форм-фактор продольного сечения $P_t(q)$ слабо отличается от константы. Как результат, для общего форм-фактора наблюдается степенная зависимость с показателем -2 в диапазоне:

$$2\pi/S_l^{1/2} \ll q \ll 2\pi/T \quad (2.20)$$

Из (2.20) следует, что для реализации степенного закона в форм-факторе необходимо соблюдение условия $T \ll S_l^{1/2}$. Опять же, если профиль частицы по толщине слабо или периодически меняется вдоль направлений L_y, L_z , форм-фактор $P_t(q)$ можно усреднить по этим направлениям.

Ярким примером пластинчатых частиц в растворах является листы оксида *графена*, диспергированные в жидкости. Сам графен является аллотропной модификацией углерода, образованной одноатомным слоем (Нобелевская премия по физике за 2010 г.). На Рис.2.9 метод SANS сначала применен к водным дисперсиям листов оксида графена диаметром более 1 мкм. Используется легкая вода, так как углеродный компонент обладает существенно более слабым контрастом с тяжелой водой. Экспериментальные кривые обнаруживают (Рис.2.9а) степенное спадание с показателем -2 . Показано, что листы имеют чрезвычайно малую толщину (< 0.5 нм), что следует из сравнения экспериментальных данных с модельными кривыми для листов разной толщины. На следующем этапе исследований в раствор добавляются другие нанообъекты – наноалмазы – кристаллические наночастицы (размер менее 10 нм) алмаза. Характер кривой рассеяния от смеси такой же: пластинчатая структура сохраняется (Рис.2.9б). Но эффективная толщина пластины увеличивается до 2.7 нм, что объясняется адсорбцией наноалмазов на листах оксида графена. На вкладке к Рис.2.9б для иллюстрации результатов эксперимента схематически показаны профили поперечного сечения двух типов листов.

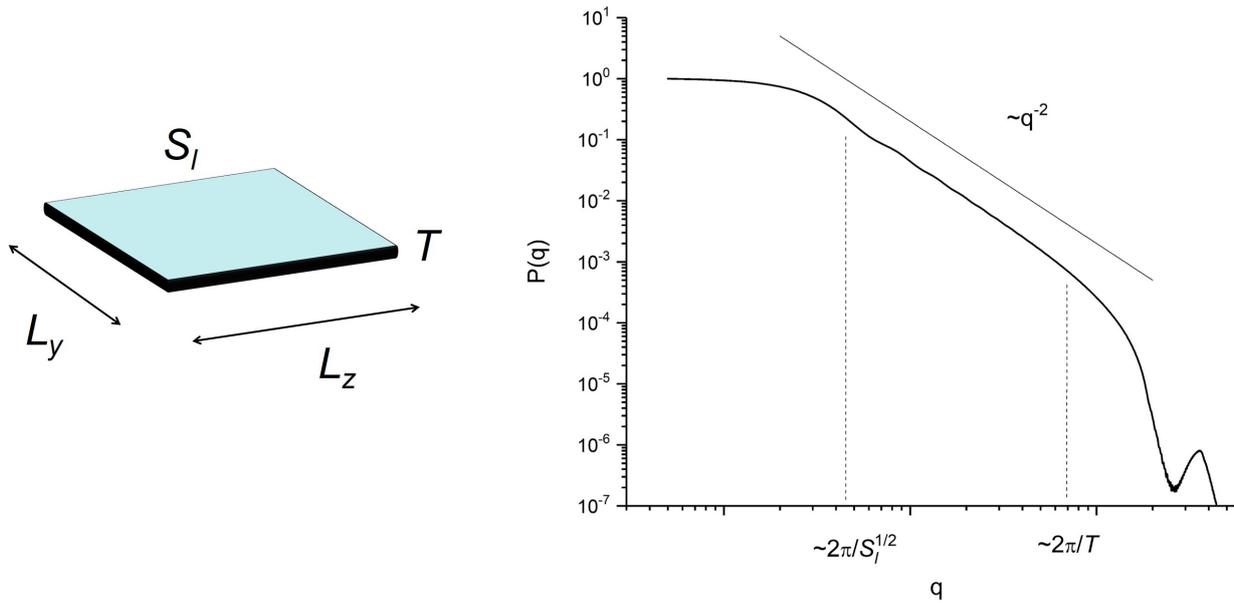


Рис.2.8. Частицы с сильноанизотропной формой: частицы пластинчатого (ламеллярного) типа. Типичный вид форм-фактора рассеяния в двойном логарифмическом масштабе с указанием характерных границ диапазона, где наблюдается степенной закон рассеяния с показателем -2 .

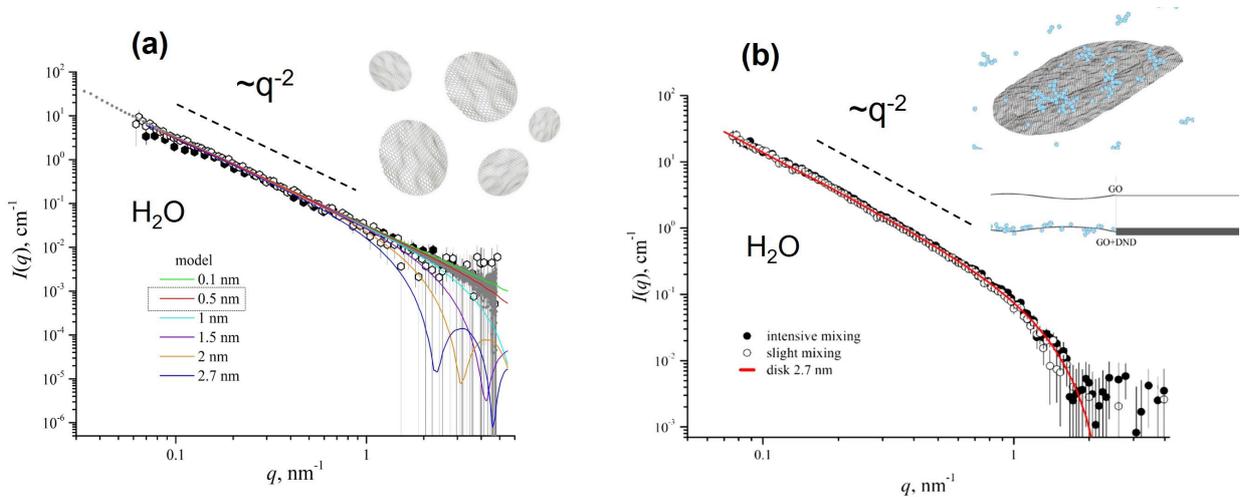


Рис.2.9. Экспериментальные кривые (точки) SANS и SAXS на водных растворах (H_2O) оксида графена (a) и оксида графена, смешанного с наноалмазами (массовое отношение 2.4) при разной интенсивности смешивания. (b). Пунктирными линиями показаны степенные зависимости с показателем -2 , отвечающие пластинчатым частицам. Расчетные кривые (линии) для частиц типа «тонкий диск» с разной толщиной (указана в подписи). На вставках показаны листы оксида графена (характерный диаметр > 1 мкм) и адсорбция наноалмазов (характерный размер 5 нм) на листы оксида графена вместе с эффективными модельными профилями пластинчатых частиц. Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Tom2020a].

2.2.2. Ориентированные частицы

Если анизотропные частицы ориентированы вдоль одного направления в системе, естественным образом форм-фактор – анизотропная функция. На ПЧД, расположенным за системой (плоскость детектора перпендикулярна пучку), наблюдается анизотропный срез форм-фактора – функция вектора рассеяния (q_x , q_y), лежащего (с достаточной большой точностью) в плоскости детектора. Интенсивность рассеяния на детекторе при фиксированной длине волны можно рассматривать как прямое представление форм-фактора. Примеры расчета форм-фактора для различных ориентаций вытянутой частицы даны в *Приложении С*, п. С.1. Наиболее наглядным является случай, когда частицы ориентированы перпендикулярно оси пучка (т.е. вдоль плоскости ПЧД). На Рис.2.10 даны примеры расчетных форм-факторов для ориентированных монодисперсных и полидисперсных стержневидных частиц. Специфической особенностью 2D рассеяния является то, что анизотропия рассеяния повернута на 90° по сравнению с осью ориентации частиц. Этому есть вполне наглядное объяснение. Анизотропия формы подразумевает, что у частицы есть два достаточно различных характерных размера. Например, у цилиндра это длина L и диаметр поперечного сечения D . В обратном пространстве им соответствуют размеры $2\pi/L$ и $2\pi/D$ соответственно, что и приводит к изменению ориентации в анизотропии 2D диаграммы рассеяния на детекторе. Как и в 1D случае, для 2D диаграмм рассеяния на монодисперсных частицах вокруг центрального анизотропного пика наблюдаются периодические боковые пики, для полидисперсных частиц пики размываются.

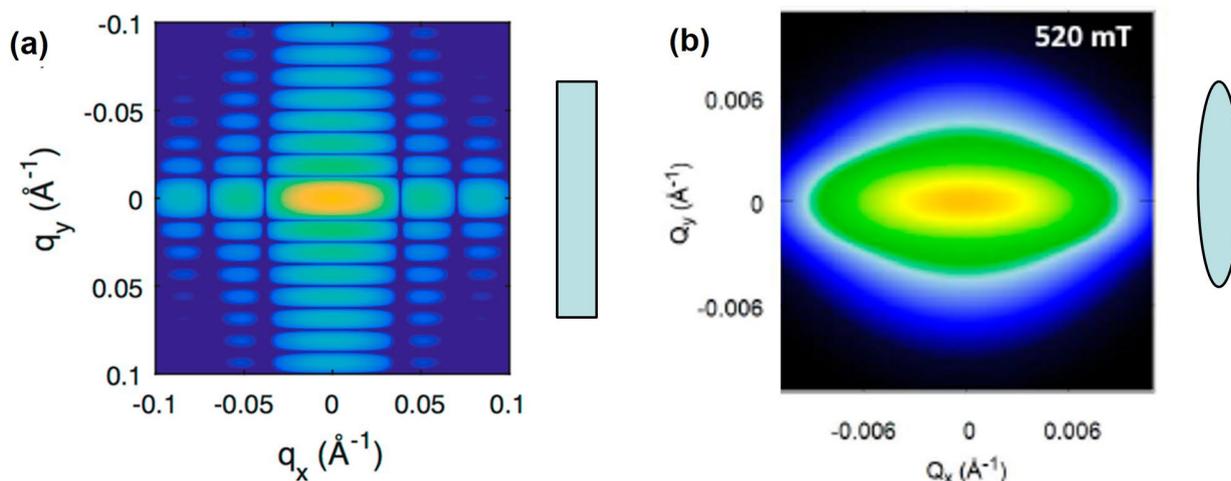


Рис.2.10. Расчетные двумерные анизотропные форм-факторы рассеяния для ориентированных частиц. Ось анизотропии лежит в плоскости детектора (ориентация условно показана справа от диаграмм). (а) Круговой цилиндр: $L = 50$ нм; $R = 10$ нм. [Li2016] (б) Эллипсоид вращения (полидисперсный ансамбль): $a = 120$ нм; $b = 20$ нм; индекс полидисперсности 15% (логнормальное распределение). Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Расчет сделан для магнитных гематитовых частиц с анизотропией формы, ориентированных внешним магнитным полем 520 мТ. [Zak2019a].

Анизотропия форм-фактора двумерного рассеяния может использоваться сама по себе для контроля ориентационного упорядочения в системе. На практике применяется ряд критериев для оценки степени ориентационного порядка ансамблей частиц с форм-факторами в виде тел вращения. Самым простым из них является *фактор ориентационного упорядочения* (alignment factor), который описывает анизотропию центрального пика путем усреднения развертки интенсивности вдоль полярного угла при фиксированном значении модуля вектора рассеяния:

$$A_f(q) = \frac{\int_0^{2\pi} I(q, \varphi) \cos(2\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} I(q, \varphi) d\varphi} \quad (2.21)$$

Здесь φ – полярный угол на детекторной плоскости. Данный фактор меняется от 0 (полное разупорядочение, интенсивность $I(q, \varphi)$ изотропна в отношении φ) до 1 (полная ориентация всех частиц). Другие критерии используют более сложные средние, связанные с термодинамикой процесса ориентации. В частности, можно использовать *параметр ориентационного порядка*, с помощью которого описывают ориентационное упорядочение в нематических жидких кристаллах. Он основан на разложении функции распределения по ориентациям $D(\alpha)$ в ряд по сферическим гармониками на основе полиномов Лежандра, который определяется из экспериментальных данных как:

$$\langle P_2(\cos \alpha) \rangle_D = (3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) / 2 = \langle P_2(\cos \theta^*) \rangle_I / \langle P_2(\cos \theta^*) \rangle_{I^m} \quad (2.22a)$$

$$\langle P_2(\cos \theta^*) \rangle_I = \frac{\int_0^\pi I(q, \theta^*) P_2(\cos \theta^*) \sin \theta^* d\theta^*}{\int_0^\pi I(q, \theta^*) \sin \theta^* d\theta^*}. \quad (2.22b)$$

Геометрия упорядочения показана на Рис.2.11 для сплюснутых эллипсоидов вращения. Здесь θ^* – полярный угол на детекторе, отсчитываемый от оси полной ориентации (расположенной вдоль плоскости детектора); $P_2(\cos \theta^*)$ – полином Лежандра второго порядка; $\langle P_2(\cos \theta^*) \rangle_{I^m}$ – среднее, рассчитанное аналогично (2.22b) для полностью упорядоченных частиц ($\alpha = 0$). На Рис.2.12 продемонстрировано изменение модельных 2D диаграмм рассеяния, рассчитанных для сплюснутых эллипсоидов вращения с ориентационным распределением Майера-Заупе $D(\alpha) = (1/Z) \exp(m \cos^2 \alpha)$ при изменении ширины распределения, за которую отвечает параметр m (чем больше значение m , тем более узким будет распределение); $1/Z$ – калибровочный множитель. На этом же рисунке показано изменение параметра ориентационного порядка (2.22a) в сравнение с другими параметрами ориентационного упорядочения.

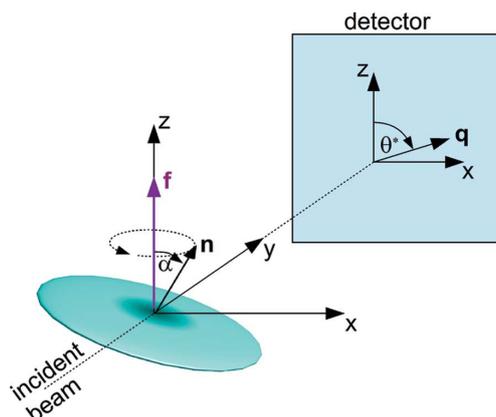


Рис.2.11. Геометрия эксперимента по малоугловому рассеянию на ориентированных анизотропных по форме частицах. Схема взята из [Mut2013].

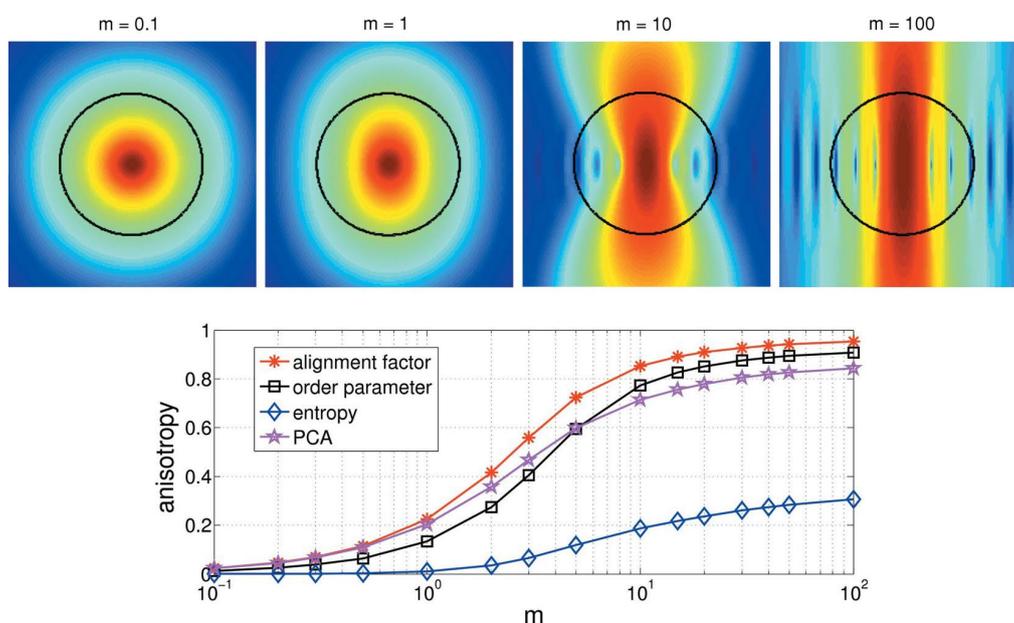


Рис.2.12. Вверху: Изменение 2D диаграммы малоуглового рассеяния, рассчитанного для сплюснутых эллипсоидов вращения (полуоси $a = 0.5$ нм, $b = 5$ нм) с ориентационным упорядочением согласно распределению Майера-Заупе при разных значениях параметра m . Окружность соответствует $q = 1.15$ нм⁻¹, для которого рассчитаны различные параметры ориентационного упорядочения. Внизу: Изменения параметров ориентационного упорядочения с ростом m , в том числе фактора ориентационного упорядочения (2.21) и параметра ориентационного порядка (2.22). Определение других параметров см. в [Mut2013].

На практике термодинамически стабильная ориентация частиц в растворах может быть достигнута за счет сдвигового потока. Жидкий образец помещается в зазор между двумя соосными цилиндрами, один из которых вращается и вызывает сдвиговый поток в

зазоре. Пучок нейтронов проходит через зазор в тангенциальном направлении. Частицы анизотропной формы ориентированы в некоторой степени за счет сдвигового потока, что отражается в появлении анизотропных 2D-диаграмм рассеяния на детекторе. Если частицы являются магнитными с магнитным моментом, связанным с анизотропией формы частиц, внешнее магнитное поле будет выравнивать магнитные моменты вдоль направления поля и также ориентировать частицы. Оба метода ориентации можно комбинировать в так называемой *сдвиговой ячейке*. Такая ячейка, например, используется на установке D22 в ИЛЛ (Франция), Рис.2.13. Примеры соответствующих 2D диаграмм SANS даны для водной дисперсии магнитных гематитовых «наношпинделей» (см. изображения ПЭМ на Рис.2.14a). Намагниченность наношпинделя перпендикулярна его длинной оси (Рис.2.14b). На Рис.2.15a показаны диаграммы для разных угловых скоростей при отсутствии и наличии внешнего магнитного поля. Совместное применение двух ориентирующих воздействий (сдвигового потока и магнитного поля) дает более выраженную анизотропию в картинах рассеяния и, таким образом, более эффективно для ориентирования анизотропных магнитных частиц. Это продемонстрировано на Рис.2.15b, где два способа ориентирования сравниваются посредством анализа развертки 2D интенсивности вдоль полярного угла: магнитное поле прикладывается к образцу в состоянии покоя; сдвиговое течение инициируется в отсутствие магнитного поля; магнитное поле прикладывается к образцу при инициировании сдвигового течения. Эллиптический характер 2D форм-фактора позволяет оценивать фактор ориентационного упорядочения (2.21) с помощью простого соотношения:

$$A_f(q) = \frac{I(q, \pi/2) - I(q, \pi)}{I(q, \pi/2) + I(q, \pi)} \quad (2.23)$$

Данный параметр растет с увеличением угловой скорости вращения от 0 до 0.35 в отсутствие внешнего магнитного поля и от 0.4 до 0.65 в присутствии внешнего магнитного поля (20 мТл).

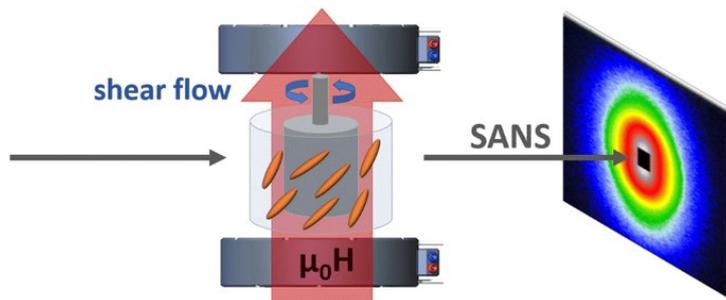


Рис.2.13. Принципиальная схема ячейки сдвигового потока, совмещенной с магнитным полем [Zak2020]. Жидкость с анизотропными наночастицами помещается в щель между двумя цилиндрами. Внешний цилиндр вращается с некоторой угловой скоростью $\dot{\gamma}$, инициируя в щели сдвиговый поток. Магнитное поле прикладывается вдоль поверхностей цилиндров. Пучок проходит по касательной к поверхностям цилиндров и попадает на ПЧД.

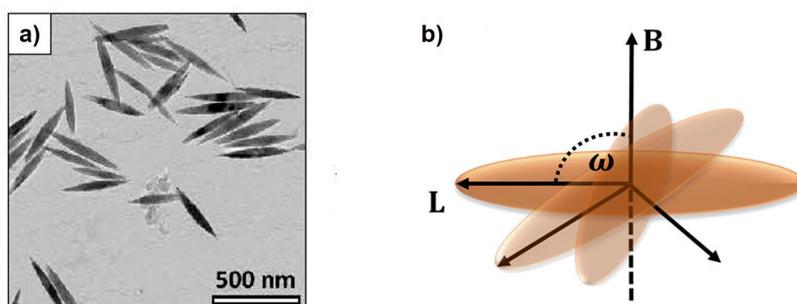


Рис.2.14. Магнитные гематитовые «наношпиндели» [Zak2020]. (a) Изображение просвечивающей электронной микроскопии (TEM). (b) Схематичное изображение ориентированного эллипсоида, свободно вращающегося в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля. Легкая ось намагничивания перпендикулярна главной оси наношпинделя.

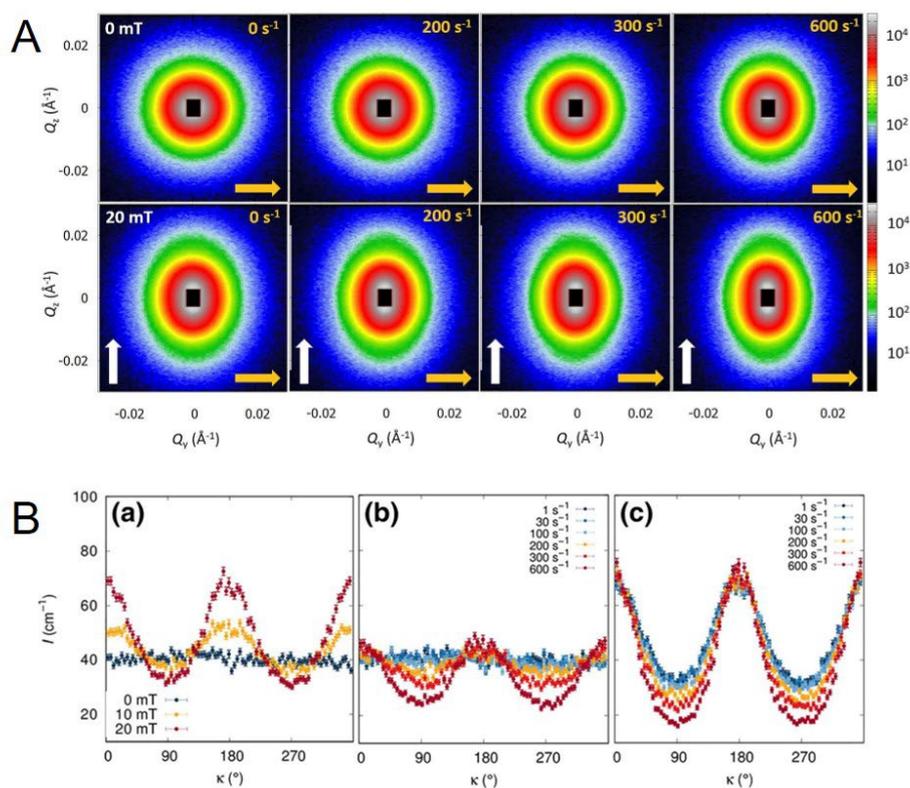


Рис.2.15. А. Экспериментальные 2D диаграммы рассеяния на водных дисперсиях магнитных «наношпинделей» с осью намагниченности перпендикулярной длинной оси при разной скорости вращения сдвиговой ячейки и в отсутствии (верхний ряд) и присутствии (нижний ряд) внешнего магнитного поля. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’.

В. Анализ анизотропии центрального пика 2D диаграмм на основе развертки 2D интенсивности вдоль полярного угла (здесь κ). Экспериментальные данные получены на установке D22, ILL (Франция). [Zak2020].

Анализ анизотропии рассеяния используют и при изучении неравновесных процессов, в которых анизотропия изменяется во времени. Далее приведен пример агрегации частиц в *феррожидкостях* (коллоидных жидких растворах магнитных наночастиц), индуцированной электрическим полем. В диэлектрическом жидком носителе (например, трансформаторном масле, где магнитные частицы используются в качестве добавок для регулирования свойств теплопередачи) внешнее электрическое поле вызывает электрическую поляризацию частиц, и они начинают образовывать удлинённые агрегаты из-за диполь-дипольного электрического взаимодействия. При достаточно большом поле это приводит к определенному разделению фаз, которое можно наблюдать невооруженным глазом. Применение SANS (принципиальная схема эксперимента представлена на Рис.2.16А) позволяет увидеть, что происходит на наномасштабном уровне. 2D-диаграммы рассеяния (Рис.2.16В) демонстрируют небольшую, но заметную анизотропию, которая увеличивается с увеличением напряженности поля. На Рис.2.17 она анализируется с помощью развертки 2D интенсивности вдоль радиального угла. Форм-фактор агрегатов рассматривается в виде приближения цепочечного агрегата, на основе которого вводится эмпирический *параметр анизотропии P*:

$$f(\vec{q}) = \frac{1 - \cos(\vec{q}\vec{e}\mu a)}{1 - \cos(\vec{q}\vec{e}a)} \approx A + B \sin^2 \varphi, \quad (2.24a)$$

$$P = B/(A+B) \quad (2.24b)$$

С увеличением напряженности электрического поля параметр анизотропии P отражает преимущественный рост агрегатов вдоль направления поля (не поворот частиц, как в предыдущих примерах); насыщения и остановки процесса не наблюдается.

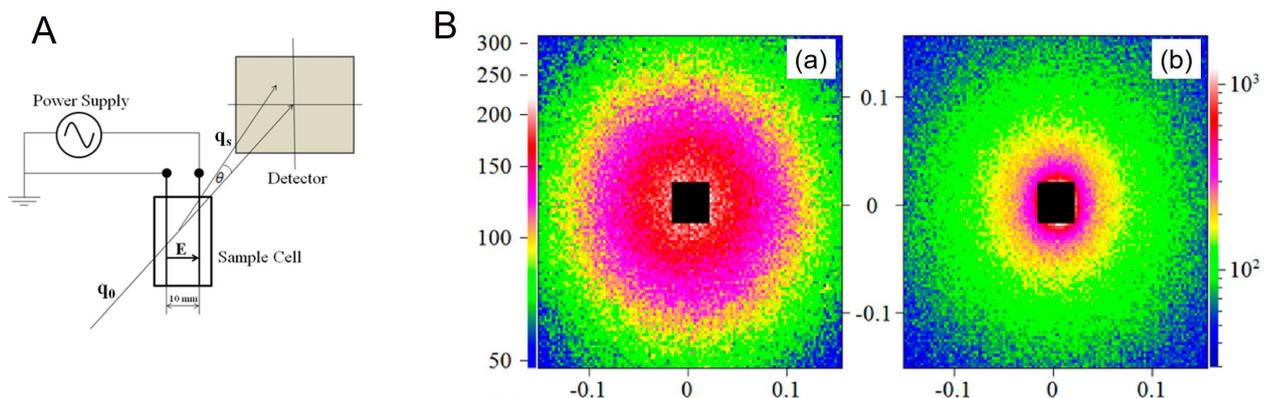


Рис.2.16. А. Принципиальная схема эксперимента SANS на феррожидкостях на основе диэлектрических жидких носителей во внешнем электрическом поле. В. 2D диаграммы SANS в отсутствии (а) и присутствии (б) внешнего электрического поля (6 кВ/см) для феррожидкости наномангнетит (размер ~ 1 нм)/олеиновая кислота/трансформаторное масло, объемная доля магнетита 0.05. Экспериментальные данные получены на установке KWS-1, MLZ (ФРГ). [Raj2015]

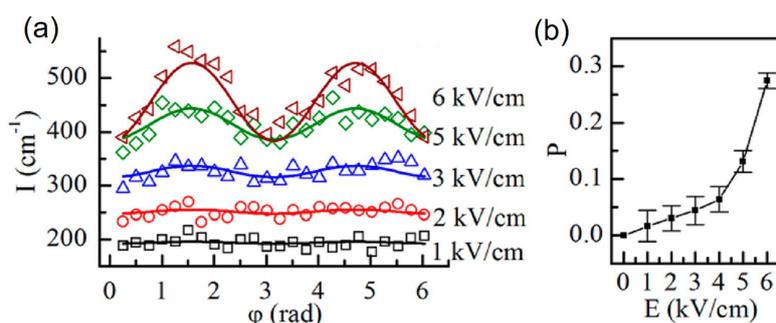


Рис.2.17. Анализ анизотропии центрального пика 2D диаграмм, полученных при разной напряженности электрического поля (Рис.2.16): (a) развертка 2D интенсивности вдоль полярного угла. (b) изменение параметра анизотропии (2.24b).

Еще один случай по ориентированным нанонеоднородностям с анизотропией формы касается *текстуры* в различных материалах, которая определяет ориентацию анизотропных кристаллитов, пор, доменов, тяжей, фибрилл, и т.п.. Так, для геологических пород 2D диаграммы SANS сильно различаются по анизотропии в зависимости от того, как сделан разрез породы, перпендикулярно или параллельно напластованию (пучок нейтронов перпендикулярен плоскости разреза). На Рис.2.18 этот факт проиллюстрирован на примере образцов из формации Артур Крик, Австралия. 2D диаграммы SANS показывают, что вытянутые поры в этой породе, которые являются основными рассеивающими образованиями в системах, ориентированы вдоль напластования. Когда пучок «видит» изотропное поперечное сечение пор, рассеяние становится изотропным. Таким образом, не зная точного форм-фактора пор, можно получить информацию об их преимущественной ориентации.

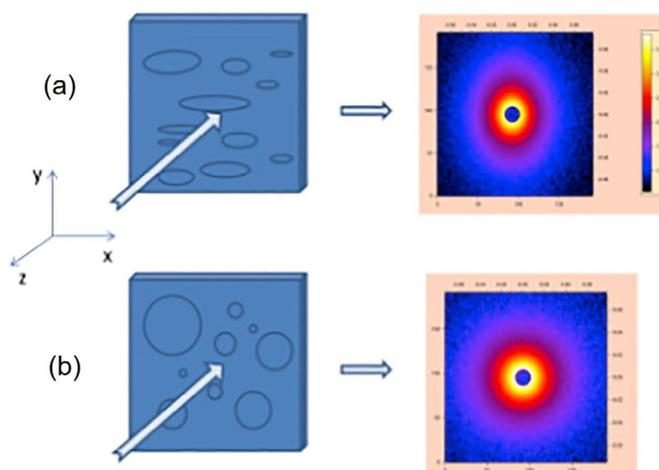


Рис.2.18. 2D диаграммы SANS на образцах из формации Артур Крик, бассейн Джорджина, Австралия, глубина 700 м. Пучок нейтронов перпендикулярен плоскости разреза породы. Разная анизотропия диаграмм показывает, как, перпендикулярно (a) или параллельно (b) напластованию, ориентированы поры внутри породы. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке QUOKKA, ANSTO (Австралия). [Bla2020]

Заключение к §2.2

- Высокая анизотропия формы дает специфическое поведение степенного типа в форм-факторах рассеяния.
- Ориентированные анизотропные наночастицы дают анизотропные 2D-диаграммы рассеяния.
- Помимо определения параметров формы, 2D-диаграммы рассеяния на частицах с высокой анизотропией формы используются для анализа ориентационного упорядочения, эволюции анизотропии и текстуры в образцах.

§2.3. Анализ сложных форм

2.3.1. Субчастичное моделирование

Для однородных частиц со сложной формой в общем случае форм-фактор рассеяния находится численным образом. Тем не менее, есть подходы, которые упрощают эту процедуру и, в той или иной мере, позволяют параметризовать форм-фактор. В ряде случаев такая параметризация, в свою очередь, позволяет применять подгонку модельных кривых рассеяния к экспериментальным данным. Рассмотрим сложные частицы, которые представляют собой набор простых геометрических тел – субчастиц (см. пример на Рис.2.19). Будучи преобразованием Фурье (2.2а), амплитуда рассеяния – аддитивна. Отсюда полная амплитуда рассеяния есть сумма амплитуд с фазовыми сдвигами, определяемыми радиус-векторами центров масс субчастиц, координаты которых задаются взаимным расположением и ориентацией субчастиц:

$$f(\vec{q}) = \exp(-i\vec{q}\vec{R}_c) \sum_j V_j f_j(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{cj}) / \sum_j V_j, \quad (2.25)$$

где $f_j(\vec{q}), V_j, \vec{r}_{cj}$ – амплитуда рассеяния, объем и радиус-вектор центра масс j -ой субчастицы соответственно; $\sum_j V_j = V_0$ – объем всей частицы; \vec{R}_c – радиус-вектор центра масс всей частицы. Отметим, что амплитуда (2.25) калибруется на объем в отличие от эффективного форм-фактора для полидисперсных частиц с калибровкой на квадратичный объем. Затем соответствующий форм-фактор усредняется по полному телесному углу согласно (2.2с). Данная процедура известна как субчастичное моделирование.

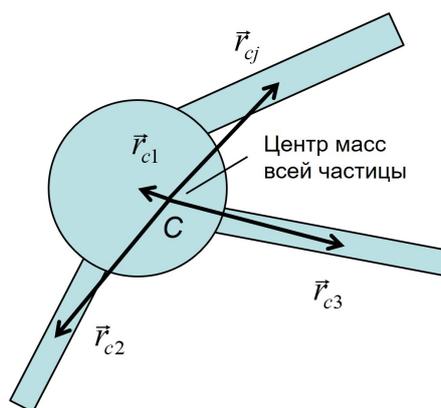


Рис.2.19. Пример сложной однородной частицы, состоящей из субчастиц с простыми формами (шар с тремя круговыми цилиндрами). Обозначены радиус-векторы центров масс субчастиц, проведенных из центра масс всей частицы (точка С).

Проиллюстрируем этот подход на простейшем примере – расчете форм-фактора димера из двух одинаковых шаров с контактом (Рис.2.20). Для работы с наиболее простым выражением для амплитуды рассеяния выбираем начало координат в центре масс, который совпадает с центром инверсии в заданной структуре. Тогда, согласно (2.25), полная амплитуда есть:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{2} [f_{sph}(q) \exp(-i\vec{q}\vec{R}) + f_{sph}(q) \exp(i\vec{q}\vec{R})] = f_{sph}(q) \cos(\vec{q}\vec{R}), \quad (2.26a)$$

$$f_{sph}(q) = \Phi(qR), \quad (2.26b)$$

где $f_{sph}(q)$ – амплитуда рассеяния мономера (2.6b). Множитель 1/2 в (2.26a) появляется из-за калибровки на объем: объем у димера в два раза больше, чем у мономера. Для форм-фактора димера из (2.2c) получаем:

$$P_{dim}(q) = \Phi^2(qR) \left[\frac{1}{4\pi} \int \cos^2(qR \cos \theta) d\Omega \right] = \frac{1}{2} \Phi^2(qR) \left[1 + \frac{\sin(2Rq)}{2Rq} \right] \quad (2.27)$$

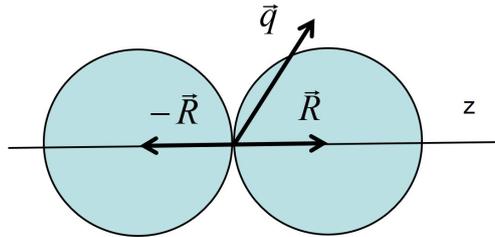


Рис.2.20. Димер из двух шаров в контакте относительно произвольного вектора \vec{q} . Обозначены радиусы-векторы центров масс шаров.

В случае, когда все субчастицы представляют собой шары с одинаковым радиусом R , выражение (2.26) существенно упрощается:

$$f(\vec{q}) = (1/N) \exp(-i\vec{q}\vec{R}_c) \Phi(qR) \sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{cj}), \quad (2.28)$$

где N – число субчастиц. Форм-фактор с учетом усреднения по направлениям экспоненциального множителя (1.7) есть:

$$P(q) = (1/N^2) \Phi^2(qR) \sum_{jj'} \frac{\sin(qr_{cij'})}{qr_{cij'}}, \quad (2.29)$$

где $r_{cij'} = |\vec{r}_{cj} - \vec{r}_{cj'}|$ – расстояние между центрами шаров j, j' . Данная формула, по сути, аналогична формуле Дебая (1.16), только вместо амплитуд рассеяния атомов здесь используется амплитуды рассеяния на шарах, и суммирование производится по парным

расстояниям между центрами шаров. Например, для димера на Рис.2.20 из (2.29) получаем такой же, как и в (2.27), форм-фактор:

$$P_{\text{dim}}(q) = \frac{1}{4} \Phi^2(qR) \left[\frac{\sin(qr_{c11})}{qr_{c11}} + \frac{\sin(qr_{c12})}{qr_{c12}} + \frac{\sin(qr_{c21})}{qr_{c21}} + \frac{\sin(qr_{c22})}{qr_{c22}} \right] = \frac{1}{2} \Phi^2(qR) \left[1 + \frac{\sin(2Rq)}{2Rq} \right] \quad (2.30)$$

2.3.2. Метод шариков

Использование формулы Дебая (2.29) для набора шаров дает идею подхода, как рассчитать форм-фактор для тела произвольной формы. Необходимо заполнить тело ансамблем плотно упакованных шариков малого радиуса (Рис.2.21). Форм-фактор такого ансамбля легко вычисляется по формуле Дебая, которую для ускорения подсчета записывают в следующем виде:

$$P_{\text{ens}}(q) = \frac{1}{N} \Phi^2(qR) \left[1 + \frac{2}{N} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{j'=j+1}^N \frac{\sin qr_{cjj'}}{qr_{cjj'}} \right] \quad (2.31)$$

Если радиус шариков приближается к нулю, $R \rightarrow 0$, а количество шариков, заполняющих тело, увеличивается $N \rightarrow \infty$. Пространственное разрешение, с которым восстанавливается форма, улучшается; таким образом, форм-фактор ансамбля шариков приближается к истинному форм-фактору тела. При $q > \pi/R$ происходит отклонение форм-фактора ансамбля шариков от истинного форм-фактора из-за неоднородности заполнения (пустоты между шариками и волнистость поверхности, размеры которых определяются радиусом шариков). Поскольку в эксперименте всегда существует ограничение на максимальное значение q , можно легко получить радиус заполняющих шариков, который требуется для расчета форм-фактора в однородном приближении в охватываемом в эксперименте q -интервале при условии, что весь интервал соответствует однородному приближению. Однако следует помнить, что на практике имеются ограничения на диапазон q , где выполняется однородное приближение. Так, в реальном распределении ПДР могут иметь место флуктуации плотности с размерами, приближающимися к пределу по пространственному разрешению метода (1 нм), т.е. частица может быть рассмотрена как однородная лишь приблизительно. О применимости однородного приближения для неоднородных частиц см. п. 3.2.1. Также в SANS даже при использовании дейтерированных компонент в образцах всегда будет иметь место фоновое некогерентное рассеяние от частиц и однородной матрицы, которое ограничивает число наблюдаемых вторичных пиков на кривых рассеяния, т.е. существует максимальное значение, ограничивающее интервал q , где наблюдается полезный сигнал рассеяния. В экспериментах, где есть возможность измерить отдельно рассеяние на однородной матрице (растворителе), полностью скомпенсировать некогерентный фон при вычитании рассеяния на буфере нельзя, так как часть растворителя в изучаемом растворе заменена

исследуемыми частицам. Таким образом, оценка минимального радиуса в методе шариков должна проводиться исходя из практического значения максимального q .



Рис.2.21. Пример тела со сложной формой, заполненного плотноупакованными шариками одинакового радиуса R в методе шариков по расчету форм-фактора согласно формуле (2.31).

2.3.3. Метод кубиков

Лучшее заполнение тела со сложной формой достигается при использовании кубов вместо шариков. В методе кубиков тело делится на кубы с небольшой длиной ребра, a , см. Рис.2.22 Кубики внутри тела составляют ансамбль, для которого вычисляется суммарная амплитуда, используя общее правило для сложных форм, представленных набором простых тел:

$$f_{ens}(\vec{q}) = \frac{1}{N} \frac{\sin q_x a}{q_x a} \frac{\sin q_y a}{q_y a} \frac{\sin q_z a}{q_z a} \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{cj}) \quad (2.32)$$

Здесь N – число кубиков, j – номер кубика; \vec{r}_{cj} – радиус-вектор центра масс j -го кубика. Для уменьшения времени вычисления кубики объединяются в параллелепипеды вдоль одной выбранной оси:

$$f_{ens}(\vec{q}) = \frac{1}{N_p} \frac{\sin q_x a}{q_x a} \frac{\sin q_y a}{q_y a} \sum_j^{N_p} \frac{\sin l_j a}{q_z a} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{pj}). \quad (2.33)$$

Здесь N_p – число параллелепипедов; j – номер кубика; l_j, \vec{r}_{pj} – длина ребра j -го параллелепипеда вдоль выбранной оси и радиус-вектор его центра масс соответственно. Форм-фактор, усредненный по полному телесному углу, приближается к истинному, когда длина ребра кубика стремится к нулю, $a \rightarrow 0$, а $N \rightarrow \infty$; расхождения наблюдаются при $q > \pi/a$. В сравнении с методом шариков метод кубиков более точен (между кубиками нет пустого пространства, поэтому ограничение на однородное приближение определяется только неровностью поверхности) и быстрее. Однако он требует численного усреднения по ориентациям. Отметим, что методом кубиков напрямую и существенно

точнее (по сравнению с методом шариков) получают интегральные характеристики тела: объем и площадь поверхности. Объем строго соответствует объему всех кубиков, составляющих заданное тело. Для выделения граничных кубиков, тело обкатывают шаром, имитирующим молекулу растворителя (см. Рис.2.22). Кубики, с которыми соприкасается пробный шар, составляют границу.

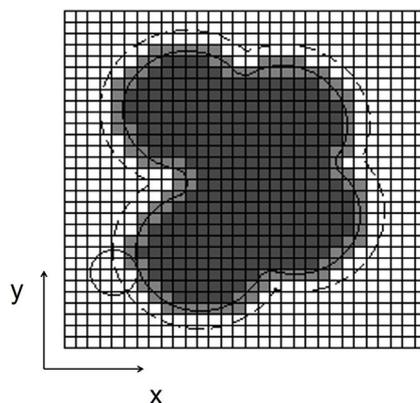


Рис.2.22. Пример плоского сечения тела (вдоль плоскости x-y) со сложной формой, разделенного на кубики с длиной ребра a , в методе кубиков по расчету форм-фактора согласно формуле (2.33). Дополнительно показана процедура выделения граничных кубиков: тело обкатывают шаром, имитирующим молекулу растворителя; кубики, с которыми соприкасается пробный шар, составляют границу.

2.3.4. Метод сферических гармоник

Форма ряда компактных односвязных тел могут быть заданы с помощью *функции формы* $F(\theta, \varphi)$, однозначной функции угловых сферических координат (Рис.2.23). Эту функцию можно разложить в ряд Фурье по ортогональным функциям, в частности сферическим гармоникам:

$$F(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.34a)$$

$$f_{lm} = \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi F(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta, \varphi). \quad (2.34b)$$

Такое разложение используется как основа для представления усредненного по телесному углу форм-фактора в виде суммы квадратов парциальных ортогональных амплитуд рассеяния:

$$P(q) = \frac{2\pi^2}{V_0^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}(q) A_{lm}^*(q), \quad (2.35a)$$

$$A_{lm}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{F(\theta, \varphi)} r^2 dr Y_{lm}^*(\theta, \varphi) j_l(qr), \quad (2.35b)$$

где $j_l(x)$ – сферическая функция Бесселя первого порядка. В итоге получено [Sve1986], что форм-фактор есть степенной ряд вида:

$$P(q) = \frac{2\pi^2}{V_0^2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n q^{2n}, \quad (2.36a)$$

$$a_n = \sum_{l=0}^n \sum_{p=0}^{n-l} \sum_{m=-l}^l \frac{d_{lp} d_{l,n-p} f_{lm}^{(l+2p+3)} f_{lm}^{*(l+2p+3)}}{(l+2p+3)(2n+l-2p+3)}, \quad (2.36b)$$

где d_{lp} – коэффициенты разложения в степенной ряд функции $j_l(x)$:

$$j_l(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{2^p p! [2(l+p)+1]!!} x^{l+2p} = \sum_{p=0}^{\infty} d_{lp} x^{l+2p}. \quad (2.37)$$

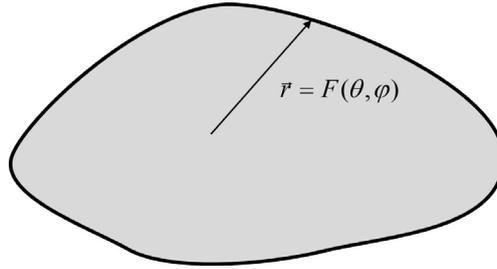


Рис.2.23. Пример плоского сечения тела со сложной формой, которая задается однозначной функцией полярных углов $F(\theta, \varphi)$ в системе центра масс.

Таким образом, если известна функция формы $F(\theta, \varphi)$, можно определить конечный набор парциальных амплитуд и сделать приближение к форм-фактору. И наоборот, коэффициенты полиномиального ряда (2.36а) могут быть найдены путем подгонки к экспериментальным кривым, т.е. форма может быть восстановлена в некотором приближении к истинной функции формы. Пространственное разрешение метода определяется максимальным орбитальным числом, l_{max} , используемым в разложении функции формы в ряд Фурье по сферическим гармоникам:

$$\Delta r / D_{max} = 2\pi / (l_{max} + 1) \quad (2.38)$$

Прямое приближение формы белковых макромолекул к кристаллографическим структурам высокого разрешения из базы данных Protein Data Bank (PDB) можно осуществлять с помощью программы CRY SOL / CRY SON из пакета ATSAS [Man2021]. Эта же программа рассчитывает форм-фактор рассеяния.

На Рис.2.24 продемонстрировано применение метода сферических гармоник в анализе экспериментальных кривых для малоуглового рассеяния на разбавленных растворах белка лизоцима в воде. Одновременно обрабатываются кривые рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (Рис.2.24а). Нейтронный эксперимент проводился в растворах на основе тяжелой воды для лучшего контраста и уменьшения некогерентного фона. Окончательная приближенная форма белка, полученная при подгонке, включает разложение до 5-й сферической гармоники. На Рис.2.24b представлена модельная кривая и парциальные вклады рассеяния от гармоник с разным орбитальным числом l в разложении (2.34а). Показательно, что основной вклад в центральный пик кривой рассеяния вносит нулевая гармоника, соответствующая сфере, примерно аппроксимирующей сложную форму частицы.

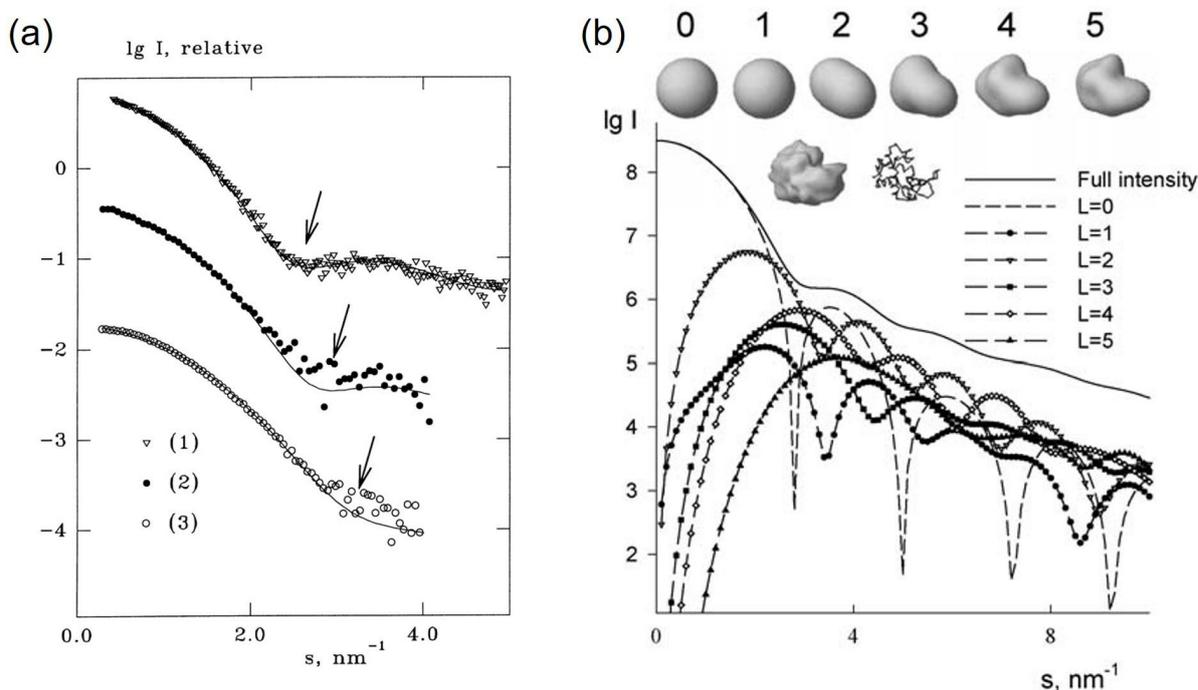


Рис.2.24. (а) Совместный анализ [Sve1998] экспериментальных кривых (точки) малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния на разбавленных водных растворах лизоцима: (1) SAXS; (2) SANS для раствора в H_2O ; (3) SANS для раствора в D_2O . Обозначение 's' эквивалентно 'q'. Модельные кривые рассеяния (линии) с наилучшей подгонкой методом сферических гармоник получены с помощью программ CRY SOL (SAXS) и CRYSON (SANS) из пакета ATSAS [Man2021]. Максимальное орбитальное число $l = 5$. Кривые разнесены по оси ординат для удобства восприятия. Экспериментальные данные получены на установках X33, DESY (Германия) (SAXS) и D22, ILL (Франция) (SANS). (б) Парциальные вклады от сферических гармоник с разным орбитальным числом в разложении (2.34а) для модельной кривой. Верхний ряд показывает функции $F(\theta, \varphi)$, соответствующие суммам (2.34а) до l , указанного сверху. На вкладке также показано модельная функция $F(\theta, \varphi)$ с $l = 12$, которая сравнивается с кристаллографической структурой высокого разрешения из базы данных Protein Data Bank (PDB), PDB-индекс 1LZT. [Koc2003]

2.3.5. *Ab initio* моделирование

Современные вычислительные мощности и позволяют проводить так называемое моделирование из первых принципов (*ab initio*). Идея подхода состоит в том, чтобы использовать координаты центров небольших шариков, изначально заполняющих некоторую произвольную форму, в качестве варьируемых параметров и найти заполнение с форм-фактором, наилучшим образом приближенным к экспериментальной кривой. В этом подходе, который реализован в модуле DAMMIN/DAMMIF [Sve1999, Fra2009] из программного пакета ATSAS [Man2021], используется специальный анализ для оценки несоответствия экспериментальных данных и модели. Минимизируется модифицированный функционал χ^2 , который, кроме стандартной суммы нормированных среднеквадратичных отклонений, включает в себя суммирование нормированных штрафов P_l за нарушение дополнительных критериев:

$$E(\{\bar{r}_j\}) = \chi^2 + \sum_l \alpha_l P_l, \quad (2.39)$$

где $\{\bar{r}_j\}$ – набор координат шариков, χ^2 определен как (2.10) с модельной интенсивностью рассеяния $I(q)$, рассчитанной по формуле Дебая, и варьируемыми параметрами $\{\bar{r}_j\}$ с общим числом $3M$.

Дополнительные критерии, по которым определяются штрафы, могут включать в себя: определенную симметрию частицы; запрет на самопересечение шариков; глобальность минимума; компактность и связность формы (или другими словами, реалистичность модели); наличие однозначной функции формы (соответствие коэффициентам в разложении по сферическим гармоникам). На Рис.2.25. в качестве примера демонстрируются, какие модели отбрасываются при поиске глобального минимума (2.39), который осуществляется сканированием большого объема фазового пространства. Штрафы за неплотные и несвязные структуры сокращают эти способы подгонки; и алгоритм возвращается к расчетам, начиная с некоторой промежуточной компактной структуры, до наилучшего согласования рассчитанного форм-фактора ансамбля сфер с экспериментальной кривой. Успешное применение этого подхода было продемонстрировано на модельных объектах [Mer2010].

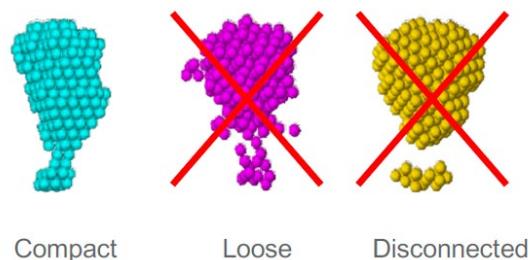


Рис.2.25. Примеры ограничений на модели, удовлетворяющим экспериментальным данным. Изображение взято из <http://www.embl-hamburg.de/ExternalInfo/Research/Sax/dammin.html>.

На Рис.2.26 дан экспериментальный пример применения программного модуля DAMMIN/DAMMIF из программного пакета ATSAS для экспериментальной кривой SANS на водном растворе аспаргатной протеазы – фермента, играющего ключевую роль в жизненном цикле вируса иммунодефицита человека (ВИЧ). Изучается пептидный комплекс, состоящий из нескольких субъединиц, вклад от которых был рассчитан с использованием доступных кристаллографических данных вместе с *ab initio* моделированием формы и подгонкой к кривой SANS. Полученная форма совмещалась с кристаллографической структурой. Наблюдено полное согласие, что доказывает непротиворечивость подхода *ab initio* моделирования для компактных объектов. Отметим, что метод позволяет сравнивать структуру компактных биологических макромолекул (прежде всего белков) в кристаллическом состоянии и растворе.

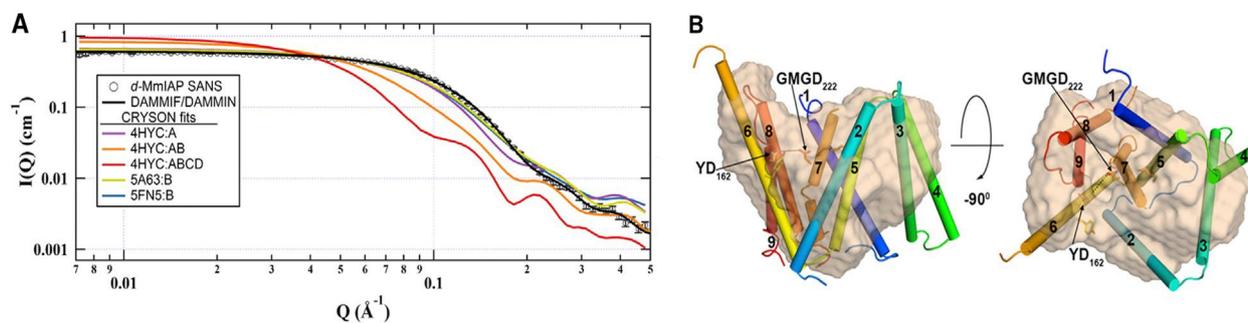


Рис.2.26. А. Экспериментальная кривая SANS (точки) для водного раствора аспаргатной протеазы. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Показаны расчетные кривые рассеяния на субъединицах пептидного комплекса из кристаллографических данных высокого разрешения (программа CRYSON) и кривая на основе *ab initio* моделирования с помощью программного модуля DAMMIF/DAMMIN, пакет ATSAS. В. Полученная форма протеазы совмещена с кристаллографической структурой. Экспериментальные данные получены на установке Bio-SANS, ORNL (США). [Nai2018]

Заключение к §2.3

- Существуют различные подходы к моделированию форм-факторов и подгонке к экспериментальным данным в случае однородных нанообъектов со сложной формой.
- Существуют ограничения на использование этих подходов при достаточно больших значениях q , ограничивающие однородное приближение. Соответствующие модели дают формы со сравнительно низким разрешением.
- Современные вычислительные возможности вместе с расширенным анализом позволяют использовать методы моделирования из первых принципов (методы *ab initio*) с множественной параметризацией для восстановления форм из данных малоуглового рассеяния.

§2.4. Форм-фактор рассеяния неоднородных частиц

В случае ансамбля неоднородных многокомпонентных частиц интенсивность рассеяния так же можно представить в виде (2.1) с соответствующими заменами:

$$I(q) = nV_0^2 (\overline{\Delta\rho})^2 P(q) = \varphi V_0 (\overline{\Delta\rho})^2 P(q), \quad (2.40a)$$

$$\overline{\Delta\rho} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.40b)$$

$$P(q) = \frac{1}{V_0^2 (\overline{\Delta\rho})^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_2) \frac{\sin qr_{12}}{qr_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.40c)$$

Формально рассеяние на одной неоднородной частице $P(q)$ тоже называют ее форм-фактором рассеяния, но связь с формой частицы здесь не прямая, так как в нем теперь дополнительно содержится информация о внутреннем распределении контраста. Как и в случае однородных частиц, можно не нормировать $P(q)$ на единицу, т.е. использовать интегрирование в (2.40c) без калибровки на квадрат полной эффективной длины рассеяния $V_0 (\overline{\Delta\rho})^2$.

Амплитуда рассеяния, соответствующая форм-фактору (2.40c), так же должна учитывать калибровку на полную эффективную длину рассеяния частицы:

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{\overline{\Delta\rho} V_0} \int_{V_0} \Delta\rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{r}\vec{q}) d\vec{r}. \quad (2.41)$$

В случае анизотропных частиц распределения контраста по аналогии с однородными частицами записываем для стержнеобразных и пластинчатых частиц соответственно как:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}_\perp) \Pi(z, L), \quad (2.42a)$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \Delta\rho(x) \Pi(y, L_y) \Pi(z, L_z), \quad (2.42b)$$

которые дают форм-факторы сечения и толщины в виде:

$$P_c(\vec{Q}_\perp) = \frac{1}{(\overline{\Delta\rho}_c)^2 S^2} \left| \iint_{S_c} \Delta\rho(\vec{r}_\perp) \exp(-i(\vec{Q}_\perp \vec{r}_\perp) d\vec{r}_\perp \right|^2, \quad (2.43a)$$

$$\overline{\Delta\rho}_c = \frac{1}{S} \iint_{S_c} \Delta\rho(\vec{r}_\perp) d\vec{r}_\perp, \quad (2.43b)$$

$$P_i(Q_x) = \frac{1}{(\bar{\Delta\rho})^2 T^2} \left| \int_{-T/2}^{T/2} \Delta\rho(x) \exp(-iQ_x x) dx \right|^2, \quad (2.43c)$$

$$\bar{\Delta\rho} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \Delta\rho(x) dx. \quad (2.43d)$$

Здесь вектор рассеяния \vec{Q} задан в системе координат частицы.

В общем случае интегрирование в (2.40с) существенно сложнее в сравнении с (2.1с), где используется эффективная единичная ПДР. Далее рассмотрены случаи, когда особенности внутреннего распределения ПДР частицы позволяют достаточно просто привести форм-фактор для неоднородной частицы к аналитическому виду с параметризацией аналогично форм-фактору однородной частицы.

Наиболее простым случаем форм-фактора неоднородной частицы, который легко параметризуется – это форм-фактор частицы со сферической симметрией. В этом случае распределение ПДР внутри частицы задается одномерным профилем $\Delta\rho(r)$. Учитывая (1.7), для амплитуды и форм-фактора рассеяния записываем:

$$f(\vec{q}) = f(q) = \frac{4\pi}{\bar{\Delta\rho} V_0} \int_0^{R_{\max}} \Delta\rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (2.44a)$$

$$P(\vec{q}) = P(q) = f^2(q). \quad (2.44b)$$

При $\Delta\rho(r) = \Delta\rho = \text{const}$, $0 < r < R$, из (2.44) получаем амплитуду и форм-фактор шара (2.6). В общем случае шаровой частицы с оболочками профиль $\Delta\rho(r)$ есть кусочно-непрерывная функция с разрывами на границах между слоями (Рис.2.27). Используя (2.44a), получаем:

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{4\pi}{\bar{\Delta\rho} V_{n+1}} \int_0^{R_{n+1}} \Delta\rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr = \\ &= \frac{1}{\bar{\Delta\rho} V_{n+1}} (\Delta\rho_1 V_1 \Phi(qR_1) + \sum_{j=1}^n \Delta\rho_{j+1} [V_{j+1} \Phi(qR_{j+1}) - V_j \Phi(qR_j)]), \end{aligned} \quad (2.45a)$$

$$\bar{\Delta\rho} = \frac{1}{V_{n+1}} (\Delta\rho_1 V_1 + \sum_{j=1}^n \Delta\rho_{j+1} (V_{j+1} - V_j)) \quad (2.45b)$$

Здесь n – число оболочек вокруг шара (см. Рис.2.27); $V_j = (4/3)\pi R_j^3$; $V_{j+1} - V_j$ – объем j -ой оболочки; $V_{n+1} = V_0$ – объем всей частицы; $R_{\max} = R_{n+1}$ – максимальный радиус частицы, внешний радиус n -ой оболочки. Частный случай, широко применяемый на практике –

модель «ядро-оболочка» с одной оболочкой в структуре частицы. Примеры использования этой модели даны в §5.1.

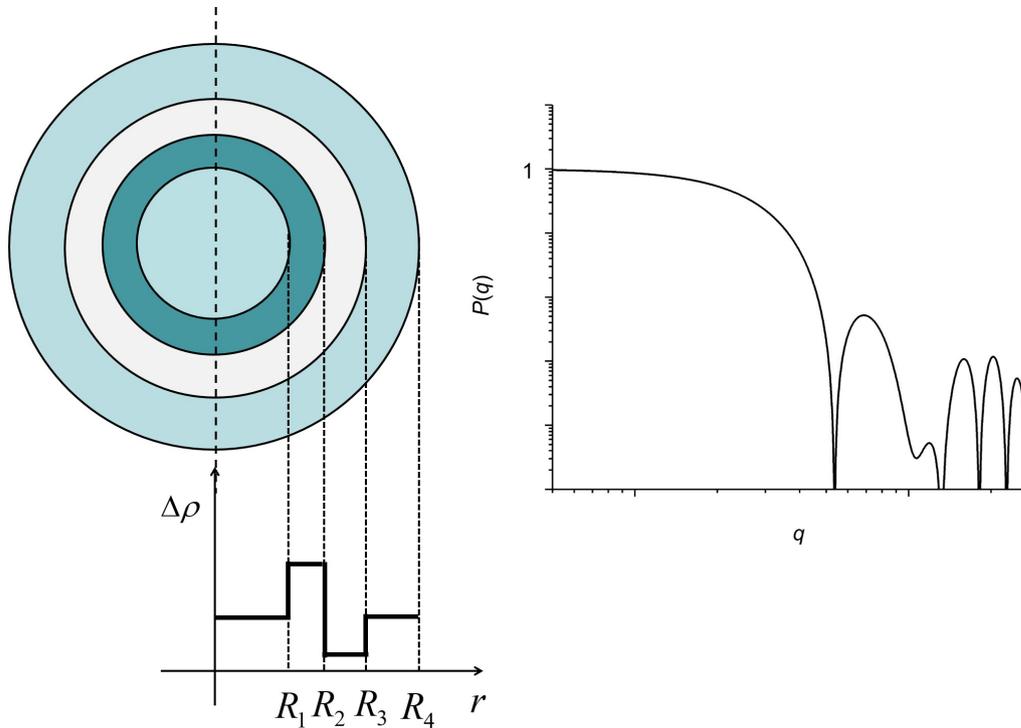


Рис.2.27. Пример кусочно-непрерывного профиля $\Delta\rho(r)$ для частицы со сферической симметрией, отвечающей модели оболочек вокруг шарового «ядра» и соответствующий форм-фактор.

Частный предельный случай распределения ПДР вида $\Delta\rho(r)$ – профиль на Рис.2.28, который соответствует одной полой сферической оболочке с радиусом R и толщиной d с внутренним симметричным (относительно R) распределением ПДР по толщине. Амплитуду рассеяния такой оболочки можно записать как:

$$\begin{aligned}
 f(q) &= \frac{4\pi}{\Delta\rho V_0} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) \frac{\sin[q(R+x)]}{q(R+x)} (R+x)^2 dx = \\
 &= \frac{4\pi}{\Delta\rho V_0} \left[\frac{R^2 \sin(qR)}{qR} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) \cos(qx) dx + \frac{R \cos(qR)}{qR} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) x \sin(qx) dx \right]. \quad (2.46)
 \end{aligned}$$

Здесь четная функция $\Delta\rho(x)$ отсчитывается от середины слоя. При $R \rightarrow \infty$ и $d \ll R$ первое слагаемое в (2.46) существенно превалирует, т.е.:

$$f(q) \approx \frac{4\pi}{\Delta\rho V_0} \frac{R^2 \sin(qR)}{qR} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) \cos(xq) dx. \quad (2.47)$$

Для соответствующего форм-фактора записываем:

$$P(q) = (1/\overline{\Delta\rho})^2 P_c(q)P_s(q), \quad (2.48a)$$

$$\overline{\Delta\rho} = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) dx, \quad (2.48b)$$

$$P_c(q) = \frac{1}{d^2} \left(\int_{-d/2}^{d/2} \Delta\rho(x) \cos(xq) dx \right)^2, \quad (2.48c)$$

$$P_s(q) = \text{Sinc}^2(qR), \quad (2.48d)$$

где $P_s(q)$ – форм-фактор бесконечно-тонкой сферической оболочки; $P_c(q)$ – форм-фактор поперечного сечения пластинчатой частицы с толщиной d . Формулы (2.48) используют приближение $V_0 \approx 4\pi R^2 d$. Эта модель называется *моделью разделенных форм-факторов* [Kis2002]. Аналогично пластинчатым частицам в форм-факторе слоя с большим радиусом появляется степенное спадание с показателем -2 , которое отражает тот факт, что при малом радиусе кривизны (большие R) сферическая оболочка становится идентичной пластинчатой частице. Примеры использования модели разделенных форм-факторов для везикул из липидных бислоев даны в §5.1.

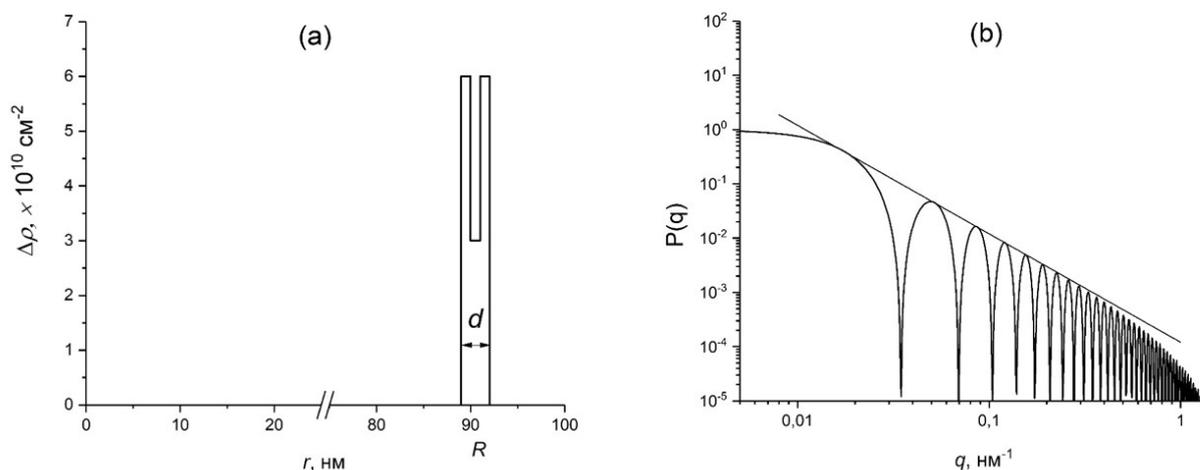


Рис.2.28. (а) Пример кусочно-непрерывной профиля $\Delta\rho(r)$ для частицы со сферической симметрией, отвечающей модели тонкого сферического слоя ($d \ll R$) с симметричным распределением по толщине. (б) Форм-фактор для данного профиля с асимптотикой $\sim q^{-2}$, отвечающей форм-фактору пластинчатых частиц.

Профили вида $\Delta\rho(r)$ могут иметь и нечеткие границы при переходе от одного слоя к другому. Формально вводятся переходные слои, которые описываются некоторыми непрерывными функциями $\Delta\rho(r)$ (например, функции Гаусса или Ферми-Дирака). На практике, однако, часто моделирование начинают с кусочно-непрерывных профилей на основе интервалов с постоянными $\Delta\rho$. Это обуславливается тем, что введение каждого промежуточного слоя приводит к появлению одного или нескольких (в зависимости от сложности переходной функции $\Delta\rho(r)$) параметров, что усложняет получение однозначной и устойчивой подгонки.

Профили вида $\Delta\rho(r)$ могут быть непрерывными и описываться несколькими параметрами. В качестве примера приведем профиль специального вида, который определяет шарообразные частицы с *диффузной поверхностью* (Рис.2.29):

$$\Delta\rho(r) = \begin{cases} \rho_0 - \rho_s, & 0 < r < R_1 \\ \rho_0(1 - r/R_2)^\beta - \rho_s, & R_1 < r < R_2 \end{cases}, \quad 0 < \beta < 1. \quad (2.49)$$

Характерная особенность такого профиля – бесконечная производная в точке $r = R$. Соответствующая амплитуда рассеяния (2.44а) может быть выражена через специальные функции, однако конечное выражение очень громоздко. На практике удобнее использовать численное интегрирование. Особенность профиля (2.49) – специфическая асимптотика на кривой рассеяния при $q \rightarrow \infty$, которое отличает рассматриваемый вид частиц от частиц с резкой границей, например шара (профили сравниваются на Рис.2.29). Данный факт подробно обсуждается в п.3.2.2.

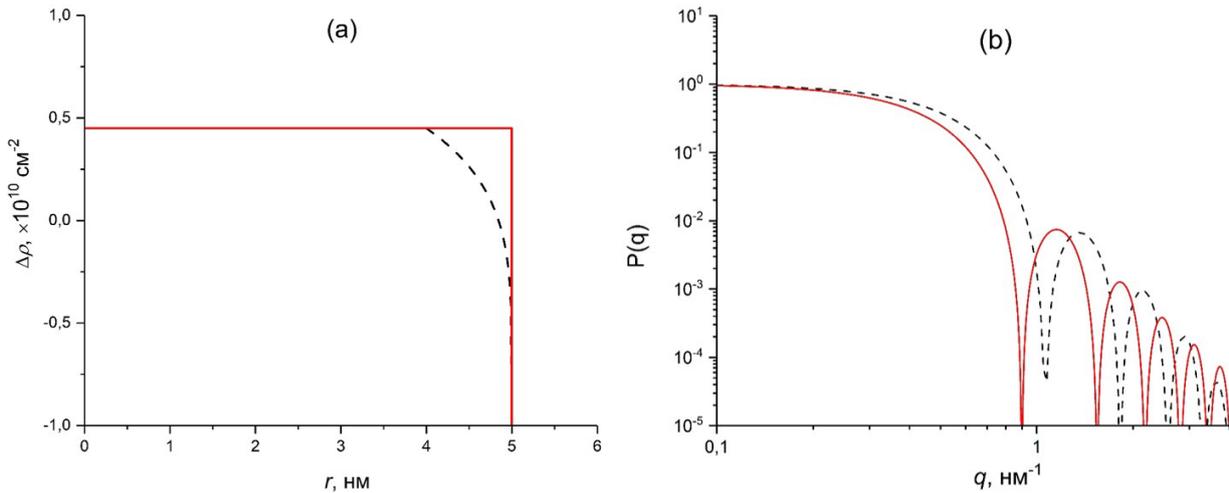


Рис.2.29. (а) Пример непрерывного профиля $\Delta\rho(r)$ для частицы со сферической симметрией, отвечающей модели частицы с диффузной поверхностью. Для сравнения приведено распределение для однородного шара. (б) Форм-факторы для обозначенных профилей $\Delta\rho(r)$.

Аналогичное упрощение может быть рассмотрено для стержнеобразных частиц с распределением плотности (2.14), когда $\Delta\rho(\vec{r}_\perp) = \Delta\rho(r_\perp)$, т.е. для цилиндрических частиц с круговым поперечным сечением. Двухмерное преобразование Фурье для такого изотропного (по радиальному углу) поперечного сечения, усредненное по всем ориентациям цилиндра, дает преобразование Ханкеля, задаваемое, вместо функции $\text{Sinc}(qr)$ в 3-мерном случае (2.15а), функцией Бесселя 0-го порядка J_0 . Амплитуда рассеяния, соответствующая поперечному сечению, в этом случае имеет вид:

$$f_c(q) = \frac{2\pi}{\overline{\Delta\rho} S} \int_0^{R_{\max}} \Delta\rho(r_\perp) J_0(qr_\perp) r_\perp dr_\perp, \quad (2.50a)$$

$$\overline{\Delta\rho} = \frac{1}{S} \int_0^{R_{\max}} \Delta\rho(r_\perp) r_\perp dr_\perp, \quad (2.50b)$$

При $\Delta\rho(r_\perp) = \Delta\rho = \text{const}$, $0 < r_\perp < R$, из (2.50) получаем амплитуду и форм-фактор рассеяния круглого цилиндра (2.8). Для произвольной структуры цилиндрических оболочек вокруг центрального цилиндра (цилиндрический аналог модели «ядро-оболочка») имеем [Ere2013]:

$$f(q, x) = f_{\text{cyl}}(q, x) + \sum_{j=2}^n \Delta\rho_j [\pi(R_j^2 - R_{j-1}^2)L] \times \\ \times \Psi(q, R_j(1-x^2)^{1/2}, R_{j-1}(1-x^2)^{1/2}, R_j/R_{j-1}) \text{sinc}(qLx/2), \quad (2.51a)$$

$$\Psi(q, y, z, \gamma) = [\Lambda(qy) - \gamma^2 \Lambda(qz)] / (1 - \gamma^2) \quad (2.51b)$$

$$\Lambda(z) = 2J_1(z) / z, \quad (2.51c)$$

где $0 < x < 1$ – параметр ориентации, $x = \cos(\theta)$; θ – угол между вектором рассеяния и осью цилиндра.

Амплитуда рассеяния в форм-факторе толщины пластинчатых частиц (2.48с) уже сама по себе является одномерным преобразованием Фурье. При ориентационном усреднении, как в случае цилиндров, получаем выражение:

$$f_i(q) = \frac{2\pi}{\overline{\Delta\rho} T} \int_0^T \Delta\rho(x) \cos(qx) dx, \quad (2.52a)$$

$$\overline{\Delta\rho} = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta\rho(x) dx, \quad (2.52b)$$

Формулы (2.44), (2.50), (2.52) дают простой способ моделирования кривой рассеяния, который может быть легко реализован на практике, так как базируется на одномерном интегрировании.

В общем случае, когда неоднородная частица может быть разбита на неоднородные же субчастицы со своими форм-факторами, концепция расчета полной амплитуды рассеяния полностью та же, что и для случая однородных частиц:

$$f(\vec{q}) = \exp(-i\vec{q}\vec{R}_c) \sum_j V_j \overline{\Delta\rho}_j f_j(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{cj}) / \sum_j V_j \overline{\Delta\rho}_j, \quad (2.53)$$

где $f_j(\vec{q})$, V_j , $\overline{\Delta\rho}_j$, \vec{r}_{cj} – амплитуда рассеяния, объем, средний контраст и радиус-вектор центра масс j -ой субчастицы соответственно; $\sum_j V_j \overline{\Delta\rho}_j = \overline{\Delta\rho} V_0$ – полная эффективная длина рассеяния всей частицы; \vec{R}_c – радиус-вектор центра масс всей частицы. Далее определяется форм-фактор аналогично (2.2b) и усредненный по телесному углу форм-фактор аналогично (2.2c).

Легко видеть, что амплитуда для модели сферических оболочек (2.44) является частным случаем общей формулы (2.53). Для частиц со сферической симметрией центр масс всей частицы и центры масс каждого компонента лежат в центре симметрии, т.е. $\vec{R}_c = 0$, $\vec{r}_{cj} = 0$. Для амплитуд компонентов имеем:

$$f_1(\vec{q}) = \Phi(qR_1) \quad (2.54a)$$

$$f_j(\vec{q}) = [V_j \Phi(qR_j) - V_{j-1} \Phi(qR_{j-1})] / (V_j - V_{j-1}), \quad 2 \leq j \leq n+1. \quad (2.54b)$$

Суммирование (2.54b) дает формулу (2.45).

Рассмотрим для примера тример из шаров с разными радиусами и ПДР в линейной конфигурации, как представлено на Рис.2.30. Здесь каждая субчастица однородна, т.е. средний контраст субчастицы совпадает с ее контрастом. Следуя формуле (2.53), получаем:

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= [V_1 \Delta\rho_1 \Phi(qR_1) + V_2 \Delta\rho_2 \Phi(qR_2) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{c2}) + V_2 \Delta\rho_2 \Phi(qR_2) \exp(i\vec{q}\vec{r}_{c2})] / (V_1 \Delta\rho_1 + 2V_2 \Delta\rho_2) = \\ &= [V_1 \Delta\rho_1 \Phi(qR_1) + 2\Delta\rho_2 V_2 \Phi(qR_2) \cos(\vec{q}\vec{r}_{c2})] / (V_1 \Delta\rho_1 + 2\Delta\rho_2 V_2). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Из Рис.2.30 модуль $r_{c2} = R_1 + R_2$. Здесь V_1 , V_2 – объемы шаров с радиусами R_1 , R_2 соответственно. Амплитуда (2.55) анизотропна. При ориентации частицы, задаваемой вектором \vec{r}_{c2} (см. Рис.2.30), вдоль плоскости детектора, как и в случае однородных анизотропных частиц, будет наблюдаться анизотропная картина, определяемая косинусом

угла между вектором рассеяния \vec{q} в плоскости детектора и направлением ориентации частицы.

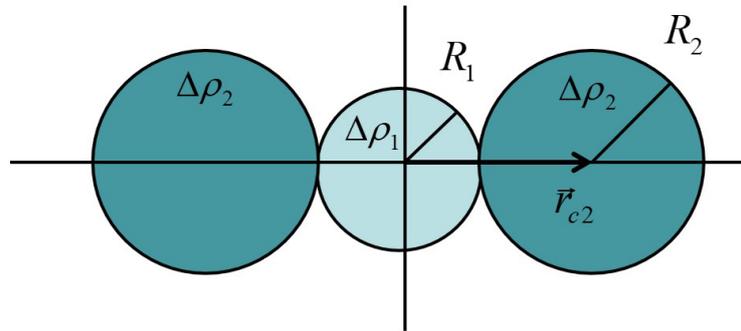


Рис.2.30. Линейный пример из шаров с разными радиусами и контрастами.

Для ассоциации субчастиц со сферической симметрией (т.е. каждая субчастица задается профилями $\Delta\rho(r)$), разными радиусами и средними контрастами обобщаем формулу Дебая:

$$P(q) = \sum_{jj'} \bar{\Delta\rho}_j V_j \Phi(qR_j) \bar{\Delta\rho}_{j'} V_{j'} \Phi(qR_{j'}) \frac{\sin(qr_{cjj'})}{qr_{cjj'}} / \sum_{jj'} \bar{\Delta\rho}_j V_j \bar{\Delta\rho}_{j'} V_{j'} . \quad (2.56)$$

Для полидисперсных частиц проводим аналогичные усреднения по дискретной функции распределения:

$$I(q) = n \sum_j \vartheta_j (\bar{\Delta\rho}_j)^2 V_j^2 P_j(q) = n \langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle \bar{P}(q) = \varphi \frac{\langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle}{\langle V \rangle} \bar{P}(q), \quad (2.57a)$$

$$\bar{P}(q) = \frac{1}{\langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle} \sum_j v_j (\bar{\Delta\rho}_j)^2 V_j^2 P_j(q), \quad (2.57b)$$

$$\sum_j v_j = 1, \quad (2.57c)$$

либо по непрерывной функции распределения по одному размерному параметру, $D_n(R)$:

$$I(q) = n \int (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 P(q, R) D_n(R) dR = n \langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle \bar{P}(q) = \varphi \frac{\langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle}{\langle V \rangle} \bar{P}(q) \quad (2.58a)$$

$$\bar{P}(q) = \frac{1}{\langle (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 \rangle} \int (\bar{\Delta\rho})^2 V^2 P(q, R) D_n(R) dR \quad (2.58b)$$

$$\int D_n(R) dR = 1. \quad (2.58c)$$

Скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по *функции полидисперности* (дискретной или непрерывной). Здесь подразумевается, что средний контраст частицы может меняться при изменении размерного параметра. Например, при рассмотрении полидисперсной модели «ядро-оболочка» с полидисперностью по радиусу ядра с сохранением толщины оболочки объемные доли ядра и оболочки меняются при изменении радиуса ядра, т.е. средний контраст есть функция радиуса ядра. Если в частицах меняется не один размерный параметр (например, для модели «ядро-оболочка» дополнительно к радиусу ядра меняется толщина оболочки), то необходимо проводить дополнительное усреднение, учитывая, что объем и средний контраст частиц могут в общем случае зависеть от нескольких параметров.

Как и в случае однородных частиц, общий случай дискретного распределения подразумевает возможность разных форм-факторов $P_f(q)$ в смеси. Случай неоднородных частиц подразумевает, что также может иметь место полидисперность по составу (структурная полидисперность). Поэтому, в общем случае под R в (2.58) следует понимать как некоторый структурный параметр, который распределен по частицам согласно функции распределения $D_n(R)$ и от которого может зависеть форм-фактор, средний контраст и объем частицы, что и учитывается в усреднениях в (2.58). Интегрирование по функции полидисперности вида (2.58) проводится по выбору во многих программах по моделированию кривых рассеяния, отмеченных в §2.1.

Если белковые макромолекулы служат примером монодисперсных однородных наночастиц, то практическим примером системы неоднородных полидисперсных частиц с определенным типом структуры, в которых можно сравнительно легко параметризовать распределение ПДР, являются *липидные везикулы*. Липиды представляют собой амфифильные молекулы жирных кислот с гидрофильной головкой и двумя гидрофобными хвостами. Такие молекулы при определенных условиях образуют в водных растворах протяженные бислои (ламели), в которых гидрофобные хвосты располагаются в центре слоя, а гидрофильные головки – по его поверхности. Характерная толщина бислоя составляет 4 – 5 нм. Бислои, в свою очередь, могут сворачиваться в замкнутые сферические образования – везикулы, которые охватывают широкий диапазон размеров от субмикронного (многослойные, или мультиламеллярные, везикулы) до наноразмерного уровня (однослойные, или униламеллярные, везикулы). *Липидные бислои* представляют собой мембраны. В исследованиях используют модельные мембраны, имитирующие остов клеточных мембран (реальные клеточные мембраны представляют собой многокомпонентные образования; в частности, в липидном бислое располагается множество белковых комплексов, отвечающих за жизнедеятельность клетки). Модельные мембраны получают контролируемым образом. Изменения их структуры в различных условиях можно четко связать с варьированием того или иного параметра. На Рис.2.31 демонстрируется изучение с помощью SANS организации модельных липидных мембран на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC) в водных растворах при взаимодействии мембран с бета-амилоидным пептидом A β _{25–35}. Бета-амилоидный пептид

считается ключевым фактором в развитии болезни Альцгеймера, вызываемой ростом нерастворимых пептидных фибрилл. Точный механизм образования таких фибрилл не известен, однако одним из факторов, определяющих поведение бета-амилоидного пептида, является взаимодействие с клеточными мембранами. В [Iva2021] из анализа кривых SANS обнаружено нарушение обратимой температурной эволюции состояния мембран (концентрация липида 1.6 мг/мл) в присутствии $A\beta_{25-35}$ (концентрация 0.5 мол %). В качестве модельных форм-факторов рассматривались (Рис.2.31a): симметричная сферическая оболочка с внутренней полостью, заполненной растворителем, для амплитуды рассеяния см. (2.45), и неоднородный цилиндр «ядро-оболочка», для амплитуды рассеяния см. (2.51). Эффект проиллюстрирован на Рис.2.31b. Он заключается в том, что начальные однослойные везикулы (средний диаметр около 800 Å, обозначение EULVs) в нормальных условиях с ростом температуры (до 50°C) переходят в бицеллоподобные диски (со средним диаметром около 400 Å, обозначение BLSs), а потом, при возвращении к нормальным условиям, вновь формируют однослойные везикулы, но с существенно меньшим размером (средний диаметр около 200 Å, SULVs). Для липидов средняя плотность длины рассеяния, $0.47 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, очень близка к ПДР воды, поэтому для большего контраста эксперименты SANS проводят с растворами на D_2O .

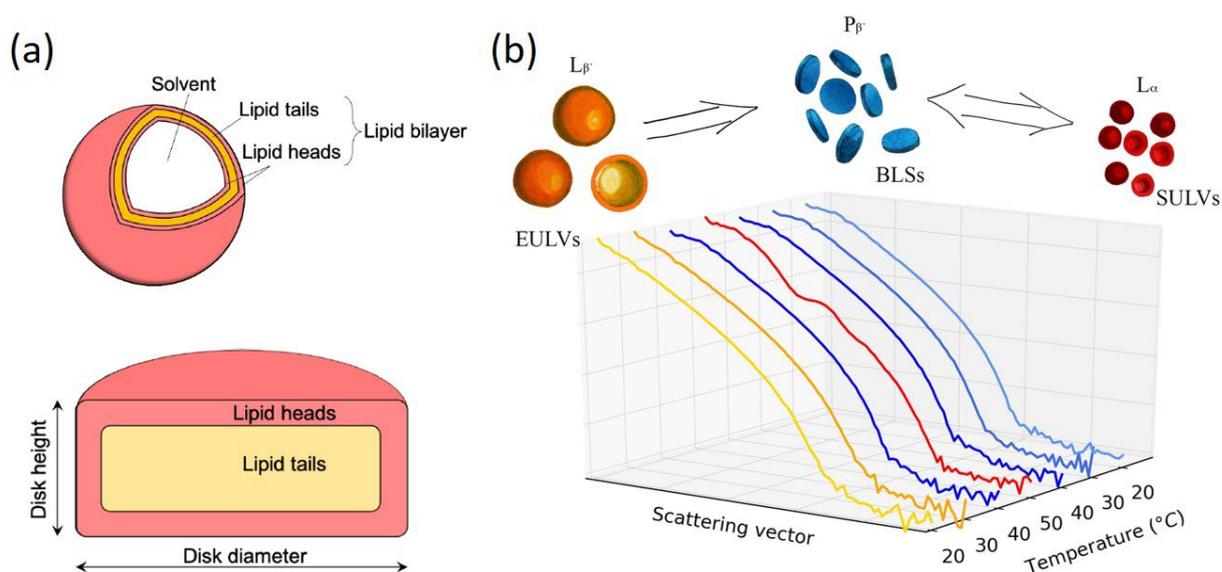


Рис.2.31. (a) Модели организации липидных бислоев с указанием характерных параметров, которые использовались при описании экспериментальных кривых SANS на водных (D_2O) растворах липидов дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC) с бета-амилоидным пептидом $A\beta_{25-35}$: сферическая трехслойная оболочка (сферическая однослойная везикула) и цилиндрический диск с оболочкой (круглая бицелла) (b) Температурная эволюция кривой SANS на растворе DPPC/ $A\beta_{25-35}$. Условно показаны лучшие модели для формирования в растворе при разной температуре, выбранные после обработки кривых в программе SASFit: сферические трехслойные оболочки для температур 20, 30, 40 °C, диски с оболочкой для температуры 50 °C, сферические трехслойные оболочки для температур 40, 30, 30 °C. Экспериментальные кривые рассеяния получены на установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Iva2021]

Другие примеры использования выше представленного формализма по расчету форм-фактора сложных неоднородных частиц даны в главах 4 и 5. Здесь мы также в качестве экспериментального примера неоднородной структуры рассмотрим проблему определения *сольватной оболочки* вокруг макромолекул в растворах. Такая оболочка образуется в результате межмолекулярного взаимодействия (включая ван-дер-ваальсовы взаимодействия, электростатическое взаимодействие, координационные и водородные связи) между молекулами растворителя и атомными группами на поверхности макромолекулы. Как результат, плотность растворителя в приповерхностном слое (толщина < 1 нм) может отличаться, по разным данным до 20%, от равновесной плотности растворителя, т.е. появляется контраст между сольватной оболочкой и растворителем. Понятно, что чем меньше макромолекула, тем больше относительный вклад в рассеяние от такой оболочки из-за роста удельной поверхности для малых наночастиц. Для шарообразной частицы с точки зрения амплитуды (2.44а) сольватная оболочка – это дополнительная оболочка в кусочно-непрерывном профиле $\Delta\rho(r)$. Ее вклад в рассеяние для разных диапазонов q может быть оценен достаточно просто для синус-преобразования Фурье [Kim2015].

В водных растворах такая оболочка называется *гидратной*. Ее эффект в малоугловом рассеянии на водных растворах белков подробно рассмотрен в обзоре [Kim20215], где можно найти большое количество экспериментальных примеров по моделированию форм-факторов белков с учетом гидратной оболочки. Для белков, форма которых задается функцией формы $F(\theta, \varphi)$ (см. п.2.3.4), с учетом малости толщины оболочки распределение ПДР внутри частицы заменяется на:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \Delta\rho_p, & r < F(\theta, \varphi) \\ \Delta\rho_h, & F(\theta, \varphi) < r < F(\theta, \varphi) + d \end{cases} \quad (2.59)$$

где $\Delta\rho_p$ – контраст белкового компонента; $\Delta\rho_h$ – контраст гидратной оболочки; d – толщина оболочки. Такая модификация проиллюстрирована на Рис.2.32. Далее, для подсчета амплитуды рассеяния используется более общая мультипольная теория дифракции [Sve1986], где в ряд Фурье по сферическим гармоникам раскладывается сама функция (2.59). Опять же, малость d позволяет существенно упростить этот процесс, аналогично рассмотренной выше тонкой сферической оболочке.

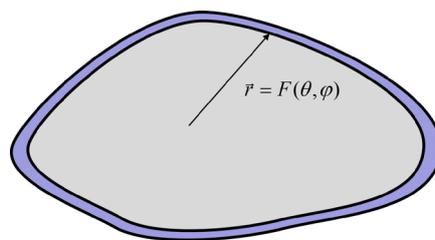


Рис.2.32. Тонкая сольватная (гидратная) оболочка вокруг компактного однородного тела с функцией формы $F(\theta, \varphi)$.

В неорганических растворах с образованием сольватных оболочек связывают цвет раствора. В [Avd2010a] детектирование такой оболочки с помощью SANS пробовалось для растворов *фуллерена* C60 в сероуглероде. Несмотря на отрицательный результат, это исследование приводится здесь как методический пример. Выбор объекта исследований был обусловлен следующими факторами. Во-первых, сероуглерод (CS₂) – одна из немногих жидкостей с нулевым некогерентным рассеянием, что позволяет проводить абсолютные измерения с хорошей точностью даже для растворов самых малых (размер ~1 нм) молекул. Во-вторых, фуллерены достаточно хорошо растворяются в CS₂ и имеют хороший нейтронный контраст с растворителем. В третьих, фуллерен C60 близок по структуре к сферически-симметричной частице, поэтому упорядочение растворителя вокруг такой молекулы можно рассматривать в терминах профиля ПДР $\Delta\rho(r)$. Возможность анализа кривых SANS для таких молекул с предельно малыми для данного метода размерами была неоднократно продемонстрирована в независимых экспериментах [Me1999]. Наконец, малость молекулы позволила провести молекулярно-динамическое (MD) моделирование ансамбля молекул растворителя вокруг молекулы C60, учитывающее только ван-дер-ваальсово взаимодействие в системе. Полученный из MD моделирования профиль $\Delta\rho(r)$ (Рис.2.33а) использовался при расчете модельных кривых SANS (Рис.2.33б). Из-за малости молекулы C60 в эксперименте SANS регистрируется только область Гинье (см. §3.1). При использовании профиля на Рис.2.33а модельная кривая (model 1 на Рис.2.33б) дает существенное отклонение от экспериментальных данных, в то время как использование различных моделей радиального распределения плотности внутри фуллерена, но без наличия оболочки (models 2-4), дает существенно лучшее совпадение с кривой рассеяния в ее начальной части. Это означает, что структурная сольватная оболочка отсутствует. Последнее подтверждается и тем фактом, что средняя плотность профиля по данным MD-моделирования на Рис.2.33а совпадает с плотностью растворителя. Т.е. не смотря на наличие флуктуаций плотности в приповерхностной области C60, систематического сдвига плотности не наблюдается. Небольшой рост экспериментальной кривой рассеяния при самых малых q на Рис.2.33б был объяснен нахождением небольшой (< 10%) доли частиц в малых агрегатах (димеры, тримеры и т.д.). Наличие агрегации влияет на всю кривую. Введение в модель некоторой доли димеров существенно улучшает подгонку и при больших значениях q . Тот факт, что структурной оболочки не наблюдается, не означает, что не существует химической сольватной оболочки. В неорганических растворах для фуллеренов обнаруживается заметный сольватохромный эффект (сдвиги пиков поглощения в УФ и видимой области) [Kuz2013], т.е. имеет место взаимодействие с молекулами растворителя, влияющее на химические связи в молекуле. Таким образом, термин «оболочка» в этом случае условно обозначает специфическое взаимодействие на поверхности молекулы, а не структурное упорядочение растворителя.

В то же время, аналогичный анализ (совместное использование SANS и MD моделирования) для монокарбоновых насыщенных кислот (миристиновая, CH₃(CH₂)₁₂COOH, и стеариновая, CH₃(CH₂)₁₆COOH, кислоты) в дейтерированных

растворителях (бензол, декалин) обнаруживает присутствие приповерхностной структурной оболочки [Ere2015]. Насыщенные карбоновые кислоты (так же как и липиды принадлежат классу жирных кислот) представляют собой жесткие линейные молекулы разной длины (~2 нм для миристиновой и ~3 нм для стеариновой кислоты). В этом случае для описания структурной организации растворителя вокруг молекул можно использовать цилиндрическое приближение, в котором анализируется распределение плотности вида $\Delta\rho(r_{\perp})$ вокруг центрального цилиндра (эффективный диаметр 0.5 нм) перпендикулярно главной оси молекулы. Молекулы бензола и декалина существенно больше, чем рассмотренный выше случай сероуглерода. Таким образом, наличие сольватной оболочки именно как структурного образования зависит от структуры молекул растворителя.

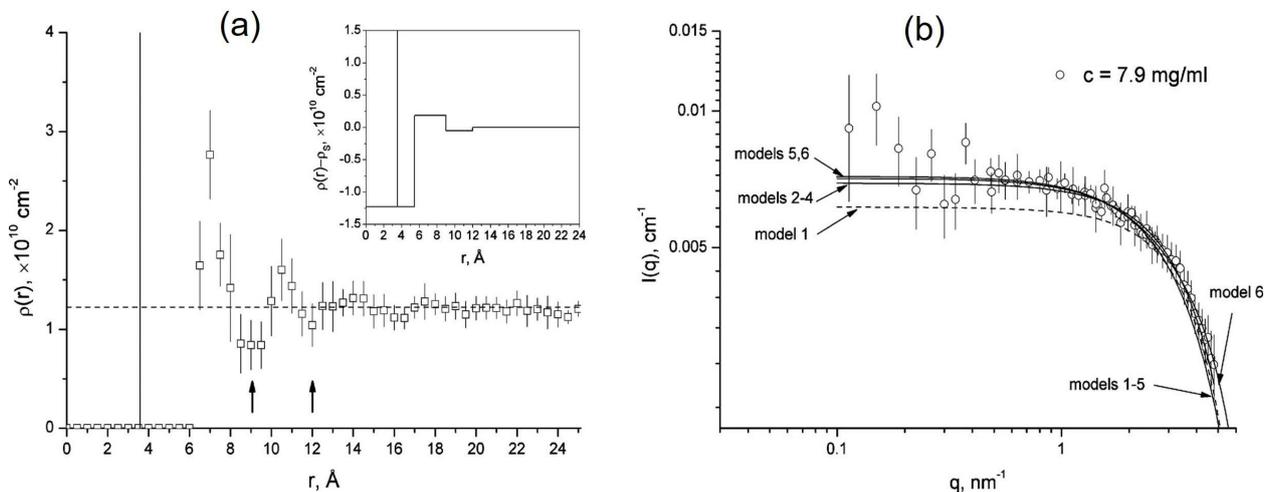


Рис.2.33. (а) Профиль ПДР вокруг молекулы C60 в CS₂ из данных моделирования молекулярной динамики. Вкладка показывает кусочно-непрерывное приближение, использованное при подгонке к экспериментальным кривым рассеяния. (б) Кривые SANS на растворе C60 в CS₂ и сравнение с модельными кривыми: “model 1” – расчет из профиля на Рис.2.33а; “models 2-4” – подгонки моделей без оболочек; “model 5” – подгонка модели с одним сольватным слоем (первая координационная сфера на на Рис.2.33а); “model 6” – подгонка модели без оболочек с некоторой долей димеров. Модель ‘model 1’ дает сильные систематические отклонения в начальной части кривой. Модели 1-5 дают заметные систематические отклонения в области больших значений q . Модель ‘model 6’ наилучшим образом описывает кривую рассеяния во всем диапазоне из предложенных моделей. Экспериментальные данные получены на установке YS, BNC (Венгрия). [Avd2010a]

Заключение к §2.4

- Интенсивность рассеяния неоднородной частицы определяется ее средним по объему контрастом. В случае субчастичных моделей (складываются амплитуды) и полидисперсных ансамблей (складываются интенсивности рассеяния) средний контраст дополнительно усредняется соответствующим образом.
- Для неоднородных частиц со сферической симметрией и цилиндрических частиц с изотропным круговым сечением распределение ПДР задается одномерным профилем вдоль внутреннего радиуса, что существенно упрощает расчеты модельных форм-факторов и допускает их эффективную параметризацию.
- Специфические зависимости степенного типа также проявляются для неоднородных частиц с сильной анизотропией с возможностью выделения форм-фактора неоднородного поперечного сечения (для стержнеобразных частиц) и форм-фактора толщины (для пластинчатых частиц). Для форм-фактора тонкой сферической оболочки с малым радиусом кривизны имеет место специфическое поведение степенного типа аналогично форм-фактору пластинчатых частиц с возможностью выделения форм-фактора неоднородного поперечного сечения.

Глава 3. ИНВАРИАНТЫ РАССЕЙНИЯ

§3.1. Асимптотика малых векторов рассеяния. Приближение Гинье

3.1.1. Пространственная автокорреляционная функция

Интерпретацию поведения интенсивности рассеяния на однородных частицах при стремлении модуля вектора рассеяния к нулю удобно проводить с использованием пространственной автокорреляционной функции [Deb1949]. Из общего выражения (1.14) следует, что дифференциальное сечение рассеяния на неоднородности в вакууме определяется распределением парных корреляций в прямом пространстве. Для жидкостей из дифференциального сечения рассеяния можно получить функцию радиального распределения $g(r)$, отражающую влияние взаимодействия на средние смещения структурных единиц вокруг произвольного центра. Фурье-образ $g(r)$ соответствует дифференциальному сечению рассеяния. Аналогичное представление можно ввести для форм-фактора частицы. Соответствующая функция, описывающая распределение парных корреляций, называется пространственной автокорреляционной функцией $\hat{\rho}(\vec{r})$.

По определению, форм-фактор – это дифференциальное сечение рассеяния на одной частице с единичной эффективной единичной ПДР $\rho(\vec{r})$ (равна единице внутри частицы и равна нулю снаружи частицы). Используя $\rho(\vec{r})$, приведем форм-фактор к следующему виду:

$$P(\vec{q}) = f(\vec{q})f^*(\vec{q}) = \frac{1}{V_0^2} \iint \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 =$$

$$= \frac{1}{V_0^2} \int \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \int \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) d\vec{r}_1 = \int \hat{\rho}(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.1)$$

где:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \frac{1}{V_0^2} \int \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) d\vec{r}_1 = \frac{1}{V_0^2} \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}). \quad (3.2)$$

Таким образом, $\hat{\rho}(\vec{r})$ является самосверткой $\rho(\vec{r})$, что и определяет термин «автокорреляционная» в названии функции. Данная функция есть частный случай функции Паттерсона, известной в структурном дифракционном анализе.

Из (3.2) видно, что $\hat{\rho}(\vec{r})$ – четная функция; это обуславливает использование косинус-преобразования Фурье для выражения форм-фактора через $\hat{\rho}(\vec{r})$:

$$P(\vec{q}) = \int \hat{\rho}(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} = \int \hat{\rho}(\vec{r}) \cos(\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.3)$$

В обозначении автокорреляционной функции используется значок « \wedge », выделяя тот факт, что функция введена для форм-фактора, нормированного на единицу, и она формально соответствует эффективной плотности $\hat{\rho}(\vec{r})$. На практике также используется и другая нормировка, когда пространственная автокорреляционная функция определяется через интенсивность рассеяния (см. ниже).

При усреднении форм-фактора (3.3), выраженного через $\hat{\rho}(\vec{r})$, по полному телесному углу получаем, что усредненный форм-фактор и изотропная пространственная автокорреляционная функция $\hat{\gamma}(r) = \langle \hat{\rho}(\vec{r}) \rangle_{\omega}$ связаны (учитывая (1.7)) синус-преобразованием Фурье:

$$P(q) = \langle P(\vec{q}) \rangle_{\Omega} = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_{\omega} \hat{\rho}(\vec{r}) d\omega \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \cos(q\vec{r}) d\Omega = 4\pi \int_0^{\infty} \hat{\gamma}(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr. \quad (3.4a)$$

$$\hat{\gamma}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} P(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq. \quad (3.4b)$$

Здесь формально ω – телесный угол в прямом пространстве, Ω – телесный угол в обратном пространстве. Подобно парной корреляционной функции $g(r)$ в жидкостях $\hat{\gamma}(r)$ определяет вероятность найти две точки в объеме частицы на расстоянии r , усредненную по ориентациям частицы. Но, в сравнении с $g(r)$ в жидкостях, $\hat{\gamma}(r)$ строится для системы малых объемов (а не атомов или молекул), заполняющих объем частицы согласно определению ПДР; r пробегает парные расстояния между центрами этих объемов.

Для $\hat{\gamma}(r)$ можно выделить следующие особенности:

- $\hat{\gamma}(r) = 0$ при $r > D$, где D – максимальный размер частицы. По этой причине, верхний предел в интегрировании в (3.3) можно заменить на D :

$$P(q) = 4\pi \int_0^D \hat{\gamma}(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr. \quad (3.5)$$

- $\hat{\gamma}(r)r^2$ представляет собой распределение парных расстояний (вывод см. в §3.3) внутри частицы;

- $\hat{\gamma}(0)$ связано с объемом частицы:

$$\hat{\gamma}(0) = (1/V_0^2) \int \hat{\rho}^2(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = 1/V_0; \quad (3.6)$$

- из условия $P(0) = 1$ и представления (3.4a) следует, что:

$$4\pi \int_0^D \hat{\gamma}(r) r^2 dr = 1. \quad (3.7)$$

Пространственная автокорреляционная функция, нормированная на единицу при $r = 0$, $\gamma_0(r) = \hat{\gamma}(r) / \hat{\gamma}(0) = V_0 \hat{\gamma}(r)$ называется характеристической функцией формы частицы; $\gamma_0(0) = 1$. Она имеет наглядную геометрическую интерпретацию (Рис.3.1), которая следует из представления (3.2): это часть перекрывающегося объема между двумя одинаковыми частицами, смещенными вдоль некоторого вектора трансляции \vec{r} , усредненная по всем направлениям этого вектора. Характеристическая функция зависит от формы частицы. Так, в простейшем случае шара радиуса R , определяя перекрывающийся объем при смещении тела, получаем:

$$\gamma_0(r) = 1 - (3/4)(r/R) + (1/16)(r/R)^3, \quad r \leq 2R. \quad (3.8a)$$

$$\gamma_0(r) = 0, \quad r > 2R. \quad (3.8b)$$

Соответствующая функция $\gamma_0(r)$ показана на Рис.3.2. вместе с функцией распределения парных расстояний $p_0(r) = \gamma_0(r)r^2$.

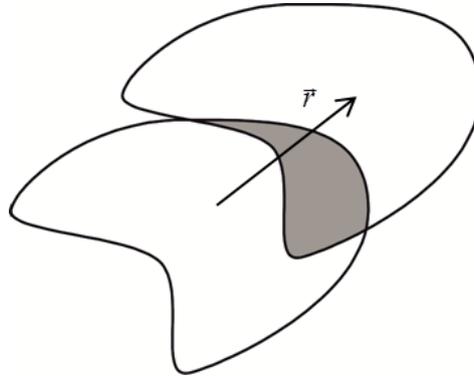


Рис.3.1. К геометрической интерпретации пространственной автокорреляционной функции для однородного тела. Закрашенная область соответствует объему перекрытия при параллельном переносе тела на вектор \vec{r} .

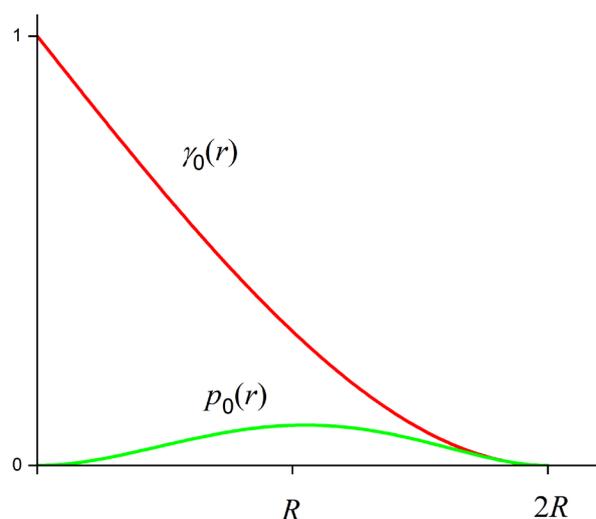


Рис.3.2. Вид функций $\gamma_0(r)$ и $p_0(r) = \gamma_0(r)r^2$ (для удобства восприятия нормирована на единицу) для шара радиуса R .

По аналогии с (3.4) и (3.5) вводят автокорреляционную пространственную функцию $\gamma(r)$ непосредственно для интенсивности рассеяния:

$$I(q) = 4\pi \int_0^D \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr. \quad (3.9a)$$

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq. \quad (3.9b)$$

Значение этой функции в нуле перенормировано:

$$\gamma(0) = nV_0(\Delta\rho)^2 = \varphi(\Delta\rho)^2 \quad (3.10)$$

Интеграл (3.7) преобразуется в:

$$4\pi \int_0^D \gamma(r) r^2 dr = I(0) = nV_0^2 (\Delta\rho)^2 \quad (3.11)$$

Формально, используя выражения (3.9), можно ввести автокорреляционную пространственную функцию $\gamma(r)$ и для неоднородных частиц. Вид выражений (3.10), (3.11) сохраняется с заменой $\Delta\rho$ на $\overline{\Delta\rho}$. Однако она связана с парными корреляциями внутри частицы более сложным образом, поскольку необходимо анализировать парциальные парные распределения расстояний между различными компонентами в частице, дающие вклад в общую функцию с разными весами и знаками. Вид функции $\gamma(r)$ в этом случае сильно зависит от распределения ПДР внутри частицы. В частности, она может принимать отрицательные значения. Интерпретация, как на Рис.3.1, не представляется возможной.

Резюмируя, пространственная автокорреляционная функция является аналогом форм-фактора рассеяния в прямом пространстве. Представление и анализ $\hat{\gamma}(r)$ и форм-фактора эквивалентны. Получение этой функции из экспериментальной кривой рассеяния рассмотрено в §3.3.

3.1.2. Параметры Гинье

При $qr \ll 1$ разложение подынтегральной функции в (3.5) в ряд Тейлора-Маклорена:

$$\frac{\sin qr}{qr} = 1 - \frac{1}{6}(qr)^2 + \frac{1}{120}(qr)^4 - \dots \quad (3.12)$$

позволяет получить полезное практическое приближение для форм-фактора однородной частицы:

$$P(q) \approx 1 - \frac{1}{3}q^2 R_g^2 \approx \exp(-q^2 R_g^2 / 3), \quad (3.13a)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^4 \hat{\gamma}(r) dr / \int_0^D r^2 \hat{\gamma}(r) dr = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} r^2 d\vec{r}. \quad (3.13b)$$

Здесь мы воспользовались условием (3.7). Используя разложение (3.12) в выражении для интенсивности рассеяния (3.9a), получаем так называемый *закон Гинье* [Gui1939]:

$$I(q) = I(0) \exp(-q^2 R_g^2 / 3), \quad (3.14a)$$

$$I(0) = nV_0^2 (\Delta\rho)^2, \quad (3.14b)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^4 \gamma(r) dr / \int_0^D r^2 \gamma(r) dr = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} r^2 d\vec{r} \quad (3.14c)$$

Таким образом, независимо от формы, при малых векторах рассеяния интенсивность рассеяния записывается в общем виде, определяемом двумя параметрами (или инвариантами) Гинье: *интенсивностью рассеяния при нулевом векторе рассеяния* $I(0)$ и *радиусом инерции* R_g . Этот факт проиллюстрирован на Рис.3.3. Под инвариантностью исторически (хотя и не совсем точно) здесь понимается независимость вида закона Гинье от формы частиц. Правильнее говорить, что параметры Гинье являются интегральными параметрами кривой рассеяния [Sve1986]. $I(0)$ содержит информацию о концентрации, объеме и контрасте частиц. R_g определяется в терминах распределения длины рассеяния; согласно (3.14c) он рассчитывается либо с помощью интегрирований пространственной автокорреляционной функции, либо с помощью интегрирования по объему частицы. В

случае рассматриваемого здесь изотропного (по полярном углу на детекторе) рассеяния данный параметр является интегральной характеристикой формы. Радиус инерции простых геометрических тел легко вычисляется и выражается через параметры формы. Например, для шара с радиусом R : $R_g^2 = (3/5)R^2$; для кругового цилиндра с радиусом R и высотой H : $R_g^2 = (1/2)R^2 + (1/12)H^2$. Таким образом, радиус инерции определяется через параметры формы, т.е. по нему можно судить о характерном размере частицы. Таблицу радиусов инерции можно найти в [Sve1986]. Для определения радиуса инерции сложной составной частицы, опять же, используют те же подходы, что и в случае анализа распределения массы в механике твердого тела. В частности, можно применить теорему Штейнера-Гюйгенса для радиуса инерции частицы объемом V_0 из двух жестко связанных субчастиц с объемами V_{01} , V_{02} и радиусами инерции R_{g1} , R_{g2} , а также расстоянием d между их центрами масс:

$$R_g^2 = (V_{01}/V_0)R_{g1}^2 + (V_{02}/V_0)R_{g2}^2 + (V_{01}V_{02}/V_0^2)d^2 \quad (3.15)$$

Для большего количества субчастиц применяем формулу (3.15) последовательно, начиная с двух субчастиц и добавляя на каждом шаге следующую.

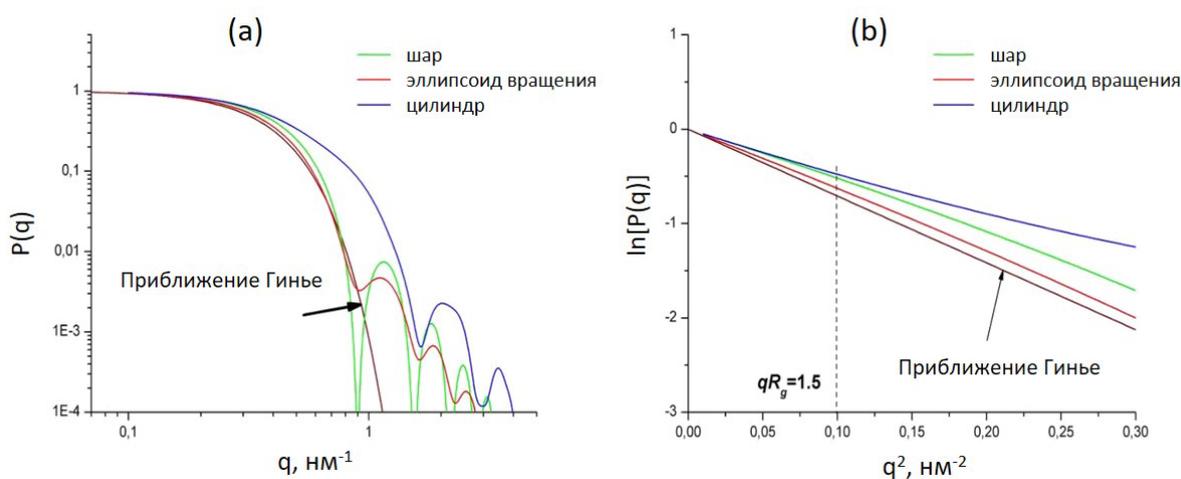


Рис.3.3. Сравнение форм-факторов рассеяния на простых формах с приближением Гинье в различных координатных представлениях: (а) двойной логарифмический масштаб; (б) координаты Гинье.

Экспериментально радиус инерции находят из *графика Гинье* – линейной аппроксимации к зависимости $\ln(I(q)) \sim q^2$ на начальном участке кривой рассеяния (Рис.3.3б). Естественным критерием корректности такого приближения является условие:

$$qR_g \ll 1. \quad (3.16)$$

Если найденный R_g не удовлетворяет условию, следует сужать диапазон q в сторону меньших значений для уменьшения систематической ошибки приближения (3.14a). На практике, однако, это не всегда возможно, так как минимальное значение q ограничено разрешением установки. Вопрос, насколько можно расширить q -диапазон в сторону больших значений q , при котором нарушается условие (3.16), но приближение Гинье еще можно использовать с разумной систематической ошибкой, подробно рассмотрен в [Sve1986]. Как результат, с систематическим отклонением менее 10% для приближения Гинье можно использовать более мягкое условие, отмеченное на Рис.3.3b:

$$qR_g < 1.5 \quad (3.17)$$

Для системы полидисперсных частиц приближение Гинье справедливо, но с модифицированными параметрами. Усреднение форм-фактора (3.13a) по функции полидисперсности дает:

$$\tilde{P}(q) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \langle V^2 P(q) \rangle \approx \frac{\langle V^2 (1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2) \rangle}{\langle V^2 \rangle} = 1 - \frac{q^2 \langle V^2 R_g^2 \rangle}{3 \langle V^2 \rangle}, \quad (3.18)$$

а интенсивность рассеяния есть:

$$I(q)_{q\tilde{R}_g < 1} = \tilde{I}(0) \exp(-q^2 \tilde{R}_g^2 / 3), \quad (3.19a)$$

$$\tilde{I}(0) = n \langle V^2 \rangle (\Delta\rho)^2 = \varphi \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle} (\Delta\rho)^2, \quad (3.19b)$$

$$\tilde{R}_g^2 = \frac{\langle V^2 R_g^2 \rangle}{\langle V^2 \rangle}. \quad (3.19c)$$

Таким образом, модифицированные параметры Гинье $\tilde{I}(0), \tilde{R}_g^2$ представляют собой различные отношения средних значений объема и радиуса инерции парциальных компонентов в ансамбле. Например, для полидисперсных шаров, используя явное соотношение между радиусом шара и радиусом инерции частицы, получаем, что квадрат радиуса инерции ансамбля, наблюдаемого в эксперименте, представляет собой отношение 8-го и 6-го моментов функции распределения по размерам: $\tilde{R}_g^2 = (3/5) \langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle$.

Экспериментальный пример использования приближения Гинье представлен на Рис.3.4, где анализируются кривые SANS для белка GFP. GFP обладает ярко-зеленой флуоресценцией при воздействии света (от синего до ультрафиолетового). Белки семейства GFP выделяют из медуз и других морских организмов (Нобелевская премия по химии 2008 г). Белок закристаллизован. Для структуры из PDB видно, что форма GFP представляет собой круглый цилиндр из β -листов с длиной 4.2 нм и диаметром 2.4 нм. Представляя хорошо определенную форму, мономерный GFP, как и апоферритин (Рис.2.3)

тестировался в качестве стандарта для метода SANS [May2017]. На Рис.3.4. показаны кривые SANS на дейтерированном m-GFP в легкой воде при различных концентрациях. На вставке показаны соответствующие графики Гинье с полученными из линейной аппроксимации радиусом инерции и интенсивностью рассеяния при нулевом векторе рассеяния. Получено, что радиус инерции для разбавленных растворов приближается к значению из известной кристаллографической структуры 1.7 нм. Для концентрированного раствора он несколько больше и составляет 2.1 нм. Причина – частичная агрегация белковых молекул, которая отмечалась выше при моделировании кривой рассеяния на апоферритине (Рис.2.3). С точки зрения рассеяния система с частичной агрегацией – это полидисперсная система, для которой наблюдаемый радиус инерции увеличивается. Таким образом, помимо ограничения на использование приближения Гинье, связанного с разрешающей способностью прибора, существует еще проблема агрегации, которая, прежде всего, затрагивает область Гинье. При применении приближения Гинье в отношении одной частицы нужно быть уверенным, что в растворе нет агрегатов одиночных частиц. Чтобы избежать этого эффекта в коллоидных растворах, непосредственно перед измерениями применяется умеренное центрифугирование системы. Другой способ уменьшить эффект агрегации – проводить измерения, последовательно разбавляя исходный раствор и экстраполируя уменьшение наблюдаемого радиуса инерции (из-за деагрегации при более низких концентрациях) до истинного значения, соответствующего мономеру.

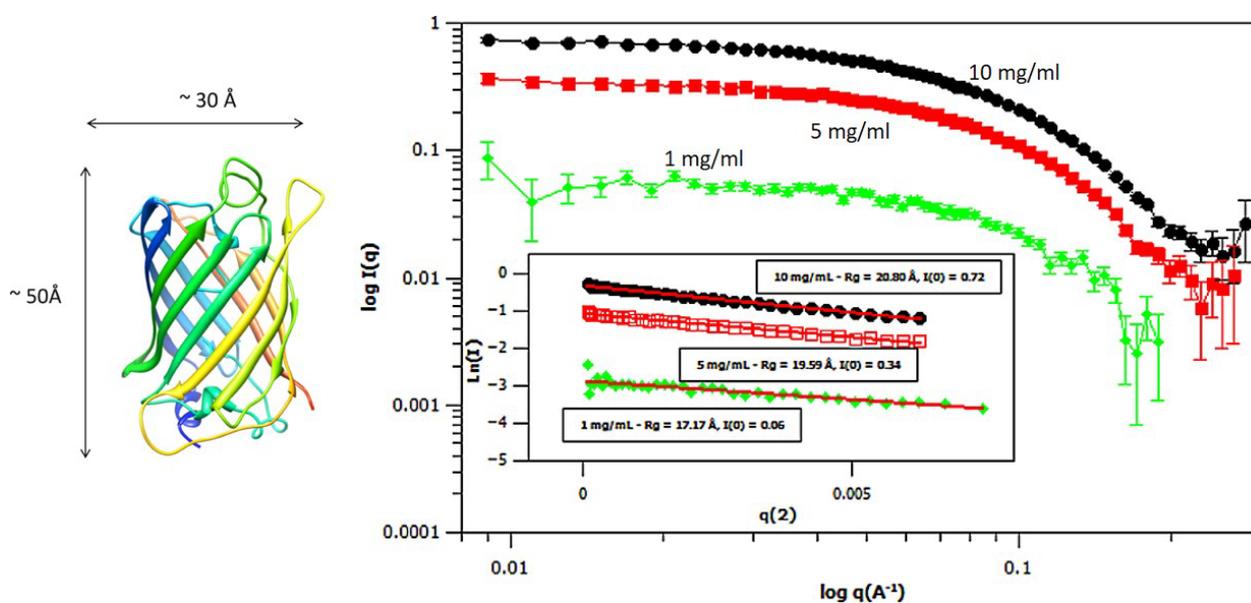


Рис.3.4. Кривые SANS дейтерированного белка m-GFP (PDB-изображение с указанием габаритных размеров показано слева) в водородном буфере при концентрациях 1 мг / мл (ромб), 5 мг / мл (квадрат) и 10 мг / мл (эллипс). На вставке показаны графики Гинье с экспериментально найденными радиусом инерции (R_g) и интенсивностью при $q = 0$. Экспериментальные кривые получены на малоугловой установке SANS2d, ISIS (Великобритания). [May2017].

Для неоднородных частиц так же выполняется приближение Гинье. Однако оно сильно зависит от соотношения контрастов между компонентами частицы и растворителем. Получение и интерпретация параметров Гинье в случае ансамбля неоднородных частиц подробно описана при рассмотрении метода вариации контраста в §5.2.

Интенсивность рассеяния при нулевом векторе рассеяния $I(0)$ может быть получена из подгонки модельной кривой рассеяния к экспериментальным данным и из анализа области Гинье экспериментальной кривой рассеяния. Исходя из определения (3.14b), полученная в эксперименте $I(0)$, может быть использована для нахождения концентрации, объема и контраста неоднородностей. Для проведения *абсолютных измерений* необходимо использовать калибровочный образец с известным сечением рассеяния, который исключает трудоемкие измерения интенсивности источника нейтронов. Исходя из определения дифференциального сечения рассеяния (B19), получаем:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{(I/Tl)}{(I_e/T_e l_e)} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_e. \quad (3.20)$$

Здесь I , I_e – измеренные на детекторе истинные интенсивности (размерность $[c^{-1}]$) соответственно для исследуемого и калибровочного образцов в одинаковых условиях; l , l_e – толщины исследуемого и калибровочного образцов соответственно; T , T_e – пропускания исследуемого и калибровочного образцов соответственно. В качестве калибровочных образцов в нейтронных экспериментах используют сильные некогерентные рассеиватели (ванадий, легкая вода). Полная процедура требует учета дополнительных поправок на флуктуации интенсивности источника нейтронов, эффективность детектора, рассеяние контейнером, где находится образец, а также, по возможности, на некогерентный фон от однородной матрицы (растворителя). Она подробно описана в *Приложении В*, п. В.3.

3.1.3. Сильноанизотропные формы

Как было отмечено в §2.3, сильноанизотропные формы имеют два характерных размера. В соответствующих зависимостях интенсивности рассеяния, помимо общего приближения Гинье (связанного с максимальным размером частиц), можно выделить область Гинье, связанную с меньшим характерным размером. Так, в случае стержневидных частиц коэффициент в степенном законе с показателем -1 в форм-факторе (2.16) представляет собой форм-фактор поперечного сечения, для которого при достаточно малых значениях q так же справедливо приближение типа Гинье. По аналогии с (3.2) вводится автокорреляционная функция поперечного сечения:

$$\hat{\gamma}_c(\vec{r}) = (1/S_c^2) \int \hat{\rho}(\vec{r}_1) \hat{\rho}(\vec{r}_1 + \vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (3.21a)$$

$$\hat{\gamma}_c(r) = \langle \hat{\gamma}_c(\vec{r}) \rangle_\varphi = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} \hat{\gamma}_c(\vec{r}) d\varphi \quad (3.21b)$$

Здесь векторы \vec{r}_1, \vec{r} – двумерные векторы, задаваемые в плоскости (x, y) , перпендикулярной длинной оси частицы; S_c – площадь поперечного сечения. Форм-фактор поперечного сечения и соответствующая автокорреляционная функция связаны преобразованием Ханкеля:

$$P_c(q) = 2\pi \int_0^d \hat{\gamma}_c(r) J_0(qr) r dr, \quad (3.22a)$$

$$\hat{\gamma}_c(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty P_c(q) J_0(qr) q dq, \quad (3.22b)$$

где d – максимальный размер поперечного сечения, $J_0(x)$ – функция Бесселя 0-го порядка. Раскладывая, по аналогии с (3.12), в ряд по qr функцию $J_0(qr)$ в (3.22a) и переходя к интенсивности рассеяния, в итоге получаем приближение Гинье для форм-фактора поперечного сечения стержневидных частиц:

$$I(q) \Big|_{\frac{2\pi}{L} < q < \frac{1}{R_c}} = \frac{L\pi}{q} I_c(0) \exp\left(-\frac{1}{2} R_c^2 q^2\right), \quad (3.23a)$$

$$I_c(0) = n S_c^2 (\Delta\rho)^2, \quad (3.23b)$$

$$R_c^2 = \frac{1}{S_c} \int_{S_c} r^2 d\vec{r}, \quad (3.23c)$$

где $I_c(0), R_c$ – интенсивность рассеяния при нулевом векторе рассеяния и радиус инерции поперечного сечения. Через $\hat{\gamma}_c(r)$ радиус инерции поперечного сечения определяется 2D интегрированием аналогичным (3.13b) с заменой $\hat{\gamma}(r)$ на $\hat{\gamma}_c(r)$. В случае слабоменяющегося сечения $S_c(l)$ параметры $I_c(0), R_c^2$ усредняются по длине l . Для выделения области Гинье для поперечного сечения строят модифицированный график Гинье $\ln(qI(q)) \sim q^2$ (см. пример на Рис.3.5 для модельных кривых на вытянутых эллипсоидах вращения при разном соотношении полуосей), из которой выделяют линейную зависимость и определяют $I_c(0), R_c^2$. Сильное отклонение от линейного поведения при самых малых значениях q на модифицированном графике Гинье (Рис.3.5) вызвано переходом к масштабу длины частицы L , где степенная зависимость в $I(q)$ нарушается. Отметим, что длину частицы можно оценить, используя комбинацию двух типов (полную и для поперечного сечения) интенсивностей рассеяния при нулевом векторе рассеяния. Для цилиндрического приближения получаем:

$$L \approx \pi I(0)/I_c(0). \quad (3.24)$$

Экспериментальный пример применения приближения Гинье в случае стержневидных частиц представлен (Рис.3.6) для мицеллярных растворов неионногенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) – детергента DMG, который используется в кристаллизации нерастворимых белков для дифракционных исследований. При достаточно высокой концентрации ПАВ в растворе мицеллы приобретают цилиндрическую форму, что хорошо отражается на модифицированном графике Гинье для вытянутых частиц. Найденный из аппроксимации (3.23) радиус инерции поперечного сечения составляет 0.95 нм.

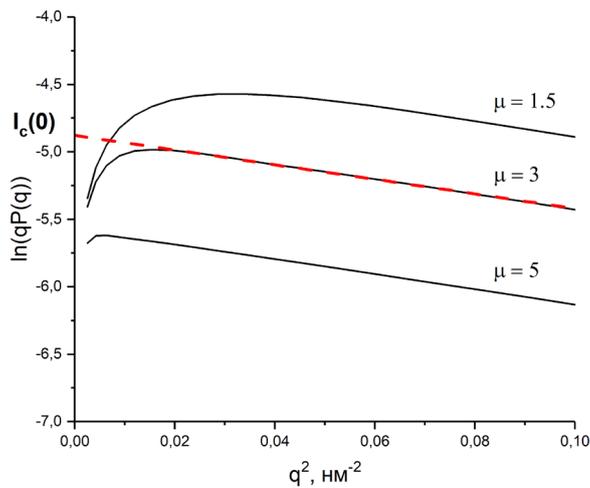


Рис.3.5. Графики Гинье для стержневидных частиц (вытянутые эллипсоиды вращения с разным соотношением отношением полуосей). Наклон линейной аппроксимации (штриховая линия) равен $-(1/2)R_c^2$.

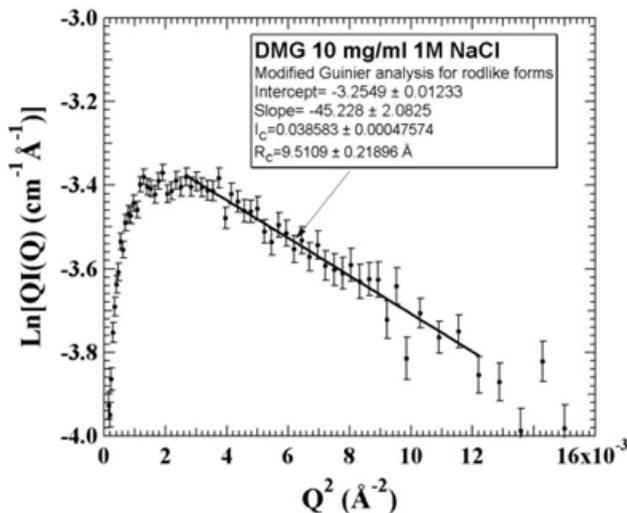


Рис.3.6. SANS на цилиндрических мицеллах детергента DMG в виде графика Гинье для стержневидных частиц. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Показана линейная аппроксимация. Экспериментальные кривые получены на малоугловой установке SAD, IPNS (США). [Lit2000]

Для пластинчатых частиц аналогично коэффициент при степенной зависимости с показателем -2 в форм-факторе (2.19а) представляет собой форм-фактор сечения по толщине – одномерное преобразование Фурье. Соответствующая автокорреляционная функция имеет вид:

$$\hat{\rho}_t(x) = (1/T^2) \int \hat{\rho}(x_1) \hat{\rho}(x_1 + x) dx_1. \quad (3.25)$$

Форм-фактор толщины и соответствующая автокорреляционная функция связаны косинус преобразованием Фурье:

$$P_t(q) = \pi \int_0^T \hat{\rho}_t(x) \cos(qx) dx, \quad (3.26a)$$

$$\hat{\rho}_t(x) = (1/\pi) \int_0^\infty P_t(q) \cos(qx) dq, \quad (3.26b)$$

Раскладывая, по аналогии с (3.12), в ряд по qx функцию $\cos(qx)$ в (3.26а) и переходя к интенсивности рассеяния, в итоге получаем приближение Гинье для пластинчатых частиц:

$$I(q) \underset{\frac{2\pi}{S_t^{1/2}} < q < \frac{1}{R_t}}{=} \frac{2S_t\pi}{q^2} I_t(0) \exp(-R_t^2 q^2), \quad (3.27a)$$

$$I_t(0) = nT^2 (\Delta\rho)^2, \quad (3.27b)$$

$$R_t^2 = \frac{1}{T} \int_T r^2 dr, \quad (3.27c)$$

где $I_t(0)$, R_t – интенсивность рассеяния при нулевом векторе рассеяния и радиус инерции толщины. В случае слабоменяющейся толщины $T(x,y)$ усредняются по плоскости (x,y) параметры $I_t(0)$, R_t^2 . Для выделения области Гинье для толщины строят модифицированный график Гинье $\ln(q^2 I(q)) \sim q^2$ (см. пример на Рис.3.7) для модельных кривых на сплюснутых эллипсоидах вращения при разном соотношении полуосей), из которой выделяют линейную зависимость и определяют $I_t(0)$, R_t^2 . Сильное отклонение от линейного поведения при самых малых значениях q на модифицированном графике Гинье вызвано переходом к масштабу $\sim S_t^{1/2}$, где степенная зависимость в $I(q)$ нарушается. Отметим, что площадь основания частицы можно оценить, используя комбинацию двух типов (полную и для толщины) интенсивностей рассеяния при нулевом векторе рассеяния. Для цилиндрического приближения получаем:

$$S_l \approx 2\pi I(0)/I_t(0). \quad (3.28)$$

Экспериментальный пример применения приближения Гинье в случае пластинчатых частиц представлен (Рис.3.8) для молекулярных агрегатов меланина в водных растворах в присутствии ионов меди при различных молярных отношениях меди к меланину. При низком содержании меди меланин собирается в длинные стержневидные структуры с радиусом поперечного сечения 3.2 нм. При более высокой концентрации ионов меди (отношение меди к меланину 1:1), эти стержневидные структуры далее агрегируют, образуя пластинчатые структуры со средней толщиной 5.1 нм, полученной из модифицированного графика Гинье.

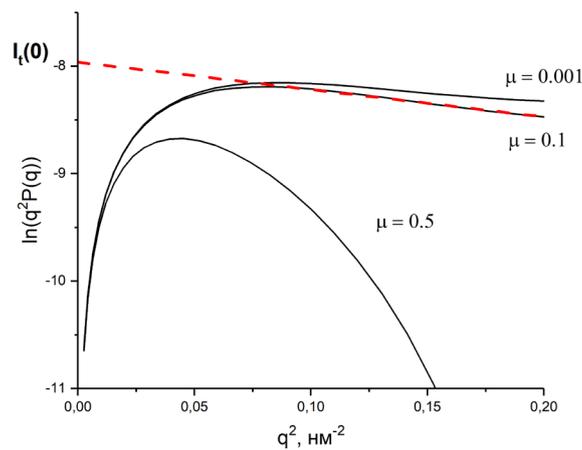


Рис.3.7. Графики Гинье для пластинчатых частиц (сплюснутые эллипсоиды вращения с разным соотношением отношений полуосей). Наклон линейной аппроксимации (штриховая линия) равен $-R_l^2$.

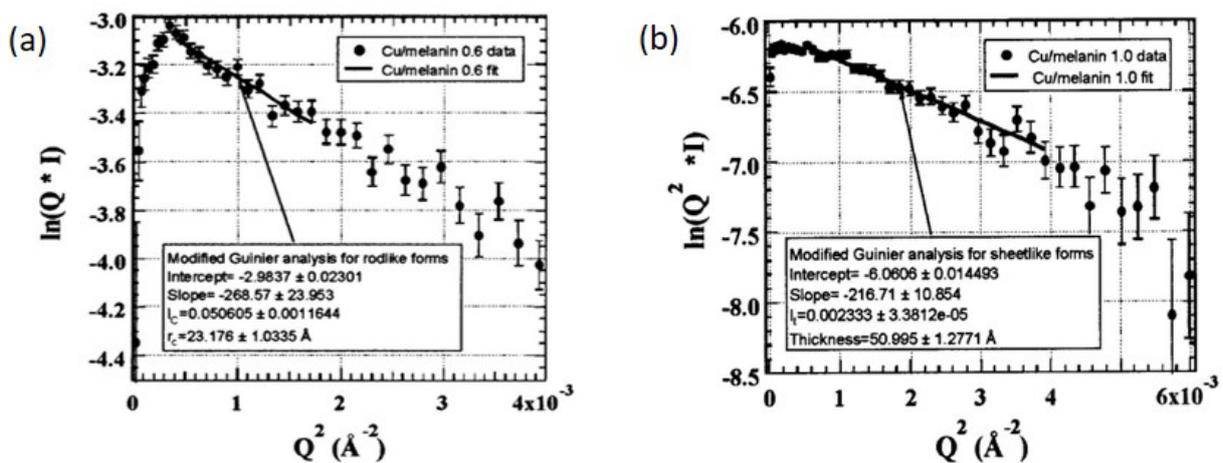


Рис.3.8. Молекулярная агрегация меланина в водном растворе, индуцированная ионами меди, с переходом из (а) вытянутых агрегатов при малой концентрации ионов меди в (б) 2D листы при высокой концентрации ионов меди. Представлены графики Гинье с соответствующим анализом для стержневидных частиц (а) и для пластинчатых частиц (б). Обозначение 'Q' эквивалентно 'q'. Экспериментальные кривые получены на малоугловой установке SAD, IPNS (США). [Gal1999]

Заключение к §3.1

- Интенсивность рассеяния неоднородности является преобразованием Фурье пространственной корреляционной функции $\gamma(r)$ (аналога функции радиального распределения $g(r)$ в жидкостях).
- При малых значениях q все кривые рассеяния подчиняются закону Гинье с двумя интегральными параметрами рассеяния: интенсивность при $q = 0$ и радиус инерции.
- Радиус инерции однородного тела определяется параметрами его формы.
- Интенсивность рассеяния при $q = 0$ может быть измерена в абсолютных единицах с использованием пропускания компонентов (дополнительно измеренных в отдельных экспериментах) и рассеяния от стандартных образцов.
- Существуют модификации приближения Гинье для анизотропных тел, которые дают интенсивность при $q = 0$ и радиус инерции, связанные с поперечным сечением (для вытянутых частиц) или толщиной (для сплюснутых частиц).

§3.2. Асимптотика больших векторов рассеяния. Приближение Порода

3.2.1. Гладкие поверхности

В §3.1 было показано, что пространственная автокорреляционная функция содержит информацию о форме частицы. Так, ее значение при нулевом парном расстоянии связано с объемом частицы. Ряд других особенностей определяются производными этой функции. Для достаточно гладкой $\hat{\gamma}(r)$, интегрируя (3.4a) два раза по частям, получают [Sve1986]:

$$P(q) = -4\pi \left[\frac{2}{q^4} \hat{\gamma}'(0) + \frac{1}{q^3} D \hat{\gamma}'(D) \sin qD + \frac{1}{2q^4} [2\hat{\gamma}'(D) + D\hat{\gamma}''(D)] \cos qD - \frac{1}{q^4} \int_0^D [r\hat{\gamma}'''(r)] \cos(qr) dr \right] \quad (3.29)$$

где D – максимальный размер частицы. В [Sve1986] показано, что только первое слагаемое в (3.29), содержащее производную $\hat{\gamma}(r)$ в нуле, определяет главную асимптотику форм-фактора рассеяния при больших векторах рассеяния; все остальные слагаемые носят осциллирующий характер. Как результат:

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} -\frac{8\pi}{q^4} \hat{\gamma}'(0). \quad (3.30)$$

Для оценки $\hat{\gamma}'(0)$ рассмотрим характеристическую функцию для шара (3.8), которая представляет собой полином третьей степени. Легко видеть, что в этом случае:

$$\gamma'_0(0) = -(1/4)(S_0/V_0) \quad (3.31a)$$

$$\hat{\gamma}'(0) = -(1/4V_0)(S_0/V_0) \quad (3.31b)$$

где S_0 – площадь поверхности частицы. Выражения (3.31) универсальны и справедливы для любого односвязного тела с гладкой замкнутой поверхностью (вывод для произвольной формы можно найти в [Sch1995]). Действительно, при малых r основной вклад, определяющий поведение вероятности найти точку внутри тела относительно выбранного центра (определение пространственной автокорреляционной функции), будут определять центры, расположенные в r -окрестности поверхности [Sch1995]. Наличие конечной производной в нуле означает, что поведение $\gamma_0(r)$ в окрестности нуля описывается линейной зависимостью:

$$\gamma_0(r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 1 - Ar, \quad (3.32)$$

где, согласно (3.31a), $A = (1/4)S_0/V_0$. Таким образом, первая производная в нуле для характеристической функции определяется удельной площадью поверхности частицы.

Исходя из (3.30), для форм-фактора и интенсивности рассеяния на ансамбле частиц при достаточно больших q имеет место закон Порода:

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\pi}{V_0^2 q^4} S_0, \quad (3.33a)$$

$$I(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} n \frac{2\pi(\Delta\rho)^2}{q^4} S_0, \quad (3.33b)$$

т.е. кривая рассеяния спадает по степенному закону с показателем степени -4 . Этот факт продемонстрирован на Рис.3.9 для форм-фактора сферы. Из коэффициента при степенном законе в интенсивности рассеяния (3.33b) оценивают площадь поверхности частицы.

Закон Порода может быть записан в другой форме, а именно с использованием так называемого *инварианта Порода*. Совмещая (3.4b) и (3.6) для $\hat{\gamma}(r)$, (3.9b) и (3.10) для $\gamma(r)$ получаем следующие равенства:

$$\hat{\gamma}(0) = (1/2\pi^2) \int_0^\infty P(q) q^2 dq = (1/V_0), \quad (3.34a)$$

$$\gamma(0) = (1/2\pi^2) \int_0^\infty I(q) q^2 dq = n(\Delta\rho)^2 V_0 = \varphi(\Delta\rho)^2. \quad (3.34b)$$

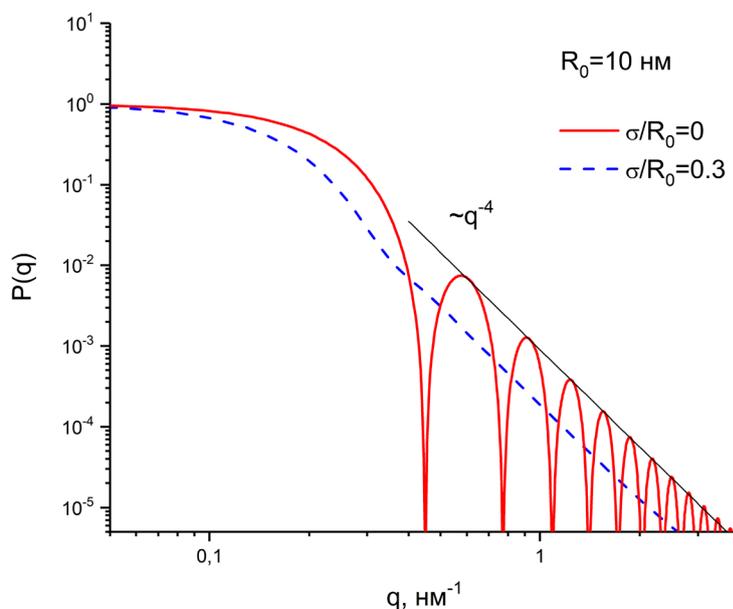


Рис.3.9. Иллюстрация закона Порода для асимптотики больших q для форм-факторов монодисперсных и полидисперсных (гауссово распределение) шаров.

Так как определение корреляционных функций включает в себя интегрирование по полному телесному углу, а в (3.34) дополнительно производится пространственное интегрирование по модулю вектора рассеяния, то выражения (3.34) представляет собой известную в теории преобразования Фурье теорему Парсеваля; в правых частях стоят полные интегралы для единичной ПДР с разной нормировкой. Соответствующие интегральные формы относятся к инварианту Порода:

$$Q_0 = \int_0^{\infty} P(q)q^2 dq = 2\pi^2 / V_0, \quad (3.35a)$$

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2 n(\Delta\rho)^2 V_0 = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \varphi. \quad (3.35b)$$

Размерности инварианта: $[Q_0] = [cm^{-3}]$, $[Q] = [cm^{-4}]$. Из (3.35b) видно, что инвариант Порода Q пропорционален объему частиц или объемной доле, занимаемой частицами в растворе. Асимптотика Порода, как для форм-фактора, так и для интенсивности рассеяния выражается через соответствующие инварианты Порода как:

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \frac{Q_0}{\pi} \frac{S_0}{q^4 V_0}, \quad (3.36a)$$

$$I(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} n \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 V_0}{q^4} \frac{S_0}{V_0} = \frac{Q}{\pi} \frac{S_0}{q^4 V_0}. \quad (3.36b)$$

Выражения (3.36) дают алгоритм для определения удельной площади поверхности частиц в растворе с использованием так называемого *предела Порода*:

$$\frac{S_0}{V_0} = \frac{\pi}{Q_0} \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 P(q)] = \frac{\pi}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]. \quad (3.37)$$

Таким образом, даже без знания формы частицы, из интегрирования экспериментальной кривой рассеяния вида (3.35) можно получить удельную площадь поверхности частицы. Формально интегрирование в (3.35) должно производиться в диапазоне q от нуля до бесконечности, что не возможно на практике. Поэтому, для достижения желаемой точности при определении инварианта Порода, используются экстраполяции: для малых q – приближение Гинье; для больших q – приближение Порода. Инвариант Порода используется также для оценки правомочности однородного приближения. Подробно о критериях однородного приближения см. в [Sve1986].

Полидисперсность частиц изменяет закон Порода таким образом, что площадь поверхности частицы заменяется ее средним значением после усреднения по функции полидисперсности:

$$\tilde{P}(q) = \frac{\langle V^2 P(q, R) \rangle}{\langle V^2 \rangle} \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\pi \langle S \rangle}{\langle V^2 \rangle q^4}, \quad (3.38a)$$

$$I(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} n \frac{2\pi(\Delta\rho)^2 \langle S \rangle}{q^4}. \quad (3.38b)$$

При большой полидисперсности пики на кривой рассеяния перемешиваются, и асимптотика Порода проявляется явным образом (см. Рис.3.9); в этом случае выражения (3.38) можно использовать для прямой подгонки к кривой рассеяния для определения коэффициента в степенной зависимости.

Для инварианта Порода в случае полидисперсных частиц получаем:

$$\tilde{Q}_0 = \int q^2 \tilde{P}(q) dq = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \int D_n(R) dR \int V^2 P(q, R) q^2 dq = \frac{2\pi^2 \langle V \rangle}{\langle V^2 \rangle}, \quad (3.39a)$$

$$\tilde{Q} = \int q^2 \tilde{I}(q) dq = 2\pi^2 n (\Delta\rho)^2 \int D_n(R) dR \int V^2 P(q, R) q^2 dq = 2\pi^2 n (\Delta\rho)^2 \langle V \rangle = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \varphi. \quad (3.39b)$$

Таким образом, инвариант Порода дает средний объем; в терминах объемной доли частиц выражение для инварианта Порода не меняется. С помощью предела Порода определяют среднюю удельную площадь поверхности частиц в растворе, т.е. общую площадь поверхности частиц S_{tot} , отнесенную к их общему объему V_{tot} :

$$\frac{\langle S \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{n \langle S \rangle}{n \langle V \rangle} = \frac{S_{tot}}{V_{tot}} = \frac{\pi}{\tilde{Q}_0} \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 P(q)] = \frac{\pi}{\tilde{Q}} \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]. \quad (3.40)$$

На Рис.3.10 приводится методический пример обработки экспериментальной кривой SANS с использованием подгонки модельной кривой вместе с анализом инвариантов для разбавленной суспензии сферических наночастиц кремнезема в воде. Частицы полидисперсные, побочные пики на кривых размыты. Подгонка с использованием логнормального распределения по радиусу частиц дает хорошее согласие модели с экспериментальными данными. Область Гинье хорошо разрешена; радиус инерции, полученный из приближения Гинье, совпадает со значением, полученным из распределения частиц по радиусу, найденного из подгонки. График Порода позволяет оценить предел Порода. Из известной объемной доли частиц в растворе, определен инвариант Порода и вычислена средняя удельная площадь поверхности ансамбля частиц.

Для неоднородных частиц так же выполняется асимптотика Порода, однако возможна сильная модуляция, даже в случае сильнополидисперсных частиц, из-за наличия областей неоднородностей внутри частицы на масштабе до 1 нм. Кроме того, прямой связи с удельной площадью внешней и внутренней поверхностями нет. Необходимо проводить дополнительные эксперименты по выделению рассеяния на

полной форме частицы. Это является задачей методики вариации контраста, подробно описанной в §5.2. Там же представлен и анализ инварианта Порода, который для неоднородных частиц, так же как и параметры Гинье, зависит от соотношения контрастов между компонентами частиц и растворителем.

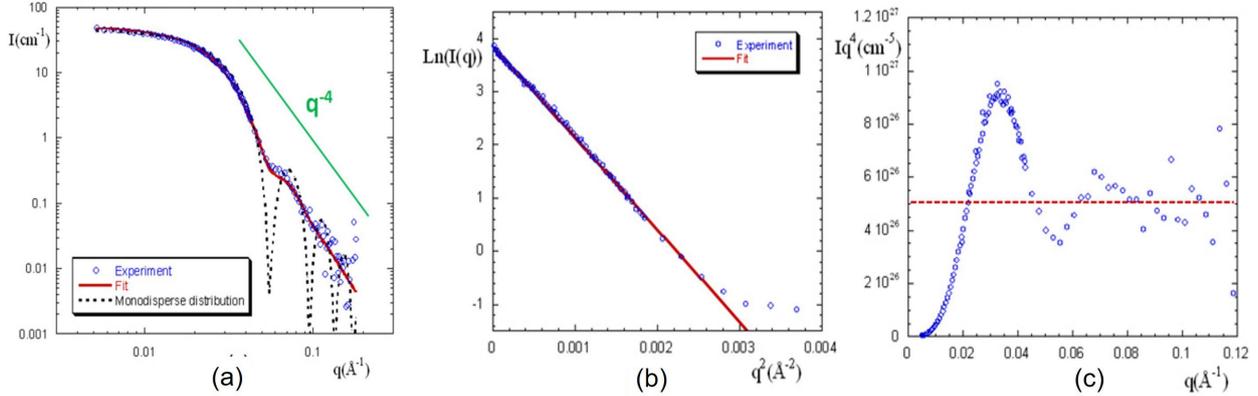


Рис.3.10. SANS с использованием подгонки модельной кривой вместе с анализом инвариантов для разбавленной суспензии сферических наночастиц кремнезема в воде (объемная доля $\sim 1\%$, нейтральные условия). (a) Модель полидисперсных шаров, логнормальное распределение по размерам: $R_0 = 7.5$ nm; $S = 0.17$. (b) График Гинье, $R_g = 7.2$ nm (теоретическое значение из распределения по размерам 7.1 nm). (c) График Порода, $\lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)] = 5 \times 10^{26} \text{ см}^{-1}$, $\bar{Q} = 3.73 \times 10^{20} \text{ см}^{-4}$, $\langle S \rangle / \langle V \rangle = 4.2 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$ (теоретическое значение из распределения по размерам $3.7 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$). Экспериментальные данные получены в LLB (Франция). [Cou2015].

Для полноты представления отметим, что вторая производная пространственной автокорреляционной функции так же имеет особый смысл. Она связана с распределением длин хорды $G(l)$, которая определяется геометрией поверхности частицы (см. Рис.3.11). Характеристическая функция выражается через $G(l)$ как:

$$\gamma_0(r) = (1/\bar{l}) \int_r^{D_{\max}} (l-r)G(l)dl, \quad (3.41)$$

где \bar{l} – средняя хорда. Из (3.41) следует, что:

$$\gamma_0''(r) = G(r)/\bar{l}. \quad (3.42)$$

Например, для шара: $G(r) = r/(2R^2)$, $\bar{l} = 4R/3$.

Условие $G(0) = 0$ верно для гладких поверхностей; обратное свидетельствует о том, что поверхность частицы содержит особые точки (например, вершина конуса, вершины куба) или линии (основание конуса, ребра куба) с разрывами производных по разным направлениям.

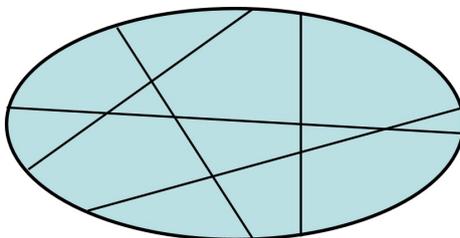


Рис.3.11. К построению распределения по длинам хорд односвязной компактной формы.

Определение функции $G(l)$ из экспериментальной кривой затруднительно из-за сильного эффекта экспериментальных ошибок при дифференцировании. Тем не менее, интегральная характеристика данной функции, *корреляционная длина* l_m (приведенный второй момент), может быть получен с достаточно хорошей точностью. По определению:

$$l_m = 2 \int_0^{D_{\max}} \gamma_0(r) dr = \frac{1}{l} \int_0^{D_{\max}} G(r) r^2 dr. \quad (3.43)$$

Так, для шара $l_m = 3R/2$. Используя связь $\gamma_0(r)$ с интенсивностью рассеяния, получаем:

$$l_m = \frac{2}{V_0} \int_0^{\infty} dr \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq = \frac{2}{Q} \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \int_0^{\infty} \frac{\sin qr}{qr} dr = \frac{2\pi K}{Q}, \quad (3.44)$$

где наряду с инвариантом Порода используется дополнительный инвариант K :

$$K = \int_0^{\infty} I(q) q dq. \quad (3.45)$$

Аналогично, так как интервал q ограничен, для большей точности при подсчете интеграла (3.45) используются те же экстраполяции, что и при подсчете Q .

3.2.2. Нерегулярные поверхности

Из предыдущего рассмотрения видно, что поведение пространственной автокорреляционной функции вблизи нулевого парного расстояния связано со свойствами поверхности частицы. В п.3.2.1 мы предполагали, что поверхность частицы гладкая, а это означает, что пространственная автокорреляционная функция имеет конечную

производную в $r = 0$, т.е. ведет себя как линейная функция (3.32) в окрестности нуля. Существование конечной производной в нуле указывает на тот факт, что площадь поверхности частицы S_0 конечна. Если пространственная автокорреляционная функция не является гладкой, то обсуждаемая производная расходится, когда парное расстояние приближается к нулю, т.е. для площади поверхности не существует конечного предела при уменьшении размера пробного тела:

$$\gamma_0(r) \underset{r \rightarrow 0}{\approx} 1 - Ar^{3-D_s}, \quad 2 \leq D_s < 3 \quad (3.46a)$$

$$\gamma'_0(r) \sim r^{2-D_s} \rightarrow \infty. \quad (3.46b)$$

Соответствующая поверхность называется *нерегулярной или фрактальной поверхностью*. Ее условное сравнение с гладкой поверхностью представлено на Рис.3.12. Площадь такой поверхности зависит от пространственного разрешения измерительного инструмента. Степенной рост первой производной (3.46b) при стремлении парного расстояния к нулю определяется параметром, называемым *фрактальной размерностью поверхности* D_s , которая варьируется в диапазоне от 2 до 3. Гладкую поверхность можно рассматривать как частный случай фрактальной поверхности с размерностью $D_s = 2$. Расходимость вида (3.46b) дает независимое определение фрактальной размерности для нерегулярной поверхности наряду с другими эквивалентными определениями [Man1982, Avn1989, Fed1991].

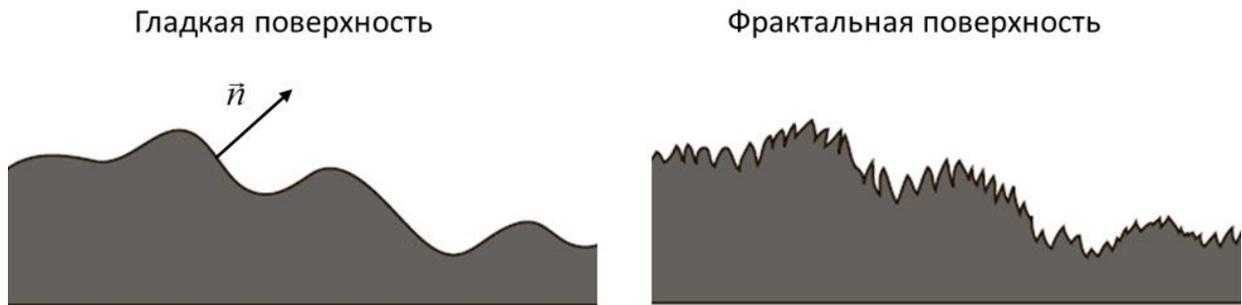


Рис.3.12. Схематичное сравнительное изображение профилей гладкой (с определением вектора нормали в каждой точке) и фрактальной поверхностей.

Закон Порода для гладкой поверхности обобщается [Sch1995] на нерегулярные поверхности следующим образом:

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} \pi A \frac{\Gamma(5 - D_s) \sin[\pi(D_s - 1)/2]}{q^{(6-D_s)}} \sim q^{-\alpha}, \quad 3 \leq \alpha \leq 4. \quad (3.47)$$

Таким образом, интенсивность рассеяния от фрактальной поверхности при больших значениях q убывает по степенному закону с показателем степени $-\alpha$, который связан с

фрактальной размерностью поверхности как $\alpha = 6 - D_s$. Для гладкой поверхности формально $D_s = 2$, что дает показатель степени -4 . Важно, что интервал возможных значений показателя в обобщенном законе Порода разделяется с показателями степени в форм-факторах сильноанизотропных форм.

На Рис.3.13 показан классический пример применения SANS к объектам с фрактальной поверхностью, наблюдаемой в спеченном кремнеземе. Нагревание при 1220 К приводит к образованию агломератов кремнезема. Кривая рассеяния в двойном логарифмическом представлении показывает четкую линейную зависимость с соответствующим показателем степени в обобщенном законе Порода -3.45 , который лежит в интервале характерным для фрактальных поверхностей, $D_s = 2.55$. Степенная асимптотика подтверждается модифицированным графиком Порода (Рис.3.13b). Отклонение от степенной зависимости при малых значениях q отвечает переходу в режим Гинье. Этот переход подробно обсуждается в §4.3.

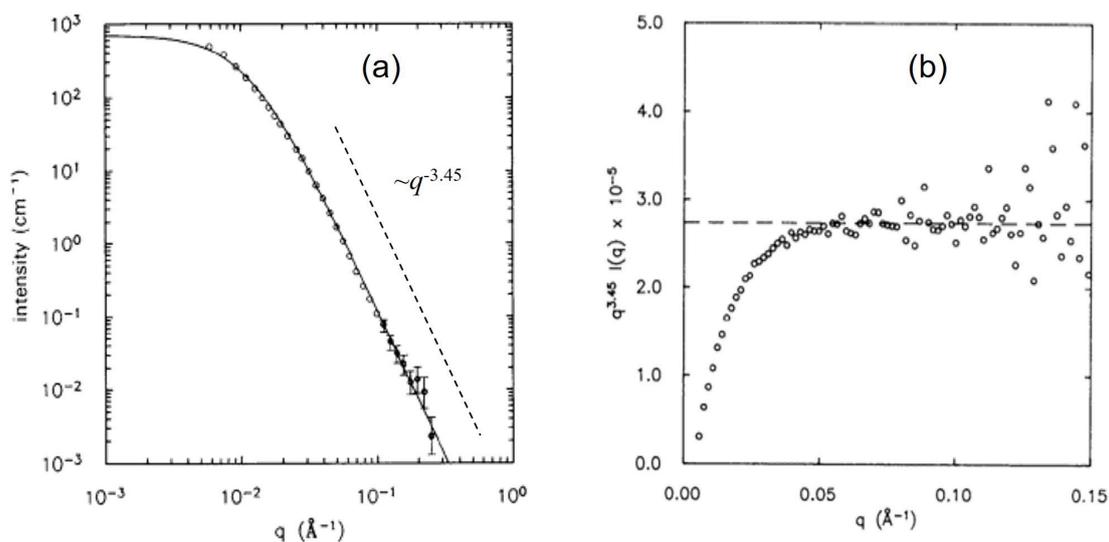


Рис.3.13. SANS на спеченном кремнии (сорт EH-5 Cab-O-Sil, Cabot Corporation, США); отжиг при 1220 К в течение 425 мин. (a) Подгонка экспериментальной кривой рассеяния некоторой эмпирической функцией со степенной асимптотикой при больших q , которая дополнительно показана штриховой линией. (b) Модифицированный график Порода для фрактальной поверхности, иллюстрирующий степенную асимптотику на (a). Экспериментальные данные получены в ANL (США). [Hur1988].

Еще одно отклонение от классического закона Порода имеет место в неоднородных квазисферических частицах со специфическим профилем ПДР (2.49), отвечающим так называемой *диффузной поверхности*. В этом случае, как показано в [Sch1995], степенная асимптотика форм-фактора рассеяния таких частиц имеет вид:

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} q^{-\alpha}, 4 \leq \alpha \leq 6, \quad (3.48)$$

$$\alpha = 2\beta + 1.$$

Здесь β – параметр профиля (2.49), который задает эффективную ширину (диффузность) поверхности. Данный случай разделяется по степенному показателю с интервалом для фрактальной поверхностью, а также с показателями степени в форм-факторах сильноанизотропных форм. Диффузные поверхности, так же как и фрактальные поверхности, встречаются в кремниевых агрегатах [Sch1991, Sch1995, Avd2004]. Такой вид поверхности обнаружен для наноалмазных частиц детонационного синтеза в порошках [Avd2007b] и жидких растворах [Tom2014].

Характер поверхности проявляется и в функциях распределения плотности $\langle \Delta\rho(r) \rangle$, где r отсчитывается от центра масс частицы, а скобки означают усреднения по телесному углу. Типичные зависимости представлены на Рис.3.14. Для однородной шаровой частицы с гладкой границей при $r = R$ в функции $\Delta\rho(r)$ имеет место разрыв. Для слабоанизотропных форм (например, куб) граница в $\langle \Delta\rho(r) \rangle$ размывается, но область перехода сравнительно узкая. Точка $r = R$, где $\langle \Delta\rho(r) \rangle = 0$, соответствует максимальному расстоянию от центра частицы до ее границы. Чем больше анизотропия, тем больше размытие. Важно, что $\langle \Delta\rho(r) \rangle$ имеет конечную производную в R . В пределе получаем степенные функции, отвечающие стержневидным ($\sim r^{-2}$) и пластинчатым ($\sim r^{-1}$) частицам. Фрактальная (или развитая) поверхность дает степенную зависимость $\sim r^{Ds-3}$. Наконец, профиль для неоднородной частицы со сферической симметрией и диффузной поверхностью (2.49) имеет особенность – бесконечную производную в $r = R$.

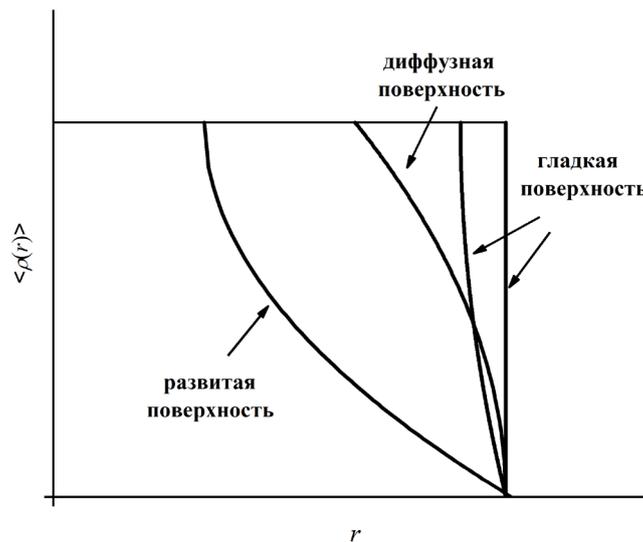


Рис.3.14. Различные типы функций распределения плотности $\langle \Delta\rho(r) \rangle$, где r отсчитывается от центра масс частицы, а скобки означают усреднение по телесному углу.

Заключение к §3.2

- Гладкость пространственной автокорреляционной функции частицы определяет характер поверхности частицы. Наличие конечной первой производной пространственной автокорреляционной функции при $r = 0$ означает, что поверхность – гладкая; ее значение пропорционально площади поверхности частицы. Вторая производная пространственной автокорреляционной функции для односвязных тел дает распределение по длинам хорд.
- В области больших значений q для форм-факторов рассеяния справедливо приближение Порода степенного типа (показатель степени -4). Используя инвариант Порода в сочетании с интенсивностью рассеяния в нулевой угол из анализа Гинье при малых значениях q , можно применить приближение Порода для оценки площади поверхности и удельной площади поверхности частицы, даже не зная форму частицы.
- Закон Порода можно обобщить на нерегулярные поверхности частиц, используя концепцию фрактальности. В общем случае приближение Порода дает фрактальную размерность поверхности.

§3.3. Основы метода косвенного преобразования Фурье

Пространственную автокорреляционную функцию $\chi(r)$ или характеристическую функцию $\gamma(r)$, определяемые формой однородной частицы, можно найти из экспериментальной интенсивности рассеяния, применив обратное синус-преобразование Фурье (3.9b). На практике, однако, удобнее использовать другую функцию, связанную с этими функциями, а именно *функцию распределения парных расстояний* (РПР):

$$p(r) = \chi(r)r^2 = \gamma(r)V_0r^2 \quad (3.49)$$

Модельный аналитический расчет $p(r)$ естественным образом основывается на расчете $\gamma(r)$. Для численного получения $p(r)$ тело разбивают на множество малых объемов и строят распределение расстояний между ними. В качестве примера на Рис.3.15 для тела произвольной формы используется разбиение на кубики. Так как вероятность найти кубик на расстоянии r от некоторого выбранного кубика пропорциональна $\gamma(r)$, то количество кубиков, находящихся на расстоянии r от выбранного кубика, $\sim 4\pi r^2 \gamma(r)$. Суммируя по общему количеству кубиков, пропорциональному объему частицы, получаем, что распределение по парным расстояниям $\sim 4\pi r^2 \gamma(r)V_0$, что соответствует определению (3.49). Исходя из общих с $\chi(r)$ свойств, функция $p(r)$ так же определена на конечном носителе $(0,D)$, где D – максимальный размер тела, а на начальном участке $p(r) \sim r^2$. Нормировку $p(r)$ осуществляют, исходя из решаемой задачи. Наглядное представление – нормировка на единицу (деление на интеграл $p(r)$ на конечном носителе). Однако, в случае отслеживания интенсивности рассеяния в абсолютных единицах $p(r)$ так же используется напрямую, в виде (3.49), для оценки абсолютного количества парных расстояний в системе.

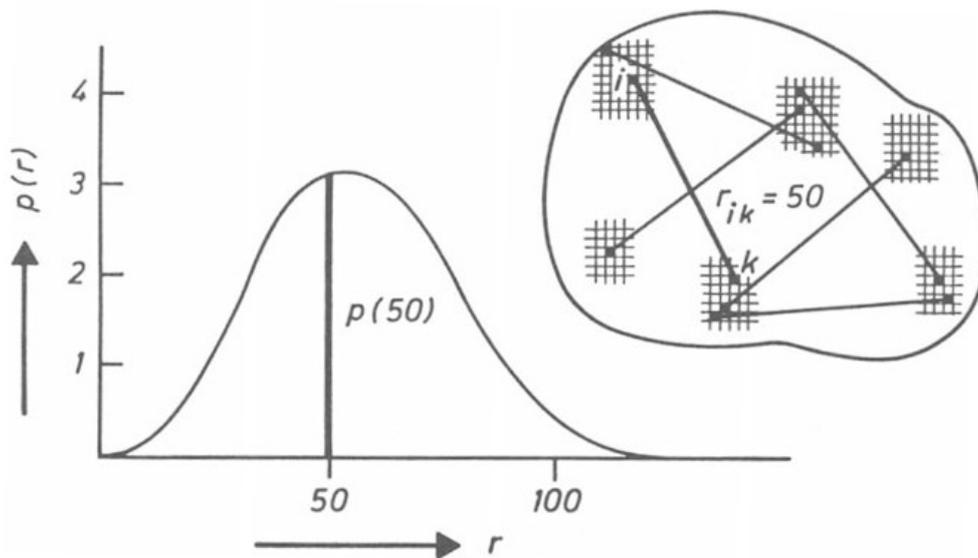


Рис.3.15. Построение функции распределения парных расстояний $p(r)$. [Gla1995]

В то время как интенсивность рассеяния, по сути, представляет форму частицы в обратном пространстве, функция $p(r)$ представляет форму частицы в прямом пространстве. Эти два представления эквивалентны. Сравнить формы можно как по форм-факторам рассеяния, так и по функциям $p(r)$. На Рис.3.16 для ряда простых форм (с одинаковым максимальным размером) представлены форм-факторы рассеяния и соответствующие функции распределения парных расстояний (с нормировкой на единицу). В некоторых случаях функция $p(r)$ удобнее при качественном анализе общих характеристик формы. В частности, это касается наличия преимущественных внутренних расстояний. В малых агрегатах (димерах, тримерах) выделение таких расстояний дает представление о характере взаимного расположения субъединиц в частице. На Рис.3.17 показан классический пример модельных функций $p(r)$ для димеров из двух идентичных анизотропных субъединиц с разной относительной ориентацией. Качественно можно сказать о реализации того или иного варианта по наблюдаемым пикам в $p(r)$, которая в случае димера представляет собой суперпозицию двух вкладов: вклада парных расстояний внутри одной частицы и вклада перекрестных (между субчастицами) парных расстояний. Первый пик от одной субчастицы одинаков для всех конфигураций. Смещение центра второго пика относительно центра первого пика в сторону больших парных расстояний определяется расстоянием между центрами масс двух мономеров, которое зависит от взаимной ориентации и положения субъединиц. Предельными случаями по отношению к позиции второго пика являются параллельная конфигурация (минимальный сдвиг) и линейная конфигурация (максимальный сдвиг). Конфигурации Т-образного и L-образного типа (перпендикулярная ориентация субъединиц) дают промежуточные позиции второго пика. Для такого качественного анализа не обязательно знать точную форму мономеров.

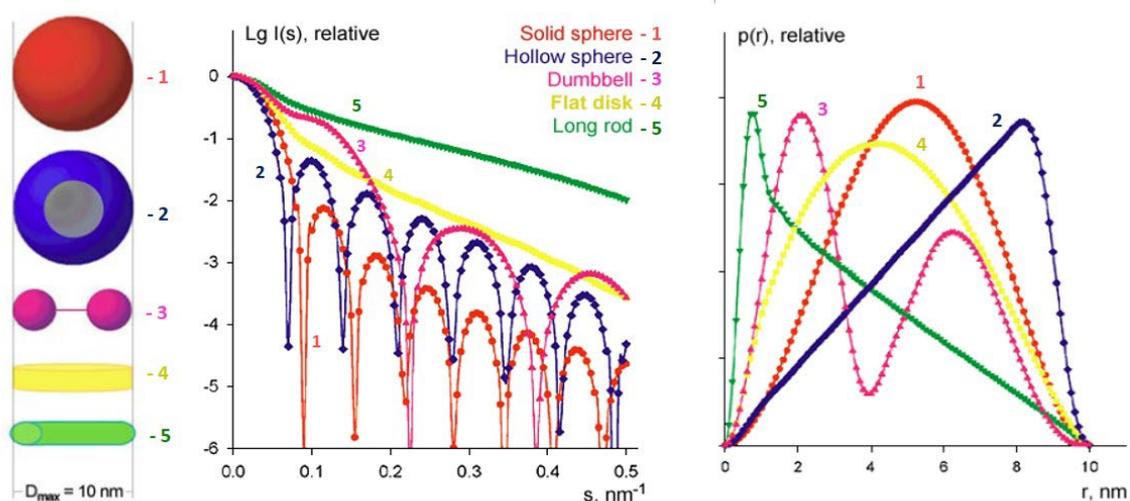


Рис.3.16. Форм-факторы простых тел и соответствующие им функции распределения парных расстояний. Обозначение 's' эквивалентно 'q'. [Sve2003]

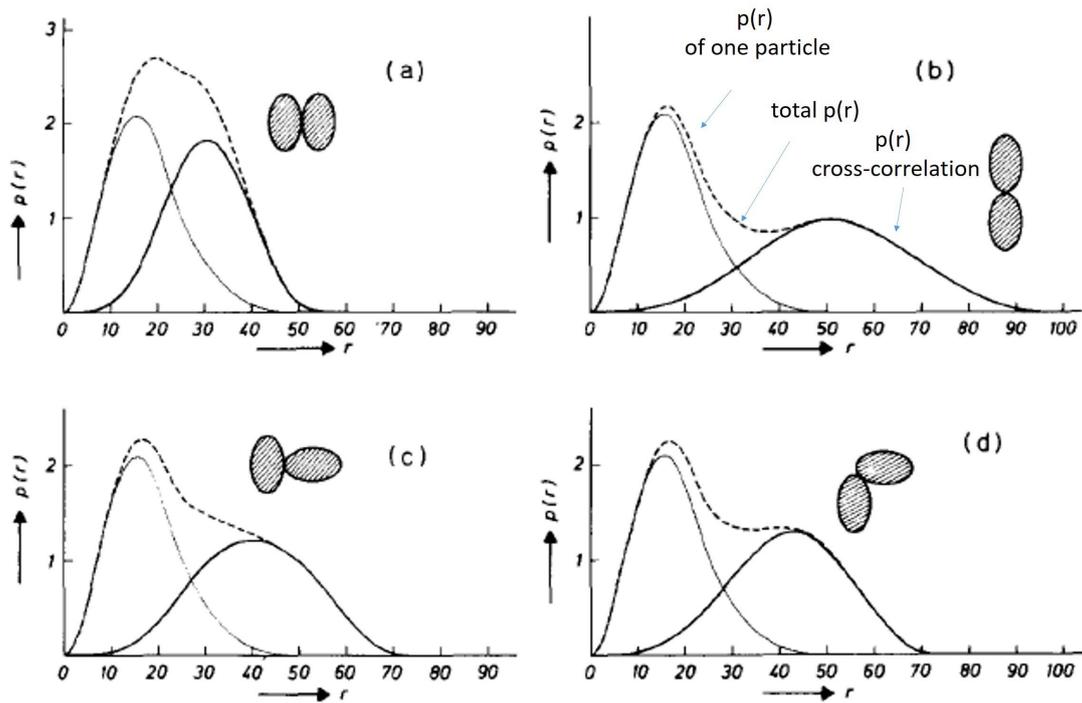


Рис.3.17. Функции распределения парных расстояний для димеров из двух эллипсоидов вращения для разных конфигураций. [Pil1979]

Определения параметров Гинье могут быть переписаны в терминах функции $p(r)$:

$$I(0) = \int_0^D p(r) dr, \quad (3.50a)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^2 p(r) dr / \int_0^D p(r) dr \quad (3.50b)$$

Здесь используется ненормированная $p(r)$.

Тот факт, что функция $p(r)$ является более гладкой, чем функция $\chi(r)$, делает ее более подходящей для практической реализации процедуры обратного преобразования Фурье, которая основывается на так называемом методе косвенного преобразования Фурье [Gla1995]. Ее использование обеспечивает получение более устойчивых численных решений. Функция $p(r)$ задана на конечном носителе, имеет нулевые значения на концах носителя, имеет нулевую производную в нуле, а также, в подавляющем большинстве, имеет нулевую производную и в другой конечной точке $r = D$.

В методе косвенного преобразования Фурье функция $p(r)$ представляется в виде ряда по некоторому ортогональному базису:

$$p(r) = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j(r), \quad (3.51)$$

Данное разложение подставляется в выражение (3.9а) для получения модельной интенсивности рассеяния. Одновременно учитываются приборные искажения посредством дополнительного интегрирования по функции разрешения установки $R(q, q_1)$ (см. Приложение В, выражение В12). Для каждой базисной функции в разложении (3.51) можно записать ее образ:

$$\psi_j(q) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} R(q, q_1) dq_1 \int_0^D \varphi_j(r) \frac{\sin q_1 r}{q_1 r} r^2 dr \quad (3.52)$$

Далее, составляется функционал χ^2 :

$$\Phi = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} [I_{\text{exp}}(q_i) - \sum_{j=1}^n c_j \psi_j(q_i)]^2, \quad (3.53)$$

где $I_{\text{exp}}(q_i), \sigma_i$ – экспериментальные интенсивность рассеяния и ошибка в точке q_i ; N – число точек в экспериментальной кривой. Прямая минимизация функционала (3.53), которая соответствует подгонке модельной функции к экспериментальной кривой путем варьирования коэффициентов разложения c_j , не устойчива, т.е. сильно зависит от ошибок измерения и выбора стартовых параметров (включая n и D). Для повышения устойчивости решения применяется дополнительная регуляризация по методу Тихонова. Вместо (3.53) минимизируется модифицированный функционал:

$$\Phi_\alpha = \Phi + \alpha N_c, \quad (3.54a)$$

$$N_c = \sum_{j=1}^{n-1} (c_{j+1} - c_j)^2. \quad (3.54b)$$

По сути, осуществляется условная минимизация с множителем Лагранжа α . Дополнительное слагаемое в (3.54а) повышает гладкость решения; выбираемый параметр $\alpha > 0$ определяет степень гладкости. Нахождение коэффициентов c_j разложения (3.51) при минимизации (3.54а) подробно описано в [Sve1986]. В качестве ортогональных базисных функций для задания функций на конечном носителе с нулевыми значениями на концах носителя традиционно используют систему кубических B -сплайнов (см. пример на Рис.3.18). Система задается на основе дискретного набора опорных точек на конечном носителе (экспериментальные точки на захватываемом интервале q). Каждая базисная функция имеет свой конечный носитель. Процедура требует задания трех параметров: максимального размера D , числа базисных сплайнов n , параметра гладкости α . Как правило, приблизительное начальное значение D известно из дополняющей информации. Его можно также оценить из самой кривой рассеяния, например, из приближения Гинье в начальной области. Если на экспериментальной кривой не наблюдается выход на режим Гинье, то это означает, что максимальное парное расстояние, разрешаемое в прямом пространстве задается минимальным q в эксперименте, q_{min} , т.е. формально $D \sim \pi/q_{\text{min}}$. Оптимальные значения n и α взаимосвязаны. С одной стороны, характерный требуемый порядок сплайнов определяется разрешением, достигнутом в эксперименте [Sve1986].

Разрешение в прямом пространстве определяется максимальным вектором рассеяния: $\Delta r = \pi/q_{\max}$, откуда получаем $n \sim D/\Delta r = q_{\max}D/\pi$. При характерном $D = 10$ нм получаем, что $n \sim 3$. На практике, однако, для достижения разумной гладкости n берется на порядок больше (до 30). Для выбора α при заданном n используются различные подходы. В частности, в [Gla1995] предложена процедура, продемонстрированная на Рис.3.19. В ней ищется максимально возможное α (наибольшая гладкость) при неизменном Φ_α . Строятся зависимости N_c и Φ_α от α . Оптимальное значение α соответствует точке резкого роста Φ_α или точке перегиба в N_c . Если зависимости Φ_α и N_c имеют другой вид, нежели на Рис.3.19, это означает, что решения не устойчивы в отношении изменения α , т.е. параметры D , n выбраны неверно. В [Sve1991] для определения оптимального значения α использована процедура обобщенной невязки [Тик1979]: α выбирается таким, чтобы стандартный (без регулятора) χ^2 (который рассчитывается после минимизации Φ_α) так же был минимальным. Если отклонение χ^2 слишком велико (> 2) следует проверить входные данные/параметры (например, экспериментальные ошибки могут быть неизвестны или неправильно оценены). Уточнение D производят по характерной особенности $p(r)$ при небольшом завышении D : на конечном участке $p(r)$ появляется интервал, где $p(r)$ принимает отрицательные значения; минимум $p(r)$ на этом интервале приблизительно соответствует реальному D . Наконец, с помощью численного интегрирования находят параметры Гинье, следуя формулам (3.50).

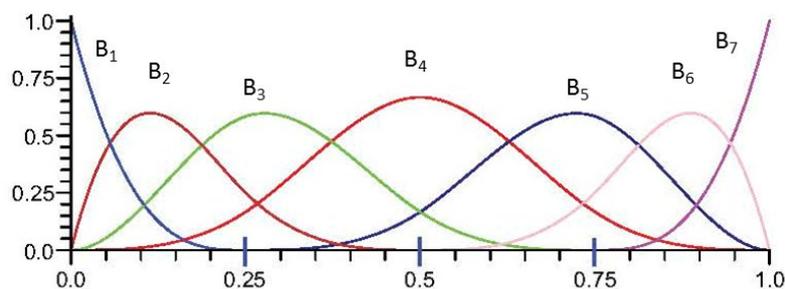


Рис.3.18. Система базисных B-сплайнов ($n = 7$) на равномерной сетке на отрезке $[0,1]$, $N = 5$. [Кие2015]

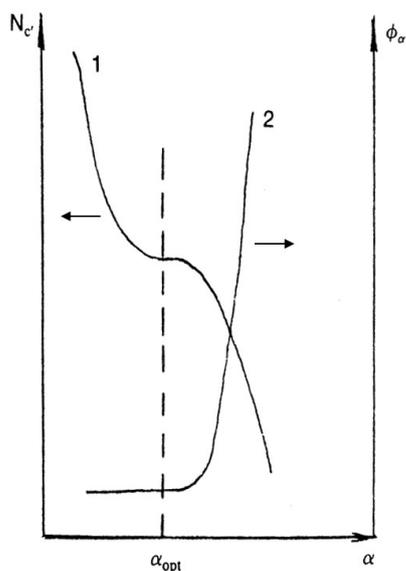


Рис.3.19. Схематичный вид функционалов N_c и Φ_α в (3.54) в зависимости от параметра гладкости α . Штриховая линия иллюстрирует выбор оптимального значения α для обеспечения максимальной гладкости и устойчивой подгонки в методе косвенного преобразования Фурье. [Gla1995]

Вообще оптимальный выбор параметров в процедуре косвенного преобразования Фурье рассматривается в рамках теории информации. Вариации подходов к решению проблемы устойчивой минимизации (3.54а) и оценки ошибок $p(r)$ представлены в [Sve1994]. В частности, возможны другие формы стабилизирующего слагаемого в (3.54а). Так, в [Ves2006] предложено использовать:

$$N_c = \int [p''(r)]^2 dr = \sum_{j=2}^{M-1} \left[p(r_j) - \frac{(p(r_{j-1}) + p(r_{j+1})))}{2} \right]^2 + \frac{(p(r_1))^2 + (p(r_M))^2}{2}. \quad (3.55)$$

Здесь функция $p(r)$ задается на некоторой сетке r_1, r_2, \dots, r_M . Выражение получено, используя тот факт, что $p(0) = p(D) = 0$. Отметим также применение Байесовского анализа в условной минимизации функционала Φ (3.54а) с использованием для регуляризации (3.55) и метода наибольшей энтропии [Ves2006]. Этот подход позволяет провести статистическую оценку максимального размера D , а также численно характеризовать конечное решение, используя параметр N_g (так называемое число «хороших» параметров).

Для оценки экспериментальной ошибки в $p(r)$ используют метод Монте-Карло, который показал себя на практике наиболее устойчивым. Для этого генерируется случайный набор данных (до 100 кривых) с экспериментальными ошибками σ . Функционал (3.54а) минимизируется с фиксированным оптимальным α , найденным ранее. Ошибка в каждой точке $p(r)$ рассчитывается стандартным образом как средне-квадратичное отклонение от среднего. Ошибки в параметрах Гинье рассчитываются стандартным образом при численном интегрировании согласно формулам (3.50).

До сих пор мы рассматривали $p(r)$ как эквивалент форм-фактора для одной частицы. В случае, если в растворе имеется частичная агрегация, то можно говорить о

полидисперсной системе. В этом случае при восстановлении $p(r)$ будут появляться парные расстояния, превышающие максимальный размер мономера, подобно ситуации для форм-фактора димера (Рис.3.17). Максимальный размер D в процедуре увеличивается. Функция $p(r)$ соответствует полидисперсной смеси. Если имеется смесь полидисперсных частиц с одним известным форм-фактором, подход для определения $p(r)$ используют для определения функции распределения по размерам $D_n(r)$, где r теперь – характерный размер формы. Для этого функция $D_n(r)$ должна быть определена на конечном носителе (R_{\min} , R_{\max}) и быть достаточно гладкой. Тогда функция $D_n(r)$ раскладывается в аналогичный ряд по базисным функциям:

$$D_n(r) = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j(r), \quad (3.56)$$

Образ базисной функции приобретает вид:

$$\psi_j(q) = 4\pi n(\Delta\rho)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} R(q, q_1) dq_1 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \varphi_j(r) V^2 P(q_1, r) dr \quad (3.57)$$

Далее, процедура минимизации функционала (3.53) полностью идентична вышеописанной.

Нахождение параметров Гинье через интегрирование экспериментально определенной функции $p(r)$ оказывается более точным в отношении эффекта обрыва, т.е. не требуется сильно приближаться к нулевым значениям q , как того требует условие (3.17) для прямого применения приближения Гинье (3.14). Это доказывается сравнением применения двух подходов для простых форм [Sve1986]; сравнение отклонений даны на Рис.3.20. Минимальное значение q , при котором метод косвенного преобразования Фурье дает приемлемую точность $\sim 5\%$, больше примерно в три раза, чем в приближении Гинье. Это становится особенно важным, если в системе присутствует частичная агрегация, которая проявляется в области Гинье. Увеличивая максимальное q , используемое в процедуре определения $p(r)$, анализируется рассеяния только от мономерных частиц. При включении в процедуру q в окрестности q_{\min} получаем параметры Гинье, относящиеся к эффективному форм-фактору полидисперсной смеси.

Экспериментальный пример, демонстрирующий последние заключения, приведен на Рис.3.21 для рассмотренного ранее разбавленного раствора апоферритина в тяжелой воде (Рис.2.3). Форма макромолекулы близка к полой сфере с внешним и внутренним диаметрами около 12 и 8 нм; эффективная толщина оболочки составляет около 2 нм. Из анализа изменения функции $p(r)$ для полой сферы с уменьшением толщины оболочки видно, что она приближаются к линейной зависимости с наклоном, пропорциональным толщине оболочки. Процедура косвенного преобразования Фурье, примененная к экспериментальной кривой на растворе апоферритина, хорошо разрешает эту линейную зависимость (Рис.3.21). Важно то, что она применяется к той части кривой, которая начинается со сравнительно большого значения q . Тем не менее, соответствующее

интегрирование полученной функции $p(r)$ дает радиус инерции, совпадающий с теоретическим значением, рассчитанным с использованием известной кристаллографической структуры ($R_g = 52.76 \text{ \AA}$). В ситуации, когда исследуются неизвестные частицы, для выбора начального значения q , при котором $p(r)$ дает строго параметры Гинье мономеров пробуются несколько точек с прослеживанием изменения в найденных параметрах (если оно имеет место). Применение процедуры для более широкого интервала q (захватывающего область Гинье) естественным образом обнаруживает (Рис.3.21) присутствие парных расстояний, соответствующих агрегатам. Важно отметить, что из-за того, что интенсивность рассеяния моделируется в ограниченном интервале q , решение, по сути, неоднозначно. Например, если в растворе присутствует некоторая доля отдельных агрегатов (или дополнительных однородных частиц) микронного размера их вклад в $I(q)$ не наблюдается из-за конечного минимального q , разрешаемого в эксперименте. Такой размер проявляется существенно ниже q_{min} . Увеличение же D при неизменном q_{min} в процедуре косвенного преобразования Фурье будет приводить к неустойчивым решениям, т.е. D определяется не только максимальным размером частиц в системе, но и минимальным q в эксперименте (q -разрешением установки).

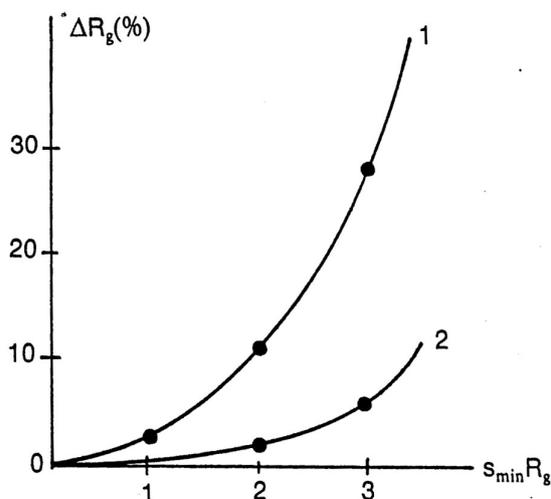


Рис.3.20. Систематическая относительная ошибка в определении радиуса инерции в зависимости от ширины интервала подгонки qR_g из (1) аппроксимации Гинье и (2) метода косвенного преобразования Фурье. Обозначение 's' эквивалентно 'q'. [Sve1986]

Пример применения метода косвенного преобразования Фурье в исследовании компактных макромолекул приведен на Рис.3.22 для рассмотренных выше (Рис.2.26) данных SANS для аспартатной протеазы в водном (D_2O) растворе. Полученная функция $p(r)$ отражает компактный характер пептидного комплекса. Она используется в более сложном моделировании *ab initio* (показанного выше): найденные из нее радиус инерции и максимальный размер являются параметрами, которые должны совпадать с параметрами, рассчитанным на основе моделей *ab initio*.

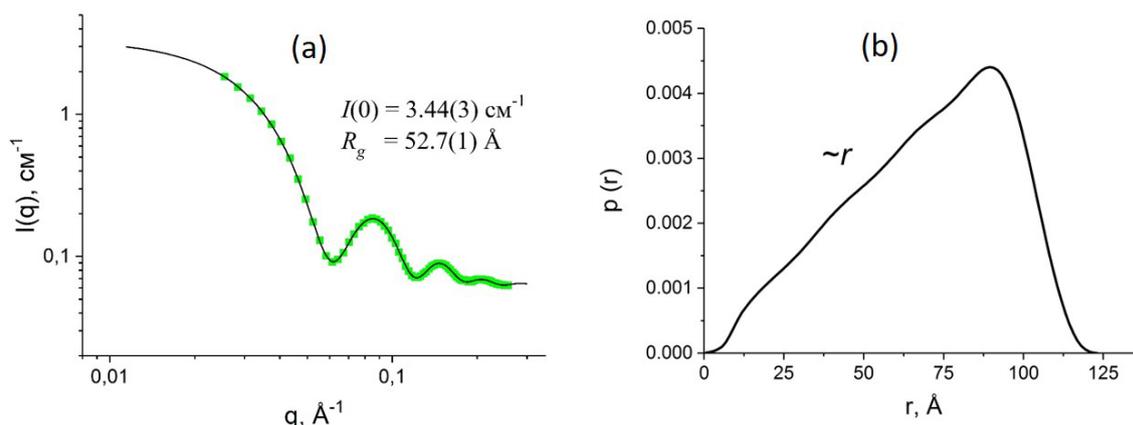


Рис.3.21. (а) Обработка экспериментальной кривой SANS на разбавленном растворе апоферритина в тяжелой воде методом косвенного преобразования Фурье (см. прямую подгонку модели на Рис.2.3). Даны найденные параметры Гинье с указанием в круглых скобках ошибок в последнем знаке. (б) Полученная из подгонки функция распределения по парным расстояниям. Обозначена линейная зависимость, характерная для тонкой однородной оболочки.

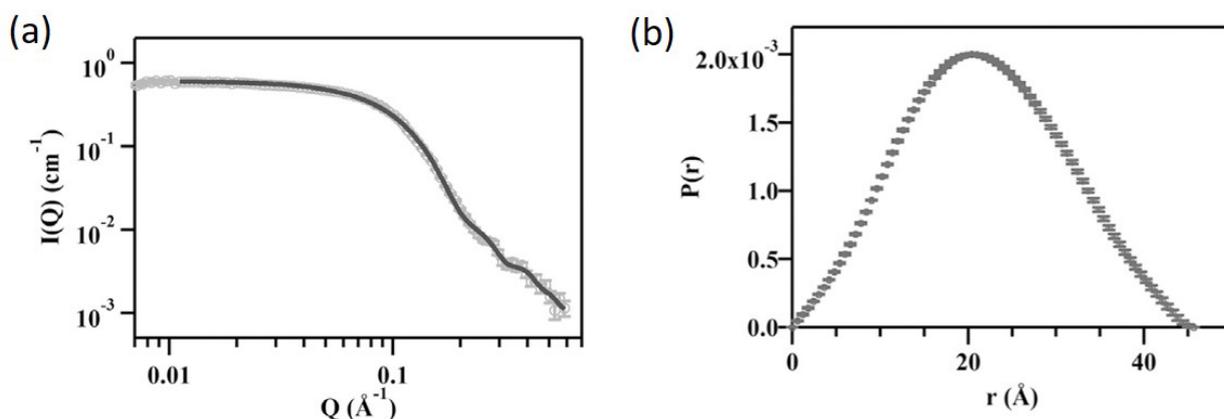


Рис.3.22. Обработка экспериментальной кривой SANS (см. Рис.2.26) (а) для аспаратной протеазы в разбавленном водном (D_2O) растворе методом косвенного преобразования Фурье с определением функции распределения по парным расстояниям (б). Обозначение 'Q' эквивалентно 'q'. Найденные параметры из функции $p(r)$: $R_g = 1.61 \pm 0.05$ нм; $D_{max} = 4.6$ нм. Экспериментальные данные получены на установке Bio-SANS, ORNL (США). [Nai2018]

Пример для более сложных структур приведен на Рис.3.23, где прослеживается структурная эволюция субстрата зеленого флуоресцентного белка GFPssrA, разворачиваемого анфолдазой AAA + PAN. GFPssrA высвобождается и агрегирует в растворе после развертывания с помощью PAN-анфолдазы. Этот процесс отслеживается по изменениям кривых SANS, полученных в режиме реального времени. Применено *ab initio* моделирование, которое показывает рост агрегатов (приведенные структуры

являются результатом некоторого усреднения результатов множественной подгонки). Надежность решения контролируется с помощью функций $p(r)$.

Помимо общего случая в 3D, аналогичным образом могут быть введены специфические РПР-функции для анизотропных частиц: $p_c(r)$ – для сечения стержневидной частицы, $p_t(r)$ – для толщины пластинчатой частицы. Параметры Гинье для рассеяния на сечении и толщине рассчитываются по тем же формулам (3.50) с заменами $p(r)$ на $p_c(r)$ или $p_t(r)$, а $I(q)$ на $I_c(q)$ или $I_t(q)$ соответственно. При получении $p_c(r)$ или $p_t(r)$ из экспериментальных данных подгонка с регуляризацией, приведенная выше, проводится с учетом наличия соответствующей степенной зависимости в интенсивности рассеяния.

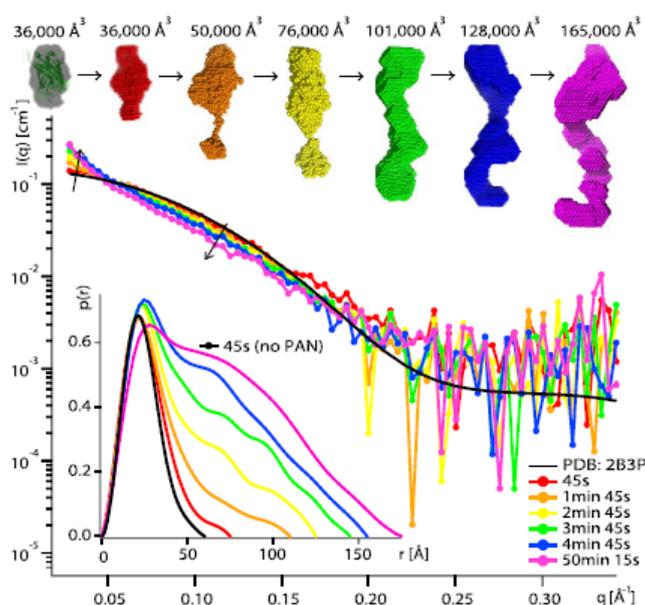


Рис.3.23. Исследование агрегации GFPssrA субстрата зеленого флуоресцентного белка GFPssrA с помощью SANS. GFPssrA высвобождается и агрегирует в растворе после разворачивания с помощью PAN-анфолдазы. В центре: кривые SANS для дейтерированного dGFPssrA (2 мг/мл) в присутствии гидрированного hPAN (10 мг/мл) и АТФ (100 мМ) в 42% буфере D₂O (hPAN компенсирован) при 55 °С во время реакции разворачивания. Черная линия показывает кривую SANS (CRYSON35) из кристаллографической структуры GFP (PDB-индекс 2B3P). Вверху: эволюция формы из ab initio моделирования dGFPssrA с указанием соответствующего объема агрегата. Внизу слева: функции распределения парных расстояний, $p(r)$, для агрегатов полученные методом косвенного преобразования Фурье с помощью программы GNOM. Экспериментальные данные получены на установке D22, ILL (Франция). [Ibr2017]

Точно так же, как специфические особенности обнаруживаются в форм-факторах рассеяния для сильноанизотропных форм, особенное поведение можно наблюдать и в соответствующих РПР. Так, для стержнеобразных частиц $p(r)$ асимметрична (Рис.3.24);

степенной закон рассеяния (показатель степени -1) в форм-факторе переходит в линейную зависимость в $p(r)$ с наклоном, пропорциональным площади поперечного сечения:

$$p'(r) = -n(\Delta\rho)^2(S_c^2/2\pi) \quad (3.58)$$

Максимум функции дает характерный радиус поперечного сечения, $r_0 \sim S_c^{1/2}$. Квадратичный радиус инерции, получаемый из соответствующей $p_c(r)$, есть усредненное значение $\langle R_c^2 \rangle_L$ по длине L стержнеобразной частицы. Из цилиндрического приближения можно получить характерную связь между квадратичными радиусами инерции формы и поперечного сечения:

$$R_g^2 - \langle R_c^2 \rangle_L = L^2/12. \quad (3.59)$$

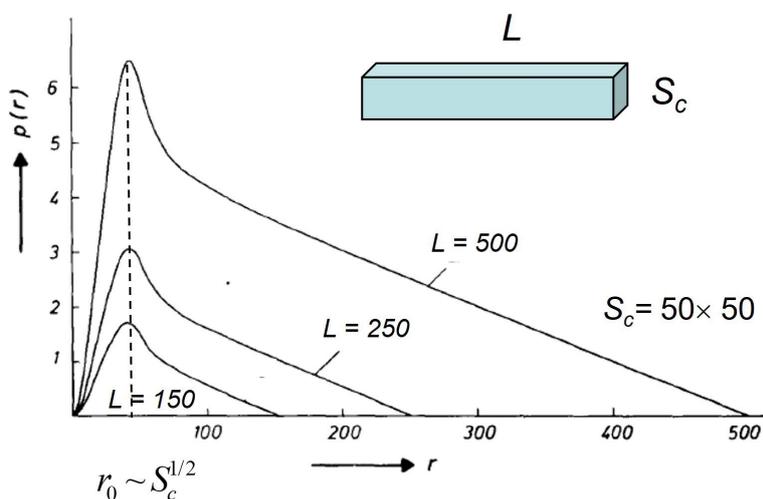


Рис.3.24. Расчетные функции распределения парных расстояний для стержнеобразных частиц: здесь параллелепипеда с разной длиной одного из ребер. Наряду с пиком, соответствующим характерному размеру сечения параллелепипеда поперек длинной стороны, наблюдается линейное спадание с ростом r . Адаптировано из [Pil1979].

Для пластинчатых частиц степенной закон рассеяния (показатель степени -2) в форм-факторе переходит в квадратичную зависимость в $p(r)$. Для выделения такой зависимости удобнее использовать отношение $p(r)/r$, которая дает линейную зависимость (Рис.3.25). Эта функция дает толщину при экстраполяции линейной зависимости в ноль:

$$\lim_{r \rightarrow 0} f(r) = n(\Delta\rho)^2 S_l T^2 / 2. \quad (3.60)$$

Квадратичный радиус инерции, получаемый из соответствующей $p_l(r)$, есть усредненное значение $\langle R_l^2 \rangle_{S_l}$ по площади основания пластинчатой частицы. Из цилиндрического

приближения получаем характерную связь радиуса инерции по толщине и усредненной толщине:

$$\langle R_t^2 \rangle_{S_t} = \langle T^2 \rangle_{S_t} / 12 \quad (3.61)$$

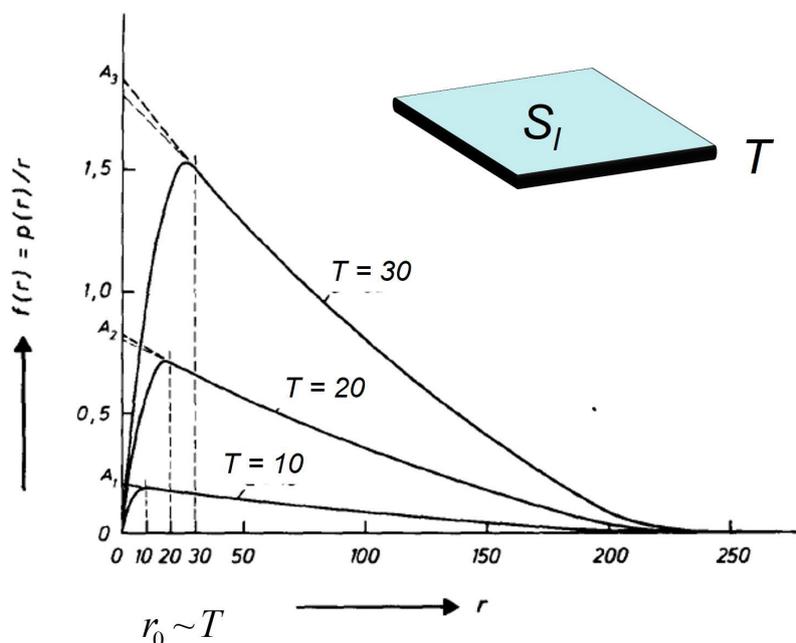


Рис.3.25. Расчетные функции распределения парных расстояний в виде функций $f(r) = p(r)/r$ для пластинчатых частиц с разной толщиной. Наряду с пиком, соответствующим толщине частиц, наблюдается линейное спадание с ростом r , характерное для пластинчатых частиц. Показаны экстраполяции линейных зависимостей в ноль, см. (3.60) Адаптировано из [Pil1979].

В качестве примера применения $p(r)$ для сильноанизотропных частиц на Рис.3.26 демонстрируется дополнительный анализ поперечного сечения протофиламентов из представленных выше (Рис.2.7) данных SANS на водных растворах (кислая среда, с различной объемной долей дейтерированного компонента в растворителе) амилоидных тяжей из лизоцима. Начальные участки кривых показывают степенную зависимость для стержнеобразных частиц (по данным атомно-силовой микроскопии длина протофиламентов превышает один микрон). Ожидаемо, найденная для них функция $p(r)$ показывает сильную асимметрию с наличием линейного участка. Положение максимума дает эффективный радиус поперечного сечения. Максимальный размер в этом случае ограничен q -разрешением установки (минимальное q , регистрируемое в эксперименте). На вставке показаны модифицированные графики Гинье для сечения с соответствующими линейными аппроксимациями. Функция $p_c(r)$ для поперечного сечения выявляет особенности среднего сечения спирали. Обнаружены три широких пика, которые соответствуют характерным расстояниям между центрами масс звеньев, составляющих

спираль. Количество таких пиков дает количество структурных единиц, приходящихся на один виток спирали.

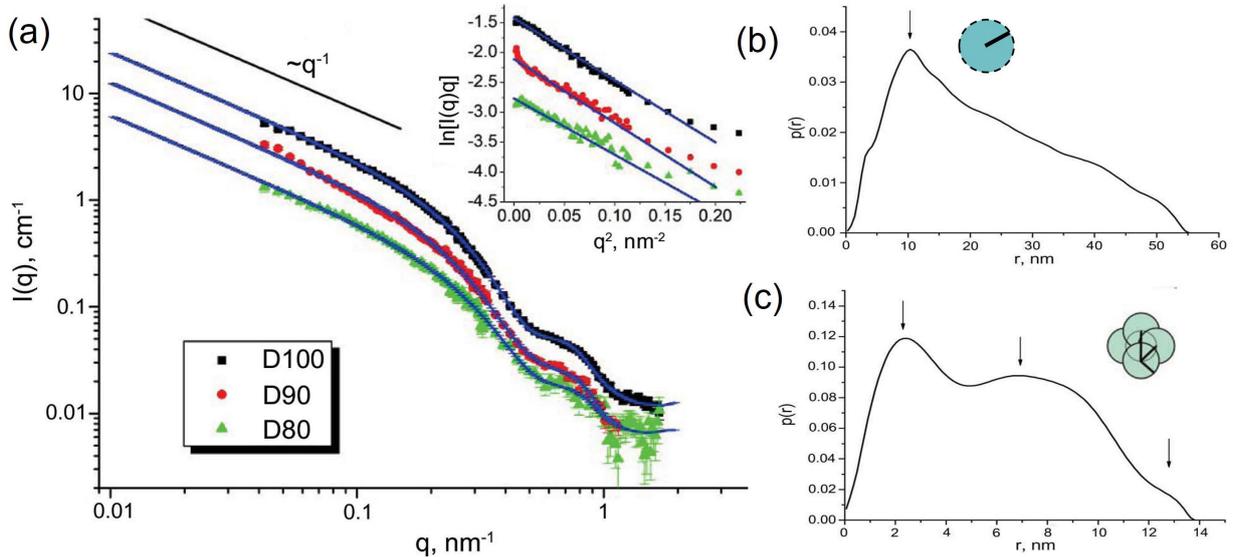


Рис.3.26. (а) Экспериментальные кривые SANS (точки) и наилучшие аппроксимации по процедуре косвенного преобразования Фурье (линии) для амилоидных растворов лизоцима с разным процентным содержанием дейтерированного компонента в растворителе, указанного в легенде. Начальные участки кривых моделируются степенным законом $\sim q^{-1}$, соответствующим стержнеобразным частицам. На вставке показаны графики Гинье поперечного сечения с соответствующими линейными приближениями. Функции распределения парных расстояний: (b) для полной формы частиц (образец D100); позиция пика соответствует эффективному радиусу поперечного сечения амилоидных агрегатов; (с) для поперечного сечения; характерные пики (отмечены стрелками) соответствуют характерным парным расстояниям в усредненном поперечном сечении спиральной структуры амилоидных агрегатов. Экспериментальные данные получены на установке SANS-II, PSI (Швейцария). [Avd2013]

Заключение к §3.3

- Функция распределения парных расстояний (РПР) есть представление рассеяния в прямом пространстве, которое эквивалентно кривой рассеяния в обратном пространстве. Форм-факторы рассеяния дают характерные функции РПР.
- Для сложных форм пики функций РПР соответствуют субчастицам и характерным расстояниям между ними.
- Функции РПР для сильноанизотропных форм имеют особенности, которые обуславливают их специфический вид. Как и для форм-фактора рассеяния, это позволяет проводить более эффективный анализ данных.

Глава 4. СИСТЕМЫ С КОРРЕЛИРУЮЩИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

§4.1. Взаимодействующие частицы в жидких коллоидных растворах. Структурный фактор рассеяния

4.1.1. Общий подход

В рассмотренных выше случаях положения неоднородностей в однородной матрице были нескоррелированы, так как взаимодействие между частицами отсутствовало. Для электрически нейтральных наночастиц, помещенных в жидкую среду, это означает, что их объемная доля в растворе не превышает 1 %. Тогда интенсивность рассеяния на всей системе определяется рассеянием на одной частице (форм-фактором), умноженным на число частиц в единичном объеме образца. Взаимодействие между частицами в жидких коллоидных растворах приводит к дополнительной модуляции рассеяния, известной как структурный фактор. В случае сферически-симметричных монодисперсных частиц с изотропным потенциалом межчастичного взаимодействия по аналогии с рассеянием на ансамбле атомов в жидкости (§1.1) интенсивность рассеяния модифицируется как:

$$I(q) = nV_0^2 (\overline{\Delta\rho})^2 P(q)S(q), \quad (4.1a)$$

$$S(q) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr, \quad (4.1b)$$

где $g(r)$ – радиальная функция распределения неоднородностей в растворе, $S(q)$ – *структурный фактор* коллоидных частиц. Выражение (4.1b) по виду повторяет структурный фактор жидкости (1.8), т.е. в коллоидных растворах с жидкими средами в первом приближении рассеяние от взаимодействующих наночастиц можно рассматривать в рамках теории жидкостей, перенесенной на наномасштаб (1-100 нм). Основная задача состоит в том, чтобы найти функцию радиального распределения для наночастиц, которая, в свою очередь, определяется потенциалом взаимодействия между частицами. Если по форм-фактору $P(q)$ судят о парных корреляциях внутри частиц, то структурный фактор $S(q)$ связан с межчастичными корреляциями. Таким образом, анализ структурного фактора в SANS позволяет сделать вывод о потенциале межчастичного взаимодействия в коллоидной системе (см. Рис.4.1). Для этого коллоидная система должна быть термодинамически устойчива: внутренняя энергия ансамбля наночастиц в жидкой матрице, $\sim kT$, должна быть одного порядка или больше чем энергия взаимодействия (по модулю) между частицами, т.е. ни притяжение, ни отталкивание не должны быть слишком сильными для устойчивости раствора.

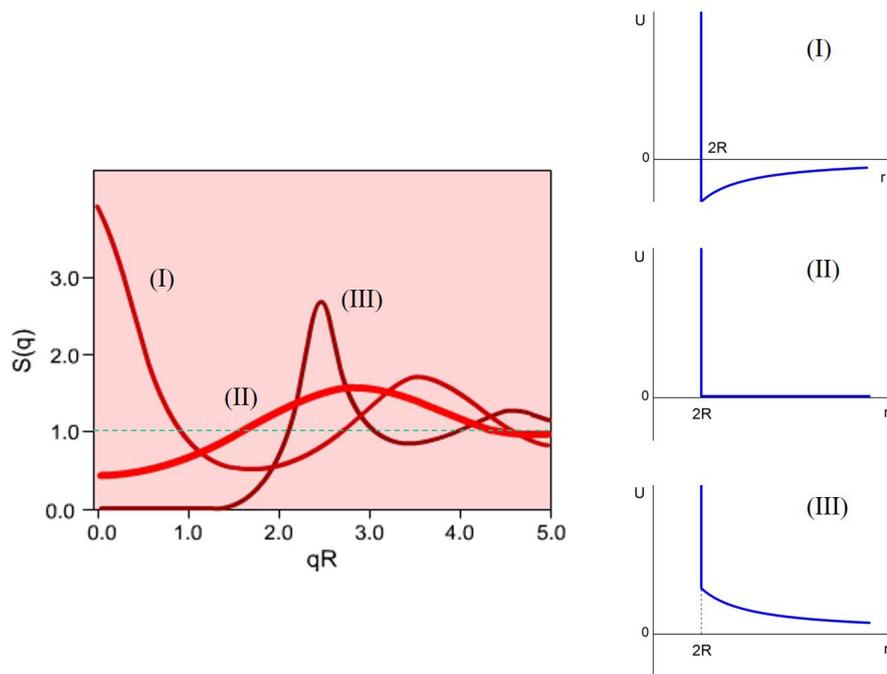


Рис.4.1. Виды структурного фактора равновесных коллоидных растворов для разных типов потенциала взаимодействия между частицами со сферической симметрией: (I) дальнедействующее притяжение с ближнедействующим отталкиванием; (II) ближнедействующее отталкивание (твердые шары); (III) дальнедействующее отталкивание с ближнедействующим отталкиванием.

Основным используемым уравнением теории жидкостей является уравнение Орнштейна-Цернике, связывающее полную корреляционную функцию $h(r) = g(r) - 1$ и прямую корреляционную функцию $c(r)$:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int_V c(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (4.2a)$$

или

$$h(r) = c(r) + n \int_V c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \quad (4.2b)$$

Уравнение (4.2) учитывает два вклада в полную корреляционную функцию: прямую корреляцию между двумя частицами и полную косвенную корреляцию между двумя частицами – сумму корреляций, появляющихся за счет взаимодействия через третью частицу. Преобразование Фурье уравнения (4.2b) дает выражение для структурного фактора:

$$S(q) = 1 + n \hat{h}(q) = (1 - n \hat{c}(q))^{-1}, \quad (4.3)$$

где $\hat{h}(q)$, $\hat{c}(q)$ – Фурье-образы соответствующих корреляционных функций. Из (4.3) на основе экспериментального $S(q)$, как и в случае дифракции на жидкостях, ищут полную

корреляционную функцию, определяемую функцией распределения по радиальным расстояниям. Для связи корреляционных функций с потенциалом взаимодействия используют так называемые *замыкающие отношения*. Существует несколько замыкающих отношений, которые являются приближениями к реальной ситуации. Выбор зависит от предполагаемого для системы характера взаимодействия. Различные замыкающие отношения обсуждаются в [Kal1995]. Таким образом, при моделировании структурного фактора пробуются разные потенциалы и замыкающие отношения, которые наилучшим образом описывают структурный фактор рассеяния, наблюдаемый в эксперименте.

Существуют и другие подходы к нахождению $S(q)$ исходя из известного потенциала межчастичного взаимодействия (см. ссылки в [Ped1997]), однако все они базируются на численном решении интегральных уравнений с помощью итерационных процедур, что затрудняет их использование на практике.

В общем случае решение уравнения (4.3) – сложная задача. Даже когда удается получить решения, выражения для структурного фактора довольно громоздки. Простейшей системой взаимодействующих частиц, для структурного фактора которой известно аналитическое решение, является раствор нейтральных твердых шаров с радиусом R . *Потенциал твердых шаров*, или потенциал взаимодействия исключенного объема (потенциал Π на Рис.4.1), является потенциалом отталкивания. Он отражает простой факт – шары не могут проникать друг в друга. Для описания короткодействующего взаимодействия используется *замыкающее отношение Перкуса-Йевики*:

$$c(r) = g(r) \left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \right], \quad (4.4)$$

которое дает нулевую $c(r)$ при $r > 2R$, т.е. при нулевом потенциале взаимодействия (см. потенциал Π на Рис.4.1). При $r < 2R$ прямая корреляционная функция ищется в зеркальном виде относительно $g(r)$, что дает строгое обоснование для приближения обеих функций в виде полинома 3-й степени. В результате получают следующее решение уравнения (4.3) для структурного фактора:

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\varphi \frac{G(2qR)}{2qR}} \quad (4.5a)$$

$$G(x) = \alpha \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} + \beta \frac{2x \sin x + (2 - x^2) \cos x - 2}{x^3} + \gamma \frac{-x^4 \cos x + 4(3x^2 - 6) \cos x + 4(x^3 - 6x) \sin x + 24}{x^5}, \quad (4.5b)$$

$$\alpha = \frac{(1 + 2\varphi)^2}{(1 - \varphi)^4}, \quad \beta = \frac{-6\varphi(1 + \varphi/2)^2}{(1 - \varphi)^4}, \quad \gamma = \frac{\alpha\varphi}{2}. \quad (4.5c)$$

Несмотря на громоздкое выражение, структурный фактор (4.5) содержит только два свободных параметра, которые можно варьировать при подгонке к экспериментальным данным: радиус шара и объемную долю частиц в растворе. Изменение $S(q)$ с ростом φ продемонстрировано на Рис.4.2. При условии $\varphi < 0.05$ в выражении (4.5a) могут быть оставлены линейные по φ слагаемые:

$$S(q) \approx 1 - 24\varphi \frac{G(2qR)}{2qR} \approx 1 - 8\varphi\Phi(2qR). \quad (4.6)$$

Данное выражение известно как *приближение Дебая*. Оно может быть получено с использованием теории возмущений, если в качестве приближения для $g(r)$ использовать в (4.1b) радиальную функцию распределения для идеального газа, не зависящую от φ :

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r \leq 2R \\ 1, & r > 2R \end{cases}. \quad (4.7)$$

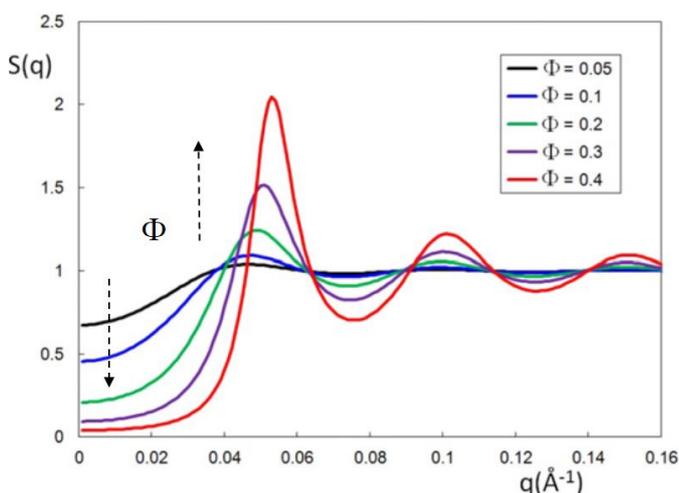


Рис.4.2. Расчетный структурный фактор ансамбля нейтральных монодисперсных шаров при изменении объемной доли (здесь Φ) шаров в растворе (взаимодействие твердых шаров). Внешний радиус частиц 125 Å. Стрелками отмечено понижение при малых q и рост первого пика с ростом Φ . [Cou2015]

В $S(q)$ на Рис.4.2 можно выделить две характерные особенности, общие для любого потенциала отталкивания (потенциалы II, III на Рис.4.1.). Во-первых, $S(q) < 1$ в малых q и уменьшается с ростом φ , что отражает повышение осмотического давления коллоидного раствора (поведение $S(q)$ в малых q рассмотрено ниже). Во-вторых, наблюдается ярко выраженный пик структурного фактора, положение которого соответствует обратной характерной длине (радиусу) корреляции, при которой отталкивание между частицами становится значительным. Видно, что концентрирование раствора заметно влияет на рассеяние, начиная с $\varphi \sim 0.05$. Для разбавленных систем с $\varphi < 0.05$ структурный фактор близок к единице во всем диапазоне q , поэтому интенсивность рассеяния (4.1a) определяется преимущественно форм-фактором рассеяния частиц. Это обстоятельство обуславливает способ экспериментального выделения $S(q)$ из выражения (4.1a). Система разбавляется до тех пор, пока зависимость $I(q)$ не стабилизируется, т.е. зависимость $I(q)/\varphi$ остается неизменной. Это означает, что $I(q)$ описывается только форм-фактором,

а $S(q) = 1$. Такая зависимость $I(q, \varphi \rightarrow 0)$ далее используется для определения $S(q)$ в случае концентрированного раствора согласно:

$$S(q) = I(q)/I(q, \varphi \rightarrow 0). \quad (4.8)$$

Разбавление системы, однако, приводит к понижению интенсивности рассеяния и к ухудшению статистики, особенно для больших q . Это ограничивает возможность экспериментального определения $S(q)$ в широком диапазоне q с хорошей точностью, особенно для частиц малого объема.

При наличии в потенциале взаимодействия компоненты притяжения (потенциал (I) на Рис.4.1) функция $g(r)$ и соответствующий структурный фактор представляют собой результат конкуренции двух типов взаимодействия, который может по-разному проявляться на разных масштабах. Например, для потенциала с притяжением на Рис.4.1. имеем притяжение на больших расстояниях, которое отвечает за появление центрального пика: в отличие от потенциала с чистым отталкиванием здесь $S(q) > 1$ в малых q . На расстояниях порядка размера частиц начинает проявляться компонента отталкивания, что определяет появление пика в $S(q)$ вне области малых q .

В приближении экспоненциального спада прямой корреляционной функции на большом расстоянии:

$$c(r) \sim \frac{1}{r} \exp(-r/\xi) \quad (4.9)$$

где ξ – *длина корреляции*, задающее характерное расстояние, на которое распространяется прямая корреляционная функция, для структурного фактора уравнение Орнштейна-Цернике (4.3) дает:

$$S(q) = \frac{S(0)}{1 + (\xi q)^2}. \quad (4.10)$$

Таким образом, в структурном факторе появляется центральный лоренцевский пик с шириной $\sim 1/\xi$.

Различные модели для расчета структурного фактора собраны в [Ped1997]. Учет влияния взаимодействия через моделирование структурного фактора проводится по выбору во многих программах по моделированию кривых рассеяния, отмеченных в §2.1.

4.1.2. Асимптотика малых векторов рассеяния

Характер взаимодействия на больших расстояниях можно оценить, анализируя структурный фактор при малых q в зависимости от концентрации частиц в растворе. Особенно это важно для небольших частиц с размером ~ 1 нм, для которых определение структурного фактора в широком диапазоне затруднено из-за малости интенсивности рассеяния при больших q . Начальная часть кривой, которая может быть описана с помощью аппроксимации Гинье, подвержена влиянию структурного фактора, который

меняет интерпретацию как интенсивности при нулевом q , так и квадратичного радиуса инерции (в этом случае он называется *кажущимся радиусом инерции*).

Переход от разбавленных к полуразбавленным растворам рассматривают в терминах вириального разложения для газа взаимодействующих частиц, которое описывает осмотическое давление коллоидного раствора. Поправки к уравнению идеального газа записываются в виде ряда по степеням концентрации частиц:

$$\frac{P}{kT} = n + A_2(T)n^2 + A_3(T)n^3 + \dots \quad (4.11)$$

Соответствующие коэффициенты разложения A_j известны как *вириальные коэффициенты*. При $n \rightarrow 0$ выражение (4.11) сводится к уравнению идеального газа (взаимодействие между частицами в коллоидном растворе пренебрежимо мало). При достаточно малой концентрации частиц в вириальном разложении (4.11) можно ограничиться вторым членом. При $A_2 > 0$ осмотическое давление повышается за счет эффективного отталкивания между частицами, при $A_2 < 0$ осмотическое давление понижается за счет эффективного притяжения между частицами. Переходя к объемной доле $\varphi = nV_0$ и используя, аналогично приближению Гинье, разложение (3.12) в подынтегральном выражении (4.1b) с ограничением суммирования слагаемым с q^2 , получаем [Bez1992]:

$$S(q) \approx 1 + \varphi B_2(1 - q^2 E^2 / 3), \quad (4.12a)$$

$$B_2 = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^\infty (g(r) - 1)r^2 dr, \quad (4.12b)$$

$$E^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty (g(r) - 1)r^4 dr / \int_0^\infty (g(r) - 1)r^2 dr. \quad (4.12c)$$

Используя в (4.1a) приближение Гинье для $P(q)$ и приближение (4.12a) для $S(q)$, для модифицированных (с учетом эффекта структурного фактора) параметров Гинье получаем:

$$\tilde{T}(0) = \varphi(\overline{\Delta\rho})^2 V_0 S(0) = \varphi(\overline{\Delta\rho})^2 V_0 (1 + \varphi B_2), \quad (4.13a)$$

$$\tilde{R}_g^2 = R_g^2 + \frac{\varphi B_2 E^2}{1 + \varphi B_2} \approx R_g^2 + \varphi B_2 E^2. \quad (4.13b)$$

Из уравнения сжимаемости, связывающего *коэффициент изотермической сжимаемости* χ_T (а, следовательно, и давление) с радиальной функцией распределения [Kal1995]:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{S(0)}{nkT}. \quad (4.14)$$

Таким образом, значение структурного фактора рассеяния при нулевом q дает информацию об изотермической сжимаемости коллоидного раствора. Коэффициент B_2

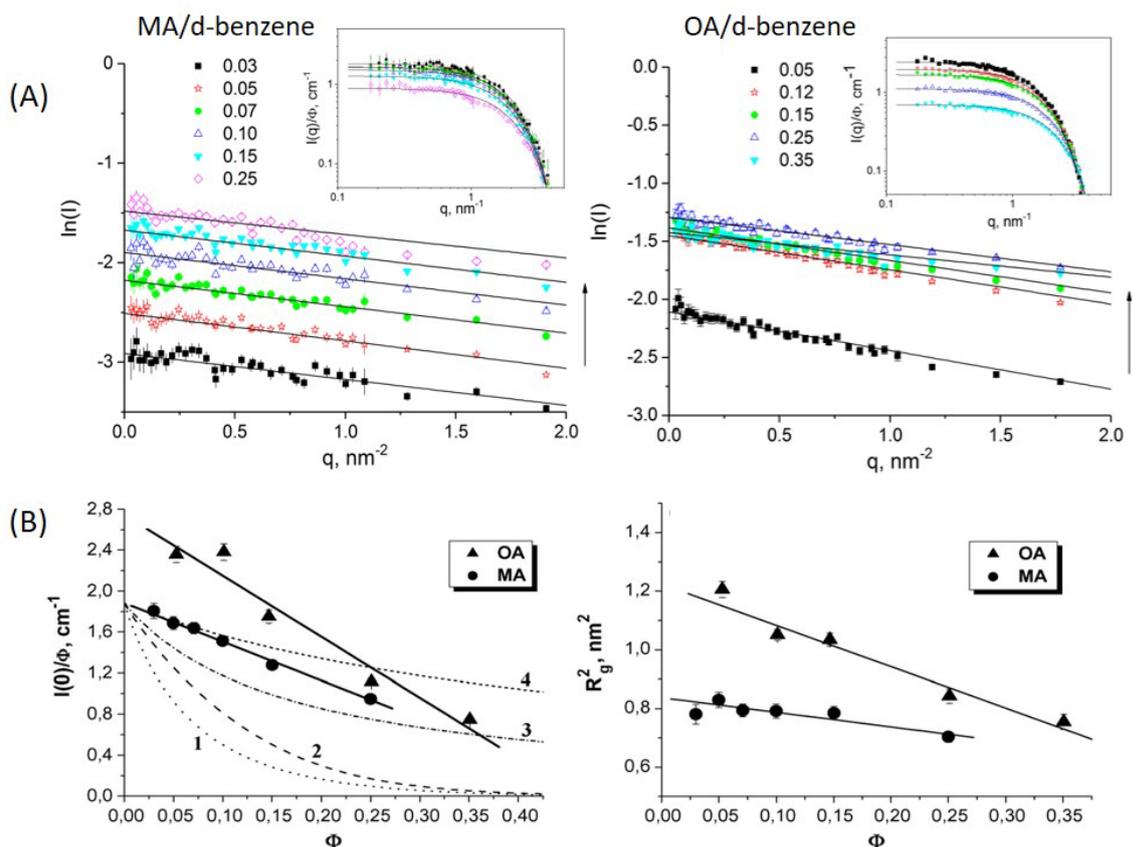
иногда называют *вторым вириальным коэффициентом для структурного фактора*. Знак коэффициента B_2 противоположен знаку соответствующего коэффициента A_2 в уравнении состояния (4.11). С ростом φ в случае $B_2 < 0$ структурный фактор $S(0)$ понижается (давление растет), т.е. превалирует отталкивание; в случае $B_2 > 0$ структурный фактор $S(0)$ повышается (давление падает), превалирует притяжение. Параметр B_2 получают, строя экспериментальную зависимость $I(0)/\varphi \sim \varphi$.

Так же как и $S(0)$, кажущийся квадратичный радиус инерции растет с концентрацией в случае притяжения и уменьшается в случае отталкивания. В случае $B_2 < 0$ при сильном вкладе второго слагаемого выражение (4.13b) может быть отрицательным. К записи \tilde{R}_g^2 в случае взаимодействующих частиц относятся как к обозначению. Физического смысла «квадрата радиуса инерции», как в случае не взаимодействующих частиц, данная величина не несет. Этот казус некоторым образом отражает дуализм в подходе к интерпретации данных малоуглового рассеяния. В общем случае результатом эксперимента является нахождение парной корреляционной функции, которая в случае не взаимодействующих компактных неоднородностей с более-менее выраженной границей раздела определяется плотностью распределения длины рассеяния внутри одной неоднородности. Для таких неоднородностей можно определить понятие размера через приближение Гинье. Если четкой границы у неоднородности нет, то следует говорить о затухании с расстоянием парных корреляций. Как раз такая ситуация наблюдается в случае взаимодействующих наночастиц, когда корреляции простираются за пределы частицы. В этом случае понятием размера частицы напрямую пользоваться нельзя. Следует говорить о длине корреляции. Однако, когда эффект взаимодействия мал, в первом приближении пользуются приближением Гинье и условным понятием эффективного размера.

Зависимость (4.13b) используются на практике для определения истинного радиуса инерции частиц R_g при разбавлении системы. Из аналитического решения для твердых шаров (4.5) при малых φ видно, что $B_2 = -8$ (см. разложение (4.6)). Разные модели дают разные значения коэффициента B_2 . Таким образом, этот параметр можно использовать для выбора модели. Также он является дополнительной интегральной характеристикой для контроля согласованности модели, аналогично истинному радиусу инерции в анализе форм-фактора.

Наглядным примером анализа зависимостей модифицированных параметров Гинье от концентрации является исследование с помощью SANS взаимодействия небольших молекул *монокарбоновых кислот* в органических растворах. Здесь рассматриваются две насыщенные линейные кислоты: миристиновая, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, и стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$; и одна ненасыщенная изогнутая олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, в дейтерированном бензоле. Из-за относительно малого объема в экспериментах SANS наблюдается только область Гинье (Рис.4.3), из которой определены параметры Гинье: интенсивность при нулевом q и кажущийся квадратичный радиус инерции. Зависимости $I(0)/\varphi \sim \varphi$ в случае олеиновой и миристиновой кислот дают отрицательные наклоны, т.е. имеет место отталкивание. Сравнение этой зависимости с

расчетными зависимостями для моделей с чисто отталкивающими потенциалами показывает существенное различие; отсюда: хотя в системе преобладает отталкивание, все же в потенциале взаимодействия присутствует существенная компонента притяжения. В растворах стеариновой кислоты преобладает притягивающая составляющая в потенциале взаимодействия, и ситуация иная. На этой же зависимости, которую можно построить только для самых малых концентраций, виден положительный наклон. При высоких концентрациях в растворах насыщенных кислот наблюдается дополнительный рост интенсивности малоуглового рассеяния в малых q из-за резкой агрегации молекул и образовании в растворе новой фазы. В растворах более длинной стеариновой кислоты это происходит при меньшей концентрации по сравнению с миристиновой кислотой. Наконец, при самых высоких концентрациях появляется небольшой дифракционный пик, который показывает, что имеет место переход в жидкокристаллическое состояние с длинопериодическими структурами; из позиции пика q_c , согласно формуле Брэгга-Вульфа (см. Приложение А, п. А.3.3), межплоскостное расстояние $d = 2\pi/q_c$ в таких структурах составляет 2.96 нм (раствор миристиновой кислоты) и 3.81 нм (раствор стеариновой кислоты). Радиус инерции, экстраполированный к нулевой концентрации согласно (4.13b) указывает на то, что молекулы насыщенных кислот образуют в растворах димеры за счет мостиков с водородной связью между карбоксильными группами. Это подтверждается в экспериментах по ИК-спектроскопии, откуда следует, что в растворах стеариновой кислоты почти все растворенные молекулы находятся в димерном состоянии.



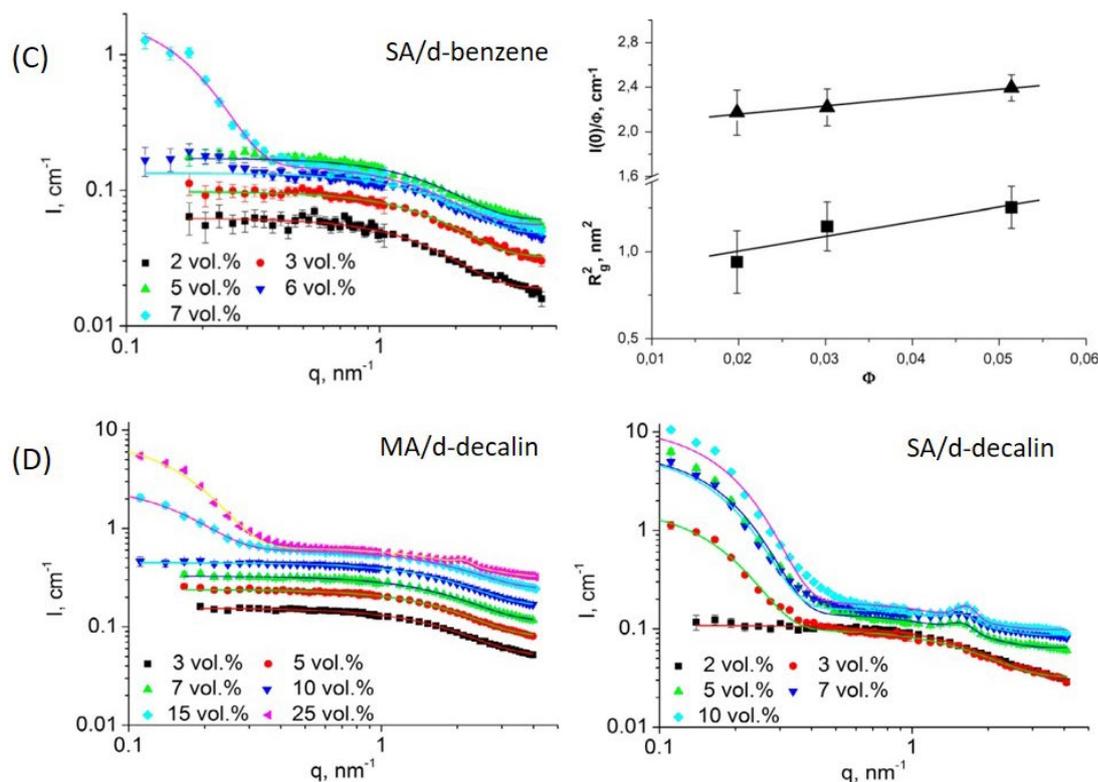


Рис.4.3. Применение SANS в изучении растворов жирных кислот (миристиновая кислота (МА), олеиновая кислота (ОА), стеариновая кислота (SA)) в дейтерированных органических растворителях (бензол, декалин) для широкого диапазона концентраций. Экспериментальные данные получены на установке YS, BNC (Венгрия). [Pet2009], [Ere2015]

(А) Графики Гинье с соответствующими линейными аппроксимациями для растворов МА и ОА в бензоле. Обозначены объемные доли молекул в растворе (здесь Φ). Стрелки показывают рост концентрации. Остаточный фон вычтен. На вкладках даны кривые рассеяния, нормированные на объемную долю, в двойном логарифмическом масштабе.

(В) Зависимости экспериментальных параметров Гинье от объемной доли. Сплошные линии следуют линейным аппроксимациям согласно выражениям (4.13) соответственно. Отрицательные наклоны соответствуют преимущественному отталкиванию между молекулами ($B_2 < 0$). Пунктирные линии для зависимости $I(0)/\Phi \sim \Phi$ показывают расчетные зависимости для различных модельных потенциалов взаимодействия: 1 – твердые сфероцилиндры; 2 – жесткие шары; 3,4 – модель RPA для жестких вытянутых цилиндров с разным рескейлингом для объема цилиндров (источники моделей см. в [Pet2009]).

(С) Экспериментальные кривые для SANS на растворах SA в бензоле и зависимости параметров Гинье от объемной доли для малых (< 6 об. %) значений Φ . Сплошные линии соответствуют аппроксимации Гинье с фоновой добавкой; при $\Phi > 6$ об. % добавлен вклад Гинье, соответствующий агрегатам. Сплошные линии для параметров Гинье следуют линейным аппроксимациям согласно выражениям (4.13) соответственно. Положительные наклоны соответствуют преимущественному притяжению между молекулами ($B_2 > 0$).

(D) Экспериментальные кривые для SANS на растворах МА и SA в декалине. Сплошные линии соответствуют аппроксимации Гинье с фоновой добавкой. При достаточно больших концентрациях из-за образования агрегатов наблюдается резкий подъем в области Гинье и появляется дифракционный пик в области больших q .

4.1.3. Эффекты полидисперсности и анизотропии взаимодействия

Эффект полидисперсности более сложен для описания в случае ансамбля взаимодействующих частиц по сравнению с разбавленными растворами. Так как структурный фактор рассеяния зависит от размера частиц, прямое усреднение интенсивности рассеяния (4.1а) по функции полидисперсности вида:

$$I(q) = n \int D_n(R) (\overline{\Delta\rho})^2 V^2 P(q, R) S(q, R) dR \quad (4.15)$$

предполагает, что частицы близких размеров расположены близко друг к другу, т.е. вся система состоит из подансамблей, каждый из которых занимает свой собственный макроскопический объем и характеризуется своим структурным фактором, соответствующим определенному размеру. Такое поведение в растворах невозможно: частицы разных размеров перемешиваются в одном общем объеме. Тем не менее, из-за простоты выражение (4.15) все же используют на практике для качественной оценки эффекта взаимодействия. Оно известно как *приближение локальной монодисперсности*. В общем случае для описания межчастичных корреляций вводят парциальные функции радиального распределения: двухчастичные корреляции описывают функцией $g(r, R_1, R_2)$, которая представляет собой радиальное распределение частиц одного вида (с радиусом R_1) вокруг выбранной частицы другого вида (с радиусом R_2). Фурье-преобразование этой функции дает *парциальный структурный фактор*:

$$S(q, R_1, R_2) = \delta(R_1 - R_2) + \tilde{H}(q, R_1, R_2) \quad (4.16a)$$

$$\tilde{H}(q, R_1, R_2) = \sqrt{D_n(R_1)D_n(R_2)} \int_0^\infty (g(r, R_1, R_2) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (4.16b)$$

При суммировании по парциальным структурным факторам интенсивность рассеяния на всем ансамбле принимает вид:

$$I(q) = n \int \int dR_1 dR_2 \sqrt{D_n(R_1)D_n(R_2)} (\overline{\Delta\rho}(R_1))^2 V^2(R_1) (\overline{\Delta\rho}(R_2))^2 V^2(R_2) f(q, R_1) f(q, R_2) S(q, R_1, R_2) \quad (4.17)$$

Ни в одном из обозначенных подходов выделить из (4.15), (4.17) некоторый эффективный структурный фактор не представляется возможным. Тем не менее, как первый шаг, для качественной оценки в полидисперсных системах используют выражение (4.8) для определения из экспериментальных кривых рассеяния эффективного структурного фактора в монодисперсном приближении. По наличию и изменению (позиции, ширины) пиков судят о характере суммарного взаимодействия и его эволюции в различных условиях (см. пример на Рис.4.36, п. 4.5.1)

Аналитически влияние полидисперсности на интенсивность рассеяния взаимодействующих частиц можно описать в редких случаях. Опять же, это возможно для ансамбля нейтральных твердых шаров с полидисперсностью по размерам [Vri1979, Fre1986a]. В этом случае выражение для интенсивности рассеяния (4.17) раскладывается

на множество комбинаций различных средних по функции полидисперсности. Свободные параметры включают с себя общую объемную долю частиц в растворе и параметры распределения по размерам. В случае, когда функция полидисперсности задается непрерывной функцией с двумя параметрами, число свободных параметров, которые можно варьировать при подгонке кривых рассеяния, равно трем. Для слабовзаимодействующих частиц со сферической симметрией применение приближения твердых шаров дает оценку характерного значения внешнего радиуса (например, наиболее вероятное значение), которое можно сравнивать с аналогичным параметром, найденным из анализа форм-фактора в разбавленных растворах, т.е. имеется дополнительный критерий на согласованность результатов для одной системы. Более подробно данный вопрос представлен в *Приложении С*, п. С.2, где даны выражение для рассеяния на системе полидисперсных шарообразных частиц в приближение Перкуса-Йевики и пример его использования на практике.

В случае, когда степень полидисперсности достаточно мала, становится возможным упрощение выражения (4.17) и приведение интенсивности рассеяния к эффективному виду монодисперсного случая (4.1а). Так называемое *приближение развязки* подразумевает отсутствие корреляции между межчастичным расстоянием и размером частиц, что позволяет заменить в (4.16b) парциальные функции $g(r, R_1, R_2)$ на одну функцию $g(r, \langle R \rangle)$, где $\langle R \rangle$ – средний радиус частиц. Исходя из (4.16а) и (4.17) получаем:

$$I(q) = n \int dR_1 D_n(R_1) (\overline{\Delta\rho}(R_1))^2 V^2(R_1) f^2(q, R_1) + n(S(q) - 1) \left[\int dR_1 D_n(R_1) (\overline{\Delta\rho}(R_1))^2 V^2(R_1) f(q, R_1) \right]^2 \quad (4.18)$$

где $S(q)$ – структурный фактор твердых шаров с радиусом $\langle R \rangle$. Как результат, в выражении для интенсивности рассеяния можно выделить множитель, который называется кажущимся структурным фактором $\tilde{S}(q)$:

$$I(q) = n \langle V_0^2 (\overline{\Delta\rho})^2 P(q) \rangle \tilde{S}(q), \quad (4.19a)$$

$$\tilde{S}(q) = 1 + \beta(q)[S(q) - 1], \quad (4.19b)$$

$$\beta(q) = \langle V_0 \overline{\Delta\rho} f(q) \rangle^2 / \langle V_0^2 (\overline{\Delta\rho})^2 f^2(q) \rangle. \quad (4.19c)$$

Скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по функции полидисперсности. $\tilde{S}(q)$ определяется отношением квадрата средней амплитуды к среднему квадрату амплитуды, которое зависит от ширины распределения частиц по размерам. Термин «кажущийся структурный фактор» используется потому, что в определении $\tilde{S}(q)$, по сути, включен форм-фактор, т.е. структурный и форм-факторы не являются независимыми. Точность этого приближения оценивалась, прежде всего, для модельной интенсивности рассеяния в случае полидисперсных твердых шаров, рассчитанной на основе аналитического решения. Сравнение истинной кривой и ее аппроксимаций показывает, что приближение развязки

хорошо работает для объемных долей до 10%. При более высоких концентрациях имеют место систематические отклонения в области малых q .

С проблемой учета эффекта полидисперсности сравнимо и введение в рассмотрение анизотропных потенциалов близкогодействующего взаимодействия. В этом случае корреляционные функции зависят как от координат центров масс частиц, так и от взаимной ориентации частиц. При малой анизотропии формы в приближении развязки используют радиальную функцию жестких шаров с эквивалентным объемом (радиус R_e). В таком приближении парциальный структурный фактор рассеяния имеет вид:

$$S(q, \bar{e}_1, \bar{e}_2) = \delta(\bar{e}_1 - \bar{e}_2) + \tilde{H}(q, R_e), \quad (4.20a)$$

$$\tilde{H}(q, R_e) = \int_0^\infty (g(r, R_e) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr, \quad (4.20b)$$

где \bar{e}_1, \bar{e}_2 - единичные векторы ориентаций частиц. По аналогии с (4.18) для интенсивности рассеяния на системе дезориентированных одинаковых однородных анизотропных частиц с центром инверсии получаем:

$$I(q) = (1/4\pi)n(\Delta\rho)^2 V_0^2 [\int d\Omega_1 f^2(q, \bar{e}_1) + (S(q) - 1) [\int d\Omega_1 f(q, \bar{e}_1)]^2], \quad (4.21)$$

По сути, выражения (4.19) сохраняются; вместо усреднения по радиусу используется усреднение по телесному углу:

$$I(q) = nV_0^2 (\Delta\rho)^2 \langle f^2(q, \bar{e}_1) \rangle_\Omega \tilde{S}(q), \quad (4.22a)$$

$$\tilde{S}(q) = 1 + \beta(q)[S(q) - 1], \quad (4.22b)$$

$$\beta(q) = \langle f(q, \bar{e}_1) \rangle_\Omega^2 / \langle f^2(q, \bar{e}_1) \rangle_\Omega. \quad (4.22c)$$

3.1.4. Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ

Классическим примером использования одновременного анализа форм-фактора и структурного фактора в интерпретации экспериментальных данных является изучение мицеллярных жидких растворов *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*. *Мицеллы* – это термодинамически устойчивые компактные ассоциации молекул ПАВ из-за наличия в их структуре лиофильной и лиофобной по отношению к растворителю частей. Они образуются в растворе при содержании в нем ПАВ выше *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)*. На Рис.4.4 представлено изучение методом SANS водных растворов двух ПАВ: додецилбензолсульфоновой кислоты и олеата натрия, которые часто используются в качестве стабилизаторов дисперсий наночастиц для различных применений. В водных растворах гидрофильные «головы» ПАВ в мицеллах контактируют с окружающим их растворителем, изолируя гидрофобные хвосты, ориентированные в центр. В случае полярных «голов» ПАВ (как в данном примере) на поверхности мицелл имеется заряд, а, значит, между мицеллами в растворе имеет место дополнительное (к

взаимодействию исключенного объема) кулоновское отталкивание. Рисунок 4.4 показывает эволюцию кривых SANS с увеличением концентрации ПАВ в растворе. При анализе экспериментальных кривых SANS используется так называемое перемасштабированное среднесферическое приближение (модель *RMSA*) [Han1982]. Взаимодействие мицелл описывается суммарным потенциалом, состоящим из потенциала твердых шаров и экранированным кулоновским потенциалом (потенциал типа III на Рис.4.1.), т.е. в потенциале наряду с недоступным отталкивающим твердым шаром радиуса R_{HS} имеется сравнительно длинный спадающий хвост вида:

$$U(r) = \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon(1 + \kappa R_{HS})^2} \frac{\exp[-\kappa(r - 2R_{HS})]}{r}, \quad r > 2R_{HS}, \quad (4.23)$$

где e – заряд электрона, Z – заряд одной мицеллы, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, κ – обратная длина экранирования Дебая-Хюккеля (из-за наличия в растворе свободных ионов).

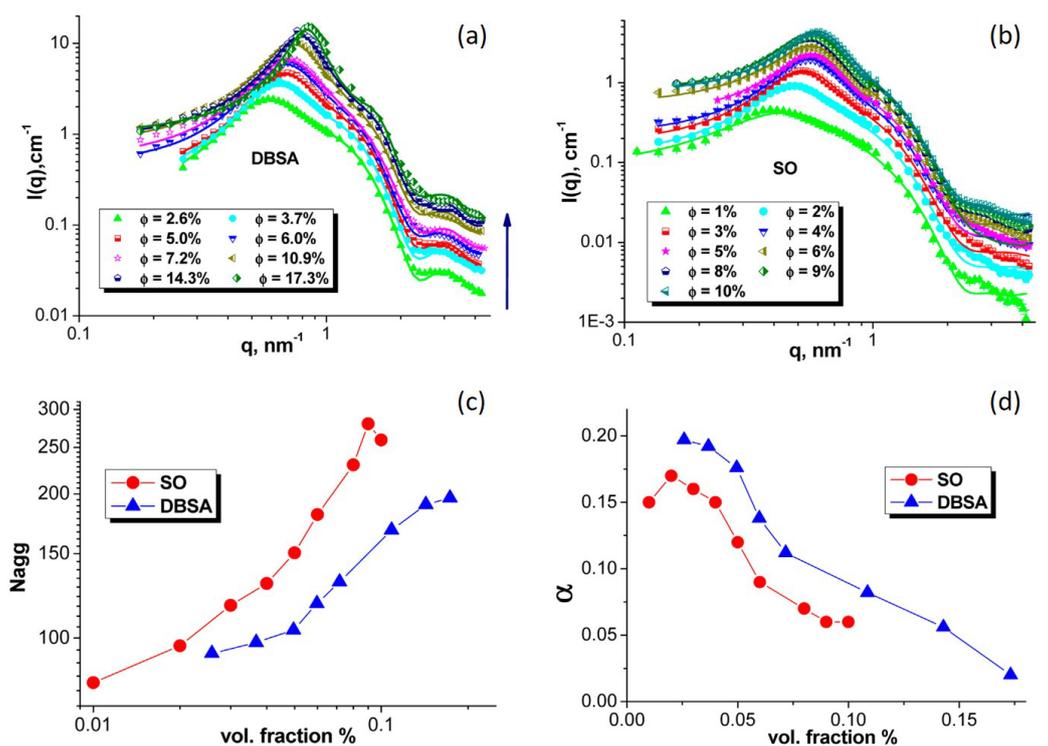


Рис.4.4. Исследование SANS мицеллярных водных (D_2O) растворов ПАВ: додецилбензолсульфоновой кислоты (DBSA) и олеата натрия (OA) в зависимости от объемной доли ПАВ в растворе. (a), (b) Экспериментальные кривые для разных концентраций DBSA и OA с наилучшими подгонками (описание модели см. в тексте). Стрелки показывают рост концентрации. (c), (d) Сравнение для двух ПАВ полученных из подгонок числа агрегации, N_{agg} , и степени ионизации, α , мицелл. Экспериментальные данные получены на установке YS, BNC (Венгрия). [Pet2018].

В качестве замыкающего отношения используется отношение среднесферического приближения (MSA):

$$c(r) = -U(r)/kT, r > 2R_{HS}, \quad (4.24)$$

которое отражает тот факт, что прямые корреляции распространяются на то же расстояние, что и потенциал. В качестве R_{HS} выбирается перемасштабированный по специальной процедуре радиус, что позволяет использовать обозначенный подход для сравнительно малых концентраций.

При моделировании форм-фактора предполагается, что при малой концентрации ПАВ образуются *сферические мицеллы*, которые слегка вытягиваются при увеличении концентрации ПАВ. В общем случае они рассматриваются как однородные эллипсоиды вращения. Чтобы учесть влияние анизотропии формы на структурный фактор, используется приближение развязки. В качестве свободных параметров определяются: агрегационное число (среднее число молекул ПАВ на мицеллу) (Рис.4.4с) степень ионизации мицелл (Рис.4.4d), отношение полуосей эллипсоида для формы мицелл. Из этих параметров затем рассчитываются средний размер и заряд мицелл, длина экранирования взаимодействия в растворителе, поверхностный потенциал. Таким образом, SANS эффективно используется для полной характеристики структуры мицелл и их взаимодействия в растворе. Отметим, что при увеличении концентрации ПАВ в растворах возможен переход от сферических (эллипсоидных) к *цилиндрическим мицеллам*, что требует изменения модели форм-фактора. Примеры использования SANS в изучении различных типов мицелл см. в обзоре [Ped2008].

Заключение к §4.1

- Взаимодействие монодисперсных частиц со сферической симметрией в коллоидном жидком растворе описывается в SANS структурным фактором, который связывает потенциал взаимодействия и корреляционные функции.
- Параметры частиц, в том числе влияющие на взаимодействие, могут быть определены путем одновременной подгонки структурного и форм-фактора к экспериментальной кривой рассеяния.
- Приближение Гинье для кривых рассеяния на взаимодействующих частицах подвергается влиянию структурного фактора. Оно может быть использовано для оценки термодинамических параметров коллоидного раствора, что дает возможность определить преимущественный характер (притяжение/отталкивание) взаимодействия между коллоидными частицами.
- Для ансамблей полидисперсных и анизотропных частиц вклады рассеяния, соответствующие форме и взаимодействию частиц, не факторизуются. Необходимо учитывать перекрестные корреляции. Для малых показателей полидисперсности и анизотропии можно использовать приближение развязки.

§4.2. Полимеры в разбавленных растворах

4.2.1. Идеальные цепи

Полимеры представляют собой длинные линейные или разветвлённые цепные молекулы из повторяющихся атомных групп – мономерных звеньев. Число мономерных звеньев в одной молекуле (*степень полимеризации*) варьируется от 100 до миллиардов (например, геномная цепь ДНК). Полимерные цепи демонстрируют большое разнообразие структур с различной топологией (линейные, гребенчатые, звездообразные, замкнутые, ветвящиеся, сеточные и др. полимеры). В общем случае положения мономеров в пространстве коррелируют из-за взаимодействий между мономерами, причем это может быть как ближнедействие (соседние в цепи мономеры в некоторой окрестности вдоль цепи), так и дальнедействие. При помещении цепи в раствор проявляется дополнительное взаимодействие мономеров с растворителем и, в общем случае, другими растворенными компонентами (например, солями), что также влияет на корреляции в положениях мономеров. В результате полимерная цепь из большого (но конечного) числа мономеров образует в некотором смысле устойчивое образование, с корреляциями между мономерами, длина которых из-за конечной степени агрегации ограничена сверху. Такое образование называется полимерным клубком. По сути, как и жидкость, полимерный клубок является ансамблем взаимодействующих мономеров со значительным уменьшением степеней свободы в фазовом пространстве из-за наличия частичных сильных связей между ними. Таким образом, с точки зрения упорядочения полимерный клубок занимает промежуточное положение между кристаллическим и жидким состоянием. Вид распределения парных корреляций в полимерной цепи зависит от типа полимера, который определяется различными характеристиками, включая топологию цепи, виды химических связей и их однородностью вдоль цепи и др.. Полимеры являются надмолекулярными структурами, характерные длины парных корреляций в клубке лежат на наномасштабе (1–100 нм), что и определяет появление малоуглового рассеяния, как в случае любых наноразмерным неоднородностей. Из-за своего промежуточного положения, отмеченного выше, полимерные клубки можно рассматривать либо как псевдокомпактную частицу с внутренним неоднородным распределением ПДР и говорить о соответствующей интенсивности рассеяния, как о форм-факторе полимерного клубка, либо как псевдожидкость со специфическим структурным фактором, определяемым взаимодействием между мономерами. Это чисто терминологическая неопределенность, которая никоим образом не влияет на интерпретацию интенсивности рассеяния, цель которой – определить непосредственно корреляционные функции, отвечающие за распределение атомов в пространстве, или, если это затруднительно, найти интегральные характеристики корреляционных функций. Здесь мы используем термин «структурный фактор».

Полимерная цепь характеризуется наличием большого количества конформаций с близкими минимальными энергиями и относительными глубинами локальных

минимумов, что определяет ее *гибкость* (неустойчивость формы). Как результат, в общем случае полимерный клубок не имеет фиксированной структуры. Структура полимерного клубка понимается в статистическом смысле: имеется набор конформаций с некоторым распределением; определенная конформация принимается полимерной цепью с какой-то вероятностью. Время жизни в одной конформации из-за температурного фактора ограничено и определяется относительной глубиной локального энергетического минимума. При наличии большого числа полимерных клубков одного типа в растворе можно использовать усреднение по ансамблю уже клубков. При этом взаимодействие между клубками должно быть малым, т.е. будучи раствором некоррелирующ неоднородностей, раствор с полимерными клубками должен быть разбавленным (не более 1 %). Таким образом, в эксперименте по упругому рассеянию на разбавленных растворах полимеров определяется усредненная структура полимерной цепи в клубке. Внутреннюю динамику (переходы из одной конформации в другую) изучают с помощью неупругого (квазиупругого) нейтронного рассеяния [Ash2020].

Качественное рассмотрение основных механизмов, определяющих частичное упорядочение полимерных цепей в растворах, проводят для упрощенного понятия – *идеальной цепи*. Для линейных полимеров идеальной цепью называется условная линейная полимерная цепь, в которой: (i) учитывается взаимодействие только двух ближайших соседей; (ii) связи «не материальны», т.е. не имеют объема; (iii) исключено дальное действие. Для такой цепи набор (распределение) конформаций, задающий статистический полимерный клубок, соответствует максимуму так называемой конформационной энтропии (количество конформаций цепи W , отвечающее одному расстоянию между концами цепи, r_{ee}):

$$S = k \ln(W) \quad (4.25)$$

Переход к реальным полимерным цепям проводят с введением в рассмотрение различных отклонений (в той или иной степени) от отмеченных выше упрощений.

Простейшая модель идеальной полимерной цепи представляет собой *свободно сочлененную цепь*. Ее также называют *Гауссовой цепью* (*Гауссовым клубком*) или цепью случайных блужданий. Мономеры (в случае идеальной цепи – точки) последовательно соединены с одинаковой длиной связи так, что все валентные и торсионные углы связи равновероятны. Самопересечение возможно, так как это идеальная цепь. На Рис.4.5 схематично приведен двумерный аналог такого рода цепей. Для цепи из N мономеров радиус-вектор, проведенный из первого узла в последний узел, может быть представлен как сумма векторов единичных блужданий (направленных вдоль связей):

$$\vec{r}_{ee} = \sum_{j=1}^N \vec{l}_j \quad (4.26)$$

Распределение расстояния между концами цепи по возможным конформациям цепи описывается Гауссовым распределением:

$$p(r_{ee}) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_{ee}^2 \rangle} \right) 4\pi r_{ee}^2 \exp\left(-\frac{3r_{ee}^2}{2\pi \langle r_{ee}^2 \rangle} \right), \quad (4.27)$$

где $\langle r_{ee}^2 \rangle$ - среднеквадратичное расстояния между концами цепи, которое из (4.26) находим как:

$$\langle r_{ee}^2 \rangle = \left\langle \sum_{j,j'} \vec{l}_j \vec{l}_{j'} \right\rangle = Nl^2 + 2 \sum_{j>j'} \langle \vec{l}_j \vec{l}_{j'} \rangle = Nl^2. \quad (4.28)$$

Здесь учитывается тот факт, что сумма перекрестных членов равна нулю из-за нулевого среднего косинуса равномерно распределенного угла между связями. Таким образом, среднеквадратичное расстояние между концами цепи, которое характеризует размер клубка, пропорционально степени полимеризации. Это очень важное *соотношение масштабирования (скейлинга)*, которое может быть представлено как функция характерного размера клубка от количества мономеров в нем. Аналогично, для среднеквадратичного радиуса инерции:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{N(N+2)l^2}{6(N+1)} \approx \frac{Nl^2}{6} = \frac{1}{6} \langle r_{ee}^2 \rangle. \quad (4.29)$$

Отметим что, радиус инерции рассчитывается для дискретного набора рассеивающих центров без использования понятия ПДР. Формально можно ввести распределение контраста внутри некоторой ограниченной области, содержащей клубок. Но объем, занятый растворителем, будет иметь нулевой контраст, никак не влияющий на расчет радиуса инерции.

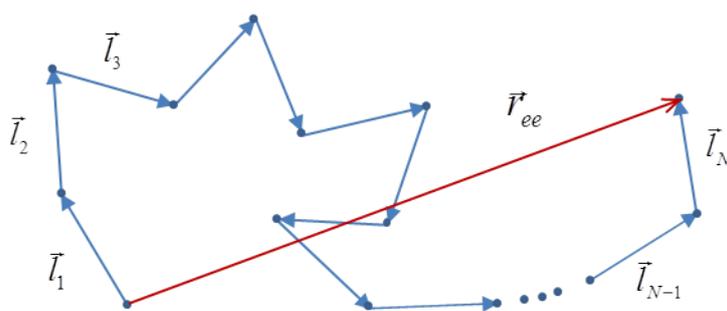


Рис.4.5. Двумерный случай цепи случайных блужданий (Гауссов клубок) из N точечных мономеров. Каждая связь между (шаг блуждания) представлена единичным вектором со случайным направлением, \vec{l}_j . Обозначен вектор \vec{r}_{ee} , соответствующий расстоянию между концами цепи.

Для расчета структурного фактора на дискретной ассоциации центров рассеяния (мономеров) используем *формулу Дебая* в виде, аналогичном для ансамбля атомов в жидкости (1.4):

$$S(q) = (1/N^2) \sum_{jj'} \frac{\sin(qr_{jj'})}{qr_{jj'}}. \quad (4.30)$$

Здесь структурный фактор (аналогично форм-фактору в предыдущих параграфах) отнормирован на единицу, $S(0) = 1$. Опять же, аналогично форм-фактору частицы $P(q)$, структурный фактор рассчитывается для клубка, усредненного по стохастическому ансамблю дезориентированных клубков в растворе, что обуславливает использование изотропного приближения. При таком подходе не используется плотность длины рассеяния. Формально идеальная цепь не занимает объем, поэтому «скрытых» поверхностей между фазами внутри такого полимерного клубка нет; ПДР совпадает с ПДР растворителя кроме счетного множества точек, отвечающих мономерам. Формула (4.30) записана для фиксированной конформации звеньев полимерной цепи. Согласно (4.27) распределение $r_{jj'}$ по всем конформациям для каждой пары jj' при достаточно большой разнице, $|j - j'| > 30$, т.е. при достаточно большом субклубке, имеет вид:

$$p(r_{jj'}) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_{jj'}^2 \rangle} \right) 4\pi r_{jj'}^2 \exp\left(-\frac{3r_{jj'}^2}{2\pi \langle r_{jj'}^2 \rangle} \right), \quad (4.31)$$

где $\langle r_{jj'}^2 \rangle$ рассчитывается по формуле (4.28) с заменой $N = |j - j'|$. Приближение, при котором (4.31) используется для всех (начиная с нулевого) расстояний вдоль цепи $|j - j'|$, дает так называемую *функцию Дебая* [Wei2021]:

$$\begin{aligned} S(q) &= (1/N^2) \sum_{jj'} \int p(r_{jj'}) \frac{\sin(qr_{jj'})}{qr_{jj'}} dr_{jj'} \approx (1/N^2) \sum_{jj'} \exp\left(-\frac{1}{6} q^2 \langle r_{jj'}^2 \rangle\right) = \\ &= 2[\exp(-x) + x - 1] / x^2, \end{aligned} \quad (4.32a)$$

$$x = (qR_g)^2. \quad (4.32b)$$

Параметр $R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ задается через выражение (4.29). Расчетные графики структурного фактора (4.32) представлены на Рис.4.6. Асимптотика данной функции при большом q имеет специфическое степенное поведение:

$$S(q) \sim q^{-2}. \quad (4.33)$$

При малых q для функции (4.32a) выполняется приближение Гинье с радиусом инерции R_g . Интенсивность при $q = 0$ для ансамбля клубков в растворе записывается как:

$$I(0) = n(Nb)^2 = (cN_A/M)(Nb)^2, \quad (4.34)$$

где n , c – объемная и весовая концентрации полимерных клубков в растворе, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса полимерной цепи, b – длина рассеяния мономера.

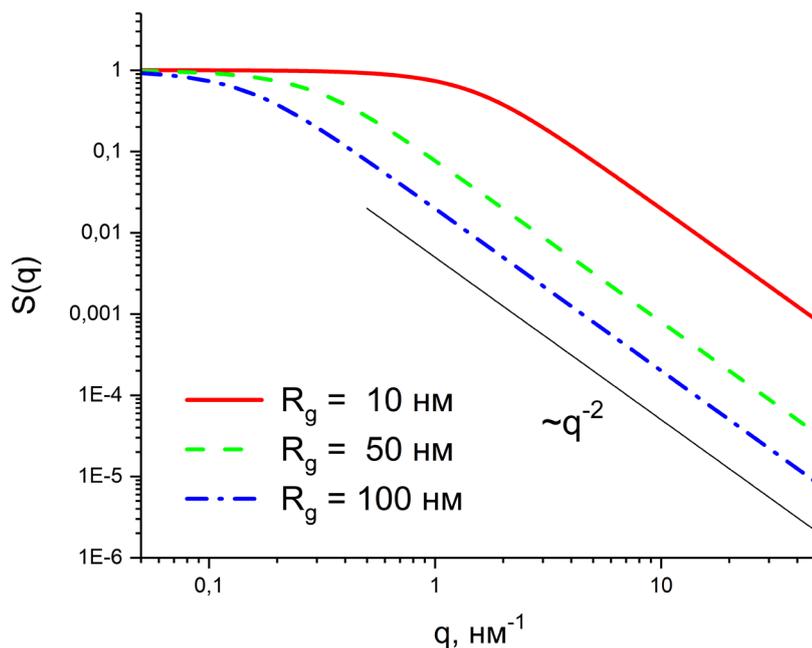


Рис.4.6. Расчетные функции Дебая для Гауссовых клубков согласно (4.32) с разными радиусами инерции в двойном логарифмическом масштабе. Также обозначена степенная асимптотика с показателем -2 .

Выражения (4.32) получены для условной идеальной цепи. На практике, однако, могут наблюдаться такие зависимости и для клубков реальных полимерных цепей. На Рис.4.7 продемонстрирован анализ SANS для растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) в тяжелой воде при температуре 37°C . Кривые рассеяние на разбавленных растворах (Рис.4.7а,б) хорошо описываются функцией Дебая (4.32) с дополнительным свободным параметром – остаточным фоном. Несмотря на эффект фона, полученный показатель скейлинга подтверждается анализом Гинье кривых рассеяния для полимера с разной степенью полимеризации. Скейлинговое соотношение (4.29) может быть записано через молекулярную массу полимерной цепи M как:

$$R_g \sim M^{1/2}. \quad (4.35)$$

Радиус инерции получен из приближения Гинье (Рис.4.7с). Из-за небольшой полидисперсности клубков по числу агрегации вместо M используется среднечисловая молекулярная масса M_n (эффект такого рода полидисперсности рассматривается ниже). Все это доказывает, что ПЭГ формирует в воде клубки, близкие к Гауссовым клубкам. Причина этого обсуждается ниже при рассмотрении учета взаимодействия полимерной цепи с растворителем.

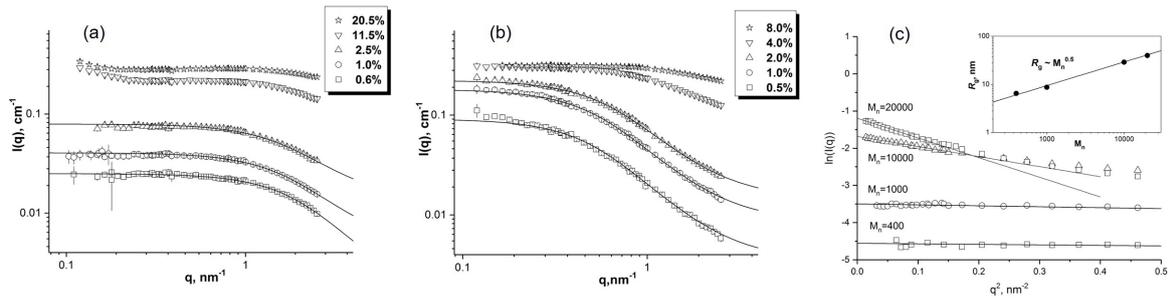


Рис.4.7. Экспериментальные кривые SANS для водных (D_2O) растворов полимера полиэтиленгликоль (ПЭГ) с разной молекулярной массой цепи M_n (среднечисловая молекулярная масса): 1000 (а), 10000 (б). В легендах указаны объемные доли ПЭГ в растворе. Линии для разбавленных растворов обозначают модельные кривые с использованием функции Дебая с добавлением в подгонку свободного параметра остаточного некогерентного фона. (с) Графики Гинье кривых рассеяния и соответствующие линейные аппроксимации для разбавленных растворов ПЭГ с разной молекулярной массой цепи. На вкладке показана зависимость радиуса инерции от массы полимера в двойном логарифмическом масштабе вместе с расчетной степенной зависимостью, определяющей скейлинг полимерной цепи. Экспериментальные данные получены на установке SANS-1, HZG. [Lan2010]

Скейлинговое соотношение (4.28) позволяет сделать заключение о виде функции радиального распределения $g(r)$ для бесконечной цепи. Из него следует, что для произвольной окрестности с радиусом r вокруг выбранного узла число узлов, попавших в такую окрестность, составляет величину:

$$N \sim (r/l)^2. \quad (4.36)$$

Отсюда число узлов, попадающих в слой с толщиной Δr :

$$\Delta N \sim 2r\Delta r. \quad (4.37)$$

Учитывая определение $g(r)$ (см. §1.1), получаем:

$$g(r) \approx \Delta N / (4\pi r^2 \Delta r) \sim r^{-1}. \quad (4.38)$$

Вообще любая функция радиального распределения, удовлетворяющая степенному закону, отражает тот факт, что система обладает масштабной (скейлинговой) инвариантностью: при изменении масштаба (умножении r на некоторую константу) функция радиального распределения не изменит своего степенного характера; единственным изменением будет масштабный коэффициент, который можно исключить нормировкой функции. На Рис.4.8 этот факт иллюстрируется тем, что полимерная цепь не изменится (в терминах средней конформации), если взять ее часть и увеличить до того же масштаба, что и исходная цепь. Аналогичная ситуация имеет место и в обратном пространстве; степенная зависимость для $S(q)$ сохраняется. Итак, с точки зрения статистически усредненной структуры такая система одна и та же, если смотреть на нее с

разным пространственным разрешением. Степенное поведение функций $g(r)$ и $S(q)$ задается параметром скейлинга – фрактальной размерностью, D :

$$g(r) \sim r^{D-3}, \quad (4.39a)$$

$$S(q) \sim q^{-D}. \quad (4.39b)$$

Так как система рассматривается в 3D пространстве, D называется «объемной» (или «массовой») *фрактальной размерностью*; диапазон ее возможных изменений для реальных физических систем: $1 \leq D \leq 3$. С математической точки зрения этот параметр показывает эффективную степень заполнения пространства. Его можно распространить на однородные объекты с различной анизотропией формы, когда характерный размер частицы формально стремится к бесконечности. В этом смысле $D = 1$ для стержнеобразных частиц, $D = 2$ для плоских частиц и $D = 3$ для однородных частиц-глобул (которые формально в этом случае становятся однородной средой). Для стержнеобразных и плоских частиц это отражается в соответствующих степенных зависимостях форм-факторов рассеяния (2.16), (2.19a) в полной аналогии с (4.39b). «Массовую» фрактальную размерность следует отличать от фрактальной размерности поверхности D_s , задаваемой для границы раздела (см. п. 3.2.2). Для Гауссова клубка $D = 2$, и (4.39b) представляет собой асимптотику функции Дебая (4.32). Тот факт, что в этом случае D совпадает с планарным скейлингом для плоских частиц, формально означает, что бесконечный гауссовский клубок заполняет трехмерное пространство в той же степени, что и бесконечная плоскость. Отклонение от степенного вида при малых q функции Дебая объясняется эффектом конечной максимальной длины корреляции в клубке (условно размер клубка).

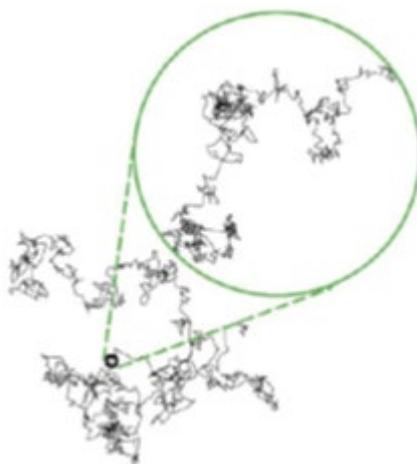


Рис.4.8. Иллюстрация скейлинговой инвариантности для двумерной полимерной цепи случайных блужданий (Гауссов клубок).

Для того чтобы приблизить модель свободно-сочленённой цепи к реальным макромолекулам, используются ее модификации [Gro1989]. Например, в карбоцепных полимерах валентный угол фиксирован ($109^{\circ}30'$). Отсюда получают модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением. Следующее усложнение, вводимое в модель свободно-сочленённой цепи, связано с учётом заторможенного вращения соседних звеньев вокруг С-С одинарных связей цепи. Затрудненность вращения обусловлена вандерваальсовым отталкиванием валентно не связанных атомов. Как результат, образуются ротамеры (поворотные изомеры) – различные конфигурации полимерной цепи, которые отвечают минимумам потенциальной энергии вращения. Как правило, в зависимости энергии связи от торсионного угла между соседними мономерами имеется три минимума, и, как конфигурационное подмножество, ротамер может быть записан в виде последовательности букв, обозначающих транс-изомер (Т, 0°), правый гош-изомер (G^+ , $+120^{\circ}$), левый гош-изомер (G^- , -120°). Глубина минимумов различная (наиболее устойчив транс-изомер), что требуется учитывать при статистических усреднениях. Если минимумов два, имеем дело с равнозначными транс и цис (Z, 180°) изомерами. Для таких цепей используется модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением. Дальнейшие усложнения связаны с учетом кооперативности вращения. В реальных цепях разность энергий между двумя конфигурациями может зависеть от изомерного состава соседних звеньев, т.е. цепь представляет собой кооперативную систему, в которой энергия поворота вокруг каждой связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей. Важно, что при всех обозначенных модификациях цепь остается гауссовой, но требуется перенормировка выражения (4.28), т.е. полимерную цепь можно разбить на подцепи (с некоторой длиной вдоль цепи), объединение которых формально образует гауссов клубок. Фрактальная размерность таких цепей $D = 2$. Длина подцепи, p , характеризует степень жесткости всей цепи, т.е. описывает распространение корреляций в положении мономеров вдоль цепи. Для модели непрерывно гладкой (червеобразной) цепи (предельный случай цепи с фиксированными валентными углами: при фиксированной контурной длине и среднеквадратичном расстоянии между концами цепи длина звена и угол между звеньями стремятся к нулю) параметр p имеет прозрачный смысл и определяется согласно соотношению:

$$\langle \cos \psi \rangle = \exp(-s / p), \quad (4.40)$$

где $\langle \cos \psi \rangle$ – средний косинус угла ψ между касательными к цепи в двух выбранных точках, расположенных на некоторой длине контура вдоль цепи s . Параметр p в этом случае называется *длиной персистентности*, а сама цепь – персистентной (червеобразной) цепью. Подразумевается, что длина персистентности существенно меньше, чем контурная длина всей цепи. В этом случае перенормировка и переход к новому клубку может рассматриваться в рамках концепции полимерной цепи с достаточно большой степенью полимеризации.

4.2.2. Возмущенные цепи

Реальная полимерная цепь (возмущенная цепь) отличается от идеальной дополнительными вкладами во взаимодействие, что приводит к изменению скейлинговых соотношений и изменению фрактальной размерности. Например, если в модель случайного блуждания (с возможными самопересечениями траекторий блуждания) добавить взаимодействие исключенного объема, т.е. перейти к модели случайного блуждания без самопересечения, скейлинговое соотношение для среднеквадратичного расстоянием между концами цепи и степени полимеризации изменится как:

$$\langle r_{ee}^2 \rangle^{1/2} = lN^{3/5}. \quad (4.41)$$

Показатель степени $3/5$ в (4.41) соответствует полимерному клубку Флори. Его фрактальная размерность $D = 5/3$. Простого аналитического решения для структурного фактора такого клубка, аналогичного формуле Дебая для гауссового клубка, не существует. В [Wei2021] можно найти общее интегральное представление и приближения к нему. Наличие объема у полимерной цепи делает возможным введения ПДР остова цепи и ее контраста. В этом случае, как уже отмечалось выше, $S(q)$, умноженное на форм-фактор звена (мономера), можно считать форм-фактором клубка.

Взаимодействие с растворителем может по-разному влиять на конформационное распределение полимерной цепи (Рис.4.9), что приводит к разным скейлинговым соотношениям (Табл.4.1). Это взаимодействие, так же как и межчастичные взаимодействия, влияет на осмотическое давление и характеризуется вторым вириальным коэффициентом из уравнения (4.11). Если взаимодействие не меняет конформационное распределение цепи, соответствующий растворитель называют θ -растворителем. Это означает, что вклады отталкивания во взаимодействии мономеров полностью компенсируются вкладами притяжения. Именно это обстоятельство объясняет тот факт, что полимерные цепи в этом случае ведут себя как случайные идеальные цепи (см. пример для ПЭГ в воде выше) с фрактальной размерностью $D = 2$ (Гауссов клубок). При преобладании вкладов отталкивания, происходит набухание полимера; по сравнению с θ -растворителем осмотическое давление растет. Такой растворитель называют «хорошим растворителем». Фрактальная размерность цепи уменьшается до $D = 5/3$, цепь образует разбухший клубок типа Флори. Если же преобладают вклады притяжения, цепь коллапсирует в глобулу и, в сравнение с θ -растворителем, осмотическое давление падает. Такой растворитель называют «плохим растворителем». Фактически образуется плотная однородная наночастица; формально полное заполнение 3D пространства означает, что фрактальная размерность $D = 3$. Однако поведение вида (4.39b) не наблюдается, так как зависящий от D префактор (не показан) равен нулю, и необходимо учитывать эффект обрыва в структурном факторе из-за конечного размера глобулы (общее рассмотрение этого вопроса см. в 4.3.3). Этот факт интуитивно понятен: неоднородность (полимерный клубок) становится однородной средой в некотором ограниченном объеме (полимерной глобуле), т.е. частицей. В результате рассеяние определяется форм-фактором такой

частицы и может быть интерпретировано с использованием понятия плотности длины рассеяния. Появляется четкая граница раздела, имеет место степенной закон Порода (показатель -4), соответствующий рассеянию на поверхности. Яркий пример – полипептидные полимерные цепи, или белки, примеры для которых представлены при рассмотрении форм-факторов в главах 2, 3. Данные полимеры принадлежат к классу полиэлектролитов [Hol2008], в которых часть мономеров диссоциирует к растворителю (для белков – вода). Это обстоятельство обуславливает сильную чувствительность конформации полимера к распределению заряда в растворителе. Меняя температуру и состав растворителя, можно менять характер взаимодействия растворителя и полимера. Так, например, для водных растворов белковых макромолекул добавление мочевины в водную среду приводит к разворачиванию (денатурации) полипептидной цепи. Таким образом, следует отметить, что жидкая среда на основе одного и того же растворителя может быть разного типа в зависимости от температуры, кислотности и солености. Для заданной пары полимер–растворитель при определенной температуре растворитель ведет себя как θ -растворитель в отношении полимера; такая температура называется θ -температурой, или θ -точкой.



Рис.4.9. Классификация полимерных цепей в разбавленных растворах по характеру взаимодействия с растворителем.

Таблица 4.1. Скейлинговые соотношения для возмущенных полимерных цепей

	Хороший растворитель	θ -растворитель	Плохой растворитель
A_2	> 0	0	< 0
$\langle r_{ee}^2 \rangle^{1/2}, \langle R_g^2 \rangle^{1/2}$	$\sim N^{3/5}$	$\sim N^{1/2}$	$\sim N^{1/3}$
D	$5/3$	2	3
$S(q)$	$\sim q^{-5/3}$	$\sim q^{-2}$	$\sim q^{-4}$

Обозначенные виды поведения полимерных цепей в хороших и θ -растворителях неоднократно наблюдались в экспериментах SANS. Однако при анализе скейлинга непосредственно по кривой рассеяния возникает проблема, связанная с наличием остаточного фона. Когда такой фон плохо разрешен и используется как свободный параметр при подгонке, он может влиять на определение соответствующего показателя степени в степенном спаде рассеяния. Точность определения показателя может существенно снижаться, так как она зависит от диапазона q , где наблюдается степенная зависимость. По этой причине для прецизионных измерений пытаются максимально понизить некогерентный фон, в том числе используя дейтерированные компоненты не только в растворителе, но и в самом полимере. На Рис.4.10а дан пример прямого наблюдения структурного фактора SANS степенного типа (линейное поведение в двойном логарифмическом масштабе) для дейтерированного полистирола с различной средневесовой молекулярной массой в сероуглероде (растворитель с минимальным некогерентным фоном). Видно явное отклонение от наклона -2 (гауссов клубок) в сторону показателя $-5/3$ (клубок Флори). Альтернативный способ анализа скейлинга, используя зависимость (4.35) для разбавленных растворов полимерных клубков, менее чувствителен к фону. Аналогично Рис.4.7с зависимости на Рис.4.10b экспериментально найденного из аппроксимации Гинье радиуса инерции от молекулярной массы полимерного клубка дают лучшую точность и хорошо иллюстрируют два вида скейлинга для полимера в хорошем и θ -растворителях.

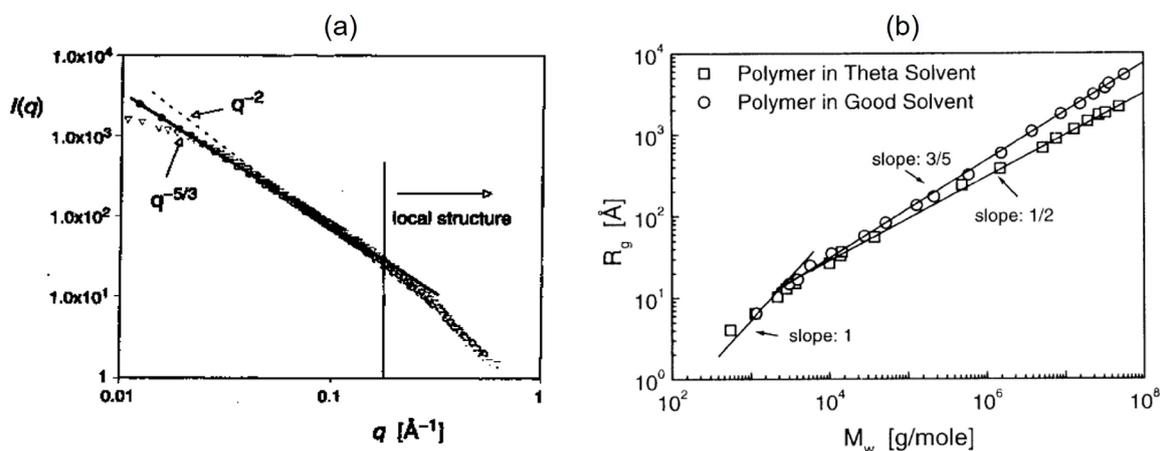


Рис.4.10. Экспериментальные примеры определения с помощью SANS скейлинговых показателей для полимерных цепей в разбавленных растворах: (а) кривые рассеяния для d-полистирола с разной средневесовой молекулярной массой клубков $M_w = 50000$ г/моль, $M_w = 10^6$ г/моль в CS_2 [Sch2002]; (б) зависимости радиуса инерции от средневесовой молекулярной массы для полимера (полистирол) в хорошем и θ -растворителях [Mor2001b].

Факт того, что функция Дебая для Гауссова клубка при малых q удовлетворяет закону Гинье, распространяется на все виды клубков независимо от типа полимерной

цепи. Таким образом, область Гинье для рассеяния на полимерных клубках в растворах можно интерпретировать так же, как и для форм-факторов компактных частиц. Из-за этого рассеяние на одном клубке часто называют форм-фактором клубка. Многочисленные форм-факторы клубков, соответствующие различным моделям как линейных, так и разветвленных полимерных цепей, собраны в [Ped1997, Ped2008]. Там же можно найти и форм-факторы композитных частиц, когда полимерные цепи пришиваются (полимерный графтинг), например, к поверхности шара или эллипсоида. Термодинамика, а, следовательно, и скейлинговые соотношения, для клубков, частично сшитых с поверхностью наночастиц, существенно меняется. В отличие от сколлапсированных клубков, для форм-факторов гауссовых и разбухших клубков асимптотика при больших q не дает закон Порода. То же самое касается и составных частиц с некомпактной полимерной оболочкой.

Область Гинье может быть использована для определения характера взаимодействия полимерной цепи с растворителем в терминах вириального разложения. Следует отметить, что на практике всегда имеет место полидисперсность полимерных цепей по степени полимеризации, которое для линейных полимерных цепей задается с помощью распределения по молекулярной массе $D(M)$, определяющего относительную долю клубков с молекулярной массой M , или с помощью весового (молекулярно-массового) распределения $W(M) = MD(M)$, определяющего относительную весовую долю клубков с молекулярной массой M . Влияние вириального разложения на область Гинье для рассеяния на клубках линейных полимеров принято анализировать с помощью *приближения Зимма* с использованием весовой концентрации и молекулярной массы полимера:

$$\frac{c_p}{I(q)} \approx \frac{1}{N_A(V_0/M_w)^2(\Delta\rho)^2} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2\right) \left(\frac{1}{M_w} + 2c_p A_2\right). \quad (4.42a)$$

$$M_w = \int W(M)M dM = \int D(M)M^2 dM / \int D(M)M dM = \langle M^2 \rangle / \langle M \rangle \quad (4.42b)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \int R_g^2(M)D(M)M^2 dM / \int D(M)M^2 dM = \langle M^2 R_g^2 \rangle / \langle M^2 \rangle \quad (4.42c)$$

Здесь, в отличие от (4.11), второй вириальный коэффициент A_2 определен для весовой концентрации. Учитывая, что возмущенная полимерная цепь имеет объем V_0 , в выражении (4.42a), в отличие от модельной идеальной цепи, используется контраст. Отношение V_0/M_w обратно пропорционально линейной плотности полимерной цепи. Классический анализ выражения (4.42) на основе измерений при различных концентрациях известен (с середины 1970-х гг.) как *график Зимма*, на котором откладывается зависимость $c/I(q)$ от аргумента $q^2 + c_0$ при разных концентрациях. Константа c_0 выбирается произвольно таким образом, чтобы слагаемые в аргументе были одного порядка. На Рис.4.11 приведен классический экспериментальный пример, демонстрирующий такой способ анализа данных для полиметилметакрилата в тяжелой воде. Анализ графика Зимма включает в себя одновременную экстраполяцию к нулю

значений q и концентрации. Две экстраполяции пересекаются в $q = 0$, откуда определяется средне-весовая молекулярная масса полимерного клубка. Наклоны двух линейных зависимостей дают дополнительную информацию: второй вириальный коэффициент A_2 и z -среднее квадратичного радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle_z$.

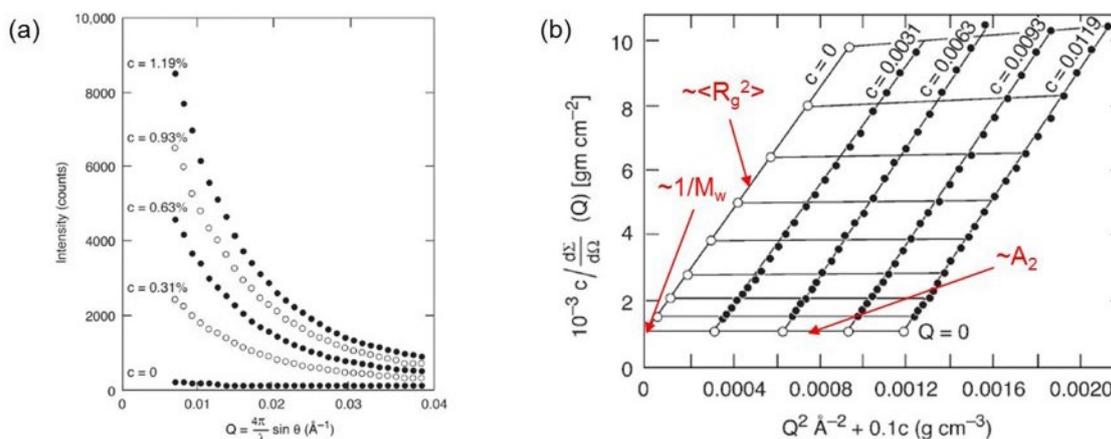


Рис.4.11. (а) Кривые SANS для разных концентраций полиметилметакрилата ($M_w = 250000$) в тяжелой воде. (б) Построение графика Зимма с обозначением параметров, определяемых из данного графика. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Экспериментальные данные получены в ILL. [Kir1975]

Учет в рассеянии взаимодействия между клубками полимеров в θ - и хорошем растворителях более сложен, чем для твердых наночастиц или компактных (сколлапсированных) полимерных клубков в плохих растворителях, так как конформационное распределение полимеров изменяется при изменении взаимодействий в системе. Проблема структурного фактора взаимодействующих полимерных клубков в растворах, отвечающего корреляциям между клубками, и возможные приближения к нему представлены в [Ped1997]. Отмечается, что, как ни странно, из-за большого взаимодействия и гибкости цепей концентрированные растворы полимеров допускают более точное моделирование структурного фактора.

Гибкость (или жесткость) полимерных цепей можно оценивать [Sve1986] по кривой рассеяния, строя так называемый *график Кратки*: зависимость $q^2 I(q)$ от q (Рис.4.12) и выделяя на нем переходную область между предельными степенными асимптотиками: гауссовой цепи ($\sim q^{-2}$) и жесткими стержнеобразными сегментами цепи ($\sim q^{-1}$). Для персистентной цепи при $r > p$, так как корреляции ослабевают, персистентная цепь ведет себя как Гауссова цепь, что определяет соответствующее поведение рассеяния при малых q . При $r < p$ цепь становится более жесткой; также при увеличении p поведение полимерной цепи приближается к таковому для жесткого стержня (предельный случай $p \rightarrow \infty$), что определяет соответствующее поведение рассеяния при больших q . Точка пересечения двух асимптотик на графике Кратки дает оценку персистентной длины. Для

характеризации гибкости возмущенной цепи используется более универсальный параметр – *длина Куна, A*. Данный параметр определяется как длина связи в воображаемой идеальной Гауссовой цепи с эквивалентным расстоянием между концами цепи [Gro1989]. Для персистентной цепи:

$$A = 2\rho. \quad (4.43)$$

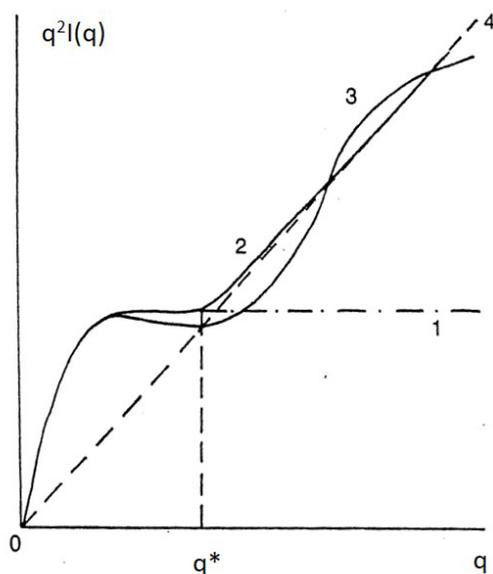


Рис.4.12. Графики Кратки для различных моделей: 1-Гауссов клубок, 2-персистентная цепь, 3-персистентная цепь с постоянной кривизной, 4-твердый бесконечный цилиндр. Точка пересечения кривых 1 и 4 дает оценку персистентной длины, исходя из выражения: $q^* = 6/(\pi\rho)$.

Определение персистентной длины полимеров по экспериментальным кривым SANS продемонстрировано (Рис.4.13) с использованием данных для спиральных и неспиральных полипептоидов в растворе. *Полипептоиды* представляют собой биомиметические полимеры, специфичные для последовательности, которые, как было показано, образуют стабильные вторичные структуры в растворе в зависимости от типов боковых цепей, включенных в полимер. Здесь показаны кривые рассеяния и их графики Кратки для образцов, отличающихся боковыми цепями и, как следствие, спиральностью, в дейтерированном ацетонитриле. Пробуются различные модели полимерных цепей. Контроль персистентной длины осуществляется с помощью конкретной области на графике Кратки.

В отличие от линейных полимеров разветвленные полимеры представляют собой более сложные (с точки зрения возможных структурных образований) объекты. За счет вида и степени ветвления можно регулировать упорядоченность клубков. Варьируя степень упорядоченности ветвления в таких макромолекулах, добиваются реализации множества мезоморфных состояний, совмещающих в себе на разных масштабах упорядоченные и неупорядоченные структуры. Особый интерес представляют концентрированные системы, где за счет взаимодействия между разветвленными цепями происходит формирование специфических упорядоченных структур (см. §4.5). При реализации статистических ветвлений может проявляться скейлинговая инвариантность в

отношении функции $g(r)$. Так, например, для идеально разветвленной цепи (каждый мономер может быть центром ветвления) фрактальная размерность $D = 2.29$ (так называемая полимеризация с ограниченной диффузией). О развитии общего подхода в описании рассеяния на клубках разветвленных полимеров см. [Ham2012].

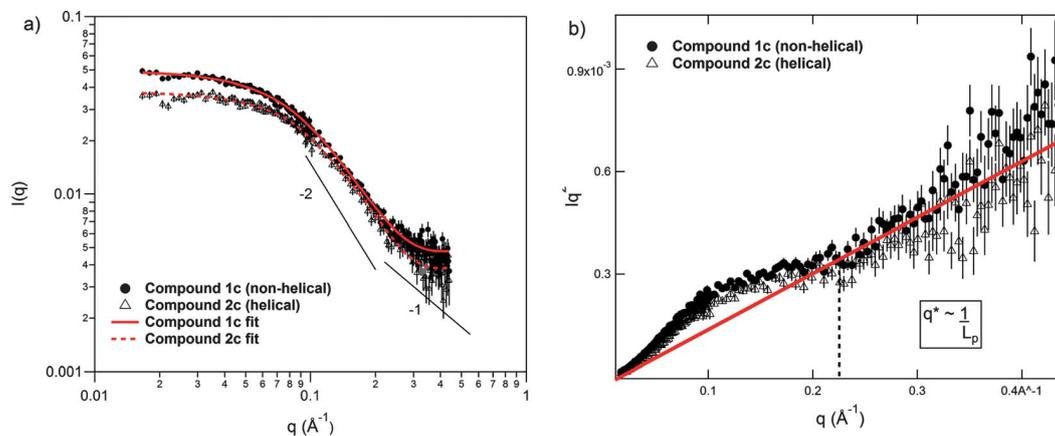


Рис.4.13. Определение персистентной длины неспиральных (1c) и спиральных (2c) полипептоидов в растворах по данным SANS. (а) Экспериментальные кривые рассеяния с подгонкой. (б) Графики Кратки для экспериментальных кривых; выделена точка q^* для определения длины персистентности. Экспериментальные данные получены на установке CG-3 Bio-SANS, ORNL. [Ros2012]

4.2.3. Блок-сополимеры

Разнообразие структур и свойств наблюдается для клубков линейных сополимеров, разновидности полимеров, цепочки молекул которых состоят из разных структурных звеньев. Белковые молекулы (полипептиды) представляют собой природные сополимеры из аминокислотных остатков со строго заданной последовательностью (первичной структурой). Первичная структура через взаимодействия между участками цепи определяет уникальную компактную конформацию, которую принимает цепь в растворе. Примеры использования SANS для полипептидных комплексов даются в различных главах этой книги. Отдельный класс сополимеров, который активно изучается с применением SANS, – блок-сополимеры. Они состоят из двух и более гомополимерных субъединиц (блоков), ковалентно связанных в одну цепь. Это дает возможность варьировать характеристики систем на основе полимеров за счет объединения сополимерных субъединиц с разными (часто противоположными) свойствами, которые могут меняться в зависимости от внешних параметров. Так, в случае, когда связываются два блока - гидрофобный и гидрофильный, с ростом концентрации полимера в водных растворах возникают различные частично упорядоченные структуры, начиная от мицеллоподобных структур разного типа и заканчивая гелевыми сетками из мицелл (Рис.4.14). Использование метода SANS для разнообразных мицеллярных растворов блок-сополимеров обзревается в [Ped2008].

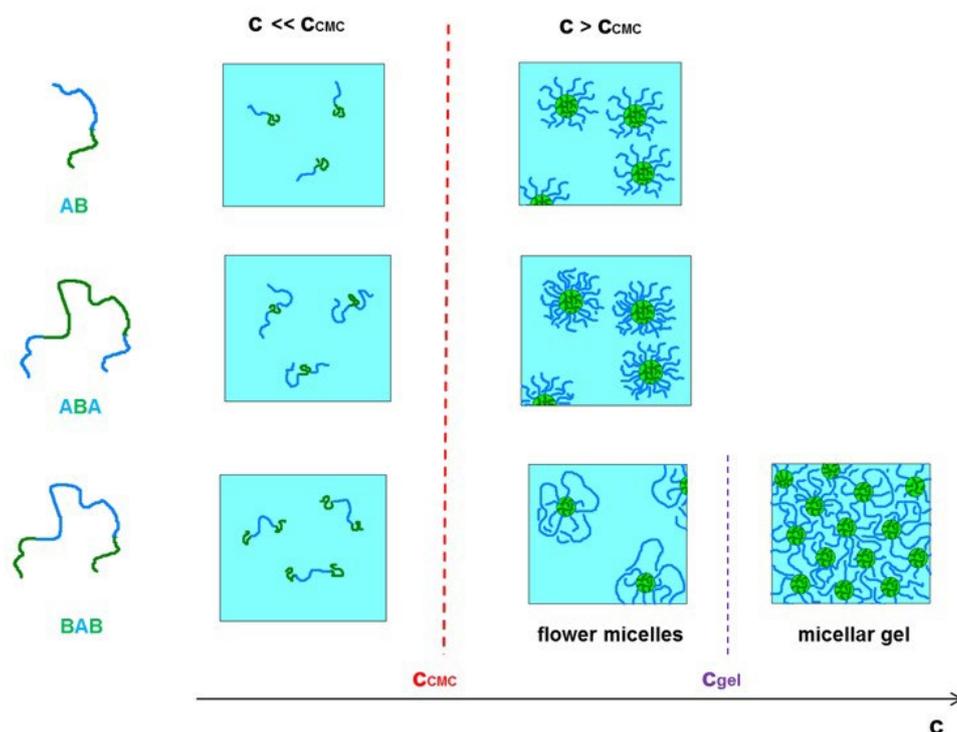


Рис.4.14. Пример структурной организации водных растворов разных видов диблок-сополимеров из гидрофильного (А) и гидрофобного (В) блоков в зависимости от концентрации полимера. Особые точки: c_{cmc} – критическая концентрация мицеллообразования, c_{gel} – критическая концентрация гелеобразования. Изображение взято из [Kra2014].

Здесь демонстрируется экспериментальный пример применения SANS для растворов диблок-сополимера, блоки которого проявляют различную растворимость в воде в зависимости от температуры (Рис.4.15): один блок гидрофилен во всем диапазоне температур существования жидкой воды; другой блок является гидрофильным при температуре ниже 10°C и гидрофобным при температуре выше этой температуры. Таким образом, в обычных условиях имеют дело с растворами лиофильных макромолекул, образующих мицеллоподобные структуры. С точки зрения рассеяния такие структуры близки к частицам ядро-оболочка с сильным взаимодействием в растворе. Так как оболочку образует некомпактные полимерные хвосты, используют более подходящий термин «корона». В исследовании используется возможность варьирования относительных контрастов между различными компонентами раствора путем изотопного замещения водород/дейтерий, как в растворителе, так и в полимерных блоках: дейтерируют один из двух блоков, чтобы отличить один блок от другого. Варьируя относительную объемную долю тяжелой воды в растворителе, следят за изменением рассеяния (Рис.4.15b). При компенсации рассеяния (затемнении) на одном из двух блоков полимера, анализируют рассеяние от ядра и оболочки по отдельности. Подробное представление форм-факторов полимерных клубков различных классов можно найти в недавнем введении в предмет [Wei2021].

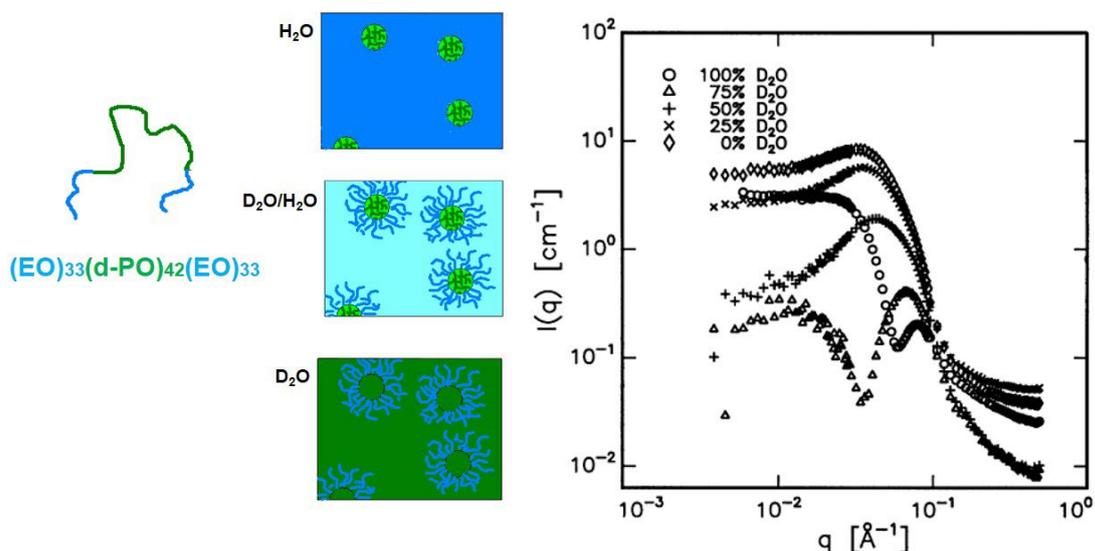


Рис.4.15. Схематическое изображение структурной организации 5% раствора диблоксополимера из полиэтиленоксида (ЕО) и дейтерированного полипропиленоксида (РРО) при температуре 50°C: РЕО гидрофилен, РРО гидрофобен. Экспериментальные кривые SANS получены при разной доле тяжелой воды в растворителе. При 0% содержании D₂O затемнена корона из РЕО, при 100% содержании D₂O затемнено гидрофобное ядро d-РРО. Экспериментальные данные получены в Risoe. [Mor2001a]

Заключение к §4.2

- Структурный фактор статистических полимерных цепей спадает по степенному закону. Показатель степени определяется масштабной инвариантностью цепи и ее фрактальной размерностью. Размерность зависит от взаимодействия с растворителем;
- «Размер» полимерного клубка в растворе характеризуется конечным радиусом инерции.
- Для получения некоторых общих характеристик полимерных цепей используют классические представления данных малоуглового рассеяния, включая график Кратки (определение длины персистентности), график Зимма (определение молекулярной массы) и др.;
- Особый интерес представляют блок-сополимеры. Регулирование структуры блок-сополимера обеспечивает реализацию широкого спектра пространственных неоднородностей. Они эффективно изучаются SANS с использованием подхода частичного контрастирования.

§4.3. Многоуровневые полимероподобные агрегаты

4.3.1. Анизотропные и разветвленные агрегаты

В п. 2.3.1 рассматривался форм-фактор комплексных частиц, состоящих из субчастиц с известным форм-фактором. Ассоциации субчастиц, обладающие масштабной инвариантностью, по аналогии с полимерами могут быть так же рассмотрены с использованием понятия структурного фактора. Например, если N однородных шаров объединены в жесткий цепочечный агрегат (Рис.4.16а), то из интенсивности рассеяния можно выделить структурный фактор, соответствующий корреляциям между центрами шаров, который модулирует форм-фактор шара. По формуле Дебая, которая следует из (1.4), для соответствующего структурного фактора получаем:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{j' \neq j} \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{jj'}) = \frac{1 - \cos(\vec{q}\vec{n}lN)}{1 - \cos(\vec{q}\vec{n}l)}, \quad (4.44)$$

где $\vec{r}_{jj'} = \vec{r}_{j'} - \vec{r}_j$ – векторы, соединяющие центры шаров с радиусами-векторами \vec{r}_j ; \vec{n} – единичный вектор ориентации цепи, l – расстояние между центрами шаров. В агрегатах однородных частиц, находящихся в контакте, l равно диаметру шара. Для неоднородных частиц типа «ядро-оболочка» может иметь место ситуация, когда рассеяние на оболочке скомпенсировано из-за нулевого контраста. В этом случае агрегаты видимых ядер можно рассматривать как цепочки, где l больше диаметра ядра (этот общий случай показан на рис. 4.16а). Структурный фактор (4.44) анизотропен. Характерный вид двумерной функции $S(\vec{q})$ показан на Рис.4.16б,с на расчетных примерах для различных чисел агрегации N при ориентации агрегатов в одном направлении в плоскости, параллельной плоскости детектора.

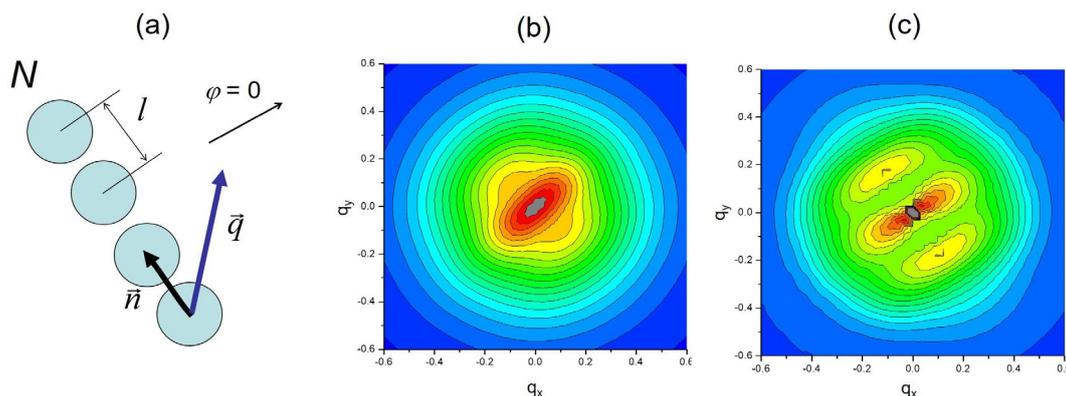


Рис.4.16. (а) Модель жесткого линейного агрегата из шаров радиусов R с произвольным расстоянием между шарами. Агрегат ориентирован параллельно плоскости ПЧД; угол φ на ПЧД отсчитывается от обозначенного направления $\varphi = 0$ (перпендикулярно вектору ориентации агрегата \vec{n}). (б), (с) Расчетные структурные факторы таких агрегатов (с дополнительным умножением для сглаживания на форм-фактор полидисперсных частиц). Расчетные параметры: (б) $R = 3.5$ нм; $N = 2$; $l = 4R$; (с) $R = 7.5$ нм; $N = 20$; $l = 3.5R$.

При $N \rightarrow \infty$ такая ассоциация становится линейной полимероподобной структурой с бесконечной длиной персистентности (модель жесткой цепи), в которой мономерами являются наночастицы. Функция (4.44) стремится к $\text{Sinc}^2(\bar{q}\bar{n}lN)$, которая, согласно (2.16), для дезориентированных агрегатов при $q \rightarrow \infty$ дает асимптотику степенного вида:

$$\langle S(\bar{q}) \rangle_{\Omega} = S(q) \approx Bq^{-1}, \quad (4.45)$$

где B – некоторая постоянная. Согласно (4.39) соответствующая корреляционная функция $g(r) \sim r^{-2}$, а фрактальная размерность $D = 1$. Отклонения от зависимости (4.45) имеют место в точках $q = (2\pi/l)k$, $k = 1, 2, \dots$, в виде небольших дифракционных пиков – дополнительная модуляция из-за строгой периодичности в расположение мономеров: такие агрегаты являются длиннопериодическими структурами (см. Приложение А, п. А.3.3). Влияние структурного фактора проявляется в многоуровневой организации кривой рассеяния, что иллюстрируется на Рис.4.17 с использованием модельных расчетов. На Рис.4.17 приведены модельные кривые для некоторой концентрации шаровых частиц в растворе: одна из них описывает рассеяния на частицах в мономерном состоянии, а другие – при их объединении в дезориентированные жесткие цепочки с некоторым числом агрегации N .

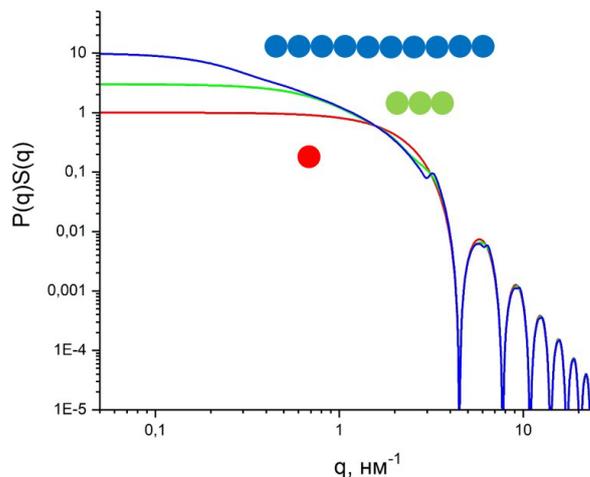


Рис.4.17. Иллюстрация влияния на изотропную кривую рассеяния структурного фактора агрегатов (жесткие линейные цепи) из однородных шаров для разных агрегационных чисел N : 1, 3, 10. Радиус мономера 10 нм. Расчет сделан с помощью усреднения функции (4.44) по ориентациям. Также можно напрямую использовать формулу Дебая (2.29). Небольшие особенности на кривой для $N = 10$ в точках $q = 0.314k$, $k = 1, 2, \dots$, являются результатом появления дифракционных пиков от длиннопериодической структуры.

Межчастичные корреляции внутри агрегатов приводят во втором случае к увеличению рассеяния и появлению участка со степенной зависимостью, которая в свою очередь переходит при уменьшении q в закон Гинье, отвечающий конечному размеру

агрегата. Так как межчастичные расстояния лежат на большей, по сравнению с отдельными частицами, шкале в прямом пространстве, соответствующее рассеяние в обратном пространстве лежит в области меньших q . Из определения (3.14b) интенсивность рассеяния при нулевом q после объединения частиц в агрегаты по N частиц увеличивается в N раз (концентрация падает в N раз при увеличении фактора объема в N^2 раз).

Аналогичное рассмотрение можно провести и для жестких пластинчатых агрегатов, где сферы объединены в один жесткий слой. Для таких образований структурный фактор, как и в случае цепи, анизотропен и зависит от ориентации агрегатов. Для дезориентированных агрегатов при $q \rightarrow \infty$ имеем: $S(q) \sim q^{-2}$, $g(r) \sim r^{-1}$, $D = 2$. Опять же, если частицы в агрегатах упакованы в двумерную периодическую решетку, то появляется дополнительная модуляция структурного фактора в виде дифракционных пиков.

Кривые рассеяния на Рис.4.17 рассчитаны при условии, что все мономеры в растворе находятся в агрегатах с заданным числом агрегации. На практике часто встречается частичная агрегация, т.е. агрегаты с разным числом агрегации находятся в растворе наряду с отдельными частицами. По сути, система становится полидисперсной, так как имеет место смесь частиц разного типа (отдельные частицы и агрегаты с разным числом агрегации). Наличие агрегатов, так же как и в примере на Рис.4.17, естественным образом приводит к изменению начальной части кривой в сравнении с раствором отдельных частиц. Данный эффект можно видеть в примерах на Рис.2.3, 2.33, 3.4. Для растворов апоферретина этот вопрос подробно исследован в [Mur2015]. Различные модельные случаи с частичной агрегацией рассмотрены в *Приложении С*, п. С.3, п. С.4.

Для разветвленных агрегатов (или кластеров) наночастиц, так же как и для полимерной цепи, используется фрактальная концепция для описания особенностей функции радиального распределения, связанных с масштабной инвариантностью. Для фрактальных кластеров, заданных в 3D (Рис.4.18), по определению [Fed1991] число шарообразных частиц N , попадающих в сферу радиуса R , или масса M заключенного в сферу кластера, растет с увеличением R по степенному закону с показателем D_m – объемной (или массовой) *фрактальной размерностью*:

$$N(R) = \rho(R/R_0)^{D_m}, \quad (4.46a)$$

$$M(R) = m_0 N(R) = C(R/R_0)^{D_m}. \quad (4.46b)$$

Здесь R_0 , m_0 – радиус и масса частиц соответственно. Коэффициенты пропорциональности ρ , C в (4.46) определяют среднюю концентрацию частиц или плотность кластера соответственно. Они зависят как от локальной плотности распределения вещества в кластере (параметра лакуарности – аналога плотности упаковки в кристаллах), так и от глобальной плотности кластера (параметра анизотропии; в общем случае рост кластера может быть анизотропным). Исходные шарообразные частицы могут быть порами в сплошной матрице. Такая ситуация соответствует ассоциации пор в твердом материале.

Оба вида структур эквивалентны с точки зрения масштабной инвариантности. Чтобы различать два случая на практике, кластеры из твердых наночастиц условно называют «массовыми» фракталами, кластеры из пор – «пористыми» фракталами (Рис.4.19).

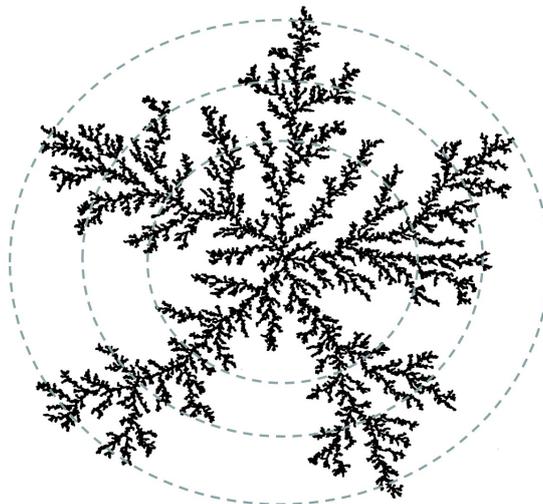


Рис.4.18. Плоская проекция фрактального кластера. Концентрические окружности обозначают условные сферы в определении размерности согласно (4.46).

«Массовые» фракталы

«Пористые» фракталы

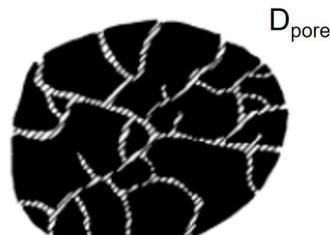
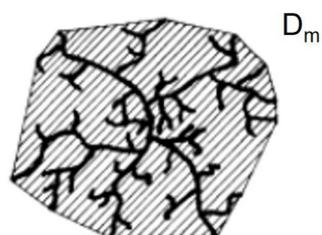


Рис.4.19. Схематическое сравнение кластеров из наночастиц («массовые» фракталы) и пор («пористые» фракталы). Изображение взято из [Avn1989].

Стохастические кластеры наночастиц, по сути, являются полимерами со статистическим ветвлением, в которых мономерами являются наночастицы. В отличие от полимеров, отдельный кластер находится строго в одной конформации. Рост кластеров происходит случайным образом, но с сохранением масштабной инвариантности, поэтому в кластерных растворах, как и в растворах полимеров, упорядочение в ассоциации мономеров отражается в конкретном степенном законе (4.39а) для функции радиального распределения, определяемом фрактальной размерностью. В обратном пространстве структурный фактор фрактального кластера рассчитывается так же, как и для полимерных цепей, и имеет степенной вид (4.39b) с показателем D_m . Таким образом, в экспериментальной интенсивности рассеяния, представленной в двойном логарифмическом масштабе, наблюдается линейная зависимость с отрицательным

наклоном, абсолютная величина которой равна D_m . Диапазон возможных значений D_m для реальных природных кластеров ограничен интервалом $1 \leq D_m \leq 3$. Для жесткой цепи, принимая во внимание (4.45), фрактальная размерность $D_m = 1$.

Точное выражение для структурного фактора, отвечающее степенной корреляционной функции, имеет вид [Sch1995]:

$$S(q) = D_m \Gamma(D_m - 1) \frac{\sin[(D_m - 1)(\pi/2)]}{(qR_0)^{D_m}} \quad (4.47)$$

Оно верно в интервале $1/R_{\max} \ll q \ll 1/R_0$, где R_{\max} – характерный радиус кластера. При больших и малых q имеют место эффекты обрыва. Поскольку размер мономеров во фрактальных кластерах наночастиц лежит на наномасштабе, в отличие от полимеров, форм-факторы мономеров дают сильный вклад в кривую рассеяния. При больших значениях q кривая рассеяния следует форм-фактору мономера. Это общее правило (см. Рис.4.17 для жестких цепочечных кластеров). Как результат, на кривой рассеяния наблюдается два уровня. Если и частицы, и кластеры полидисперсны, то кривая на обоих уровнях сглаживается (Рис.4.20а). Для уровня частиц (большие q) в общем случае имеет место либо закон Порода для фрактальной поверхности (3.47), либо степенное спадание для диффузной поверхности (3.48). Для уровня кластеров (малые q) имеет место рассеяние вида (4.39b), которое переходит в режим Гинье при самых малых q .

4.3.2. Экспоненциально-степенное приближение

Каждый уровень на кривой рассеяния можно рассматривать в рамках полуэмпирического подхода, описывающий плавный переход от степенного закона к режиму Гинье для малых q и известный как универсальное экспоненциально-степенное приближение. Для уровня кластеров оно является обобщением функции Дебая для Гауссового клубка ($D_m = 2$). Действительно, асимптотика функции Дебая (4.32) при $q \rightarrow \infty$ должна совпадать с (4.47). Таким образом, можно связать радиус инерции клубка и коэффициент при степенной зависимости в (4.47). Обобщение данного подхода на случай произвольной размерности кластера с учетом форм-фактора частиц, составляющих кластер, дает [Bea1996]:

$$I(q) = Ge^{-q^2 R_g^2 / 3} + Be^{-q^2 R_s^2 / 3} (1/q^*)^{D_m}, \quad (4.48)$$

$$q^* = q / [\text{erf}(qR_g / 6^{1/2})]^3,$$

где R_g – эффективный (z-среднее) радиус инерции кластера; G – интенсивность рассеяния при $q = 0$ для уровня кластеров; B – коэффициент в степенной зависимости, относящейся к уровню кластеров; R_s – эффективный (z-среднее) радиус инерции частиц, составляющих кластер. Во втором слагаемом в (4.48) используется перенормированное q , которое при малых q , из-за использования функции ошибки, зануляет вклад данного слагаемого, и таким образом рассеяние описывается только первым слагаемым типа Гинье (3.14а).

Уровень частиц также может быть описан выражением вида (4.48), которое соответствует переходу от рассеяния на поверхности к режиму Гинье при малых q . Однако использование вида (4.48) в данном случае является менее строгим, так как нет прямой связи между размером частиц и свойствами поверхности. Тем не менее, на практике показано [Веа1996] достаточно успешное применение эмпирического выражения с перенормировкой q :

$$I(q) = G_S e^{-q^2 R_S^2 / 3} + B_S (1/q^*)^{P_S}, \quad (4.49)$$

$$q^* = q / [\text{erf}(q R_S / 6^{1/2})]^3.$$

Здесь параметры G_S , R_S , B_S , аналогичны параметрам выражения (4.48), но только относятся к уровню частиц. Параметр P_S определяет показатель степенного спада рассеяния на поверхности частиц, составляющих кластер. В отличие от (4.48) второе слагаемое в (4.49) не содержит множитель Гинье, отвечающий предыдущему уровню, т.е. атомному уровню. Он принят равным единице. Сумма выражений (4.48) и (4.49) описывает непрерывным образом всю кривую рассеяния на кластере частиц, что демонстрируется на Рис.4.20b, где дополнительно показаны вклады от четырех слагаемых. Если размер частицы устремить к нулю, останется часть кривой, соответствующая уровню кластера (структурный фактор); при $D_m = 2$ она будет с хорошей точностью повторять функцию Дебая для гауссова клубка.

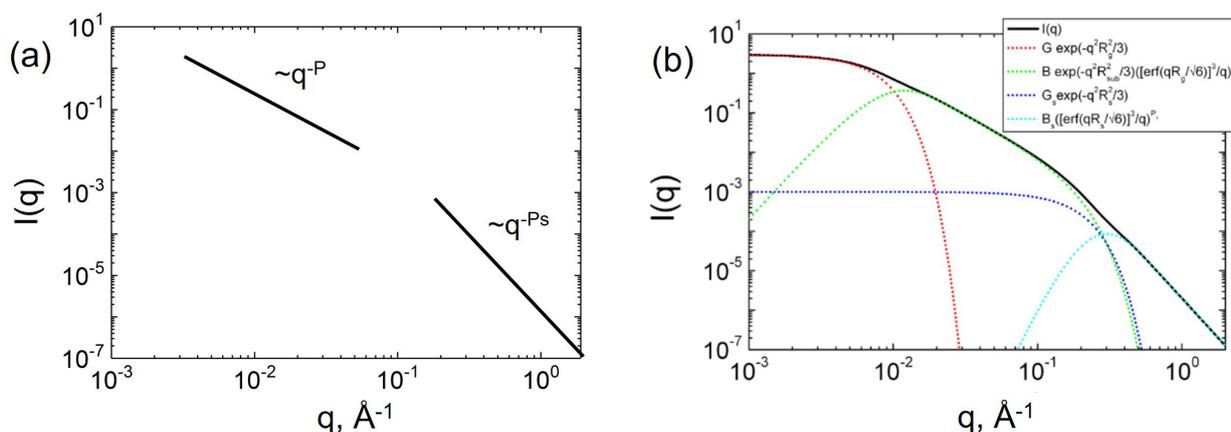


Рис.4.20. (a) Уровни рассеяния для полидисперсных частиц, объединенных в кластеры, соответствующие степенным зависимостям. (b) Полная кривая рассеяния на двухуровневой структуре на основе полидисперсных частиц согласно универсальному экспоненциально-степенному приближению: сумма двух уровней (4.48) и (4.49) с выделением вкладов всех четырех слагаемых.

Кластеры наночастиц могут взаимодействовать друг с другом и образовывать вторичные более крупные ассоциации. В этом случае сами кластеры можно рассматривать

как базовые структурные единицы, объединяющиеся во вторичные кластеры на следующем пространственном уровне. В свою очередь вторичные кластеры могут объединяться в следующий структурный уровень и т.д. Такая многоуровневая иерархия будет производить многоуровневую организацию рассеяния (Рис.4.21). В рамках универсального экспоненциально-степенного приближения кривая рассеяния от такой системы представляет собой суперпозицию степенных интервалов рассеяния, соответствующих разным структурным уровням:

$$I(q) = \sum_j \left(G_j e^{-q^2 (R_{g,j})^2 / 3} + B_j e^{-q^2 (R_{g,j-1})^2 / 3} (1 / q_j^*)^{P_j} \right) \quad (4.50)$$

Выражение (4.50) можно подгонять одновременно к полной кривой рассеяния, если экспериментальный q -диапазон охватывает все эти уровни. Принимая во внимание наличие нескольких переходов между уровнями рассеяния, видно, что структурный и форм- факторы – это условные понятия: два последовательных уровня рассеяния условно считаются форм-фактором (большие q) и структурным фактором (малые q).

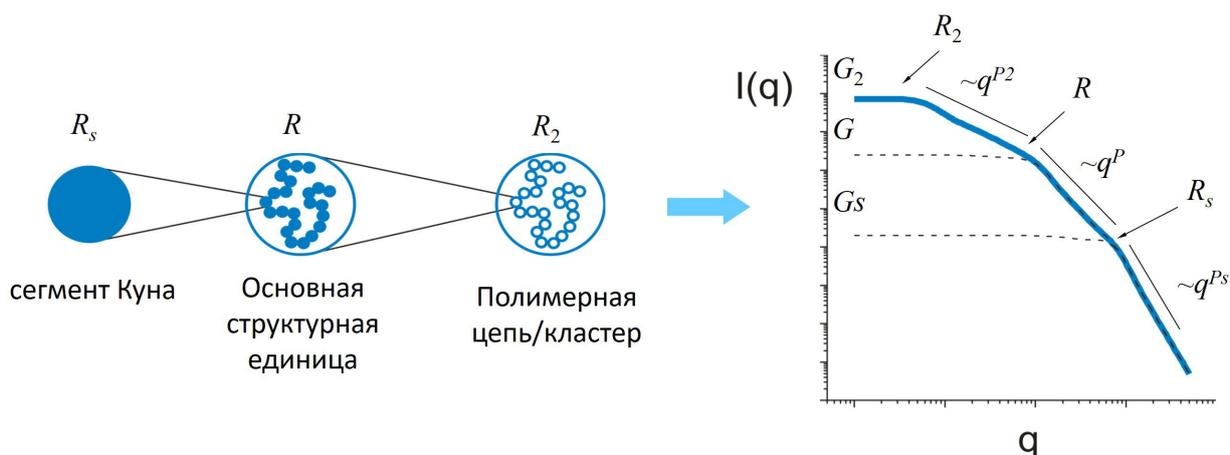


Рис.4.21. Схематическое представление многоуровневой иерархии и соответствующей кривой рассеяния с выделением вкладов экспоненциально-степенного вида от каждого уровня.

Картина рассеяния на Рис.4.21, когда измеряемый интервал q захватывает полностью три уровня рассеяния, редко наблюдается на практике. Как правило, имеют дело с неполными уровнями, т.е. режимы Гинье, соответствующие интенсивностям G , G_2 , не разрешаются. В этом случае соответствующие слагаемые в (4.50) заноуляют. Пример практического использования (4.50) приведен на Рис.4.22 для водного раствора блок-сополимера при разной температуре. Другие примеры мультимасштабного анализа кривых SANS можно найти, например, в обобщающих обзорах по разным классам систем, включая *агрегаты асфальтенов* в порошках и жидких дисперсиях [Jen2022], *резины с наполнителями* [Tak2013], структуры *крахмала* [Bla2011]. Отметим, что выражение (4.50)

подразумевает, что все образования на отдельном уровне вовлечены в образование следующего уровня. В противном случае имеет место смесь рассеивателей разного вида; необходимо вводить и варьировать доли образований в свободном и кластерном состояниях, т.е. рассматривать систему как полидисперсную.

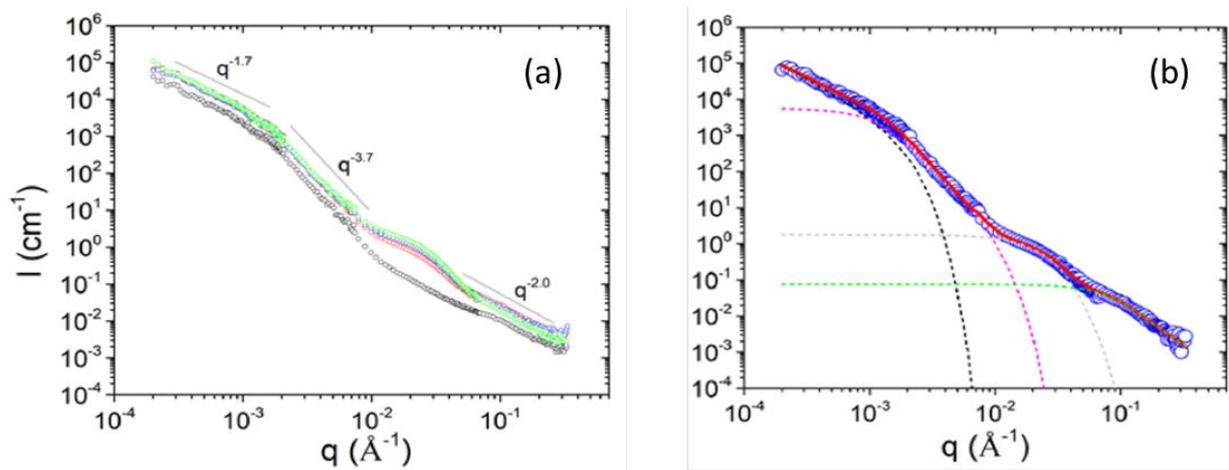


Рис.4.22. (а) Экспериментальные кривые SANS для водного раствора блок-сополимера PDMAEMA-*b*-PHEMA при pH 10 и температуре 25°C (черный), 35°C (красный), 45°C (синий) и 55°C (зеленый). Линии показывают степенные зависимости. (б) Пример применения (4.50) к экспериментальной кривой pH 10 и T = 35°C. Экспериментальные данные получены совместно на малоугловых установках KWS-2 и KWS-3, MLZ (ФРГ), с разными интервалами покрытия по q . [Pap2022]

В Табл.4.2 собраны всевозможные диапазоны и значения показателей степени для различных случаев, наблюдаемых в малоугловом рассеянии. Отметим, что диапазон показателей для массовых фракталов разделяется с диапазонами фрактальных и диффузных поверхностей. Показатели в степенном рассеянии на анизотропных (стержнеобразных и пластинчатых) кластерах принадлежат диапазону показателей для массовых фракталов. Если это структурные факторы, связанные с анизотропной кластеризацией частиц, то эти случаи можно считать частными случаями фрактальной агрегации. Для показателя -1 можно строго говорить об анизотропной агрегации. Для показателя -2 ситуация неоднозначная. Наряду с пластинчатой агрегацией фрактальная размерность $D_m = 2$ может наблюдаться и для разветвленных агрегатов. В Табл.4.2 отмечен также случай логарифмического фрактала с показателем степени -3 , который рассматривается в конце данного параграфа. Стоит отметить, что классификацией в Табл.4.2 можно эффективно использовать в случае одного вида корреляций в однородной матрице на том или ином масштабе. Если имеет место смесь разновидностей корреляций, как, например, в многофазных системах (см. п. 4.4.2), то кривая рассеяния может представлять сумму степенных законов с эффективным показателем степени. Так, например, если в растворе присутствуют однородные одиночные частицы с гладкой

границей (т.е. для них выполняется закон Порода) и полимерные гауссовы клубки с тем же размером, что и однородные частицы (т.е. рассеяние на них следует функции Дебая), то суммарная кривая будет следовать приблизительно степенному закону с показателем между -4 и -2 в зависимости от соотношения концентраций двух видов рассеивателей и их контрастов в растворе.

Таблица 4.2. Классификация степенных показателей в интенсивности малоуглового рассеяния вида $I(q) \sim q^{-P}$, $I(q) \sim q^{-P_S}$.

Значение показателя	Структура
диапазон [1÷3]	
$1 < P < 3$	«массовый» фрактал
$P = 1$	стержнеобразная структура
$P = 2$	пластинчатая структура
$P = 3$	логарифмический фрактал
диапазон [3÷6]	
$3 < P_S < 4$	«поверхностный» фрактал
$P_S = 4$	ровная поверхность
$4 < P_S < 6$	диффузная поверхность

4.3.3. Эффект конечного размера

Если для полимерных цепей при уменьшении q переход в интенсивности рассеяния от степенного закона к рассеянию типа Гинье (эффект обрыва из-за верхнего ограничения на максимальную длину корреляции или, условно, из-за размера кластера) строго обусловлен термодинамикой цепи, то для коллоидных кластерных образований такого строгого обоснования нет. По этой причине, наряду с представленным здесь универсальным экспоненциально-степенным приближением, существуют другие подходы к описанию эффекта обрыва. Например, популярным является экспоненциальный обрыв [Fre1986b], введенный по аналогии с затуханием корреляций по типу Орнштейна-Цернике (4.9):

$$\gamma(r) = \gamma_0 r^{D_m - 3} \exp(-r / \xi), \quad (4.51)$$

где корреляционная длина ξ играет роль характерного размера кластера. Такая корреляционная функция дает структурный фактор вида:

$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qR_0)^{D_m}} \frac{D_m \Gamma(D_m - 1) \sin[(D_m - 1) \arctg(q\xi)]}{[1 + 1/(q^2 \xi^2)]^{(D_m - 1)/2}}. \quad (4.52)$$

Введение аналогичного параметра обрыва для размера частиц, R_0 , составляющих кластер, дает общее выражение для интенсивности рассеяния для системы с двухуровневой организацией структуры [Hur1987]:

$$I(q) = I(0) \frac{1}{[1 + (q\xi)^2]^{D_m/2}} \frac{1}{[1 + (q^2 R_0^2)]^{(6 - D_s - D_m)/2}}. \quad (4.53)$$

Выражение (4.53) использовалось, например, при интерпретации экспериментальных кривых SANS на промышленных кремниевых аэрозолях (Рис.4.23).

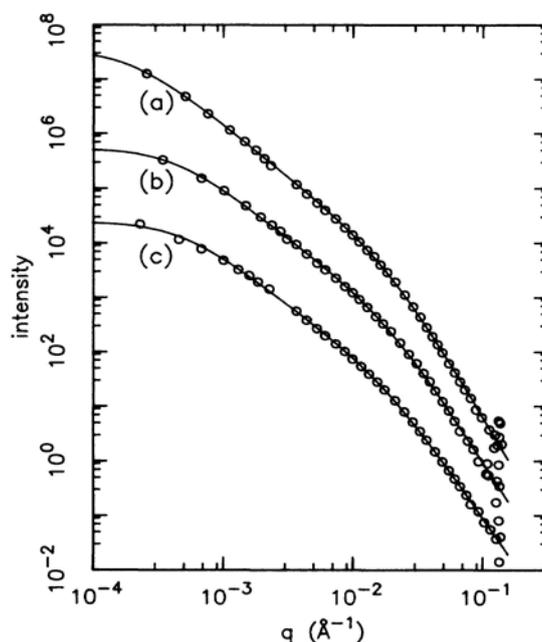


Рис.4.23. Экспериментальные (точки) кривые SANS на кремниевых аэрозолях Cab-O-Sil®, комбинированные с данными статического светорассеяния. Промышленные образцы (а) М-5, (б) HS-S и (с) EH-S различаются удельной поверхностью. Модельные (линии) кривые рассчитаны согласно (4.53). Экспериментальные данные получены в ONL (США). [Hur1987]

Обзор различных подходов к проблеме отсечки можно найти в [Tom2020b], где для оценки их самосогласованности предлагается использовать универсальный (для кластеров с разной фрактальной размерностью) индекс $R_g^D B/G$, объединяющий параметры двух уровней кривой рассеяния. Идея заключается в том, чтобы использовать ограничения на изменения параметров в общем выражении типа (4.48), так как в различных процедурах обрыва данные параметры коррелируют между собой. В то время как R_g является характеристикой эффективного размера кластера, B можно рассматривать как среднюю

локальную плотность кластеров. G сочетает в себе характеристики размера и плотности. Анализ поведения данного индекса в зависимости от фрактальной размерности, основанный на сравнении с модельными кластерами, показывает, что полной согласованности используемых до сих пор подходов нет и требуется дополнительная перенормировка, т.е. вопрос самосогласованного описания эффекта обрыва для кривых малоуглового рассеяния на фрактальных кластерах остается открытым.

4.3.4. Моделирование кривых рассеяния на фрактальных агрегатах

Для кластеров наночастиц моделирование структуры возможно только в статистическом смысле: предполагается механизм роста кластера и с помощью компьютерного моделирования создается ансамбль стохастических кластеров. Интенсивность рассеяния усредняется по этому ансамблю. На Рис.4.24 такого рода процедура демонстрируется для модели создания кластеров из полидисперсных шаров с заданной фрактальной размерностью [Tom2020c]. Эта модель полезна для описания систем, в которых имеет место непрерывное изменение фрактальной размерности как реакция на изменение условий окружающей среды или условий синтеза, таких как кремниевые агрегаты в водно-спиртовых растворах тетраэтоаоксисилана при изменении условий гидратации [Avd2004], наноалмазные порошки под давлением [Avd2007b], агрегаты наночастиц в магнитных жидкостях при изменении температуры [Avd2006b].

Алгоритм основывается на модели случайного присоединения для монодисперсных шаров [Fil2000], когда к текущему кластеру случайным образом присоединяется мономер или набора мономеров так, чтобы выполнялось условие (4.46). Для полидисперсных шаров выражение (4.46) заменяется на:

$$N(R) = k(R_g / \langle a \rangle)^{D_m}, \quad (4.54)$$

где $\langle a \rangle$ – средний радиус мономера, R_g – радиус инерции кластера. При объединении на каждом шаге двух единиц центр масс нового кластера смещается на:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{M^2}{M_1 M_2} \langle a \rangle^2 \left(\frac{N}{k}\right)^{2/D} - \frac{M}{M_2} R_{g1}^2 - \frac{M}{M_1} R_{g2}^2}, \quad (4.55)$$

где M_1, M_2 – массы объединяемых единиц; R_{g1}, R_{g2} – радиусы инерции объединяемых единиц. Радиус инерции нового кластера:

$$R_g^2 = \frac{M_1}{M} R_{g1}^2 + \frac{M_2}{M} R_{g2}^2 + \frac{M_1 M_2}{M^2} \Gamma^2. \quad (4.56)$$

На Рис.4.24 прослеживается рост кластера согласно обозначенной процедуре. Там же показаны примеры генерируемых кластеров с разной заданной фрактальной размерностью и кривые рассеяния, рассчитанные по формуле Дебая (2.56), усредненные по некоторому

случайному ансамблю генераций, для разных параметров в (4.54). Данный подход использовался при описании рассеяния на водных дисперсиях *детонационных* *наноалмазов* [Tom2015]. Времена, при которых реализуются условия синтеза алмаза при детонации, ограничиваются микросекундами. Это, в свою очередь, ограничивает рост кристаллов, поэтому образующиеся при детонации кристаллы алмаза имеют размер менее 10 нм. При диспергировании очищенных наноалмазов в водную среду из-за их высокой удельной поверхности наночастицы взаимодействуют и образуют фрактальные агрегаты, которые стабилизируются зарядом на поверхности частиц. На экспериментальных кривых SANS (Рис.4.25) для разбавленных растворов (концентрация менее 1 мас. %) наблюдаются два уровня со степенными законами. Первый уровень (малые q) соответствует кластерам с фрактальной размерностью 2.3. Вторым уровнем (большие q) соответствует частицам с диффузной поверхностью (см. профиль на Рис.2.29а). Моделирование кластеров по описанной выше процедуре дает хорошее совпадение с экспериментальными данными.

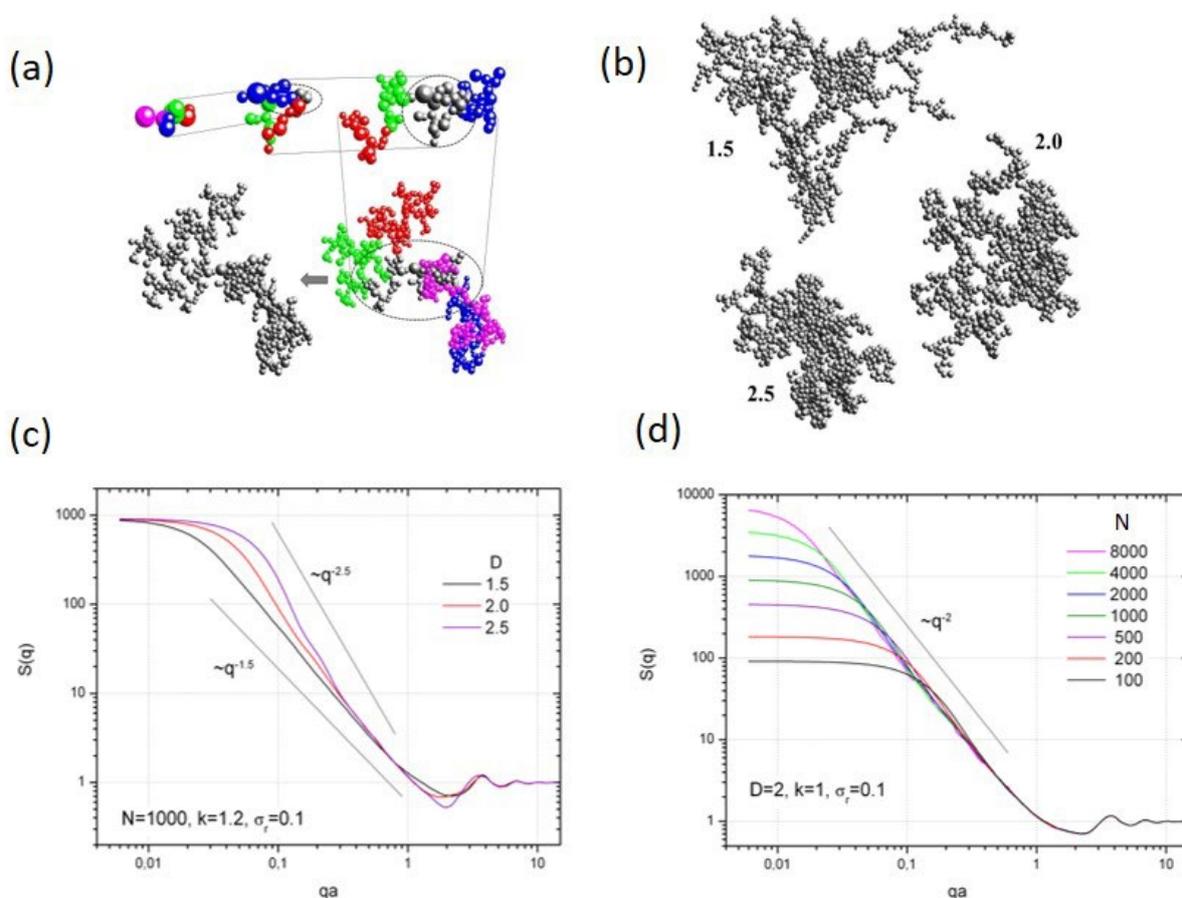


Рис.4.24. (а) Иллюстрация работы алгоритма роста кластера со случайным присоединением для полидисперсных шаров; разными цветами обозначены кластеры на разных поколениях генерации. (б) Примеры сгенерированных кластеров с разной заданной фрактальной размерностью. (с), (д) Примеры кривых рассеяния для модельных кластеров при разных значениях параметров в (4.54). [Tom2020с].

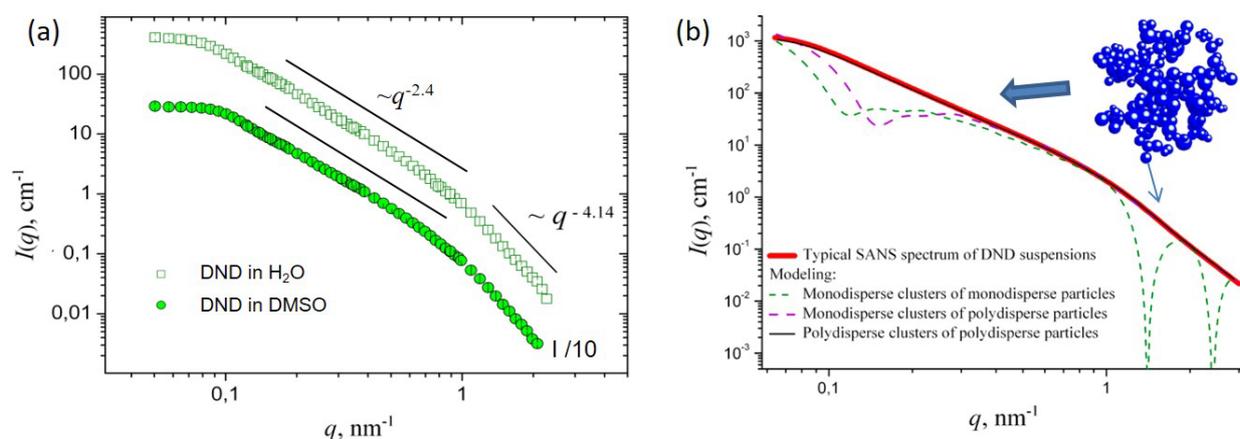


Рис.4.25. (а) Экспериментальные кривые SANS на жидких дисперсиях детонационных наномалмазов (концентрация 5 вес. %) на основе воды (H_2O) и диметилсульфоксида (DMSO). Выделены два уровня рассеяния с характерными степенными зависимостями. Уровень полидисперсных частиц наномалмазов (большие q) соответствует квазисферическим частицам с диффузной поверхностью. Уровень полидисперсных кластеров (малые q) дает фрактальную размерность 2.4. (б) Приближения к экспериментальной кривой модели случайных кластеров с монодисперсными частицами и кластерами и той же модели с полидисперсными частицами и полидисперсными кластерами, сгенерированных на основе выражений 4.54 – 4.56. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Tom2015]

4.3.5. Логарифмические фракталы

Помимо масштабной инвариантности в наноразмерных ассоциациях, описываемой в рамках фрактального подхода, в природе встречается еще один тип инвариантности, известный как логарифмический фрактал. Алгоритм роста кластеров такого типа концептуально описывается ростом дерева: площадь/объем добавляемых частей на каждом шаге равна площади/объему частей предыдущего поколения. Пространственная корреляционная функция таких объектов имеет приблизительно логарифмический тип [Ias2017]:

$$\gamma(r) \sim \ln(\xi/r), \quad (4.57)$$

а масштабирование приводит к аддитивному сдвигу распределения:

$$\gamma(r/a) = \gamma(r) + \ln(a). \quad (4.58)$$

Параметр ξ в (4.57), по аналогии с (4.51), задает характерный радиус кластера типа «логарифмический фрактал». Фурье-образ корреляционной функции (4.58) дает интенсивность рассеяния:

$$I(q) = I(0) \frac{1}{[1 + (q\xi)^2]^{3/2}} \underset{q \rightarrow \infty}{\approx} Cq^{-3} \quad (4.59)$$

которая в асимптотике $q \rightarrow \infty$ имеет специфический степенной вид с показателем -3 . Как для структурного фактора массового фрактала (4.47), так и для форм-фактора частиц с фрактальной поверхностью (3.47) устремление фрактальной размерности к трем сопровождается уменьшением предстепенных множителей, т.е. фракталы с $D = 3$ в обоих случаях соответствуют однородному заполнению 3D пространства, а рассеяние переходит в режимы, соответствующие ближнему порядку в жидкости (аморфное состояние) или дальнему порядку в кристалле в зависимости от заполнения. Структурные факторы, соответствующие такой упаковке, не описываются степенным законом. В этом смысле структурный фактор логарифмического фрактала разделяется по показателю степени с фракталами (см. Табл.4.2).

Примеры логарифмических фракталов в природе на макроскопической шкале – это деревья, структура бронхов в легких. Встречаются логарифмические фракталы и на субмикронном масштабе. Так, упаковка *хроматина* (комплекс ДНК) в ядрах клеток дает [Leb2005] кривые SANS (Рис.4.26), которые в некотором q -интервале следуют степенному закону с показателем, близким к -3 . Недавно для объяснения этой зависимости была предложена модель логарифмической фрактальной упаковки [Ias2017]. Вывод таков: логарифмическая фрактальная упаковка ДНК в субмикронном масштабе является результатом конкуренции между компактностью и необходимостью быстрого доступа к цепочке ДНК.

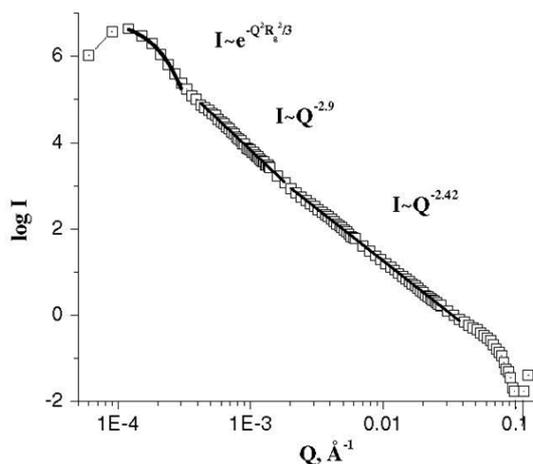


Рис.4.26. Экспериментальная кривая SANS на хроматине, выделенном из ядер клеток яичного белка. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Выделены различные уровни рассеяния со своими степенными показателями. Наблюдается участок $I \sim q^{-2.9}$ с показателем, близким к -3 . Экспериментальные данные получены совместно на малоугловых установках KWS-2 и KWS-3, MLZ (ФРГ), с разными интервалами покрытия по q . [Leb2005]

Заключение к §4.3

- Агрегация / кластеризация вызывает эффект структурного фактора в рассеянии, отражающий появление пространственных межчастичных корреляций.
- Структурный фактор фрактальных кластеров имеет степенной характер. Степенной показатель определяется фрактальной размерностью кластеров.
- Рассеяние на многоуровневых системах можно описать в рамках универсального экспоненциально-степенного приближения, которое является расширением стохастической модели полимера. Существует несколько полуэмпирических подходов для описания эффектов обрыва на кривой рассеяния.
- Степенная зависимость на кривой рассеяния соответствует степенному скейлингу корреляционной функции. Степенной показатель такой зависимости дает информацию о типе рассеивающего объекта (фрактальный кластер, логарифмический фрактал, анизотропная частица, частица с фрактальной или диффузной поверхностью).

§4.4. Безчастичные системы

4.4.1. Термодинамические флуктуации плотности

В безчастичных системах (жидкости, стекла, аморфные полимеры, металлы и сплавы) нет доминирующей однородной матрицы с неоднородными частицами или частицами с четко выраженными объемами. В термодинамически устойчивых однофазных системах, таких как газы и жидкости, имеет место малоугловое рассеяние из-за статистических флуктуаций плотности. Оценка интенсивности рассеяния при $q = 0$ дает [Sve1986]:

$$I(0) = (\langle N \rangle / V) f_a^2(0) S(0) = (\langle N \rangle / V) f_a^2(0) \chi_T nkT, \quad (4.60)$$

где $\langle N \rangle$ – среднее число частиц в когерентном объеме V (число частиц флуктуирует в окрестности некоторого среднего значения), $f_a^2(0)$ – ненормированный форм-фактор молекулы при $q = 0$; $S(0)$ – значение структурного фактора при $q = 0$, пропорциональное коэффициенту изотермической сжимаемости системы χ_T (см. выражение (4.14)). Из кинетической теории газов [Sve1986]:

$$\chi_T = \frac{1}{nkT} \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle}. \quad (4.61)$$

Отсюда:

$$I(0) = (f_a^2(0) / V) \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle. \quad (4.62)$$

Таким образом, интенсивность рассеяния при $q = 0$ определяется среднеквадратичным отклонением числа частиц от его среднего значения, которое, в свою очередь, определяет изотермическую сжимаемость. Превышение количества частиц над средним для фиксированного объема определяет повышенную плотность длины рассеяния. В случае идеального газа (невзаимодействующие молекулы) $S(0) = \chi_T nkT = 1$, и (4.60) дает рассеяния на независимых частицах. В жидкостях молекулы упакованы существенно более плотно, флуктуации плотности значительно подавлены, и изотермическая сжимаемость мала, так что $S(0) < 1$. Этот эффект можно наблюдать и при взаимодействии между частицами в коллоидных растворах, рассмотренном выше: разбавленный коллоидный раствор эквивалентен условному газу наночастиц, концентрированный раствор эквивалентен условной жидкости наночастиц.

Флуктуации плотности в однофазной системе увеличиваются, когда система приближается к некоторой критической точке, в которой происходит фазовый переход с возникновением новой фазы. В результате резко возрастает длина корреляции в системе, отвечающая потенциалу притяжения, и, как следствие, интенсивность малоуглового

рассеяния. Данный эффект хорошо описывается в рамках уравнения Орнштейна-Цернике (4.10) с экспоненциальной функцией радиального распределения (4.9). Параметр ξ в (4.10) является аналогом радиуса инерции для систем с невзаимодействующими частицами. Если в законе Гинье центральный пик малоуглового рассеяния приближается гауссианом, то приближение (4.10) представляет собой лоренциан, ширина которого характеризуется параметром ξ . Он определяется из начального участка кривой рассеяния, используя зависимость:

$$1/I(q) \sim \chi_T^{-1}(1 + \xi^2 q^2). \quad (4.63)$$

Из теории непрерывных фазовых переходов известно, что, наряду с длиной корреляции, растет и изотермическая сжимаемость. В окрестности критической температуры оба параметра изменяются согласно степенным законам:

$$\chi_T = \chi_{T0} \tau^{-\gamma}, \quad (4.64a)$$

$$\xi = \xi_0 \tau^{-\nu}, \quad (4.64b)$$

где $\tau = |T - T_c| / T_c$, а показатели γ , ν известны как критические индексы (наряду с аналогичными индексами для теплоемкости, параметра порядка и др.). Анализируя SANS в окрестности фазовых переходов, получают температурные зависимости ξ , χ_T вблизи критической точки и из (4.64) определяют критические индексы γ , ν .

На Рис.4.27 приведен пример такого рода эксперимента [Bul2002] для бинарного раствора 3-метилпиридин (ЗМР) – тяжелая вода, для которого на фазовой диаграмме «температура – доля ЗМР в смеси» существует петля *фазового расслоения*. При приближении к температуре расслоения обнаруживается рост интенсивности рассеяния. Превышение над фоном, измеренным от системы в условиях, далеких от критической точки, обрабатывается с помощью приближения (4.63) с определением корреляционной длины и изотермической сжимаемости. Целью эксперимента ставилось проследивание влияния добавляемой в смесь соли на критические показатели фазового перехода (который относится к классу универсальности «3D модель Изинга»).

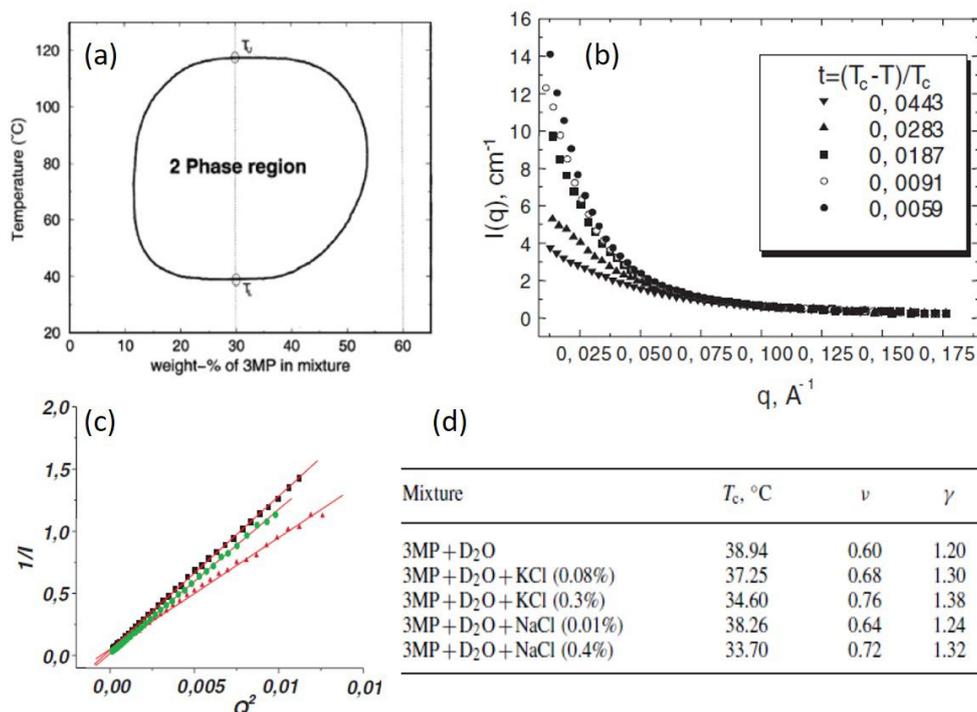


Рис.4.27. (а) Фазовая диаграмма смеси 3-метил-пиридина (ЗМР) и воды; выделен участок, где внутри замкнутой петли наблюдается фазовое расслоение (компоненты перестают смешиваться, появляется макроскопическая граница раздела). (б) Пример эволюции SANS для данной смеси при приближении к критической температуре. (с) Анализ кривых SANS согласно линейной аппроксимации (4.63). Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. (д) Найденные из кривых SANS критические индексы в зависимостях (4.64) для смесей ЗМР-D₂O при добавлении в них солей (KCl, NaCl) с разной концентрацией. Экспериментальные кривые рассеяния получены на малоугловой установке YS, BNC (Венгрия). [Bul2002]

4.4.2. Многофазные квазиравновесные системы

Многофазные смешанные системы (стекла, аморфные полимеры, металлы и сплавы) часто демонстрируют сильные флуктуации пространственной плотности. Эффективный контраст в этих системах определяется среднеквадратичным отклонением плотности длины рассеяния от ее среднего значения по всему объему образца. Ситуация аналогична флуктуациям плотности частиц во времени для газов и жидкостей: чем больше разброс значений ПДР, тем больше интенсивность рассеяния SANS. Формально весь образец можно рассматривать как одну неоднородную частицу в вакууме, рассеяние от которой определяется внутренними флуктуациями ПДР. Однако информативность рассеяния в общем случае довольно низкая. Ситуация еще сложнее, если сравнивать ее с флуктуациями в газах и жидкостях, которые связаны с термодинамическими характеристиками системы. Рассматриваемые системы находятся в квазиравновесных состояниях или даже являются сильнонеравновесными системами, что ограничивает

применение термодинамического подхода. Таким образом, выделение полезной информации ограничено отдельными случаями, которые рассмотрены ниже.

Частным случаем систем с большими пространственными флуктуациями ПДР являются двухфазные неупорядоченные системы. Две фазы (плотности ρ_1, ρ_2) в них случайным образом распределены по объему и занимают некоторые объемные доли (φ_1, φ_2 ; $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Среднеквадратичный контраст в такой системе определяется разницей ПДР двух фаз и выражается через их объемные доли:

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = \langle (\rho(\vec{r}) - \bar{\rho})^2 \rangle = (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2. \quad (4.65)$$

Информативной характеристикой в этом случае является инвариант Порода, относящийся ко всему объему образца:

$$Q = 2\pi^2 V \langle (\Delta\rho)^2 \rangle = 2\pi^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 V. \quad (4.66)$$

Для гладкой границы раздела двух фаз можно определить удельную площадь поверхности внутренней межфазной границы раздела в образце, используя общую асимптотику типа Порода:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi\varphi_1\varphi_2}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]. \quad (4.67)$$

Для нерегулярной границы удельная площадь границы раздела может быть определена только для определенного размера пробного тела (см. п. 3.2.2). В SANS на промышленных сажах [Sno2002] с пористой структурой для такого рода оценки используется обобщенный закон Порода (3.47). При этом фиксируется условный размер и используется информация о средней плотности образца. При наличии диффузной границы раздела в случае наблюдения степенного спада вида (3.48) считать систему двухфазной нельзя; диффузная граница раздела подразумевает неоднородное распределение ПДР внутри неоднородности.

Пористые материалы часто представляют собой двухфазные неупорядоченные системы. В случае смачиваемых материалов можно использовать полностью или частично дейтерированные растворители для отделения рассеяния от открытых (доступных для растворителя) и закрытых (недоступных для растворителя) пор. Например, такой прием хорошо работает для пористого углерода. Сам графитоподобный углерод (ПДР $\sim 7 \times 10^{10}$ см⁻²) хорошо «затемняется» тяжелыми растворителями, что схематически иллюстрируется на Рис.4.28, где показано распределения фаз в сухом состоянии (контраст для всех пор определяется ПДР углерода), и для пропитанного образца (контраст для открытых пор равен нулю, их вклад в рассеяние существенно уменьшен; контраст для закрытых пор остается таким же, как и в сухом образце). Таким образом, для пропитанного образца получают вклад закрытых пор, который затем можно вычесть из рассеяния сухим образцом, чтобы получить вклад открытых пор.

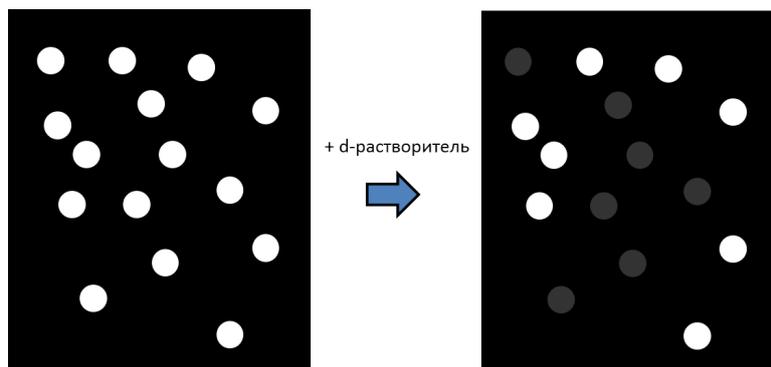


Рис.4.28. Иллюстрация метода компенсации рассеяния на открытых порах в углеродном материале (плотность углеродной матрицы ρ_{matrix}) посредством смачивания в тяжелом растворителе (плотность $\rho_{solvent}$). Исходный образец (слева): контраст пор на фоне углеродной матрицы $\Delta\rho = -\rho_{matrix}$. Модифицированный образец (справа): контраст открытых пор (затемняются) $\Delta\rho = \rho_{solvent} - \rho_{matrix} \sim 0$; контраст закрытых пор (не изменяются) $\Delta\rho = -\rho_{matrix}$.

Пример применения этой процедуры представлен на Рис.4.29 для природной графитоподобной формы углерода – *шунгита*, широко распространенного в Карелии [Avd2006a]. Изменение изначально двухуровневой кривой рассеяния при смачивании тяжелой водой обнаруживает разную эволюцию уровней, которые аппроксимировались степенными зависимостями. Эксперименты SANS для шунгитов различных месторождений дополняют эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии. Так, для образцов (месторождение Максово), где выявлена текстура (предпочтительная ориентация) в упаковке основных структурных единиц (углеродных зерен) для обоих пространственных уровней показано, что вытянутые поры между зернами углерода (степенной закон с показателем -1 в пропитанном образце) недоступны для растворителя. Фрактальные структуры в сухом образце (степенной закон с показателем -2.7) затемняются в пропитанном образце, что дает представление о том, что кластеры углерода в порах между основными структурными единицами (видимые в ТЕМ) являются фрактальными и эти поры доступны для растворителя.

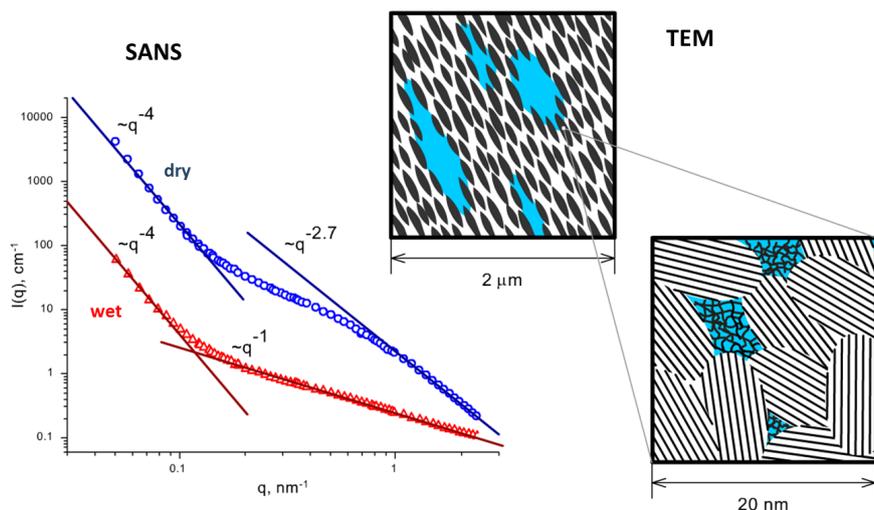


Рис.4.29. (слева) Эволюция кривой SANS при смачивании тяжелой водой природного углерода – шунгита (месторождение Максово, Карелия): сухой образец – dry; смоченный образец – wet. Выделены два уровня рассеяния с обозначенными степенными участками. (справа) Данные TEM для двух уровней разрешения, которые связали с результатами SANS: затемнены области, заполняемые растворителем. Данные SANS получены на малоугловой установке SANS-1 GKSS (ФРГ). [Avd2006a]

На Рис.4.30 определение площади удельной поверхности открытых пор с помощью SANS продемонстрировано для *углеродного катода* в литий-кислородных источниках тока [Zak2019b]. Дейтерированный жидкий электролит используется для выделения рассеяния на открытых порах. Соответствующая кривая показывает асимптотику Порода, которая используется для определения площади внутренней поверхности на единицу объема. Универсальное степенное/экспоненциальное приближение (4.48) применяется для экстраполяции в $q = 0$. Строятся две разновидности графиков Порода для численного вычисления инварианта Порода Q согласно (3.35b) путем интегрирования и нахождения предела $\lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]$ в (4.67) путем экстраполяции. Из (4.66) получено, что открытые поры занимают около 3 об. % образца; из (4.67) соответствующая внутренняя удельная поверхность на объем образца составляет $4.1 \text{ м}^2 \text{ см}^{-3}$.

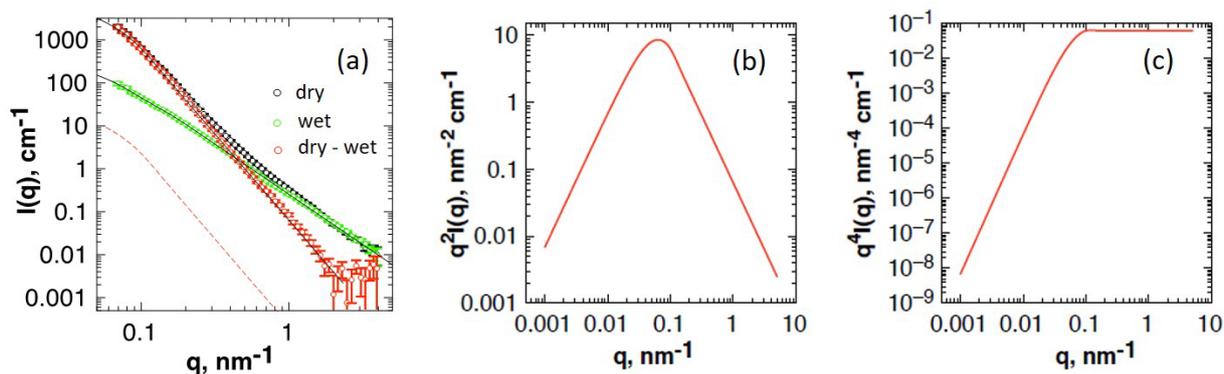


Рис.4.30. (а) Кривые SANS углеродного катода для электрохимической литий-кислородной ячейки в сухом (dry) и смоченном (wet) дейтерированным электролитом 1 M LiTFSI d-DMSO состояниях. Разностная кривая соответствует рассеянию на открытых порах. Сплошными линиями показаны результаты подгонки с помощью универсального степенного/экспоненциального приближения (4.48). (б) Экстраполированные сглаженные кривые из экспериментальных данных для определения инварианта Порода. (с) Экстраполированные сглаженные кривые из экспериментальных данных для определения предела $\lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]$. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Zak2019b]

Если поры в углеродных и других пористых материалах в ходе химических процессов заполняются некоторыми продуктами, с помощью SANS можно решать задачу о выделении рассеяния на новой фазе. SANS становится чувствительным к такому заполнению, если новая фаза хорошо контрастирует с исходной матрицей. Так, в обсуждаемом выше углеродном катоде в литий-кислородном источнике тока, при разряде источника происходит образование пероксида лития, который не растворяется в жидком электролите, что приводит к закупорке пор и, как следствие, блокировке диффузии и доступа к активной поверхности катода растворенного в электролите кислорода [Zak2019b]. Этот паразитный эффект прерывает функционирование электрохимических ячеек и в последнее время является предметом интенсивных исследований с целью поиска уменьшения его влияния. Как видно из диаграммы ПДР компонентов (Рис.4.31), пероксид лития хорошо контрастирует с углеродом и дейтерированным электролитом, что лежит в основе эксперимента SANS по отслеживанию образования пероксида лития в порах катода. Кривые рассеяния измеряются для трех видов образца: (1) сухой электрод; (2) электрод, смоченный электролитом на основе дейтерированного растворителя, до разряда; (3) смоченный электрод после разряда. Уменьшение рассеяния для смоченного электрода есть результат компенсации рассеяния открытых пор. Остаточное рассеяние соответствует закрытым порам. Затем в открытых порах осаждается пероксид лития, и за счет контраста с дейтерированным электролитом и углеродом рассеяние снова увеличивается. Дополнительным признаком появления пероксида лития является появление небольшого дифракционного пика при больших значениях, $q_{\text{peak}} \approx 1.9 \text{ nm}^{-1}$, отражающего характерное

для этого соединения образование в порах мезокристаллов (длиннопериодических структур) из пластин пероксида лития с периодом $2\pi/q_{\text{peak}} = 3.34$ нм. Из двух исследованных жидких электролитов (диметилсульфоксид, DMSO, и ацетонитрил, MeCN) такой пик появляется при использовании DMSO. В целом кривые рассеяния на разряженных электродах после вычитания рассеяния на закрытых порах (смоченный неразряженный электрод) обнаруживают рассеяние, которое описывается в рамках экспоненциального/степенного приближения с показателем степени -4 (Рис.4.31). Таким образом, имеет место двухфазная система, которая обусловлена порами, заполненными пероксидом лития. Нормированные на контраст коэффициенты при степенной зависимости использовались для оценки концентрации пор, заполненных пероксидом лития, в зависимости от вида растворителя (DMSO, MeCN) и остаточного (на уровне ppm) содержания в нем воды. Показано, что в DMSO доля заполненных пор не зависит от плотности тока разрядки, но подвержено сильному влиянию остаточного содержания воды. В то же время, в MeCN доля заполненных пор линейно падает с ростом тока разрядки. Таким образом, на субмикронном уровне проявляются два разных механизма осаждения пероксида лития, которые связали с разным коэффициентом диффузии промежуточных комплексов (супероксидных анионов лития).

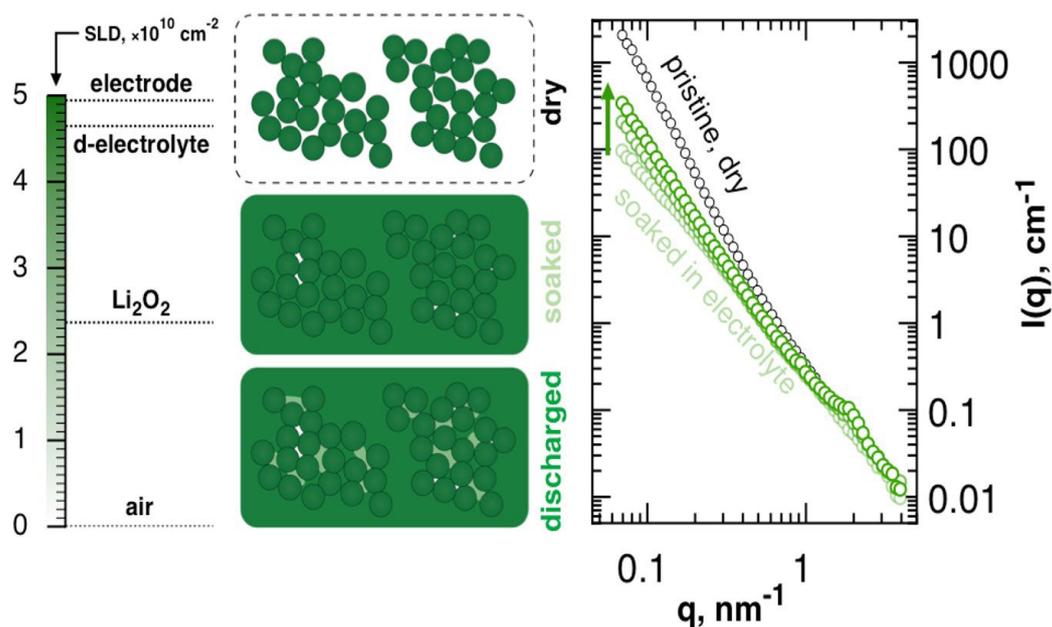


Рис.4.31. (слева) Схема трехстадийного эксперимента SANS для исследования осаждения пероксида лития в поры углеродного катода, смоченного жидким электролитом на дейтерированной основе, с представлением ПДР различных компонент: I – сухой катод (рассеяние на открытых и закрытых порах); II – смоченный катод (рассеяние на закрытых порах); III – катод после разрядки (рассеяние на закрытых порах и осажденном в открытые поры пероксиде литии); (справа) Эволюция кривых SANS для трех стадий эксперимента. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Zak2019b]

В DMSO он больше, что позволяет пероксиду лития выходить и осаждаться в пространстве между углеродными зернами. Из-за этого процесс осаждения внутри пор зерна однороден, а запираение происходит за счет перекрытия каналов доступа кислорода снаружи зерна, в том числе и за счет образований достаточно больших (размер 100 нм и выше) мезоскопических кристаллов пероксида лития. В случае MeCN процесс осаждения происходит преимущественно внутри пор и идет от поверхности вглубь зерна. Это косвенно подтверждается электронной микроскопией внешней поверхности электродов, где в случае DMSO наблюдаются сильные осаждения снаружи и наличие большого количества мезоскопических кристаллических образований в виде сплюснутых тороидов. Данные SANS показывают, что этот процесс идет по всему объему электрода. Приведенный пример принадлежит к классу задач по изучению пористых катализаторов для разных химических реакций. История развития применений SAXS и SANS по этому направлению описана в [Bru1995b].

В многокомпонентных твердых материалах изменение внешних условий может вызвать перераспределение фаз, что проявляется на кривых SANS. Например, при температурном отжиге стекла при температуре выше температуры стеклования, образуется *поликристаллическая стеклокерамика*. Важно, чтобы процесс образования и роста кристаллитов был равномерно распределен по всему объему. Для этого применяют двухступенчатый отжиг и, кроме того, в структуру стекла включают специальные добавки-катализаторы, или гомогенизаторы. Они равномерно распределяются в стекле и становятся центрами *гомогенной нуклеации*. Контроль за нуклеацией в таких системах является стандартной задачей для SANS. На Рис.4.32 показан классический пример [Wri1979] эволюции кривых SANS, отражающей процесс кристаллизации в таких системах: появляется пик структурного фактора, позиция которого соответствует некоторой длине корреляции между зародышами; интенсивность пика увеличивается в результате роста объемной доли новой фазы. Как уже было отмечено выше, применяется двухступенчатый отжиг. При предварительном отжиге формируется набор зародышей (мелких кристаллов). На втором этапе отжиг организуют так, чтобы образовавшиеся зародыши продолжали расти без образования новых центров нуклеации. Как видно из Рис.4.32, на второй стадии пик структурного фактора не меняет своего положения, т.е. эволюция пика идет через увеличение его интенсивности в результате роста кристаллитов (объемный фактор). Отклонение от такого сценария свидетельствовало бы о нарушении однородности зародышеобразования.

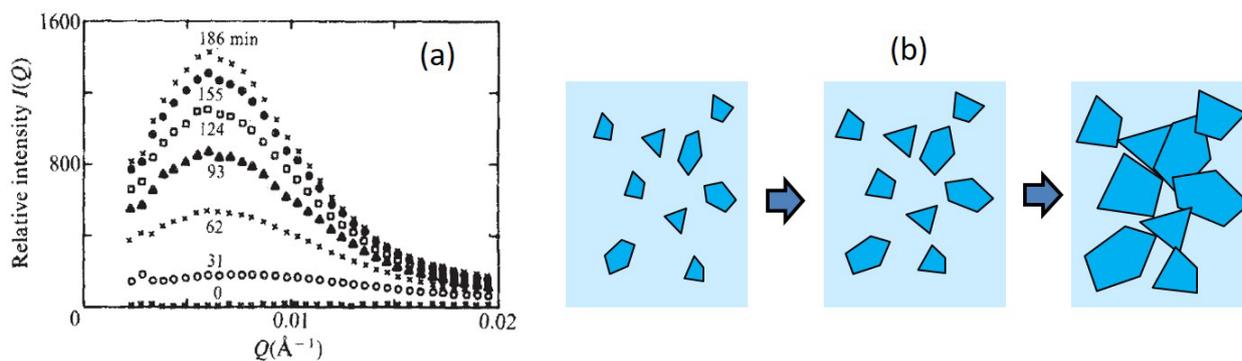


Рис.4.32. (а) Отслеживание с помощью SANS зарождение и рост кристаллов в стеклокерамике $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при добавлении катализатора (10% TiO_2). Обозначение ‘ Q ’ эквивалентно ‘ q ’. Кривые получены во время отжига при $T = 835^\circ$ (после пренуклеации при 720°C в течение 10 ч). Корреляционная длина $\xi \sim 90$ нм, концентрация зародышей 10^{15} см^{-3} . (б) Схематичное представление процесса гомогенной нуклеации в стеклокерамике при отжиге. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке D11, ILL (Франция). [Wri1979]

Часто на практике однородность нуклеации нарушается и имеет место так называемая *гетерогенная нуклеация*. В этом случае нуклеация неоднородна по объему образца; образуются несколько фаз с неравномерным распределением по образцу, что приводит к деформации материала, худшими свойствами и затруднениям в его механической обработке. Тем не менее, эмпирически проверяются различные способы сделать этот процесс более однородным. В этом случае с помощью SANS также можно сделать вывод об эффективности того или иного способа. Пример такого применения SANS дан на Рис.4.33, где изучается формирование стеклокерамики для твердых электролитов в литиевых источниках тока [Viz2018]. Наряду с улучшением механических свойств, гомогенизация таких материалов увеличивает также их ионную проводимость по отношению к Li^+ . Здесь синтез LAGP типа NASICON модифицирован добавлением соединения иттрия в качестве гомогенизатора, что увеличивает для конечного продукта ионную проводимость до 5 раз. Кристаллизация с помощью двойного отжига показывает существенные различия в образовании фаз без добавления и с добавлением гомогенизатора. По кривым SANS судят об образовании одной преимущественной фазы в системе, что проявляется в наблюдении на экспериментальной кривой четкого закона Порода с показателем степени -4 во всем диапазоне q . Увеличение проводимости объясняется более сглаженной поверхностью кристаллических зерен и увеличением точек контакта между ними. Таким образом, хотя используемая добавка не является напрямую классическим центром зародышеобразования, ее присутствие в системе при фазовом превращении существенно влияет на форму кристаллитов за счет концентрирования на границах раздела и таким образом улучшает механические и электрические свойства материала.

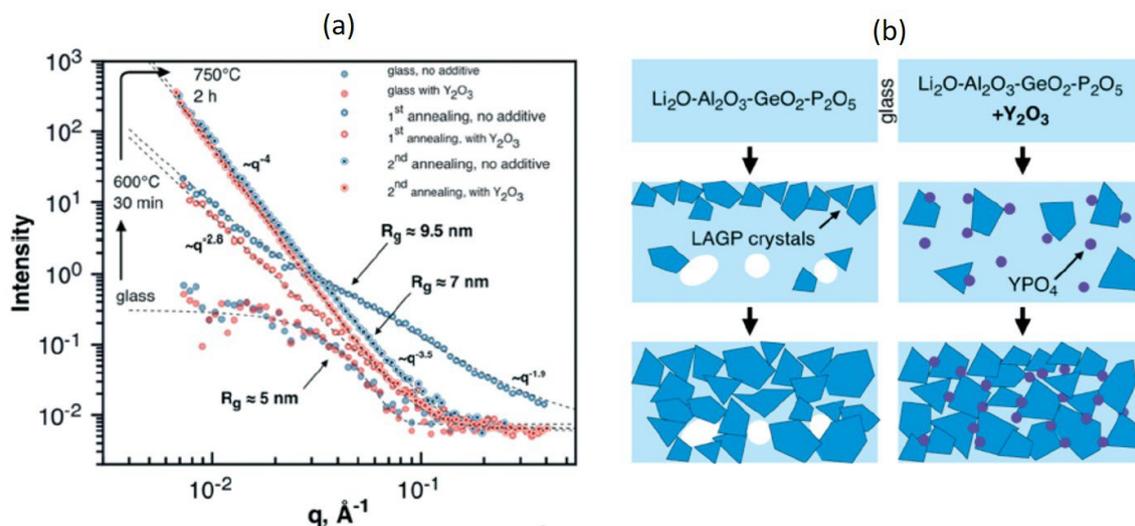


Рис.4.33. (a) SANS на твердых Li-проводящих мембранах на основе керамики LAGP $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ на различных стадиях отжига исходного стекла без и с добавкой гомогенизатора Y_2O_3 . Выделены режимы Гинье с указанием характерных размеров неоднородностей и степенные зависимости. (b) Схематическое представление влияние гомогенизатора на конечную структуру керамики LAGP. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Viz2018]

В отношении поликристаллических материалов можно говорить о более общей задаче анализа малоуглового рассеяния на дефектах. Источники рассеяния при этом могут быть самыми разнообразными: ассоциации (кластеры) точечных дефектов, включая примеси; деформации приповерхностных областей в кристаллических зернах; фазовое расслоение. Отметим, что фазовое расслоение – общее явление в многокомпонентных системах (не только кристаллических). Так, бинарные системы в целом следуют общей фазовой диаграмме температура–состав в отношении существования фазы смешанного раствора (Рис.4.34). Область смешивания двух компонент (область I на Рис.4.34) ограничивается кривыми сосуществования (двухфазного равновесия), или бинодальями. При перегревании или переохлаждении системы в отсутствие центров нуклеации система может переходить в область несмешиваемости (области II, III на Рис.4.34). Это состояние метастабильное, при флуктуациях плотности, инициируемых, например, для нижней части диаграммы на Рис.4.34 нагреванием (отжигом), происходит расслоение (распад) с образованием новой фазы, что сопровождается изменениями механических свойств системы. Управление этим процессом за счет изменения внешних условий (температура и время отжига, мощность нагрева и охлаждения) является одной из главных задач материаловедения. Переход из метастабильных состояний в окрестности бинодали (области II на Рис.4.34) происходит через случайное образование зародышей – сравнительно компактных областей с определенной в некоторой степени границей раздела. Такой процесс и известен как нуклеация, отмеченная выше. Существует критический размер зародыша, при котором его распад невыгоден с энергетической точки

зрения, и он становится центром роста новой фазы. Приведенный пример на Рис.4.32 как раз относится к *бинодальному распаду* при переходе стекло–поликристалл. Добавляемые в раствор катализаторы становятся центрами кристаллизации, вокруг которых формируются зародыши новой фазы. Более глубокие метастабильные состояния, находящиеся за так называемой спинодалью (области III на Рис.4.34), характеризуются *спинодальным распадом*. В общем случае это существенно более быстрый процесс – выделение новой фазы идет по всему объему и строго определяется диффузией компонентов. На Рис.4.34 условно показана принципиальная разница между двумя типами распада. В кристаллических материалах распад может идти по нескольким путям с формированием промежуточных фаз. Области выделения новой фазы могут иметь кристаллическую структуру, упруго сопряженную с решеткой исходного твердого раствора. В этом случае говорят о когерентном распаде. В общем случае пик структурного фактора рассеяния, аналогичный Рис.4.32, меняет свою высоту, ширину и позицию. Для двухфазной системы контраст определяется выражением (4.65). Если граница раздела ровная (т.е. выполняется асимптотика Порода), определяется удельная площадь границы раздела согласно (4.67). Отсутствие пика означает, что новой фазы мало. В этом случае наблюдается только центральный пик, который может быть описан с помощью аппроксимации Гинье (подразумевается наличие компактных областей с сформированной границей раздела), либо с помощью структурного фактора типа Орнштейна-Цернике (подразумевается наличие спадающих пространственных корреляций).

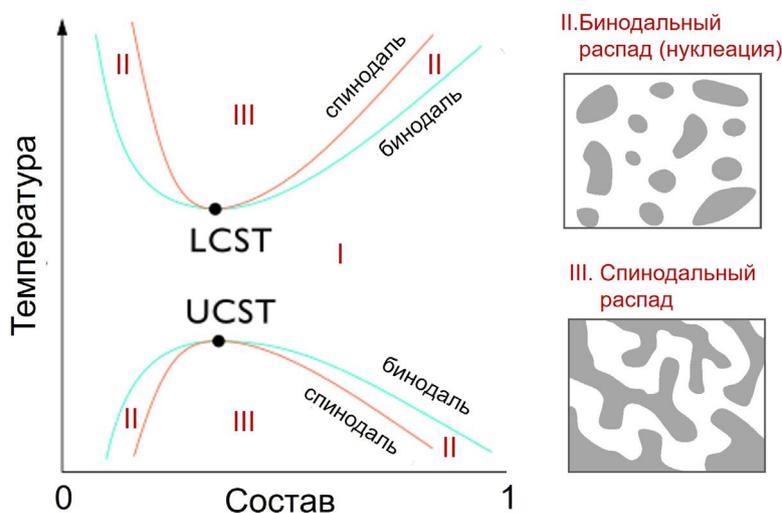


Рис.4.34. Качественный вид областей фазовой диаграммы температура-состав бинарной системы, относящихся к областям разделения смешиваемого и несмешиваемого состояний. Под составом подразумевается доля одного из компонентов. Обозначены бинодали и спинодали и области смешивания (I), бинодального распада (II) и спинодального распада (III). Отмечены самые низкая (LCST) и верхняя (LCST) критические температуры растворения. Справа схематично показаны пространственные распределения флуктуации плотности при бинодальном (область II) и спинодальном (область III) распадах.

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем существенно сложнее. В некоторых случаях, таких как, например, многокомпонентные эмульсии (жидкие смеси воды, масла и амфифильных молекул), структурный пик типа Рис.4.32 удастся описать в рамках простых моделей [Teu1987]. Но, в общем, полноценная интерпретация малоуглового рассеяния в таких системах затруднена. Как правило, измеряются характерные интегральные параметры кривой рассеяния и их эволюция в различных условиях (например, в окрестности фазового расслоения или при деформировании). Это одно из самых первых применений SANS. Само явление SANS впервые наблюдалось для поликристаллических сплавов в конце 40-х годов прошлого столетия. Особенностью применения нейтронного рассеяния является большая глубина проникновения. Это, в частности, дает возможность исследовать промышленные изделия, геологические или археологические образцы с большими (10–100 см) габаритами и проводить сканирование по разным точкам (с разрешением несколько миллиметров). Общие вопросы анализа SAXS и SANS в отношении изучения наномасштабных неоднородностей в поликристаллических материалах подробно освещены в [Sve1986]. Обзор по изучению с помощью малоуглового рассеяния фазовых расслоений и ассоциаций дефектов в металлах и сплавах представлен в [Kos1995], текстурирование (ориентирование) неоднородностей в металлических системах рассмотрено в [Seq1995].

Заключение к §4.4

- В безчастичных системах рассеяние определяется стохастическими флуктуациями ПДР по объему образца. Характер кривых рассеяния остается таким же, как для систем полидисперсных наночастиц, но интерпретация инвариантов рассеяния другая.
- SANS чувствителен к флуктуациям вблизи критических точек и предоставляет информацию о критических показателях.
- Для двухфазных пористых систем SANS используется для определения площади внутренней удельной поверхности, разделения информации об открытых и закрытых порах и изучения заполнения открытых пор дополнительными компонентами.
- SANS используется для изучения и контроля образования и роста преимущественной фазы в многокомпонентных материалах.

§4.5. Концентрированные полимероподобные системы

4.5.1. Концентрированные растворы полимеров, кластеров наночастиц, ПАВ. Расплавы и гели

Увеличение концентрации компонент в растворах приводит фактически к безчастичным системам, представленным в §4.4. В растворах полимеров и кластеров наночастиц можно выделить свои особенности, связанные с частичным упорядочением при концентрировании систем.

Из-за гибкости цепей взаимодействие полимерных клубков с увеличением концентрации полимера в растворе становится более сложным по сравнению с растворами клубков. В зависимости от концентрации различают различные состояния полимера в растворе, схематично представленные на Рис.4.35. С ростом концентрации разбавленные растворы, где клубки все еще свернуты и заполняют некоторый исключенный объем, приближаются к так называемым *полуразбавленным растворам*, где происходит постепенное разворачивание цепей за счет межклубкового взаимодействия. В концентрированных растворах цепи переплетаются, образуя *расплав* полимера. Очень концентрированные растворы характеризуются широким разнообразием локальных неоднородностей и частично упорядоченных состояний, включая жидкокристаллические упаковки и длиннопериодические структуры, реализация которых определяется особенностями химического строения цепей [Iva2006]. Наряду с блок-сополимерами исследования такого рода структур – активно развивающаяся область, связанная с “интеллектуальными” (*smart*) материалами.

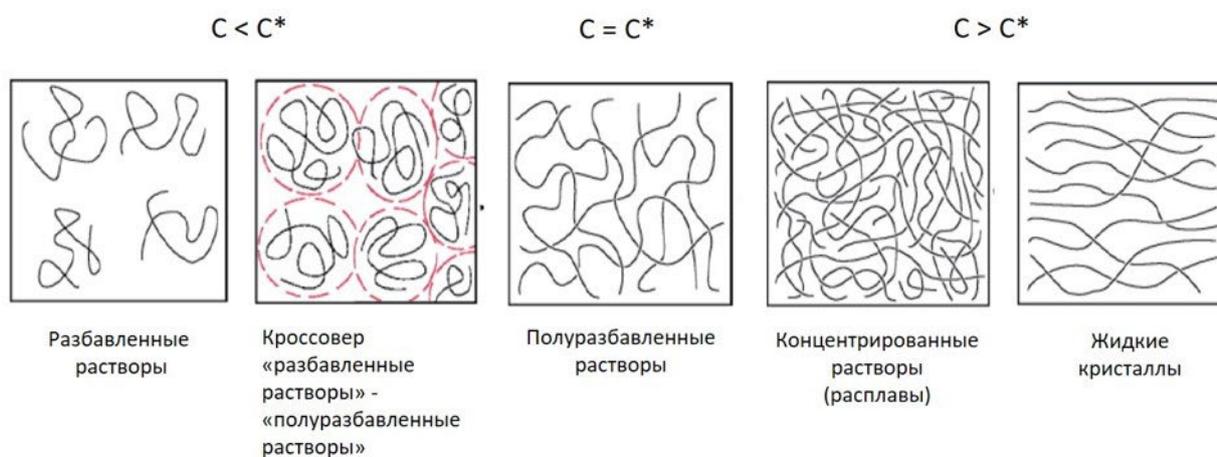


Рис.4.35. Схематическое представление состояний полимероподобных структур в растворах в зависимости от концентрации.

Интерпретация экспериментальных данных SANS для концентрированных растворов полимеров с выделением общих подходов представляет собой достаточно сложную задачу. В качестве сравнительно простого примера применения SANS к полимерным растворам на Рис.4.36 прослеживается эволюция рассеяния полистирола в d -толуоле с увеличением концентрации при переходе от полуразбавленным к концентрированным растворам [Ped1999]. Степенной закон рассеяния согласно (4.39b) дает фрактальную размерность 1.7 для расплава полимера. Отклонение от него при малых значениях q рассматривается как флуктуация ПДР с некоторой корреляционной длиной по аналогии с флуктуациями плотности типа Орнштейна-Цернике (см. выражение 4.10).

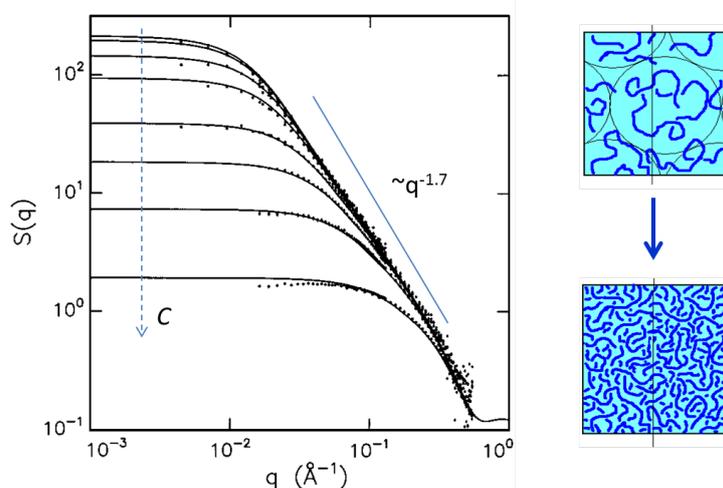


Рис.4.36. Изменение кривой SANS при переходе от полуразбавленным к концентрированным растворам полимеров. Представлены данные для полистирола ($M_w = 120000$ г/М) в дейтерированном толуоле при изменении концентрации от 0.0013 г/мл до 0.27 г/мл. Кривые отнормированы на концентрацию. Штриховая стрелка указывает рост концентрации. Для сравнения показано степенное спадание. Сплошные линии – модельные кривые, рассчитанные на основе компьютерной симуляции Монте-Карло. Данные получены на малоугловой установке исследовательского центра Risoe (Дания). [Ped1999]

Построение кривых рассеяния, приведенных к одной концентрации, доказывает (Рис.4.36), что длина корреляции уменьшается с ростом концентрации. Это означает, что в расплаве полимера происходит эффективное экранирование взаимодействия между цепями. При переходе к смешанным растворам/расплавам ситуация усложняется, так как появляются корреляции между различными компонентами. По аналогии со смешанными жидкостями часто имеет место критическая температура (зависит от соотношения компонент в смеси), при которой возникает фазовое расслоение; расслоение сопровождается ростом флуктуаций плотности, а, следовательно, и ростом малоуглового рассеяния. Бинарные смеси следуют общей фазовой диаграмме на Рис.4.34. Формирование и распределение неоднородностей может проходить в рамках

бинодального или спинодального распада. При резком замораживании расплава образуются стеклоподобные состояния. Обзоры подходов в использовании SANS для гомогенных смешанных растворов полимерных цепей, в том числе с использованием изотопного замещения для выделения структурной информации для отдельных видов цепей, можно найти в [Ham1993, Cou2015]. Общий обзор по термодинамике смешанных растворов/расплавов полимеров и сополимеров, включая малоугловое рассеяние, см. в [Ben2003].

Более сложные неоднородности и их частичное упорядочение наблюдаются в *полимерных гелях*. Под гелями понимают системы, где образуются 3D полимерный каркас, или полимерная сетка, заполняющая все пространство. Ее наличие придает гелям механические свойства твердых тел: отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность и способность к пластическим и упругим деформациям. В частности, гели синтезируются посредством случайного химического сшивания (за счет введение в структуру специальных химических групп – сшивателей) длинных полимерных цепей в полуразбавленных растворах. При этом изменения SANS на таких системах по сравнению с исходным раствором не наблюдается. Это означает, что точки сшивания (типичная объемная доля < 1 мольного процента на моль мономеров) не вносят новых значимых корреляций по отношению к исходному раствору. Однако при набухании геля по отношению к исходной концентрации при его помещении в чистый растворитель, т.е. дополнительному увеличению доли растворителя внутри геля, наблюдается [Men1993] увеличение рассеяния при малых q (Рис.4.37). Это означает, что появляются дополнительные пространственные флуктуации концентрации, т.е. обозначенная выше экранировка взаимодействия, свойственная для расплавов полимеров, перестает действовать.

Разнообразие гетероструктур в гелях увеличивают за счет использования блок-сополимеров при совмещении структурных блоков с разными свойствами в зависимости от внешних и внутренних параметров системы. Так, например, полимерные цепи на основе диэпоксидов при сшивании, используя блок-сополимеры, образуют в воде эпоксидные сетки (наподобие эпоксидных смол). Набухание гидрогелей на эпоксидной основе контролируют, регулируя содержание в блок-сополимере гидрофильных компонент и плотность сшивания. В работе [Kra2015] SANS применялся для изучения *эпоксидных гидрогелей* на основе диглицидиловый эфир бисфенола А пропоксилата (PDGEBA) и поли(оксипропилен)-блок-поли(оксиэтилен)-блок-поли(оксипропилен) (POP-POE-POP) с концевыми α, ω -ди-аминогруппами (коммерческое название Jeffamine® ED-2003, молярная масса ≈ 2000 г·моль⁻¹, содержание POE ≈ 90 мас.%). Изучались гидрогели с разным стехиометрическим соотношением $r_s = 2[\text{NH}_2]_0/[\text{E}]_0$ для аминогрупп и эпокси-групп в диапазоне 1–2 (Рис.4.38). POE в широком диапазоне молярных масс до 10^6 г моль⁻¹ растворим в воде при любой температуре от 0°C до $\approx 100^\circ\text{C}$, являясь преимущественно гидрофильным. Данный полимер характеризуется сильным

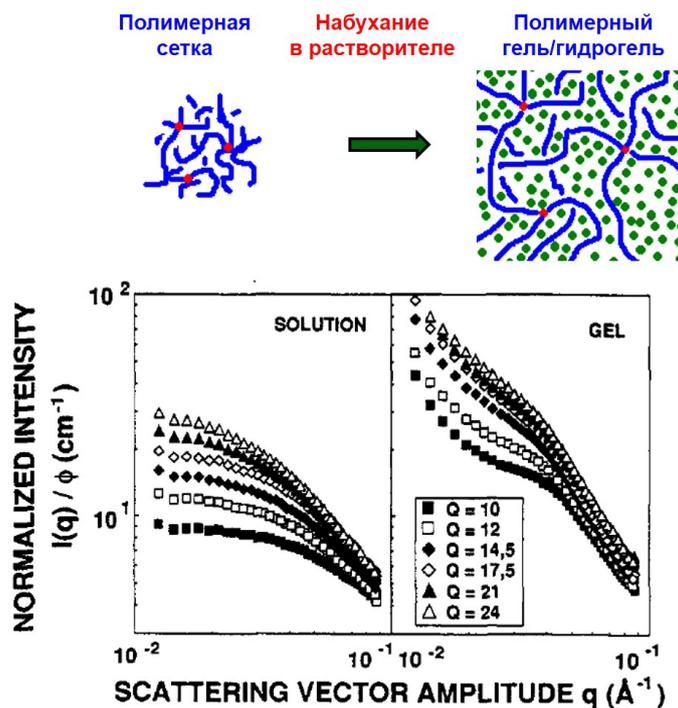


Рис.4.37. Изменение кривых SANS в полимерном растворе (слева) и геле при его разбухании (справа). Представлены данные для полистирола (M_w 22 000 г/М) с концевыми сшивками в дейтерированном толуоле. Параметр $Q = 1/\phi_2$ – степень разбухания, где ϕ_2 – объемная доля полимера. Данные получены на малоугловой установке D11, ILL (Франция). [Men1993]. Изображение взято из [Kra2014].

взаимодействием с водой через водородные связи, что обеспечивает anomalно сильное набухание его цепей в водной среде. Растворимость же POP в воде имеет место до некоторой температуры в зависимости от молекулярной массы. Так, для M_w , равной 1200 и 3000 г·моль⁻¹, эта температура составляет примерно 35 и 18 °С соответственно. Аналогично примеру в п. 4.2.4 в водных растворах блоксополимеров на основе POE/POP, таких как, например, POE-POP-POE (плюроники) и POP-POE-POP имеет место большое разнообразие самоорганизующихся структур с очень богатым фазовым поведением. При оптимальном значении $r_s = 1$ (комнатная температура) на кривой рассеяния наблюдается (Рис.4.38) пик, соответствующий упорядоченной структуре с характерным периодом ~8 нм. С ростом r_s наблюдаются существенные изменения кривой SANS, соответствующие в итоге разделению фаз (смесь гидрофильных и гидрофобных доменов) с гладкой границей, дающей на кривой рассеяния закон Порода с показателем -4 . Обозначенная эволюция схематично представлена на Рис.4.38. При повышении температуры тенденция повторяется, однако домены становятся более расплывчатыми. Таким образом, даже качественный анализ кривой рассеяния позволяет экспериментально построить диаграмму фазовых расслоений в гелях (Рис.4.39). Более подробное описание применений SANS для гелей см. в [Shi2008].

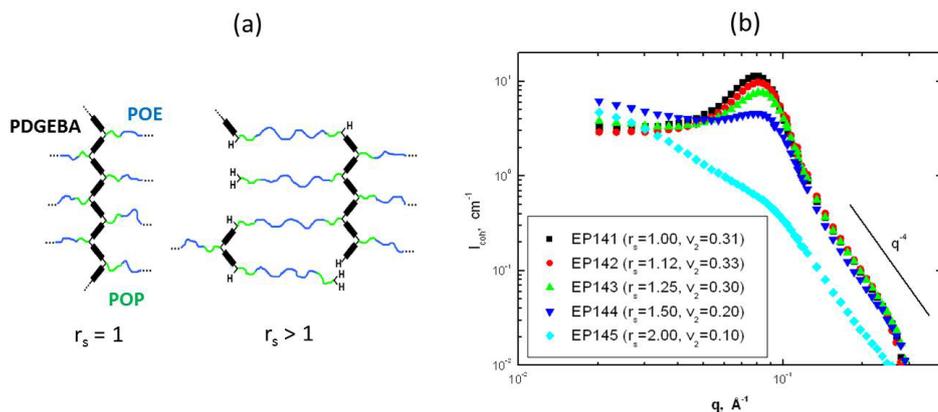


Рис.4.38. (а) Схематическая химическая структура эпокси-гидрогелей на основе сшивки PDGEBA и POP-POE-POP при разном стехиометрическом соотношении r_s . (б) Примеры кривых SANS для гидрогелей на основе ED-2003/PDGEBA в тяжелой воде с разными r_s ; указана также объемная доля полимера в геле $v_2 = 1/Q$. Выделена степенная зависимость, соответствующая закону Порода для двухфазной системы. Данные получены на малоугловой установке YS, BNC (Венгрия). [Kra2015]

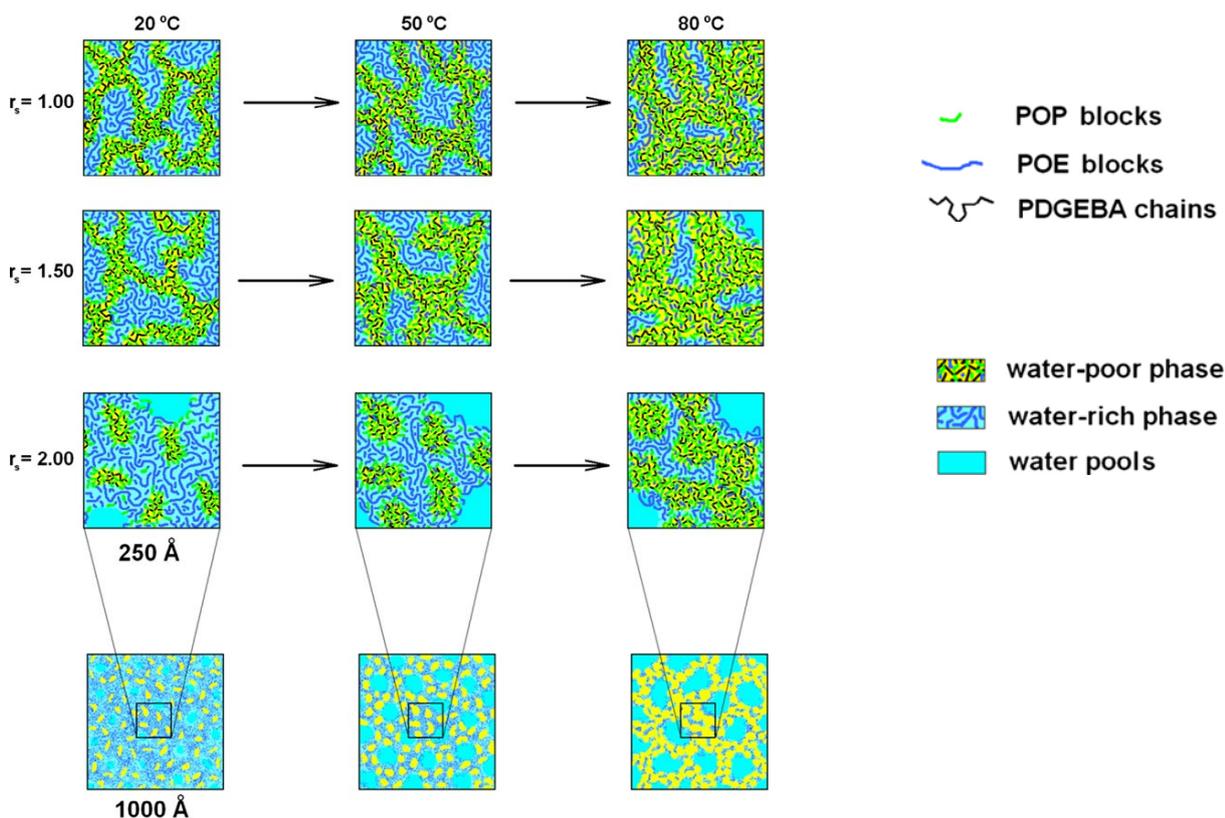


Рис.4.39. Схематическая диаграмма состояний эпокси-гидрогелей на основе сшивки PDGEBA и POP-POE-POP при разном стехиометрическом соотношении r_s и температуре из данных SANS. [Kra2015]

Гелеподобные образования имеют место и в *кластерных растворах наночастиц*. Так, для концентрированных растворов (концентрация выше 1 мас. %) детонационных наноалмазов (см. §4.3), так же как и в растворах полимеров, наблюдается (Рис.4.40) снижение приведенной интенсивности при малых значениях q , связанное с эффектом взаимодействия кластеров [Tom2015]. Несмотря на полидисперсность, в первом приближении эффект взаимодействия анализировался в монодисперсном приближении. Эффективный структурный фактор был получен с учетом того факта, что кривая рассеяния при наименьшей концентрации является форм-фактором кластера. Соответствующий эффективный структурный фактор показывает пик корреляции, отвечающий отталкиванию, который смещается в сторону меньших длин корреляции с увеличением концентрации. В отличие от гибкой полимерной цепи, конформация кластеров не меняется при взаимодействии. Тем не менее, корреляционная длина становится меньше среднего размера агрегата, что говорит о взаимопроникновении кластеров друг в друга за счет развитой структуры. Возможна и альтернативная интерпретация этого эффекта: наличие в системе сильноанизотропных (стержнеобразных или пластинчатых) объектов. При концентрировании таких объектов среднее расстояние между ними становится меньше, чем их размер; в этом случае имеет место переход в жидкокристаллическое состояние. Однако указаний из дополняющих методов по образованию цепочечных или ламелярных структур из наночастиц нет. Этот пример иллюстрирует необходимость комплексного исследования и применения SANS в сочетании с другими методами. В результате зацепления кластеров в растворах наноалмазов образуется пространственная сетка, что сопровождается переходом в гелеобразное состояние в некотором интервале по концентрации, характеризующимся резким увеличением вязкости. Интересно, что рассматриваемая система проявляет *тиксотропный эффект*: при умеренном встряхивании она переходит обратно в жидкое состояние. Оставаясь после этого в покое, раствор в течение часа снова становится гелем. Полимероподобная сетка, в свою очередь, как показывают дополняющие измерения ультрамалоуглового рассеяния [Tom2019], проявляет разный скейлинг на разных масштабах, т.е. ее образование идет стадийно через формирование промежуточных, уже кластерных, субмикронных агрегатов с фрактальной размерностью $D = 2$, отличающейся как от фрактальной размерности самих кластеров, так и от фрактальной размерности сетки на микронном масштабе (в обоих случаях $D = 2.3$). Данное обстоятельство связали с причиной тиксотропного эффекта. Отметим, что близость фрактальной размерности для больших образований к $D = 2$ позволило провести более простую интерпретацию кривых SANS в предположении о линейности полимероподобных образований из наноалмазов [Leb2016].

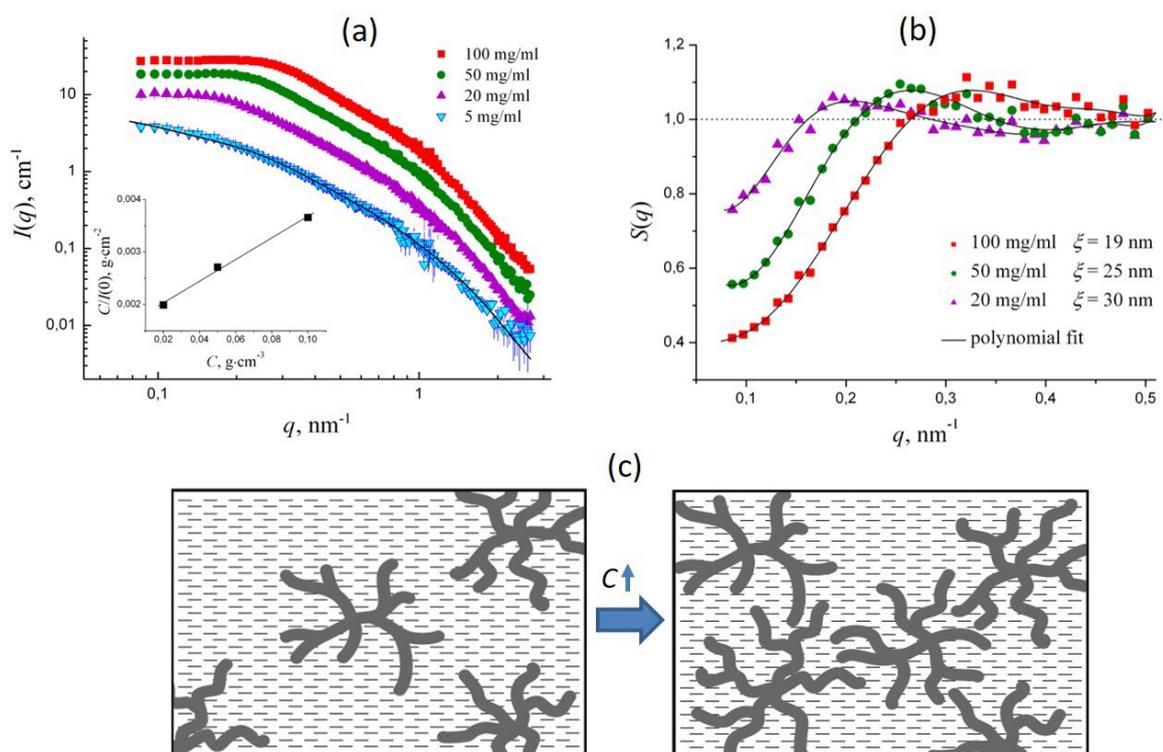


Рис.4.40. (а) Экспериментальные кривые SANS для водных дисперсий детонационных наноалмазов с разной концентрацией при переходе в гель-состояние. Линия – модельная кривая согласно экспоненциально-степенному приближению (4.50). На вкладке показан график обратной приведенной интенсивности при $I(0)$. (б) Эффективный структурный фактор, полученный делением кривой рассеяния на интенсивность при минимальной концентрации (форм-фактор). Линии проведены с помощью полиномиального сглаживания для удобства восприятия. Указаны характерные длины корреляции, полученные из позиции наблюдаемого пика. [Tom2015] Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). (с) Схематическая иллюстрация взаимодействия кластеров наноалмазов в растворе при росте концентрации.

Полимероподобное поведение обнаруживают некоторые растворы ПАВ, в которых формируются так называемые *червеобразные мицеллы*. Они представляют собой длинные (до микронов и выше) *цилиндрические мицеллы*, которые характеризуются гибкостью и могут ветвиться. При превышении пороговой концентрации происходит их запутывание в переходную сетку, что делает растворы близкими по вязкоупругим свойствам к полимерным растворам и гелям. Важно отметить, что, в отличие от полимеров, такие структуры являются динамически равновесными: агрегаты постоянно формируются и преобразуются, также имеет место динамическое равновесие между агрегатами и свободными молекулами ПАВ. Возможность резкого изменения морфологии мицелл (до сферических или везикулярных) при небольших изменениях в составе, химической структуре молекул или внешних параметров (температура, pH) обуславливает практический интерес к этим образованиям, в частности в отношении специфических реологических свойств.

Пример изучения такого рода влияния с помощью SANS [Osp2021] представлен на Рис.4.41. Исследовано влияние водорастворимого мономера (акриламида) на структуру и реологические червеобразных мицелл анионного ПАВ олеата калия при разном содержании солей. Показано, что при низком содержании соли, когда червеобразные мицеллы являются линейными, акриламид вызывает их укорочение и превращение в сферические мицеллы в результате его включения в мицеллярную корону, что приводит к падению вязкости. При высоком содержании соли, обеспечивающим существование разветвленных червеобразных мицелл, мономер сначала запускает их переход в длинные линейные цепи, что увеличивает вязкоупругость, а затем – переход в стержни. Таким образом, влияние мономера на реологические свойства существенно различается для линейных и разветвленных мицелл. Использование разветвленных мицелл позволяет сохранять большие червеобразные мицеллы при высоком содержании водорастворимого мономера, что благоприятно для их использования в качестве нанореакторов для синтеза сополимеров с высокой степенью блочности, дающих механически стойкие полимерные гели.

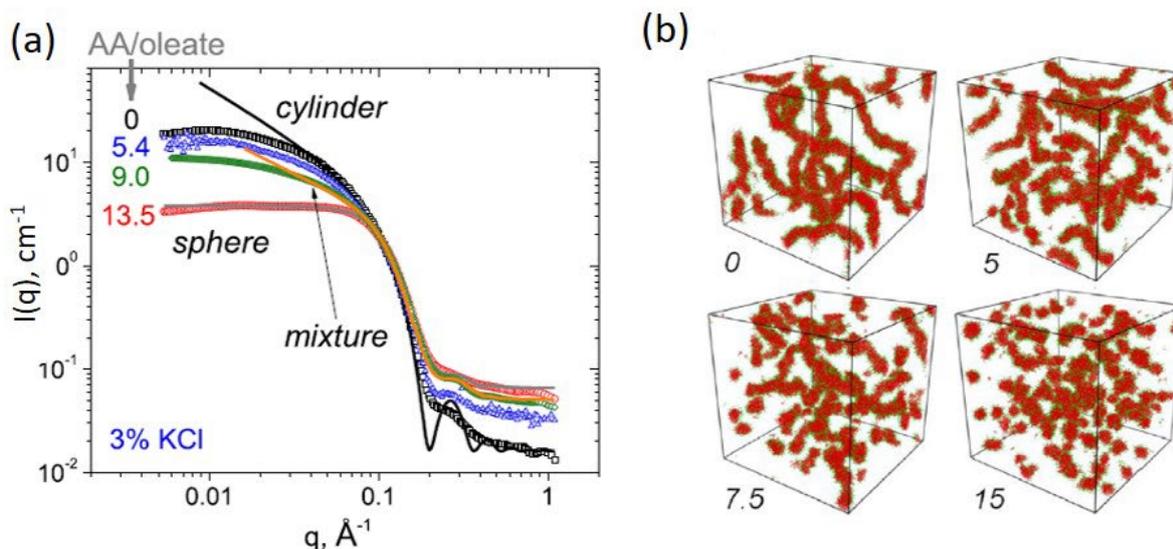


Рис.4.41. Влияние акриламида на структуру червеобразных мицелл ПАВ (олеат калия) в водных растворах. (а) Экспериментальные кривые SANS для растворов в D_2O , содержащих 5 об. % олеата калия и 3 об. % KCl при разном содержании акриламида при $20^\circ C$; (б) результаты моделирования молекулярной динамики для различных соотношений мономер/ПАВ. Данные SANS получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия) [Osp2021].

С практической точки зрения наибольший интерес представляют сложные смешанные системы, где, наряду с основным высокомолекулярным полимером, отвечающим за образование сетки, вводятся дополнительные низкомолекулярные

компоненты, с помощью которых регулируют свойства системы. Такие компоненты образуют новые неоднородности, что дает дополнительный вклад в рассеяние и усложняет интерпретацию. Так, например, добавка отдельных ПАВ приводит к формированию протяженных цилиндрических мицелл и даже, как отмечено выше, к 3D сеткам. Добавление наночастиц может приводить к их агрегации. В системы добавляются и сформированные заранее наноразмерные агрегаты, в том числе с анизотропией формы. В свою очередь, полимерные молекулы добавляются в растворы червеобразных мицелл для их дополнительной сшивки. Также используют несколько сеток в одной системе для совмещения различных свойств в разных диапазонах внешних и внутренних параметров и т.д. Наряду с суммой вкладов от различных компонент сложность интерпретации рассеяния в таких системах заключается и в отсутствии понятия «растворитель», т.е. такие системы становятся фактически безчастичными. Из-за этого затруднено и прямое применение контрастирования за счет изотопного замещения. Как и для безчастичных систем, для интерпретации ищут случаи, когда можно выделить особенность на кривой рассеяния (например, пик) и строго связать ее с каким-то определенным компонентом или неоднородностью, используя дополняющую информацию из данных других методов.

4.5.2. Упорядоченные полимероподобные структуры. Жидкокристаллические и кристаллические полимеры

Среди состояний, которые образуют концентрированные полимерные системы, можно выделить состояния с достаточно высокой степенью упорядоченности. К ним, в частности, относятся жидкокристаллические состояния, образующиеся при определённых условиях (температура, давление, концентрация) и совмещающие в себе текучесть и анизотропию. ЖК состояние занимает промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состояниями, поэтому его часто называют мезоморфным, или мезофазой. Характерные особенности мезофазы – наличие ориентационного порядка в расположении макромолекул (или их фрагментов) и анизотропия физических свойств при отсутствии внешних воздействий. ЖК фаза термодинамически стабильна и образуется самопроизвольно, в то время как ориентационное упорядочение в полимере может быть получено путём растяжения образца за счёт высокой асимметрии макромолекул.

Если полимеры переходят в ЖК-состояние в результате термического воздействия (нагревания или охлаждения), их называют *термотропными жидкокристаллическими полимерами*. Такие полимеры обычно получают путём включения молекул низкомолекулярных жидких кристаллов (так называемых мезогенов) или фрагментов этих молекул (мезогенных групп) в состав основных полимерных цепей, либо за счёт введения мезогенных групп в боковые цепи разветвлённых макромолекул (гребнеобразные ЖК-полимеры). Существенная роль в реализации ЖК-состояний обоим типам принадлежит, как правило, гибким алифатическим участкам цепи (так называемым спейсерам), которые, придавая жёстким мезогенным группам достаточно высокую подвижность, способствуют взаимодействию между ними с образованием мезофазы (Рис.4.42). ЖК-полимеры широко

используются на рынке цифровых дисплеев. Они обладают уникальными свойствами, такими как термическое срабатывание, анизотропное набухание и мягкая эластичность. Одним из самых известных применений ЖК-полимеров является кевлар – прочное, но легкое волокно, которое активно используется в производстве пуленепробиваемых жилетов.

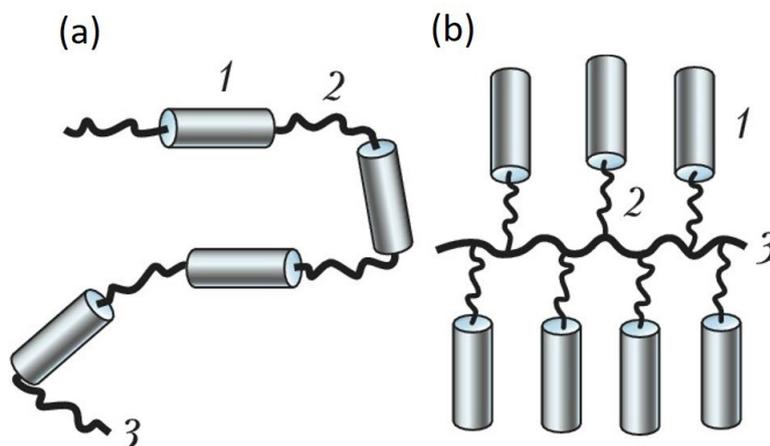


Рис.4.42. Принципиальная схема строения термотропных ЖК-полимеров, с разным типом соединения мезогенов: (а) вдоль основной цепи; (б) по бокам главной цепи (гребневидные полимеры). Обозначения: 1 - мезогенная группа; 2 – спейсер; 3 – главная цепь.

Структурные исследования ЖК-состояний в гребнеобразных полимерах с применением SANS описаны в обзорах [Cot1997, Zha2006]. В качестве примера приведем исследования SANS термотропных *гребнеобразных ЖК-полимеров* с разными типами главных цепей [Noi1995]. Для выделения рассеяния на главной цепи использовалось замещение водорода на дейтерий. Для ориентирования ЖК использовалось внешнее магнитное поле (1.4 Т), приложенное вдоль плоскости ПЧД перпендикулярно пучку. В ходе экспериментов отслеживалось изменение рассеяния при варьировании температуры. Анализ проводили, используя область Гинье, с определением радиусов инерции вдоль, R_{\parallel} , и перпендикулярно, R_{\perp} , направлению ориентации. Пример температурного изменения продольной и перпендикулярной компонент радиуса инерции представлен на Рис.4.43 для ЖК-полимера на основе полиметакрилата (РМА): РМА-ОСН₃. Полимер нагревался до изотропной фазы и пошагово охлаждался во внешнем магнитном поле. При переходе в нематическую фазу происходит резкое снижение прозрачности. Температура перехода из нематической в смектическую фазу известна из калориметрических измерений. Дополнительно на кривой SANS в области больших q появляется дифракционный пик (аналогично Рис.4.3 для агрегации стеариновой кислоты в растворах). Из Рис.4.43 видно, что, в сравнении с изотропной фазой, в нематической фазе R_{\parallel} уменьшается, тогда как R_{\perp} не меняется, что отражает сплюснутую морфологию неоднородностей. При переходе в смектическое состояние происходит сильное изменение в поведении радиусов инерции: R_{\parallel}

уменьшается, а R_{\perp} растет до некоторого предела, после чего происходит переход в стеклоподобное (аморфное) состояние. При этом имеет место небольшое остаточное рассеяние, которое связывают с частичным растрескиванием полимера и появлением пор. Такого рода фазовые диаграммы, как на Рис.4.43 строятся для множества других типов полимеров, в том числе с разной степенью дейтерирования главных цепей и мезогенов, на основании чего делаются выводы о той или иной модели упорядочения.

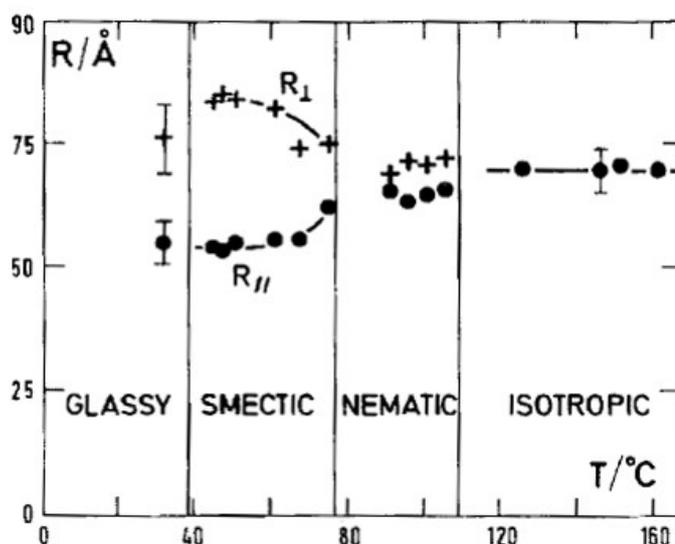


Рис.4.43. Компоненты наблюдаемого радиуса инерции, R_{\parallel} R_{\perp} в зависимости от температуры в системе PMA-OCH₃. Выделены разные состояния. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке PAXY, LLB (Франция). [Noi1995]

Если ЖК-фаза образуется в растворах полимеров или агрегатов из ПАВ, такие системы называются *лиотропными жидкими кристаллами*. Лиотропная жидкокристаллическая мезофаза образуется путем растворения амфифильного мезогена (одна часть лиофильна, другая – лиофобна) в подходящем растворителе при соответствующих условиях по концентрации, температуре и давлению. Пример распространенного лиотропного жидкого кристалла – мыльный водный раствор. Микрофазное расслоение на нанометровом масштабе из-за наличия в системе двух несовместимых компонентов приводит к разным типам анизотропной структуры, индуцированной растворителем, в зависимости от объемного баланса между гидрофильной и гидрофобной частями. В свою очередь, появляется дальний порядок, а молекулы растворителя заполняют пространство вокруг соединений, обеспечивая текучесть системы. В отличие от термотропных ЖК лиотропные жидкие кристаллы обладают дополнительной степенью свободы – концентрацией, изменение которого приводит к появлению различных фаз – лиотропных ЖК-структур (Рис.4.44). Многие рассмотренные до сих в примерах жидкие системы можно рассматривать как разбавленные ЖК (аналог мицеллярной фазы на Рис.4.44). Исходя из возможных фаз на Рис.4.44, можно заключить, что лиотропные ЖК подразумевают более широкую

трактовку термина «анизотропия»: не только в отношении «ориентационной анизотропии» полимерных образований, но и в смысле «анизотропии свойств» длиннопериодических кристаллических состояний, т.е. сюда включен более широкий класс растворов полимеров и ПАВ, в которых наблюдается переход от ближнего к дальнему порядку. С точки зрения вязкостных свойств лиотропные ЖК в упорядоченных фазах ведут себя как гели. Фазовой диаграмме на Рис.4.44 следуют биологические дифильные молекулы – липиды (пример исследования фазового перехода см. в [Kuk2020]). Мицеллярные растворы на основе амфифильных блок-сополимеров также активно используются для синтеза лиотропных ЖК.

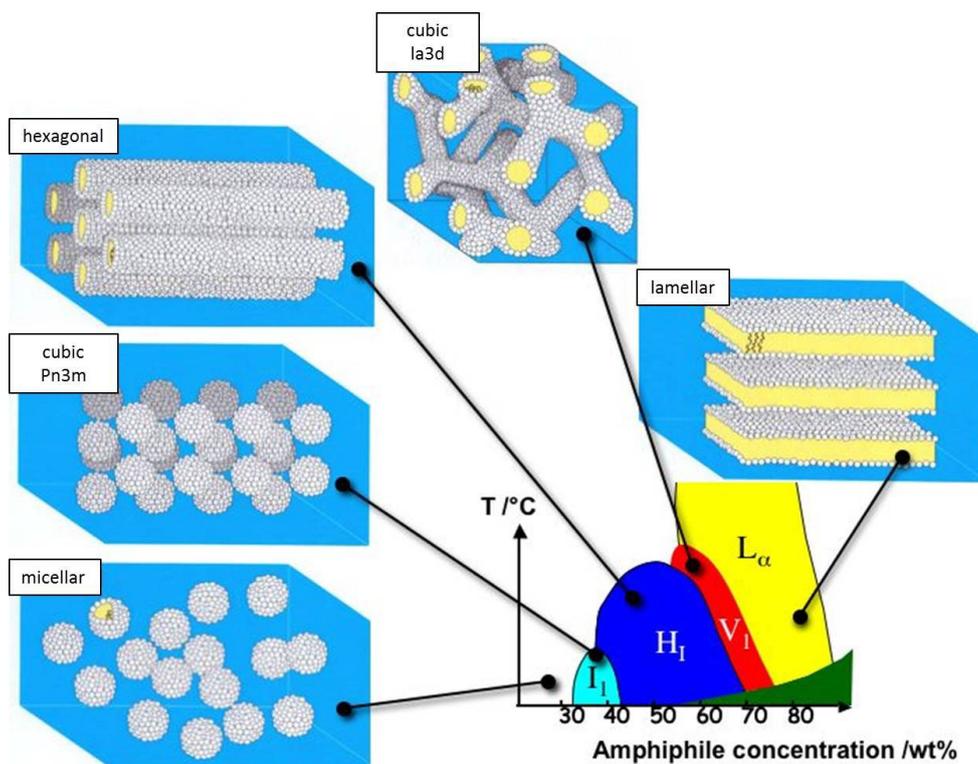


Рис.4.44. Схематическая фазовая диаграмма температура-концентрация для состояний лиотропных ЖК систем на основе жидких растворов.

Ориентация мезоразмерных областей упорядочения в лиотропных ЖК хаотична, поэтому рассеяние изотропно. Дополнительно к малоугловому рассеянию на неоднородностях имеет место рассеяние на длиннопериодических структурах, которое представляет собой *дифракцию Дебая*: на детекторе наблюдается концентрические круги вокруг пучка, соответствующие пикам интенсивности. Из-за большого (> 1 нм) периода дифракционные пики попадают в область малоуглового рассеяния. Для повышения разрешения эксперимента одновременно делают широкоугольную дифракцию в более широком диапазоне q . Однако число разрешаемых пиков существенно ограничено (как

правило, не более четырех), что связано с уменьшением дифракционного структурного фактора с ростом q . Анализ пиков позволяет оценить период решетки, размер области упорядочения, степень кристалличности. Поиск распределения плотности внутри элементарной ячейки ведется в рамках простых моделей на основе одномерных кусочно-непрерывных функций распределения ПДР по глубине ячейки. Пример такого рода исследования показан на Рис.4.45, где представлены данные SANS для геля на основе концентрированного раствора *органожелатора*, представляющего собой эфирное производное литохолевой кислоты (7OPhOLCA), в ДМСО (для увеличения контраста используется дейтерированный аналог растворителя) [Ord2016]. Видно, что рассеяние имеет двухуровневую организацию. Рассеяние на областях упорядочения на субмикромном масштабе (малые q) при достаточно высокой концентрации близко к закону Порода. Структурный фактор для упорядочения на наноуровне (большие q) отвечает длиннопериодической структуре (период d показан на вставке). Дифракционные пики описываются кривыми типа лоренцевской кривой со свободным показателем степени. Общее выражение для всего диапазона q имеет вид:

$$I(q) = A/q^n + C_1/[1 + (|q-q_1|L)^m] + C_2/[1 + (|q-q_2|L)^m] + B, \quad (4.68)$$

где варьируемые параметры: A , C_1 , C_2 – некоторые константы; n – показатель степенного спада при малых q ; q_1 , q_2 – положения пиков; m – показатель степени пика типа лоренциановской кривой; L – длина корреляции (характерный размер области упорядочения); B – фон. Как результат, период упаковки на наноуровне для разных образцов варьируется в пределах 4.5–5 нм. Типичное поведение параметров m , L в зависимости от концентрации показано на вставке к Рис.4.45. На микронном масштабе для данных систем в оптический микроскоп наблюдается формирование сложных образований типа *сферолитов* (см. вставку на Рис.4.45). Отметим, что при малой концентрации на Рис.4.45 видно начало формирования дифракционных пиков: структурный фактор больше соответствует жидкостному состоянию. Близкая, по сути, ситуация описывалась выше для насыщенных жирных кислот с линейной структурой молекул в органических растворителях, для которых при некоторой концентрации наблюдается возникновение областей упорядочения, дающих небольшой дифракционный пик (Рис.4.3D). Таким образом, в такого рода системах правильнее говорить о частичном упорядочении. Отметим здесь общие подходы, позволяющие из анализа структурного фактора давать оценку степени упорядочения исследуемой системы. Так, например, в [Far1989, Gio1991] рассмотрено упорядочение в концентрированном растворе нанообъектов (с формой близкой к сферически-изотропной) исходя из уравнения диффузии в предположении о существовании равновесной кристаллической решетки, к которой система стремится на бесконечных временах. В этом случае среднеквадратичное отклонение от положений равновесия нанообъектов, σ , служит степенью разупорядочения системы: оно сравнивается со средним расстоянием, d , до ближайших соседей (т.е. до центра в первой координационной сфере). Структурный фактор имеет вид:

$$S(q) = 2 \frac{1 - \exp(-(q\sigma)^2/4) \cos(qd)}{1 - 2 \exp(-(q\sigma)^2/4) \cos(qd) + \exp(-(q\sigma)^2/2)} - 1. \quad (4.69)$$

Его эволюция при разных отношениях σ/d показан на Рис.4.46.

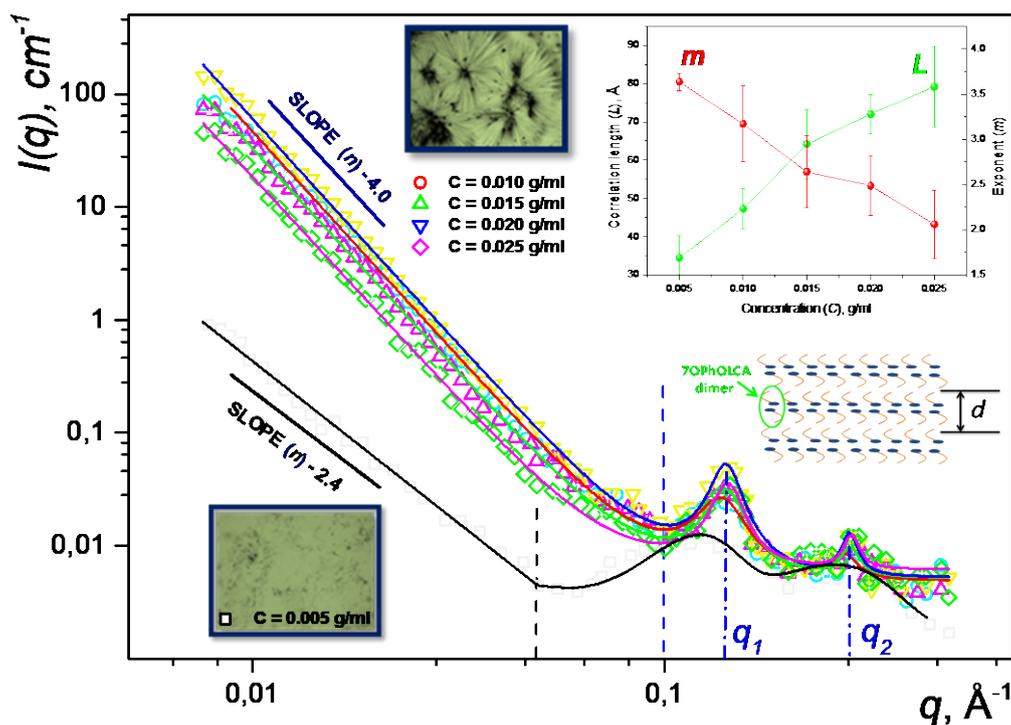


Рис.4.45. Кривые SANS (символы) с аппроксимацией (линии) для 7OPhOLCA в ДМСО-d6 при концентрациях $C = 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ и 0.025 г/мл при $T = 10^\circ\text{C}$ после однократного нагревания-охлаждения. Пунктирные линии показывают условную границу между областями низких и высоких значений q . На вставках показаны изображения в оптическом микроскопе и изменение длины корреляции L и показателя степени m в (4.68) в зависимости от концентрации. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке ЮМО, ОИЯИ (Россия). [Ord2016]

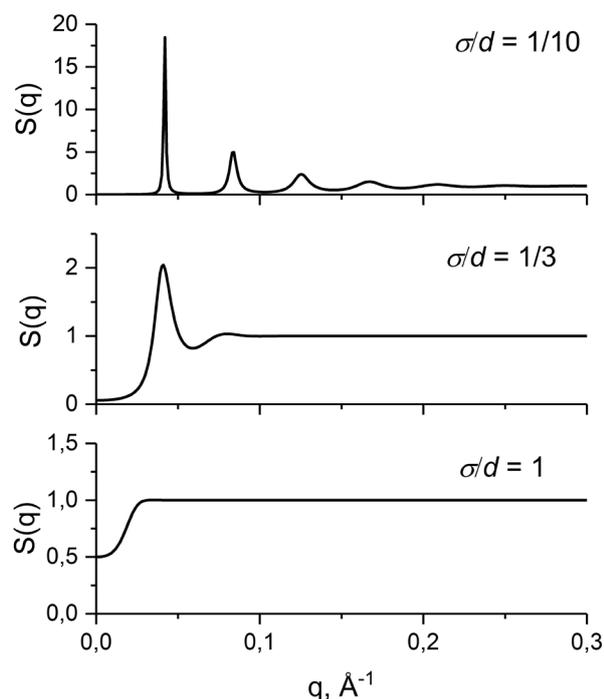


Рис.4.46. Расчетные графики структурного фактора (4.69) при разном отношении параметра σ/d , отвечающего степени упорядочения. $d = 150 \text{ \AA}$.

При удалении жидкой компоненты из концентрированных растворов кристаллические состояния могут изменяться. Кристаллические состояния в высушенных полимерах, образующиеся при кристаллизации в ламеллярную фазу, исследуются давно [Sve1986]. В этом случае применения SANS и SAXS схожи. Различие составляет в разных сочетаниях контрастов между компонентами. Как правило, в *кристаллических полимерах* имеет место чередование кристаллических областей с параллельной укладкой макромолекул (ламеллярные стопки) и аморфных областей, в которых сохраняется нерегулярная упаковка цепей. Анализ дифракционных пиков позволяет оценить период, толщину слоев, степень кристалличности. Общие подходы в анализе ламеллярных стопок представлены в [Sve1986]. Они, в большей мере, применимы для сравнительно простых однокомпонентных систем.

Современные тенденции в изучении длиннопериодических неоднородностей в полимерных материалах определяются практическим интересом к сложным многокомпонентным системам. В этом случае соотношение качественной и количественной информации при интерпретации кривых рассеяния определяется, главным образом, видом исследуемой системы. Ниже приведены примеры недавних исследований длиннопериодических неоднородностей в концентрированных полимерных системах. Так, в работе [Sch2019] исследовались *полимерные мембраны* на основе сульфированного синдитотактического полистирола (*s-sPS*). Мембраны из полимерных электролитов рассматриваются как перспективные протон-проводящие мембраны для водородных топливных элементов. Принципиальная схема эксперимента SANS по изучению δ -клатратных сокристаллических фаз *s-sPS* показана на Рис.4.47. Для выделения сигнала на ламеллярных стопках (кристалличность, или доля полимера в стопках, $\sim 40\%$) использовалось контрастирование за счет дейтерирования полимера.

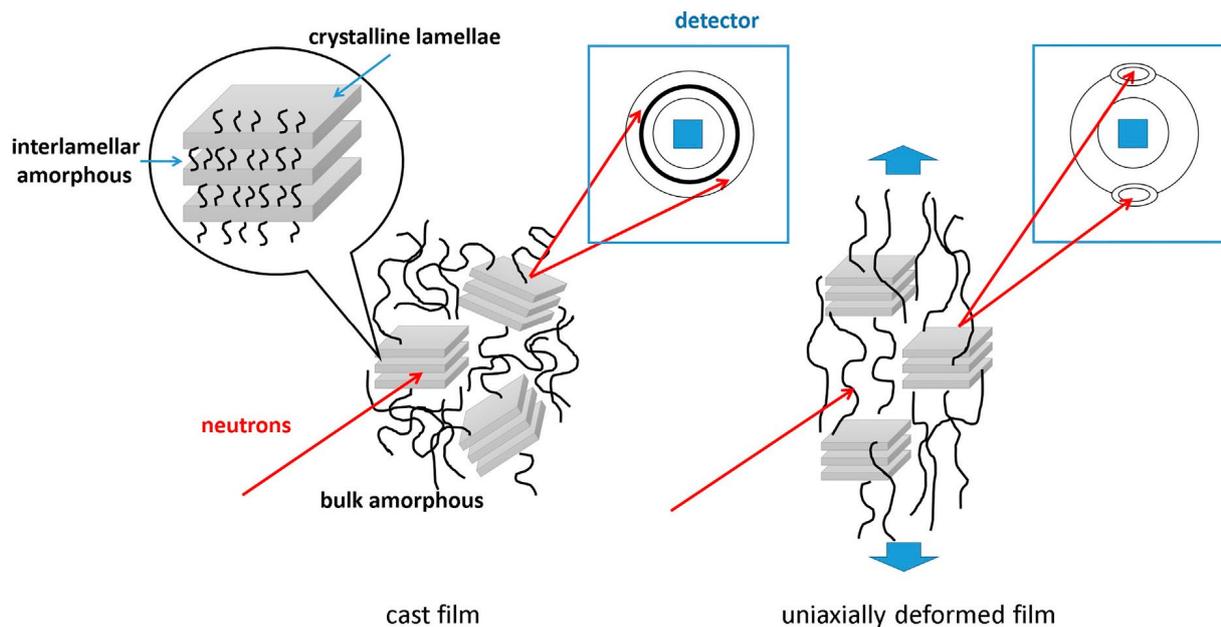


Рис.4.47. Принципиальная схема эксперимента SANS пленках s-PS: слева – исходные пленки дают изотропные диаграммы рассеяния на 2D ПЧД; справа – одноосно деформированные пленки (растяжение) дают на 2D ПЧД дифракционные пики, расположенные вдоль оси растяжения, за счет ориентирования ламеллярных стопок. [Sch2019]

Также для вариации контраста при гидратировании мембраны смачивались в смесях H_2O/D_2O с разным содержанием дейтерированного компонента. Наряду с изотропными пленками, дополнительно для ориентирования стопок в одном направлении пленки растягивались (в течение нескольких дней перед экспериментом по рассеянию) вдоль прямой, как показано на Рис.4.47. В результате, на ПЧД появлялась анизотропная диаграмма рассеяния. Прослеживалась эволюция структуры пленок. Исследование структурного поведения проводилось после их клатрирования, сульфирования и последующей гидратации. В частности, изменение структуры при клатрировании и сульфировании отражается на кривой рассеяния (Рис.4.47) в виде появления широких дифракционных пиков. Отметим, что степенное поведение кривой рассеяния на исходной пленке с показателем -3 изначально указывает на сложную организацию внутренней структуры: четкой двухфазной системы с границей раздела фаз не наблюдается. Однако при дополнительной обработке образцов (клатрирование и сульфирование) появляются признаки структурирования, которые можно анализировать качественно. Исследователи отмечают, что «точный характер этих особенностей трудно однозначно объяснить, анализируя только структуру самих пленок, без дальнейшей модификации образцов». Так, в деформированных образцах дифракционные пики концентрируются на 2D диаграмме вдоль направления деформации (Рис.4.47), т.е. периодические слои располагаются преимущественно перпендикулярно направлению деформации. Интенсивность пиков существенно меняется при гидратации, что, в свою очередь, сильно зависит от изотопного состава воды. Как результат, из качественного анализа соответствующих изменений

строится общая структурная картина устройства таких материалов и преимущественных процессов, происходящих в них (Рис.4.48). Настоящий пример показывает, что дефицит структурной информации из данных рассеяния здесь в той или иной мере возмещается за счет экспериментов с дополнительными модификациями (деформация, гидратация) исходных образцов. Также он демонстрирует для ЖК-систем в целом дополнительную возможность по ориентированию анизотропных неоднородностей с помощью деформации растяжения (наряду со сдвиговым потоком для умеренно вязких систем и внешними полями для частиц с магнитным или электрическим дипольными моментами, представленными в п.2.2.2.). Более простой анализ дифракционных пиков в малоугловой области на одномерных кривых рассеяния SANS для твердых полимерных мембран в водородных источниках энергии см. в [Iva2017, Pri2021].

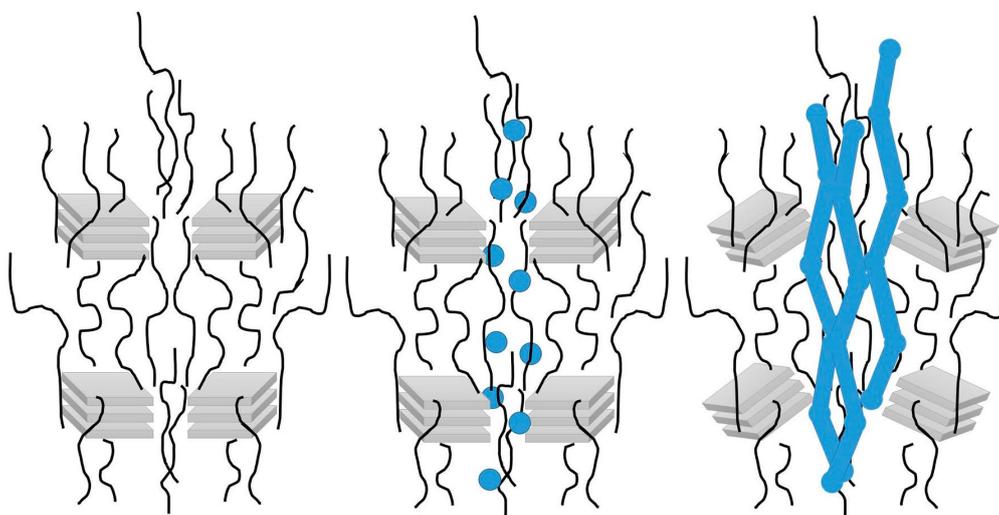


Рис.4.48. Схематическое изображение морфологических изменений, происходящих в клатратных пленках s-sPS при постепенном повышении влажности, полученное в результате качественной интерпретации данных SANS, установка KWS-2, JCMS MLZ (ФРГ). При низкой и умеренной влажности в объемной аморфной области образуются кластеры воды, а при высокой влажности ($RH > 85\%$) образуются водные каналы, вызывающие смещение и наклон пластинчатых стопок. [Sch2019]

Более сложная многокомпонентная система с кристаллическими полимерными структурами – *древесина*. Древесина, как полимерный материал на основе целлюлозы, очень чувствительна к изменениям влажности, что влияет на ее использование в большинстве областей применения. В работе [Pen2020] исследовано влияние изменений влажности на наноразмерную структуру древесины с помощью SAXS и SANS. Исследуемый набор образцов включал в себя древесину натяжных и нормальных лиственных пород, а также представителей хвойных пород. Здесь микрофибриллы имеют преимущественную ориентацию исходя из строения дерева. Образцы древесины располагали с ориентацией фибрилл перпендикулярно пучку. Эксперименты проводили для образцов во влажном состоянии до и после первой сушки, а также при относительной влажности от 15 до 90%. На Рис.4.49а представлены типичные кривые SANS, полученные в разных условиях, для направления на ПЧД, перпендикулярного ориентации фибрилл.

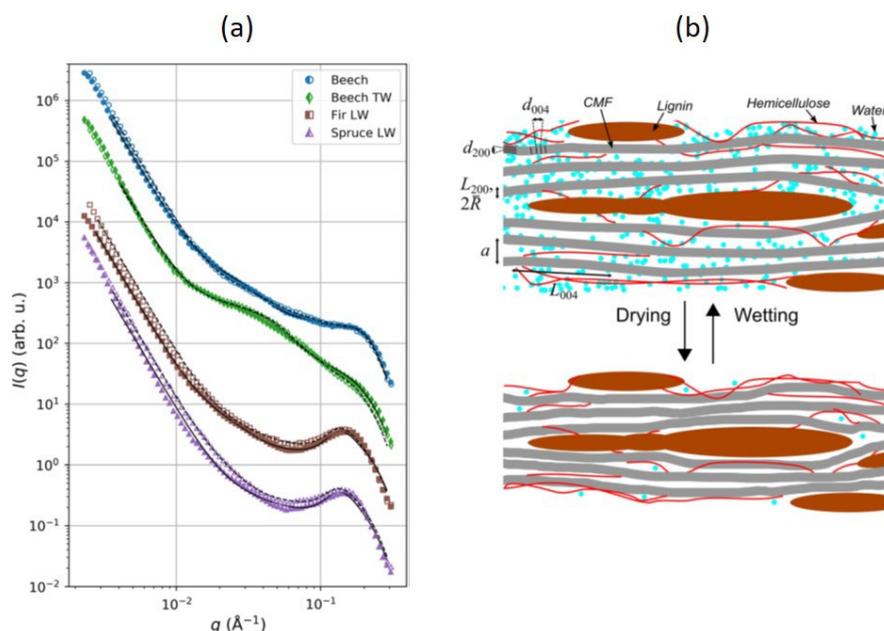


Рис.4.49. (а) Интенсивность SANS (перпендикулярный срез относительно ориентации фибрилл) для сухих (закрашенные символы) и высушенных повторно после смачивания (незакрашенные символы) образцов древесины разных типов. Сплошные и пунктирные линии – расчетные кривые согласно эмпирической модели, описывающей бесконечные круглые цилиндры с гексагональной упаковкой и паракристаллическими искажениями. Кривые рассеяния разнесены по оси ординат для удобства восприятия. Данные получены на малоугловой установке D11, ILL (Франция). (б) Схематическая иллюстрация воздействия влаги на наноструктурный уровень в древесине (пропорции и размеры компонентов даны не в масштабе) на основе результатов экспериментов по рассеянию. [Pen2020]

Срез интенсивности SANS перпендикулярно ориентации фибрилл обнаруживает один или два очень широких дифракционных пика, соответствующих гексагональной (в сечении) упаковке фибрилл. По изменениям этих пиков судят об изменениях в структуре кристаллической упаковки. Малоугловая часть также обрабатывается в рамках простых приближений. Выявлено, что при первой сушке имеют место изменения на уровне микрофибрилл древесины, при повторном погружении образцов в воду структура не восстанавливается полностью. Также обнаружены зависящие от влажности изменения расстояния упаковки и внутренней структуры микрофибрилл. В частности, степень кристаллического порядка в микрофибриллах целлюлозы выше в присутствии воды. Связанные с влагой изменения, наблюдаемые в наноструктуре древесины, зависят от типа древесины. Полученная информация интерпретировалась (Рис.4.49b) с учетом данных дополняющих методов и современных знаний о структуре клеточных стенок растений.

Заключение к §4.5

- Концентрированные системы на основе полимеров, кластеров наночастиц и ПАВ характеризуются сильным взаимодействием цепочечных структур, приводящим в отдельных случаях к специфическим неоднородностям, которые активно исследуются SANS.
- Расплавы полимеров характеризуются экранировкой взаимодействия между цепями с некоторой длиной затухания - корреляционной длиной - аналогично флуктуациям плотности в жидкостях, которая может быть напрямую определена из кривых рассеяния.
- В гелеобразных состояниях взаимодействие между цепями приводит к образованию устойчивой 3D сетки. При некоторых условиях появляются дополнительные локальные неоднородности, что отражается на кривых SANS. Как результат, наблюдается большое разнообразие структур с различной степенью упорядоченности неоднородностей в зависимости от типа полимеров/кластеров/ПАВ, внешних условий (температура, давление, состав растворителя) и дополнительных компонент.
- Для жидкокристаллических и кристаллических состояний в концентрированных полимерных и полимероподобных системах в малоугловой области наблюдается дифракционная картина на упорядоченных структурах. Из ее анализа получают информацию о кристаллическом упорядочении и усредненной структуре упорядоченных областей. Последняя должна согласовываться с кривой рассеяния при малых q .
- Структурные исследования сложных многокомпонентных концентрированных систем проводят, комбинируя данные различных методов. Информационность экспериментов повышают за счет: (1) выделения особенностей на кривой рассеяния, которые можно строго связать с каким-то определенным компонентом или неоднородностью; (2) анализа эволюции экспериментальных данных при дополнительных модификациях исходных образцов; (3) использования SANS с контрастированием компонент посредством введения в систему изотопных (преимущественно на основе дейтерия) составляющих.

Глава 5. СЛОЖНЫЕ, В ТОМ ЧИСЛЕ МАГНИТНЫЕ, СИСТЕМЫ

Как уже было отмечено выше, при изучении сложных смешанных систем полноценная интерпретация результатов эксперимента по рассеянию затруднена. Тем не менее, можно выделить ряд систем, где все-таки из-за специфических особенностей строения (в частности, наличие растворителя), несмотря на сложность структуры, удается провести в той или иной мере количественный анализ структуры. В настоящей главе приведены примеры применения малоуглового рассеяния нейтронов в изучении такого рода систем, содержащих многокомпонентные нанообъекты, в том числе с магнитными включениями (где появляется дополнительная компонента магнитного рассеяния). Целью ставится выбор систем и обозначение общих подходов для получения с помощью SANS количественной информации. Это направление актуально, так как основной тенденцией современных структурных исследований является акцент на развитие методов рассеяния, в том числе малоуглового рассеяния нейтронов, в отношении сложных многокомпонентных систем. Именно к таким системам чаще всего проявляется интерес на практике. Например, биологические среды представляют собой растворы многочисленных макромолекулярных структур и комплексов. Практические коллоидные системы в различных приложениях также базируются на сложных смешанных растворах, сочетание компонент в которых обеспечивает реализацию тех или иных требуемых свойств.

§5.1. Системы многокомпонентных нанообъектов, включая магнитные наночастицы

Возможность изменения распределения ПДР в исследуемой системе с помощью изотопного замещения определяет принципиальную идею метода *вариации контраста* в малоугловом рассеянии нейтронов, которая в той или иной степени присутствовала в некоторых примерах выше. Эта идея иллюстрируется схематично на Рис.5.1 на примере воображаемой частицы, состоящей из двух однородных компонентов с различными ПДР, которая помещена в однородную жидкую матрицу (растворитель) со своей ПДР. В эксперименте по так называемой внешней вариации контраста изменяют ПДР матрицы с помощью изотопного замещения, достигая ситуаций, когда ПДР растворителя совпадает с ПДР каждого из компонентов, т.е. последовательно компенсируют рассеяние на том или ином компоненте. Если компенсация невозможна (ПДР одного или обоих компонентов выходит за пределы возможного изменения ПДР растворителя), то анализируются изменения кривой рассеяния при изменении ПДР растворителя; далее, проводится экстраполяция, чтобы сделать вывод о ситуации в точках компенсации. В некоторых случаях возможно проведение дополнительной внутренней вариации контраста, когда плотности одного или обоих компонентов изменяются контролируемым образом посредством изотопного замещения при приготовлении. Также в комбинации применяются методы малоуглового рентгеновского рассеяния излучения и аномального рентгеновского рассеяния, которые позволяют расширить вариацию контраста для одной и той же системы из-за разной чувствительности разных излучений к компонентам.

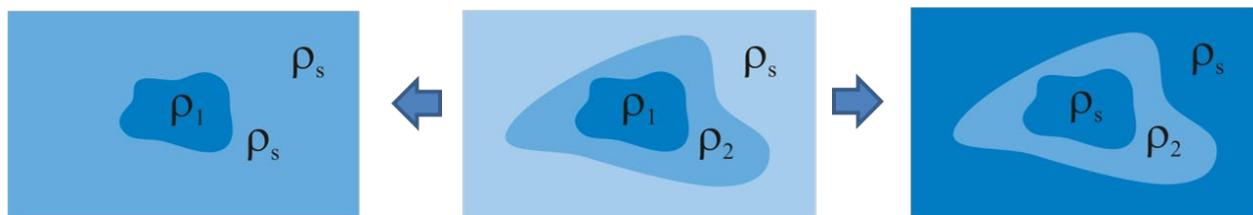


Рис.5.1. Иллюстрация идеи использования вариации контраста для «затемнения» отдельных однородных компонент сложной частицы.

Наиболее эффективной покомпонентная компенсация рассеяния проявляется в случаях, когда объект исследования представляет собой ассоциацию из нескольких однородных субчастиц, как, например, комплексы биологических макромолекул. Существуют подходы выращивания (через культивацию специальных бактерий) биологических макромолекул в дейтерированных средах [Sve2003], что позволяет проводить и внутреннюю вариацию контраста – изменения ПДР субчастиц посредством синтеза серии идентичных, с точки зрения химического строения, образцов с разным дейтерированием субчастиц. Используя различные комбинации с дейтерированием субчастиц и изменяя ПДР растворителя, а также меняя тип излучения, получают набор экспериментальных кривых, которые обрабатываются одновременно в рамки одной модели, но с разным набором межкомпонентных контрастов.

Пример реализации такого подхода представлен на Рис.5.2, где с помощью совместного применения SAXS/SANS на разбавленных растворах (концентрация ~ 1 об. %) исследуется [Nie2008] двойной белковый комплекс мет-тирозинкиназа Met – изониазид-индуцированный белок (InIB). Тирозинкиназа, или тирозин-специфичная протеинкиназа, – фермент, который является одним из важнейших звеньев в системе передачи сигналов в клетке. Помимо своей необходимости для здоровых клеток этот фермент, в то же время, участвует и в развитии онкологических опухолей. Для борьбы с этим процессом разрабатываются новейшие препараты – ингибиторы тирозинкиназ для так называемой таргетной терапии рака. Тирозинкиназа Met состоит из нескольких доменов известной (из белковой кристаллографии) формы. Целью исследования ставилось прояснение места связывания InIB в этом комплексе, т.е. прояснялся вопрос, с каким доменом связывается InIB. В экспериментах SAXS были измерены комплексы с двумя гомологами белка Met (7 кривых рассеяния). В экспериментах SANS были измерены комплексы с двумя гомологами белка Met и тремя видами дейтерированного InIB (0, 50 и 100 %) в пяти растворителях с различным содержанием тяжелой воды (30 кривых рассеяния). Одновременная подгонка модели ко всем 37 экспериментальным кривым выполнялась с использованием программы REFSAS (пакет программ ATSAS) для уточнения положений субчастиц в комплексе. Результатом явилась восстановленная трехмерная структура комплекса. Таким образом, вариация контраста, не смотря на низкое разрешение метода SANS, позволяет эффективно решать задачи, схожие с восстановлением ПДР в элементарной ячейке из дифракции на кристалле. В этом случае

форма и ПДР субчастиц известны, параметры модели включают в себя координаты центров тяжести и ориентацию нескольких субчастиц. Таким образом, данный эксперимент можно считать расширенным субчастичным моделированием форм-фактора (см. выражение 2.53) сложного неоднородного комплекса. Аналогичным образом с помощью малоуглового рассеяния ведется подбор расположения структурных единиц в сложных белковых комплексах, связанных с мембранными белками [Ryz2021]. Еще более сложные биологические комплексы из полинуклеотидов (таких как РНК) и полипептидов (белков) представлены в следующем параграфе §5.2 при иллюстрации использования расширенной вариации контраста. Отметим еще одно применение совместного использования SAXS/SANS, связанного с проверкой так называемого изотоп-эффекта. При помещении макромолекул в полностью или частично дейтерированную среду для экспериментов SANS необходимо быть уверенным, что это не приводит к каким-либо структурным изменениям макромолекул по сравнению с растворами H_2O . Самый эффективный способ это проверить – измерить SAXS для двух типов растворов. Так как SAXS не чувствительно к дейтерированию, любые отличия в кривых рассеяния будут связаны с изменением структуры макромолекулы. Пример для белка α -кристаллин см. в [Kri2010]. То же самое относится и к проверке изотоп-эффекта при дейтерировании самих макромолекул.

Другой пример многокомпонентной сложной системы – компактные везикулярные системы на основе липидных бислоев для доставки в живых организмах лекарственных средств, которые помещают во внутреннюю полость везикул или в липидный бислой. Соответствующие образования называются *липосомами*. Опять же, для повышения эффективного разрешения экспериментов по малоугловому рассеянию на таких системах используют совместное применение SANS/SAXS. С точки зрения рассеяния везикула представляет собой полую сферическую оболочку с неоднородным распределением ПДР по толщине оболочки. Для однослойных везикул, учитывая симметрию липидного бислоя, составляющего оболочку, а также тот факт, что толщина оболочки намного меньше радиуса везикулы, анализ кривых SANS/SAXS на везикулах в растворах во многих случаях можно проводить, применяя модель разделенных форм-факторов (см. §2.4). На Рис.5.3 представлен пример исследования однослойных везикул так называемой *фосфолипидной транспортной наносистемы (ФТНС)* на основе соевых липидов в воде [Kis2019, Zem2018]. Для максимального приближения к практическим системам рассмотрены промышленные концентрированные растворы с естественным водным буфером (25% мальтозы). В растворах для нейтронных экспериментов используется тяжелая вода. В дополнение к моделированию форм-фактора учитывается взаимодействие везикул между собой в растворе посредством введения структурного фактора. Кроме того, как было отмечено в §2.4, везикулы полидисперсны, что требует усреднения по размерам. Здесь для упрощения процесса подгонки для учета эффекта взаимодействия используется локально-полидисперсное приближение (4.15), дающее достаточно разумные результаты.

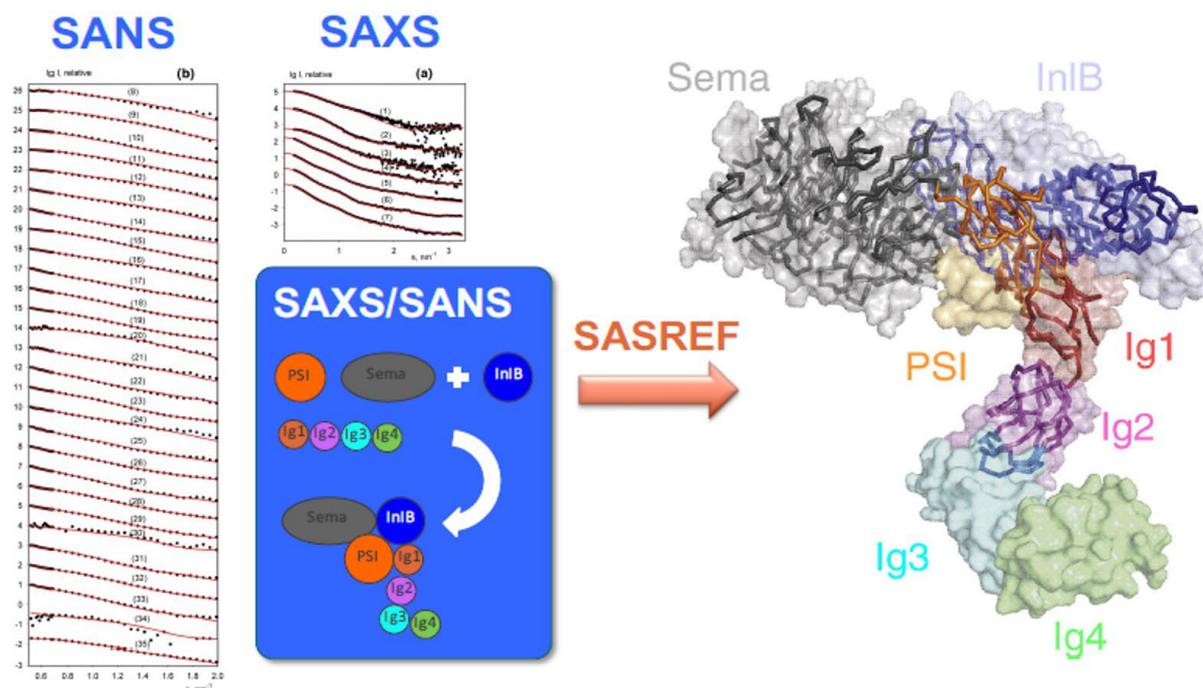


Рис.5.2. Иллюстрация совместного применения SAXS/SANS для восстановления структуры белкового комплекса Met–InIB в растворе. Обозначение ‘s’ эквивалентно ‘q’. SAXS измерено для комплексов с двумя гомологами белка Met (всего 7 кривых рассеяния). SANS измерено для комплексов с двумя гомологами белка Met и тремя видами дейтерированного InIB (0, 50 и 100 %) в пяти растворителях с различным содержанием тяжелой воды (всего 30 кривых рассеяния). С помощью программы SASREF производилась компоновка тирозинкиназы Met (на рисунке показаны ее различные домены) и InIB с одновременной подгонкой ко всем экспериментальным кривым SAXS и SANS. Экспериментальные данные получены на нейтронной установке D22, ILL (Франция) и синхротронной станции X33, DESY (ФРГ). [Nie2008]

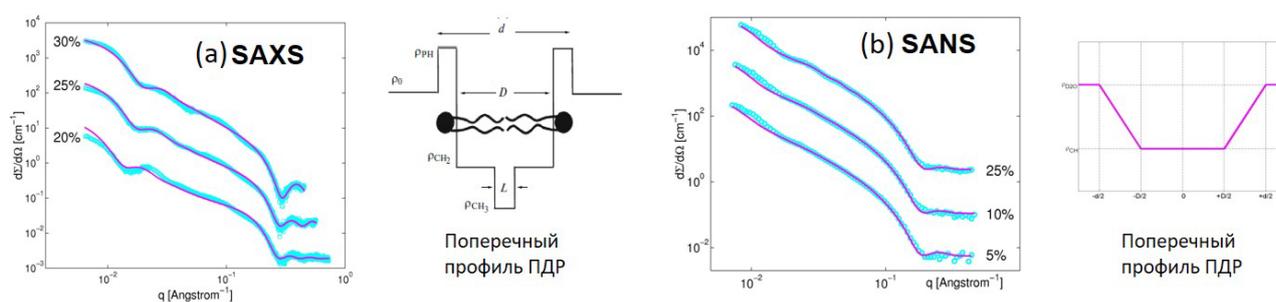


Рис.5.3. Иллюстрация совместного применения (a) SAXS и (b) SANS для восстановления структуры липидного слоя в везикулах ФТНС. Исследуются промышленные концентрированные растворы с естественным водным буфером (25% мальтозы). На вкладках – упрощенные профили ПДР оболочки (липидного бислоя), параметры которых получены из подгонки к экспериментальным кривым рассеяния. Экспериментальные данные получены на нейтронной установке ЮМО, ОИЯИ (Россия) и синхротронной станции ДИКСИ, НИЦ КИ (Россия). [Kis2019, Zem2018]

Профили бисюля, соответствующие упорядочению липидов, которые пробуются при подгонке кривых рассеяния, различаются для SAXS и SANS. Причина в разной чувствительности двух методик к рассеянию при больших значениях q . В экспериментах SANS некогерентный фон от водородосодержащих компонентов размывает кривые, тем самым уменьшая максимальное захватываемое значение q . В результате, поперечный профиль ПДР при обработке кривых SANS описывается меньшим числом параметров, чем в случае кривых SAXS. Профиль из эксперимента SAXS может быть преобразован усреднением в профиль из SANS, что используется для контроля самосогласованности модели. Недавний обзор, обобщающий возможности SANS для исследований бисюльных липидных мембран см. в [Hel2022].

Наличие жидкой среды позволяет проводить достаточно глубокий количественный анализ в коллоидных растворах с разными дисперсными фазами, которые стабилизируют с помощью адсорбции на границах раздела ПАВ или ионных групп. Пример такой многокомпонентной системы представляют *феррожидкости (или магнитные жидкости)* – жидкие дисперсии (золи) полидисперсных магнитных наночастиц, покрываемых (одиночным или двойным) слоем ПАВ или ионными группами (для водных растворов) [Soc2022]. Из-за малого размера в наночастицах реализуется однодоменное магнитное состояние. Каждая частица имеет довольно большой ($> 1000\mu\text{B}$) магнитный момент, что определяет так называемое *суперпарамагнитное* поведение феррожидкостей: намагничивание, подобно парамагнетикам, следует кривой Ланжевена, но с перенормированным магнитным моментом. С помощью стабилизирующих оболочек вокруг частиц препятствуют произвольному слипанию частиц и, фактически, регулируют взаимодействие между ними, главным вкладом в которое является магнитное диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами наночастиц. Коллоидная стабилизация и внутренняя вязкость феррожидкостей обеспечивают уникальное (не имеющее аналогов в природе) сочетание магнетизма и текучести. Соответствующая область исследований, известная как магнитная гидродинамика, включает в себя множество необычных явлений для этих систем в магнитных полях. Особое внимание к феррожидкостям в последние годы привлекает медицина, где их испытывают в различных методах лечения рака, таких как контролируемая доставка лекарств, агенты для магнитно-резонансной томографии, магнитная гипертермия. Для этих применений требуются феррожидкости на водной основе, проявляющие коллоидную устойчивость в физиологических растворах.

С точки зрения эксперимента SANS при изучении феррожидкостей, как магнитных систем, появляется усложнение, связанное с магнитными включениями. Наряду с ядерным рассеянием дополнительно вносит свой вклад магнитное рассеяние, которое в общем случае может интерферировать с ядерным рассеянием (см. Приложение А, п. А.5). В экспериментах с неполяризованными пучками нейтронов такая интерференция отсутствует, и общее рассеяние в разбавленных системах представляет собой сумму двух (ядерного и магнитного) компонент рассеяния. В случае размагниченных феррожидкостей (магнитные моменты частиц дезориентированы) магнитное рассеяние, так же как и ядерное, изотропно. Ниже приведен пример анализа именно для такого простого случая

[Avd2010b]. Эффекты интерференции при использовании поляризованных нейтронов в изучении ансамблей магнитных наночастиц вынесены в отдельный параграф §5.3 по магнитному рассеянию. Нанокристаллические магнитные частицы в феррожидкостях с хорошей точностью можно рассматривать как квазисферические частицы. Оболочка ПАВ вокруг магнитных частиц хорошо аппроксимируется однородной оболочкой. Таким образом, при анализе кривых рассеяния на феррожидкостях можно использовать модель «ядро-оболочка» для составных частиц со сферической симметрией с некоторой (чаще всего логнормального вида) функцией распределения по размеру ядра (см. §2.4). *Магнитный форм-фактор* зависит только от плотности магнитного рассеяния ядра составной частицы; оболочка ПАВ и растворитель – немагнитны. Это означает, что для него можно использовать модель однородных шаров. Суммарная (ядерная плюс магнитная составляющие) интенсивность рассеяния на разбавленной размагниченной феррожидкости имеет вид:

$$I(q) = n \int D_n(R_0) F_N^2(q) dR_0 + \frac{2}{3} n \int D_m(R_m) F_M^2(q) dR_m \quad (5.1a),$$

$$F_N^2(q) = [(\rho_0 - \rho_1)V_0\Phi(qR_0) + (\rho_1 - \rho_s)V_1\Phi(qR_1)]^2 \quad (5.1b)$$

$$F_M^2(q) = [\rho_m V_m \Phi(qR_m)]^2 \quad (5.1c)$$

где $F_N(q)$, $F_M(q)$ – амплитуды ядерного и магнитного рассеяния на одной частице (вещественные, так как частицы сферически-симметричны); ρ_0 , ρ_1 , ρ_s – ядерные ПДР «ядра», оболочки и растворителя соответственно; ρ_m – магнитная ПДР «ядра»; R_0 – радиус «ядра», R_1 – радиус всей частицы («ядро» плюс оболочка); R_m – радиус магнитного «ядра» (в общем случае может не совпадать с радиусом R_0); V_0 , V_1 , V_m – объемы, ограниченные соответствующими радиусами; $D_n(R_0)$, $D_m(R_m)$ – функции распределения по ядерному и магнитному радиусам «ядра». Множитель $2/3$ перед магнитной составляющей учитывает тот факт, что магнитное рассеяние от каждой частицы анизотропно, но, так как частицы дезориентированы по магнитному моменту (феррожидкость размагничена), необходимо провести соответствующее усреднение по телесному углу. Зависимость $\sin^2 \alpha$ в выражении А56 из *Приложения А* для магнитного рассеяния дает данный коэффициент при усреднении.

Типичные кривые SANS для разбавленных размагниченных феррожидкостей (Рис.5.4) показывают сильную чувствительность к ПДР жидкого носителя, которую можно изменить, используя дейтерированные аналоги. Типичная диаграмма ПДР компонент феррожидкостей представлена на вкладке к Рис.5.4. В протонированных растворителях основной вклад вносит ядерное рассеяние от магнитной частицы (ядро); магнитным рассеянием можно пренебречь. В дейтерированном растворителе значительно увеличивается вклад от оболочки ПАВ и становится заметным магнитное рассеяние. Для расчета плотности длины магнитного рассеяния используют информацию о строении элементарной ячейки магнитной решетки по аналогии с расчетом ядерной ПДР в §1.3. Так, рассматриваемая на Рис.5.4 феррожидкость есть дисперсия *магнетита* (оксида железа Fe_3O_4). В элементарной ячейке данного соединения $(\text{Fe}^{3+}_8)_A(\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}_8)\text{BO}_3$

(кубическая симметрия) атомы железа находятся в двух валентных состояниях и распределены по двум разным типам узлов: А – тетраэдрический узел; В – октаэдрический узел, с разными ориентациями (проекций) магнитных моментов. Из-за нескомпенсированного магнитного момента железа в В-узлах в состоянии Fe^{2+} (5D_4 , $S=2$) (всего 8 атомов) в такой ячейке реализуется ферромагнетизм. Используя выражение для магнитной длины рассеяния A_{54} в *Приложении А* (атомный магнитный форм-фактор $f_m(q) \sim 1$ из-за малости q) и объем элементарной ячейки 0.592 нм^3 , по аналогии с (1.20) получаем магнитную ПДР магнетита: $\rho_m = 1.46 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Эта оценка подразумевает формально полное намагничивание системы при $T = 0 \text{ К}$. При конечной температуре (но все еще меньше критической, при которой существует спонтанная намагниченность) имеет место частичное размагничивание. Учет температурного фактора для комнатной температуры дает меньшее значение: $\rho_m = 1.36 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [Мое2004]. Это значение отображено на диаграмме ПДР на Рис.5.4. В результате моделирования кривых рассеяния на Рис.5.4 согласно (5.1) получают параметры функции распределения по размерам частиц, а также параметры оболочки, включая толщину и плотность. Полученные параметры можно сравнить с данными других методов. Например, SAXS для феррожидкостей происходит преимущественно на «ядрах» частиц и при полном отсутствии составляющей магнитного рассеяния. Отметим, что при агрегации частиц в различных условиях кривые рассеяния усложняются. Обзор возможностей интерпретации рассеяния SANS на кластерах в феррожидкостях см. в [Bal2007].

Подобный анализ используют и в экспериментах SANS на эмульсиях – жидких коллоидных растворах, где в качестве дисперсных сред используются жидкие фазы, не смешиваемые с растворителем. Последние диспергируются в растворитель с добавлением стабилизирующих агентов (эмульгаторов). Характерный размер полидисперсных жидких капель дисперсной фазы составляет порядка 10 микрон. Стабилизирующие агенты собираются на границах раздела, формируя стабилизационный слой, препятствующий слипанию капель (Рис.5.5а). Размер стабилизационного слоя попадает в нанометровый диапазон, что делает малоугловое рассеяние чувствительным к его структуре на фоне границы раздела между двумя жидкими фазами. На Рис.5.5b иллюстрируется применение SANS к модельным эмульсиям воды в ароматических углеводородах в рамках более общей практической задачи изучения поведения стабилизированных асфальтенами водных капель в нефти [Ver2008]. Из-за большого размера капель эффекты конечного размера слабо проявляются на кривой рассеяния, преимущественно наблюдается асимптотика рассеяния при больших q . При затемнении оболочки за счет частичного дейтерирования органической фазы наблюдается закон Порода, отвечающий водному компоненту раствора. Основной определяемый параметр – средняя площадь поверхности согласно (3.38). При затемнении водного компонента на фоне растворителя остаточное рассеяние соответствует стабилизационной оболочке: из-за малости толщины оболочки по сравнению с радиусом кривизны капли наблюдается степенная зависимость на бесконечной пластинчатой частице согласно выражению (2.48а). Стандартный подход для пластинчатых частиц (3.27) позволяет оценить в этом случае толщину и плотность

оболочки. Улучшение в эксперименте q -разрешения (измерения при малых q) позволяет пробовать для описания кривых рассеяния модель «ядро-оболочка» с некоторой функцией распределения по размерам капель. Еще один вид жидкого коллоидного раствора с газовой дисперсионной фазой – пены, также изучается SANS [Mik2017], однако применение простых моделей ограничено, так как здесь системы принадлежат к классу концентрированных систем. Наконец, отметим большой современный интерес к использованию SAXS и SANS в изучении пищевых коллоидов, представляющие собой сложные концентрированные эмульсии и смеси белковых растворов с большим разнообразием компонентов (детальное представление этого вопроса можно найти в недавнем обзоре [Gil2019]).

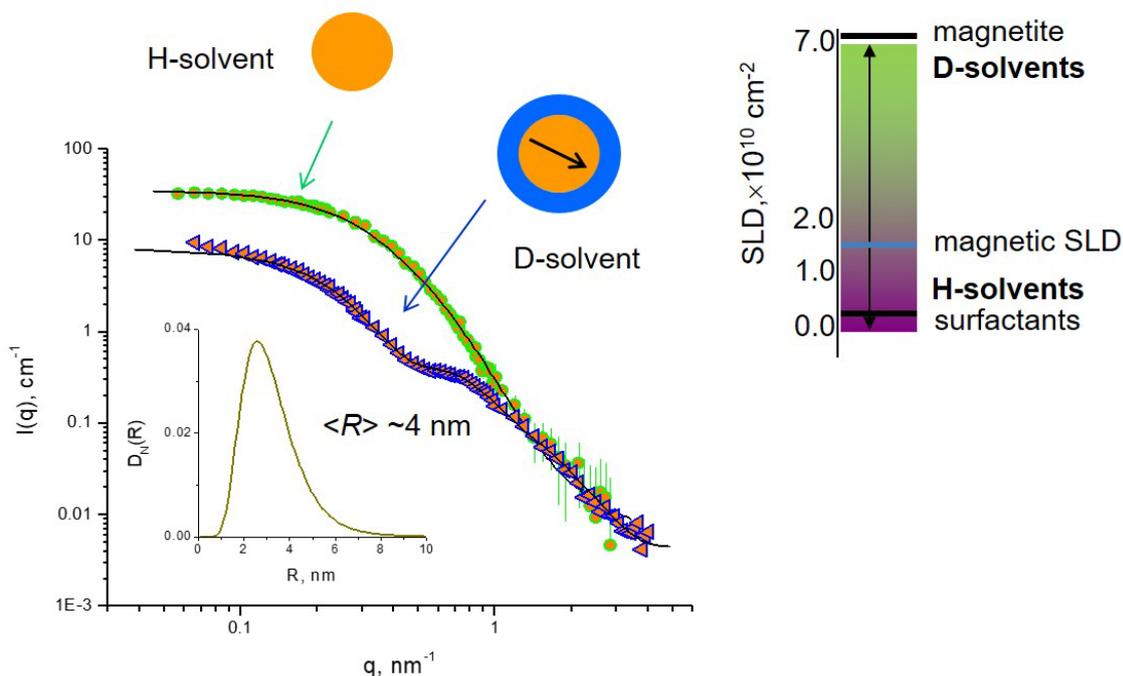


Рис.5.4. Демонстрация чувствительности SANS к замене легкого растворителя на тяжелый в феррожидкостях на органических основах. Показаны экспериментальные кривые рассеяния для 1 % (наномagnetит) феррожидкости на основе бензола со стабилизацией олеиновой кислотой. Линии показывают подгоночные кривые согласно модели (5.1). Условно показано, какую информацию о строении частиц получают из двух видов кривых рассеяния. На вставке – полученная из подгонки функция распределения по радиусу «ядра» частиц. На вкладке справа – диаграмма ПДР компонент феррожидкостей. Экспериментальные данные получены на нейтронных установках ЮМО, ОИЯИ (Россия) и YS, BNC (Венгрия). [Avd2010b]

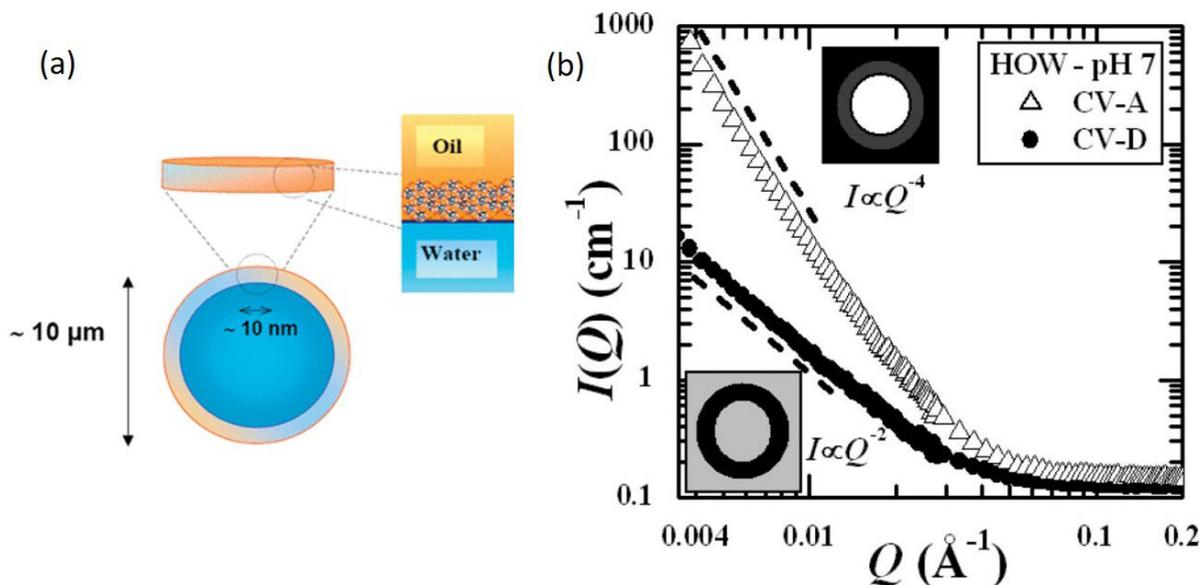


Рис.5.5. (а) Схематическая структура водных капель, стабилизированных асфальтенами, в масляной эмульсии. (б) SANS при разных контрастированиях стабилизационной оболочки в эмульсии на основе толуола. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Образец CV-A: органическая фаза 60:40 (об./об.) C_7D_8/C_7H_8 , водная фаза 1% NaCl D_2O . Образец CV-D: водная фаза 1% NaCl в 89:11 (об./об.) D_2O/H_2O . Экспериментальные данные получены на установках SASI IPNS, ANL (США) и NG3, CHRNS NIST (США). [Ver2008]

Заключение к §5.1

- Вариация контраста в SANS используется для определения положения отдельных субчастиц и распределения плотности компонент в многокомпонентных нанобъектах. Плотность длины рассеяния компонент меняют путем изотопного замещения H/D.
- Набор относительных контрастов в системе можно дополнительно расширить, применяя SAXS и SANS с одновременной обработкой обоих типов кривых рассеяния в рамках одной модели.
- В системах с магнитными наночастицами, помимо ядерного рассеяния, существует вклад магнитного рассеяния – результат взаимодействия магнитных моментов нейтронов и наночастиц. Для неполяризованных нейтронов малоугловое рассеяние на разбавленных системах – сумма ядерной и магнитной компонент рассеяния. Магнитная компонента рассеяния определяется распределением плотности длины магнитного рассеяния. Ее моделирование аналогично моделированию ядерного рассеяния.

§5.2. Вариация контраста. Метод базисных функций

5.2.1. Монодисперсные немагнитные наночастицы

Существуют также специальные подходы в SANS к исследованию сложных систем, связанные с более широкой *вариацией контраста*. Так, для ансамблей строго монодисперсных немагнитных наночастиц известен метод базисных функций [Sve1986, Stu1995]. Как было отмечено в §2.4, для неоднородных частиц можно ввести понятие среднего контраста: разницу между средней по объему плотностью длины рассеяния частицы и растворителя. Далее для простоты будем обозначать его как контраст:

$$\Delta\rho = \overline{\Delta\rho} = (\overline{\rho} - \rho_s) \quad (5.2)$$

В общем случае выражение для интенсивности рассеяния на неоднородных частицах можно записать в виде ряда по степеням контраста:

$$I(q) = I_s(q) + \Delta\rho I_{cs}(q) + (\Delta\rho)^2 I_c(q). \quad (5.3)$$

Коэффициенты в разложении (5.3) отражают различные особенности распределения ПДР внутри частиц; измеряя интенсивность рассеяния при разных контрастах, их можно разделить и проанализировать отдельно. Соответствующие q -зависимости называются *базисными функциями*. Базисная функция $I_c(q)$ представляет собой коэффициент перед квадратом среднего контраста. Соответствующее слагаемое в (5.3) преобладает при большом (формально бесконечном) контрасте, $\Delta\rho \rightarrow \infty$. Таким образом, функция $I_c(q)$ соответствует рассеянию от однородной частицы с единичной ПДР, распределенной внутри объема, недоступном для растворителя. Другими словами, $I_c(q)$ представляет собой форм-фактор рассеяния на форме, определяемой внешней границей всей частицы. Функция $I_s(q)$ представляет собой остаточное рассеяние в точке компенсации (нулевой средний контраст), $\Delta\rho = 0$; она соответствует рассеянию на флуктуациях плотности внутри частицы. Коэффициент $I_{cs}(q)$ является перекрестной функцией. Разделение интенсивности рассеяния для известного форм-фактора частиц продемонстрируем для сферических частиц типа «ядро-оболочка» с форм-фактором (5.1b). Вводя среднюю плотность частицы:

$$\overline{\rho} = (V_0/V_1)\rho_0 + (1 - V_0/V_1)\rho_1, \quad (5.4)$$

получаем:

$$I(q) = nV_0^2(\rho_1 - \rho_0)^2[\Phi(qR_1) - \Phi(qR_0)]^2 + 2nV_1V_0(\rho_1 - \rho_0)\Phi(qR_1)[\Phi(qR_1) - \Phi(qR_0)](\Delta\rho) + \\ + nV_1^2\Phi^2(qR_1)(\Delta\rho)^2 \quad (5.5)$$

Из (5.5) базисные функции для частиц типа «ядро-оболочка» имеют вид:

$$I_c(q) = nV_1^2\Phi^2(qR_1) \quad (5.6a)$$

$$I_s(q) = nV_0^2(\rho_1 - \rho_0)^2[\Phi(qR_1) - \Phi(qR_0)]^2 \quad (5.6b)$$

$$I_{cs}(q) = 2nV_1V_0(\rho_1 - \rho_0)\Phi(qR_1)[\Phi(qR_1) - \Phi(qR_0)] \quad (5.6c)$$

Базисные функции могут быть найдены экспериментально путем измерения интенсивности рассеяния при не менее чем трех значениях контраста, который варьируется за счет изменения ПДР растворителя. На Рис.5.6 представлен пример базисных функций для сферических частицах типа «ядро-оболочка». Показаны три модельные кривые для разных ПДР и базисные функции. Значения ПДР растворителя относятся к типичному интервалу ПДР, который может быть реализован на практике при смешивании легких и тяжелых (по изотопному составу) жидкостей. Видно, что при приближении к точке компенсации интенсивность уменьшается при малых q . В то же время, при больших q проявляются особенности рассеяния, отражающие флуктуации ПДР внутри частицы. Функция формы $I_c(q)$ полностью повторяет форм-фактор однородного шара с внешним радиусом R_1 . Для более сложных частиц это дает возможность сделать вывод об их форме, оставляя в стороне вопрос об их сложном внутреннем строении. Таким образом, применяя метод базисных функций, можно разделить задачи по определению внешней формы и функции распределения внутренней флуктуаций плотности и решать их поэтапно.

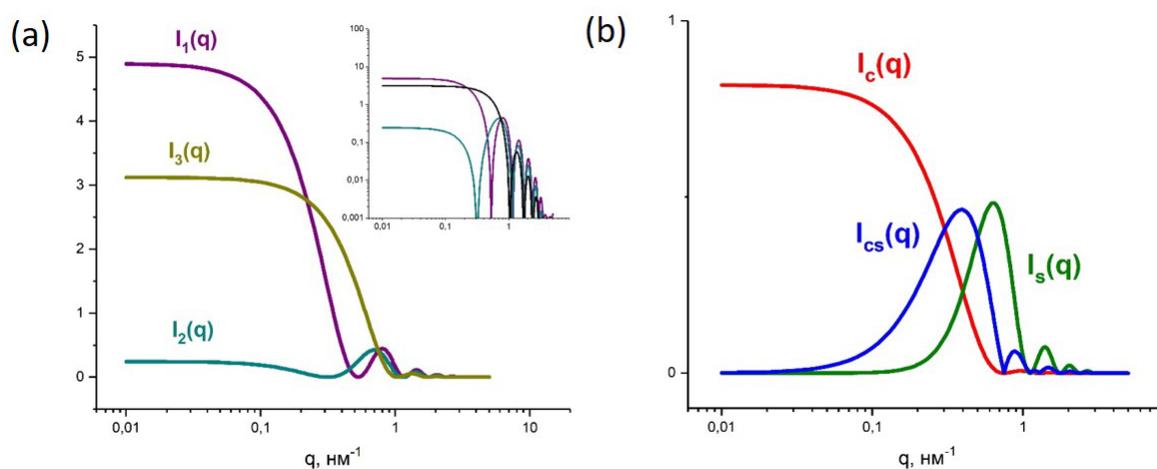


Рис.5.6. Модельное разделение на базисные функции на примере сферических частиц «ядро-оболочка». (а) Исходные модельные кривые согласно (5.5) в условных единицах. Параметры частицы: $R_0 = 4.5$ нм; $R_1 = 6.0$ нм; $\rho_0 = 7.0 \times 10^{10}$ см⁻²; $\rho_1 = 0$ см⁻². ПДР растворителя: 5.4×10^{10} см⁻² (I_1); 1.0×10^{10} см⁻² (I_2); 3.0×10^{10} см⁻² (I_3). (б) Базисные функции согласно (5.6).

Интегральные параметры кривой рассеяния также зависят от контраста. Так, для параметров Гинье, используя асимптотики базовых функций при малых q , получаем явные зависимости интенсивности рассеяния при $q = 0$ и радиуса инерции от контраста:

$$I(0) = nV_c^2(\Delta\rho)^2, \quad (5.7a)$$

$$R_g^2 = R_c^2 + \alpha / \Delta\rho - \beta / (\Delta\rho)^2, \quad (5.7b)$$

где V_c , R_c обозначают объем и радиус инерции, относящиеся к форме эквивалентной однородной частицы, а α и β – некоторые интегральные параметры, которые обсуждаются ниже. Важно, что интенсивность рассеяния при $q = 0$, независимо от распределения ПДР внутри частицы, обнаруживает параболическую зависимость от контраста с нулевой остаточной интенсивностью в минимуме. Соответствующая ПДР растворителя в так называемой *точке компенсации* совпадает со средней ПДР частицы. Квадрат радиуса инерции обнаруживает параболическую зависимость от обратного контраста. Нулевой обратный контраст формально соответствует бесконечному контрасту. В этом случае определяется квадратичный радиус инерции формы. Аналогичную зависимость от контраста можно получить и для других интегральных параметров кривой рассеяния, таких как интеграл Порода [Sve1986].

Зависимость для наблюдаемого радиуса инерции (5.7b) можно интерпретировать с точки зрения распределения флуктуаций ПДР внутри частицы. Параметры α и β в этой зависимости связаны с распределением флуктуации ПДР внутри частицы, $\rho_f(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}$, как:

$$\alpha = V_c^{-1} \int_{V_c} \rho_f(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r}, \quad (5.8a)$$

$$\beta = V_c^{-2} \iint_{V_c V_c} \rho_f(\vec{r}_1) \rho_f(\vec{r}_2) (\vec{r}_1 \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (5.8b)$$

Качественный анализ этого распределения можно провести следующим образом. Условие $\alpha > 0$ означает, что более тяжелые (в терминах ПДР) компоненты располагаются преимущественно на периферии частицы, и наоборот. Параметр β может быть больше или равным нулю. В случае двухкомпонентной частицы – это показатель среднего расстояния между центрами масс двух компонентов. Если он равен нулю, то центр масс является центром симметрии частицы (например, в случае сферических частиц типа «ядро-оболочка»). В этом случае квадрат радиуса инерции является линейной функцией обратного контраста с параметром α , показывающим, какой из двух компонентов, тяжелый или легкий, является «ядром» или оболочкой. Если β отличен от нуля, то тяжелые и легкие компоненты разделены в пространстве. По знаку параметра α можно сделать вывод, какой из центров масс, тяжелой или легкой частей, расположен дальше от центра масс всей частицы.

Отметим, что, исходя из (5.7b), формально R_g^2 может принимать отрицательные значения. В отношении многокомпонентных частиц к записи R_g^2 следует относиться как к обозначению коэффициента в приближении Гинье, которое представляют в

экспоненциальном виде. Ситуация аналогична кажущемуся радиусу инерции в случае взаимодействующих частиц в п. 4.1.2.

По аналогии с графиком Зимма для растворов полимеров (Рис.4.11), где для определения параметров в системе из приближения Гинье используется двойная экстраполяция $q \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$, здесь также можно использовать двойную экстраполяцию вида $q \rightarrow 0$, $\Delta\rho \rightarrow 0$. Из (5.3) видно, что интенсивность рассеяния как функция ρ_s имеет минимум, положение которого зависит от q . При $q = 0$ этот минимум дает условие компенсации $\rho_s = \bar{\rho}$. Для произвольного q минимум I как функции ρ_s , ρ_{s0} , находим из условия $\partial I / \partial \rho_s = 0$. Используя свойства базисных функций при $q \rightarrow 0$ и оставляя слагаемые порядка q^2 , получаем, что минимум зависимости $I(\rho_s)$ меняется в зависимости от q как:

$$\rho_{s0} = \bar{\rho} - \alpha q^2 / 6. \quad (5.9)$$

При $q = 0$ данное выражение также дает условие компенсации. Таким образом, точку компенсации можно получить, определяя минимум $I(\rho_s)$ в разных точках q и строя экспериментальную зависимость вида (5.9). Подгоняя коэффициенты квадратичной зависимости 5.9, можно определить $\bar{\rho}$ и α в дополнение к прямому анализу Гинье и построению графиков (5.7). Следует отметить, что для достижения относительной точности лучше 10% такой анализ требует измерений в более чем 10 точках по контрасту.

Классический пример применения вариации контраста SANS связан с биологическими макромолекулярными комплексами – *рибосомами*, продуцентами белков в клетках. Бактериальные рибосомы состоят из двух основных субъединиц: малой и большой рибосомных субъединиц, объединенных в комплекс с характерным размером на уровне 20 нм. Субъединицы и рибосомы обозначаются своими константами седиментации в единицах Сведберга: субъединицы 30S, 50S и рибосома 70S соответственно. Ядром обеих субъединиц (мотивом) является так называемая рибосомная РНК (рРНК, 1540 нуклеотидов). Мотив несет на себе компактные глобулярные белки (21 г-белок). С точки зрения применения SANS это идеальная монодисперсная частица (как и большинство биологических полимерных макромолекул), состоящая из двух компонентов: РНК и белка. Детальная структура рибосом, т. е. пространственное распределение РНК и белков, долгое время оставалась неизвестной. Вариация контраста SANS неоднократно применялась в структурных исследованиях рибосом, основываясь на том факте, что существует значительная разница в ПДР между белками и РНК (см. сравнение ПДР различных биологических компонентов в Табл.5.1). Основой биологических растворов является вода, что обеспечивает простую реализацию вариации контраста посредством смешивания в разных пропорциях исходных эквипонцентрированных растворов на основе легкой и тяжелой воды. Соответствующие точки компенсации (измеренные в объемной доле тяжелой воды в растворе) составляют около 40% для белкового компонента и около 60% для РНК. Отметим, что из-за водородного обмена между молекулами растворителя и полярными группами биологических макромолекул, диссоциирующих к воде, средняя

ПДР макромолекулы немного меняется с изменением доли тяжелой воды в растворителе. Обменные группы, доступные растворителю, известны, что позволяет учитывать этот эффект при определении ПДР компонента в различных условиях: строится линейная зависимость ПДР компонента от содержания тяжелой воды в растворителе. В Табл.5.1 приведены предельные значения ПДР компонент в легкой и тяжелой воде.

На Рис.5.7 проиллюстрированы разные подходы в стратегии исследований SANS структуры рибосомы с применением вариации контраста на примере зависимостей $R_g^2 \sim \Delta\rho^{-1}$. В частности, на Рис.5.7а для выделенной из рибосом субъединицы 50S наблюдается линейная зависимость $R_g^2 \sim \Delta\rho^{-1}$, которая позволяет определить параметр α в (5.7b). Знак наклона четко показывает, что более «тяжелый» (с точки зрения рассеяния) компонент — РНК — находится в центре субъединицы, а «легкие» белки — на периферии.

Таблица.5.1. Нейтронная ПДР биологических компонентов в двух типах (H_2O и D_2O) растворах и точки компенсации.

Компонент	ПДР в H_2O , 10^{10} см^{-2}	ПДР в D_2O , 10^{10} см^{-2}	Точка компенсации, об. % D_2O
Липиды	0.47	0.67	15
Белки	1.9	2.95	42
ДНК	3.6	4.4	64
РНК	3.4	4.2	68

На Рис.5.7b. зависимости $R_g^2 \sim \Delta\rho^{-1}$ относятся к целой рибосоме 70S, но с полным или частичным дейтерированием ее субъединиц. Они показывают сильное различие, отражающее разное расстояние между субъединицами в рибосомах. Такого рода исследования существенно помогли в определении пространственной структуры рибосом с высоким разрешением из дифракционных данных на кристаллах. Заметим, что микрокристаллы рибосом вместе с синхротронными дифрактограммами были получены еще в конце 1970-х гг. Но сложность кристаллической структуры (порядка тысячи атомов и атомных групп на элементарную ячейку) не позволяла решить фазовую проблему. Информация о структурах низкого разрешения рибосом, положений белков, расстояний между отдельными фрагментами накапливалась несколько десятилетий, что в итоге помогло восстановить в начале 2000 г. структуру высокого (лучше 1 нм) разрешения рибосомы (Нобелевская премия по химии за 2009 г.). Эта структура подтвердила представление об этой макромолекуле как о биологической машине, производящей

полипептидные цепи (сворачивающиеся далее в белки) по коду мРНК: мРНК проходит через малую субъединицу S30, а большая субъединица S50 имеет канал, в котором формируется полипептидная цепь.

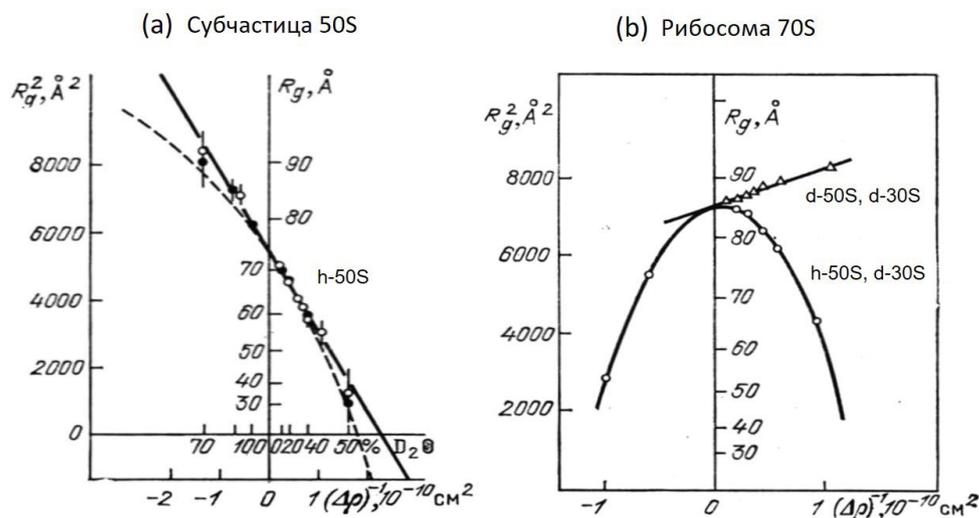


Рис.5.7. Экспериментальные зависимости квадратичного радиуса инерции от обратного контраста из вариации контраста в SANS для рибосомы 70S и ее субъединиц 50S и 30S. (а) Протонированная 50S. Совмещены данные двух экспериментов. [Stu1976]. (b) рибосома 70S с дейтерированной 30S и дейтерированными 30S и 50S [Кос1978].

В ряде случаев можно использовать базисные функции другого рода. Так, для двухкомпонентной частицы с соответствующими ПДР компонент ρ_1 , ρ_2 вводят базисные функции, используя *парциальные контрасты* $\Delta\rho_1 = \rho_1 - \rho_s$, $\Delta\rho_2 = \rho_2 - \rho_s$ [Sve2003], которые следуют из выражения для интенсивности рассеяния вида:

$$I(q) = (\Delta\rho_1)^2 I_1(q) + 2\Delta\rho_1\Delta\rho_2 I_{12}(q) + (\Delta\rho_2)^2 I_2(q) \quad (5.10)$$

Здесь $I_1(q)$, $I_2(q)$ – функции формы компонент внутри частицы, $I_{12}(q)$ – перекрестная интенсивность рассеяния, отвечающая парным расстояниям между компонентами. Таким образом, если известны ПДР компонент, при варьировании ПДР растворителя можно, так же как и в (5.3), выделить базисные функции из (5.10). В частности, функции формы $I_1(q)$, $I_2(q)$ получаются из (5.10) при компенсации одной из компонент. Для модели «ядро-оболочка», рассмотренной выше, из (5.1b) получаем:

$$I_1(q) = [V_0\Phi(qR_0)]^2 \quad (5.11a)$$

$$I_2(q) = [V_1\Phi(qR_1) - V_0\Phi(qR_0)]^2 \quad (5.11b)$$

$$I_{12}(q) = V_0\Phi(qR_0)[V_1\Phi(qR_1) - V_0\Phi(qR_0)] \quad (5.11c)$$

Из (5.10) следует, что, если один из контрастов зануляется, то остается рассеяние, соответствующее строго форм-фактору другого компонента. По аналогии с выражением

(3.15) получаем зависимость радиуса инерции от парциальных контрастов для сложной частицы [Ser1973, Ser1975]:

$$R_g^2 = w_1 R_{g1}^2 + (1 - w_1) R_{g2}^2 + w_1 (1 - w_1) d^2, \quad (5.12)$$

где $w_1 = \Delta\rho_1 V_{01} / (\Delta\rho_1 V_{01} + \Delta\rho_2 V_{02})$ и расстоянием d между центрами масс двух компонент.

Наряду с общим подходом к вариации контраста в некоторых случаях прибегают к специальным приемам, позволяющим выделить структурную информацию о каком-либо фрагменте/фрагментах сложного комплекса. Так, при изучении тройных комплексов применяют *метод тройного изотопного замещения* [Ser1994], где анализируют разностную кривую между рассеянием двух идентичных растворов, содержащих комплексы с мечеными специальным образом частями. Подход полностью исключает из разностной кривой рассеяние на немеченных частях и позволяет устранить влияние возможного межчастичного взаимодействия в растворе. Более общий подход по последовательному парному дейтерированию частей сложного комплекса известен как *метод триангуляции* [Sve1986]. Цель такого подхода – изменяя ПДР отдельных участков за счет дейтерирования (например, белков в рибосоме), выделить вклад в рассеяние только от этих участков и получить информацию об их взаимном расположении внутри комплекса. Следует отметить, что подходы на основе частичного дейтерирования в комплексах применимы к объектам, у которых такая процедура не влияет на остальные участки. Их реализация в полном объеме представляет собой сложный и дорогостоящий эксперимент, требующий очень серьезного обоснования. Примеры по использованию вариации контраста для самых различных биологических комплексов можно найти в обзорах [May1995, Kru2022].

Наряду с биологическими полимерными молекулами существуют и другие макромолекулярные монодисперсные объекты, например, *дендримеры* – макромолекулы с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой. Ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения – две точки ветвления и т. д. Дендримеры активно исследуются с 1980-х годов, и с тех пор получены уже сотни различных типов подобных макромолекул. Свойства дендримеров во многом определяются типом функциональных групп на их поверхности. Дендримеры 3-го и более высоких поколений характеризуются высокой плотностью молекулярной структуры и имеют близкую к сферической форму. Однако, степень асимметричности формы и степень неоднородности из-за наличия в структуре полостей – важные вопросы, которые решаются с помощью совместного использования SANS/SAXS [Oze2005] и вариации контраста в SANS [Kuk2003] на растворах дендримеров. Эта информация, в частности, необходима для различных модификаций дендримеров в применениях, где они служат контейнерами наночастиц.

Эффективно монодисперсным в отношении толщины можно считать бислои в *липидных мембранах*. В сферических везикулах на основе липидных бислоев (см. §2.4,

§5.1) с большим радиусом можно выделить рассеяние на поперечном сечении слоя. Вариация контраста в этом случае может использоваться в том же ключе, что и для трехмерных объектов, по крайней мере при анализе области Гинье для рассеяния на поперечном сечении. В работе [Gal2004] можно найти пример отслеживания зависимости квадратичного радиуса инерции поперечного сечения мембран от обратного контраста для однослойных липосом на основе дилауроилфосфатидилхолина (DLPC) и диолеилфосфатидилхолин (DOPC) в отсутствии и наличии в своем составе холестерина. В окрестности нуля (бесконечный контраст) наблюдается линейная зависимость с положительным α . Введение холестерина в состав мембраны существенно влияет на эту зависимость только в случае DLPC.

Отметим, что наряду с совместным использованием SANS/SAXS, а также кристаллографических данных высокого разрешения в современных исследованиях сложных макромолекулярных комплексов одновременно привлекаются ядерный магнитный резонанс (NMR), крио-электронная просвечивающая микроскопия (Cryo-TEM) и другие экспериментальные методы, а также моделирование молекулярной динамики (MD).

5.2.2. Полидисперсные и магнитные наночастицы

Метод базисных функций в вариации контраста SANS, представленный в предыдущем пункте, может быть расширен для ансамблей полидисперсных и магнитных наночастиц. Такое расширение актуально, так как в большинстве своем прикладные наносистемы являются полидисперсными, т.е. представляют собой смеси наночастиц различной структуры, размеров и форм, что, в конечном итоге, определяет макроскопические свойства ансамблей.

С математической точки зрения интенсивность рассеяния для разбавленной (концентрация ~ 1 об. %) полидисперсной системы представляет собой сумму парциальных интенсивностей от различных популяций наночастиц, учитывающую концентрации частиц этих популяций. Каждая парциальная интенсивность представляет собой случай монодисперсных частиц и может быть разложена в ряд по базисным функциям (5.3). Каждая популяция характеризуется своей средней ПДР и контрастом. Классический метод базисных функций для монодисперсных частиц не может быть применен в этих случаях, так как не определен контраст для ансамбля частиц. Также в случае систем с магнитными наночастицами требуется модификация из-за наличия магнитного рассеяния. Таким образом, общее выражение имеет вид:

$$I(q) = \langle I_s(q) + \Delta\rho I_{cs}(q) + (\Delta\rho)^2 I_c(q) \rangle + I_m(q), \quad (5.13)$$

где $\langle \dots \rangle$ – усреднение по обобщенной функции полидисперсности (см. §2.4). Здесь подразумевается использование неполяризованных нейтронов: магнитное рассеяние не интерферирует с ядерным рассеянием (см. Приложение А, раздел А.5.1), поэтому его можно рассматривать как дополнительное независимое слагаемое в интенсивности

рассеяния. Опять же, предполагаем суперпарамагнитное состояние для наночастиц. В отсутствие магнитного поля магнитные моменты дезориентированы, так что соответствующее магнитное рассеяние изотропно, как и вклад ядерного рассеяния.

Средняя плотность частиц теперь зависит от типа частиц, поэтому соответствующий контраст включен в усреднение в (5.13). Расширение подхода базисных функций для общего случая полидисперсных и магнитных частиц было предложено в [Avd2007a]. Идея подхода модифицированных базисных функций заключается во введении эффективной ПДР, не зависящей от усреднения. Это позволяет преобразовать общее выражение к виду, аналогичному монодисперсному случаю, но с измененным контрастом:

$$I(q) = \tilde{I}_s(q) + \Delta\bar{\rho}\tilde{I}_{cs}(q) + (\Delta\bar{\rho})^2\tilde{I}_c(q) \quad (5.14a)$$

$$\Delta\bar{\rho} = \bar{\rho}_e - \rho_s. \quad (5.14b)$$

В качестве *эффективной точки компенсации*, $\bar{\rho}_e$, можно выбрать ПДР, когда интенсивность рассеяния при $q = 0$ имеет минимум, как и в случае монодисперсных частиц, т.е. из условия:

$$\frac{\partial I(0)}{\partial \rho_s} = 0. \quad (5.15)$$

Тогда:

$$\bar{\rho}_e = \langle \bar{\rho} I_c(0) \rangle / \langle I_c(0) \rangle = \langle \bar{\rho} V_c^2 \rangle / \langle V_c^2 \rangle. \quad (5.16)$$

В общем случае *модифицированные базисные функции* выражаются через основные функции отдельных частиц как:

$$\tilde{I}_c(q) = \langle I_c(q) \rangle \quad (5.17a)$$

$$\tilde{I}_s(q) = \langle I_s(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_{cs}(q) \rangle + \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 I_c(q) \rangle + I_m(q) \quad (5.17b)$$

$$\tilde{I}_{cs}(q) = \langle I_{cs}(q) \rangle + 2 \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) I_c(q) \rangle \quad (5.17c)$$

Видно, что среди трех модифицированных базовых функций интерпретация функции $\tilde{I}_c(q)$ относительно проста: это усредненная форма всех частиц в системе. Функция $\tilde{I}_s(q)$ совпадает с интенсивностью рассеяния, измеренной в эффективной точке компенсации (при ее достижимости на практике). В отличие от монодисперсных систем, она отличена от нуля при малых значениях q , следовательно, ее можно измерять с хорошей статистикой.

Раскладывая в ряд выражения (5.17) и приводя их в представление Гинье, получаем зависимости от контраста для параметров Гинье:

$$I(0) = n\Delta\bar{\rho}^2 \langle V_c^2 \rangle + n \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 V_c^2 \rangle + (2/3)n\bar{\rho}_m^2 \langle V_m^2 \rangle, \quad (5.18a)$$

$$\tilde{R}_g^2 = \left(\frac{\langle V_c^2 R_c^2 \rangle}{\langle V_c^2 \rangle} + \frac{A}{\Delta\bar{\rho}} - \frac{B}{(\Delta\bar{\rho})^2} \right) / \left(1 + \frac{D}{(\Delta\bar{\rho})^2} \right), \quad (5.18b)$$

где параметры в выражении для радиуса инерции имеют вид:

$$A = \frac{1}{\langle V_c^2 \rangle} (\langle \alpha V_c^2 \rangle + 2 \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) V_c^2 R_c^2 \rangle), \quad (5.19a)$$

$$B = \frac{1}{\langle V_c^2 \rangle} (\langle \beta V_c^2 \rangle - \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e) \alpha V_c^2 \rangle - \langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 V_c^2 R_c^2 \rangle - (2/3) \rho_m^2 \langle V_m^2 R_m^2 \rangle), \quad (5.19b)$$

$$D = \frac{\langle (\bar{\rho} - \bar{\rho}_e)^2 V_c^2 \rangle}{\langle V_c^2 \rangle} + \frac{(2/3) \rho_m^2 \langle V_m^2 \rangle}{\langle V_c^2 \rangle}. \quad (5.19c)$$

Отличия в поведении параметров Гинье по сравнению с монодисперсным случаем качественно показаны на Рис.5.8. Как и в монодисперсном случае, интенсивность рассеяния при $q = 0$ для полидисперсной системы имеет параболическую зависимость от модифицированного контраста, но в эффективной точке компенсации имеется ненулевая остаточная интенсивность: полная компенсация недостижима, так как невозможно одновременно компенсировать рассеяние от частиц с разной средней ПДР. Важно, что отношение между остаточной интенсивностью и коэффициентом при контрасте дает параметр D , который присутствует в выражении для радиуса инерции. Зависимость радиуса инерции от обратного модифицированного контраста меняется принципиально по сравнению с монодисперсным случаем из-за наличия ненулевой остаточной интенсивности в эффективной точке компенсации. В частности, имеет место конечные пределы при бесконечном обратном модифицированном контрасте (эффективная точка компенсации). Опять же, в отличие от монодисперсного случая, эта область может быть изучена с хорошей точностью благодаря наличию остаточной интенсивности при малых значениях q . Заметим, что в общем случае функции полидисперсности, относящиеся к ядерной и магнитной составляющим могут быть разными. Это не влияет на вид обсуждаемых выражений, так как в них отсутствуют ядерно-магнитные перекрестные слагаемые. Аналогичную зависимость от модифицированного контраста можно получить и для интеграла Порода [Avd2007a].

В [Avd2007a] рассмотрены частные случаи, где предыдущие выражения существенно упрощаются. Это касается случаев немагнитных частиц с так называемой структурной полидисперсностью (разная внутренняя структура при одинаковом объеме), включая двухкомпонентные частицы, а также магнитных монодисперсных частиц (формально их так же можно рассматривать в рамках подхода модифицированных базисных функций).

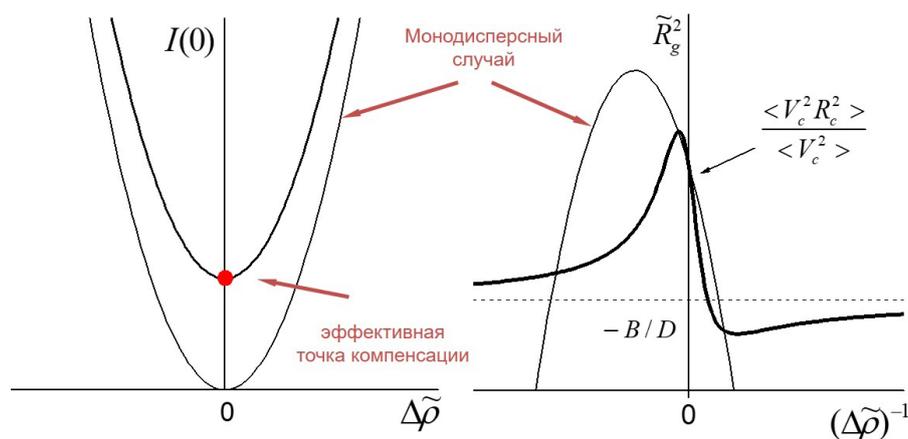


Рис.5.8. Качественное сравнение поведения параметров Гинье в зависимости от контраста для монодисперсного и полидисперсного случаев.

Метод вариации контраста SANS с неполяризованными пучками применялся [Avd2010b] в структурных исследованиях *феррожидкостей* (описание данных систем см. в §5.1). Для осуществления вариации контраста начальные концентрированные системы, приготовленные в протонированном или в дейтерированном растворителе, разбавлялись в несколько раз растворителем с разным соотношением протонированной и дейтерированной составляющих. Пример такого рода исследований для размагниченных систем приведен на Рис.5.9 для феррожидкостей с наночастицами магнетита, диспергированными в органический растворитель (бензол) с однослойным покрытием олеиновой или миристиновой кислоты. Эти феррожидкости характеризуются высокой агрегационной стабильностью. Из-за хемосорбции ПАВ на поверхности магнетита в объеме растворителя отсутствует свободный ПАВ. На Рис.5.9 видно, что изменения кривых рассеяния для двух видов ПАВ, используемых в стабилизации, сильно различаются при варьировании ПДР растворителя. Параметры Гинье следуют зависимостям, предсказываемым методом базисных функций для полидисперсных ансамблей. Они показывают значительную разницу в характерном размере частиц, а также в объемных долях магнетита и ПАВ в частицах. Последнее определяет сдвиг эффективной точки компенсации с 63% для стабилизации олеиновой кислоты до 34% для стабилизации миристиновой кислотой. Базисная функция средней формы используется далее для исключения вклада водородосодержащего компонента в структуре частиц, т.е. оболочек ПАВ. Сравнение данной функции, которая соответствует рассеянию от общей формы частиц (магнетитовое ядро + оболочка ПАВ) сравнивается с рассеянием от образца с полностью протонированным растворителем (рассеяние от магнетитового «ядра», см. §5.1). Отличие двух видов кривых определяется наличием оболочки ПАВ. Соответствующие функции распределения частиц по размерам хорошо показывают эту разницу; они сдвинуты на толщину оболочки ПАВ. В обеих жидкостях этот сдвиг одинаков и составляет около 1.5 нм. Таким образом, размер и полидисперсность

стабилизированных частиц уменьшаются при замене олеиновой кислоты на миристиновую, а толщина эффективной оболочки ПАВ при замене не меняется.

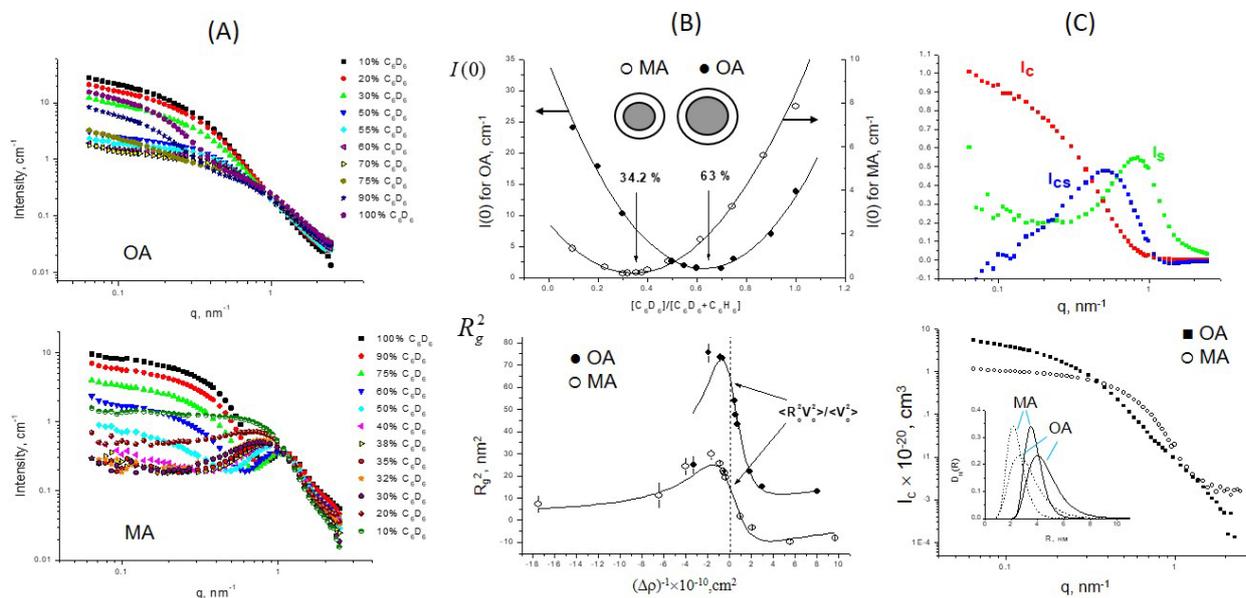


Рис.5.9. Вариация контраста SANS для 1 % феррожидкостей на органической основе (бензол) с покрытием наночастиц магнетита олеиновой (OA) и миристиновой (MA) кислотами. (A) Экспериментальные кривые рассеяния при разной доле дейтерированного компонента в растворителе. (B) Поведение параметров Гинье (определены с помощью программы GNOM) от контраста. (C) Базисные функции для феррожидкости со стабилизацией олеиновой кислотой и сравнение функции $I_c(q)$ с $I(q)$, полученной в полностью протонированном растворителе (рассеяние на магнетитовом «ядре»). На вкладке – функции полидисперсности для целой частицы (сплошные линии) и магнетитового ядра (пунктирные линии), полученные с помощью программы GNOM. Сдвиг соответствует толщине оболочки (около 1.5 нм). Экспериментальные данные получены на установке SANS-1, GKSS (ФРГ) [Avd2010b]

Более сложными со структурной точки зрения являются *водные феррожидкости* с так называемой *двойной стабилизацией*. Для обеспечения устойчивости первого адсорбционного слоя (хемосорбция) в водной среде создается избыток ПАВ, который, благодаря уже физической адсорбции, создает второй адсорбционный слой вокруг магнитных наночастиц. Стабилизировать полностью такие системы не удастся. Практически во всех водных феррожидкостях с двойной стабилизацией некоторая доля частиц находится в агрегатах различной компактности. Более того, равновесная концентрация неадсорбированного ПАВ при формировании второго стабилизационного слоя существенно выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Таким образом, дополнительно в растворе присутствуют мицеллы, т.е. имеет место и полидисперсность по виду частиц. В работе [Pet2010] вариация контраста с применением подхода модифицированных базисных функций использовалась, наряду с анализом

фракции магнитных наночастиц, для выделения сигнала от мицелл в водной феррожидкости на основе наномагнетита с двойным покрытием додецилбензолсульфоновой кислотой (DBSA). Этот сигнал хорошо разделяется с уровнями магнитных наночастиц и их кластеров (Рис.5.10). В отдельном эксперименте SANS также измерялось рассеяние на чистых (без магнитных наночастиц) мицеллярных растворах DBSA в D₂O, аналогично примеру на Рис.4.4. Полученные кривые совмещались с $I_c(q)$ от феррожидкости с учетом коэффициентов по контрасту и концентрации DBSA, из чего определяли долю DBSA в мицеллах в составе феррожидкости. Добавляя к нему известное значение ККМ (концентрация неагрегированного ПАВ, которая остается постоянной при увеличении общей концентрации ПАВ в растворе; ПАВ сверх данной концентрации образует мицеллы), получили, что в неадсорбированном состоянии находится ~5% молекул ПАВ при примерном соотношении ПАВ в мономерах и мицеллах 1:4.

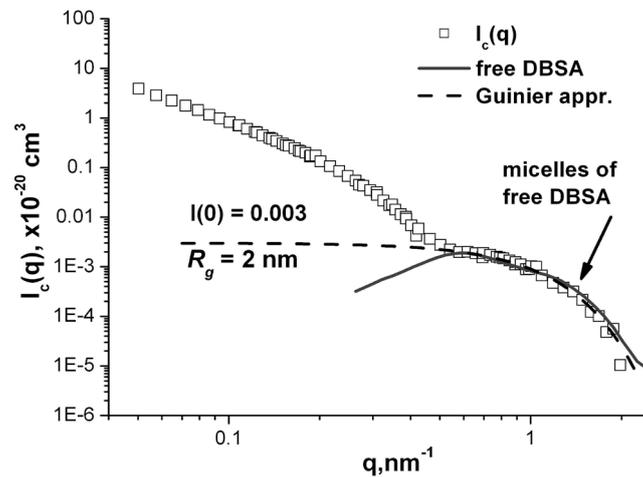


Рис.5.10. Базовая функция $I_c(q)$ (точки) для феррожидкости на водной основе (магнетит покрытый двойным слоем DBSA) сравнивается с рассеянием (сплошная линия) от 2.58 об.% (0.0791 моль/л) раствора свободного DBSA в D₂O, масштабированного с соответствующим коэффициентом по контрасту и приведенной концентрации мицелл. Штриховая линия показывает приближение Гинье к уровню рассеяния на мицеллах в $I_c(q)$ (имеется в виду функция $\tilde{I}_c(q)$). Экспериментальные данные получены на установке SANS-1, GKSS (ФРГ). [Pet2010]

При расширении разложения (5.10) на полидисперсные двухкомпонентные частицы (без магнитных включений) парциальные контрасты $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ не зависят от функции полидисперсности, поэтому выражение (5.10) преобразуется как:

$$I(q) = (\Delta\rho_1)^2 \langle I_1(q) \rangle + 2\Delta\rho_1\Delta\rho_2 \langle I_{12}(q) \rangle + (\Delta\rho_2)^2 \langle I_2(q) \rangle. \quad (5.20)$$

Отсюда следует, что для полидисперсных систем при полной компенсации одного из компонентов остается рассеяние только от второго компонента, задаваемое соответствующим усредненным форм-фактором.

Заключение к §5.2

- Метод базисных функций представляет собой способ обработки экспериментальных кривых рассеяния, полученных в рамках процедуры вариации контраста. Он позволяет разделить вклады рассеяния, ответственные за различные структурные особенности сложных многокомпонентных частиц.
- Базисная функция формы представляет собой форм-фактор эффективных однородных частиц с общей формой исследуемых сложных многокомпонентных частиц. Об особенностях распределения компонентов внутри сложных частиц можно судить из анализа зависимостей параметров Гинье от контраста.
- Для ансамбля невзаимодействующих полидисперсных (как по размеру, так и по структуре) наночастиц обработка данных вариации контраста SANS может быть проведена в рамках того же подхода, что и для монодисперсных частиц, с использованием модифицированных базовых функций. Аналогичные модификации необходимы, если исследуемые наночастицы являются магнитными.
- В случае полидисперсных и магнитных частиц наиболее информативной является базисная функция усредненной формы. Из-за ненулевой остаточной интенсивности рассеяния в эффективной точке компенсации зависимости инвариантов рассеяния от эффективного контраста меняются принципиальным образом по сравнению со случаями монодисперсных немагнитных частиц.

§5.3. Магнитное малоугловое рассеяние

Как уже отмечалось в §5.1, §5.2 при взаимодействии нейтронов с атомами, которые обладают магнитным моментом, дополнительно к ядерному рассеянию имеет место магнитное рассеяние – результат взаимодействия магнитных моментов нейтронов и атомов. Основные сведения о магнитном рассеянии нейтронов на атомах даны в *Приложении А*, п. А.5.1. По аналогии с распределением ядерной длины рассеяния в наноразмерных неоднородностях можно говорить о распределении магнитной длины рассеяния, определяющее магнитное малоугловое рассеяние нейтронов. В настоящем параграфе более подробно рассматриваются вопросы анализ такого вида рассеяния для разных классов магнитных наносистем.

5.3.1. Периодические и спиральные структуры

Для *периодических магнитных структур* анализ пиков на дифрактограммах, отвечающих магнитному рассеянию, дает распределение намагниченности в элементарной ячейке. Если параметр решетки магнитной структуры находится на уровне 1 – 100 нм (длиннопериодическая структура), то дифракция концентрируется в малоугловой области и может измеряться на установках SANS. Дифракционная картина такого рода наблюдается, например, в *ферромагнитных инверсных опалоподобных структурах*. Основные единицы (поры в никелевой матрице) имеют размер на субмикронном уровне и объединяются в гранецентрированные кубические структуры. Приложение внешнего магнитного поля по трем основным направлениям мезоструктуры выявляет различную симметрию намагниченности, что позволяет сделать вывод о ее распределении в таком мезокристалле. Наблюдаемая геометрическая фрустрация намагниченности показывает, что исследуемый образец представляет собой трехмерную систему, демонстрирующую поведение *спинового льда* [Mis2019]. Другим примером длиннопериодической магнитной структуры служит *вихревая решетка в сверхпроводниках II рода* (Рис.5.11а). Переход в мейснеровское состояние (проникновение магнитного поля с разрушением сверхпроводимости) в таких сверхпроводниках происходит через смешанное состояние с образованием вихрей, составляющих двумерную решетку магнитного потока. При пропускании нейтронного пучка в направлении параллельно вихрям на ПЧД наблюдаются двумерные диаграммы магнитной дифракции в области SANS. Так, 2D диаграмма для ниобия (Рис.5.11b), охлажденного до 3.2 К в магнитном поле 0.2 Тл, обнаруживает двумерную гексагональную вихревую решетку [For2002]. Для выделения магнитного рассеяния делается вычитание рассеяния, полученного в размагниченном состоянии (достаточно высокие температуры) в отсутствие внешнего магнитного поля.

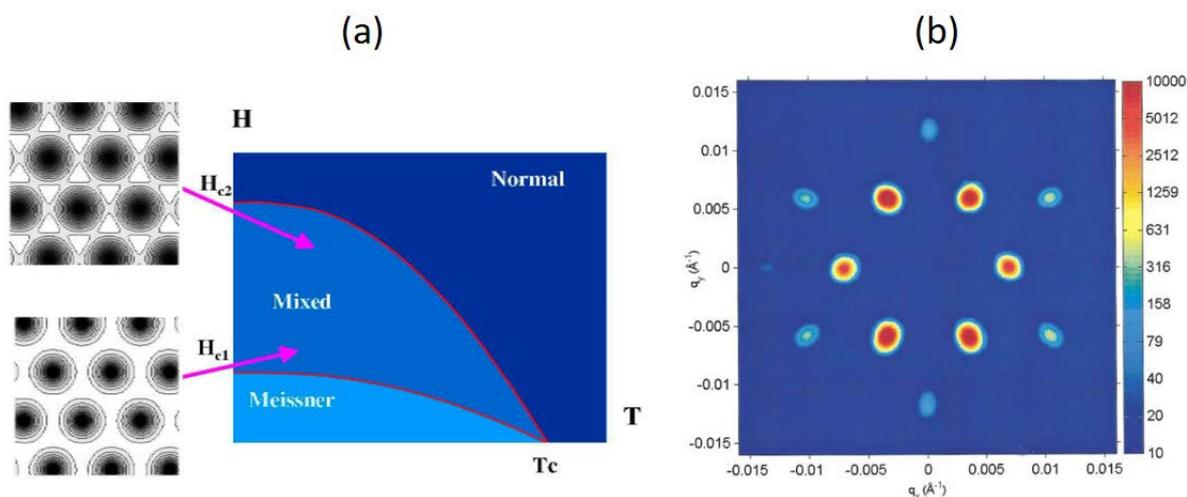


Рис.5.11. (а) Схематическая магнитная фазовая диаграмма сверхпроводника II рода [Ros2010]. (б) 2D диаграмма магнитного рассеяния SANS (пучок вдоль поля, логарифмическая шкала) на вихревой решетке в сверхпроводнике II рода Nb, находящегося в смешанном состоянии (охлаждение до температуры 3.2 К при напряженности внешнего магнитного поля 0.2 Тл). Экспериментальные данные получены на малоугловой установке D22, ILL (Франция). [For2002]

Отдельный класс задач по анализу магнитного рассеяния в SANS связан с *длиннопериодическими спиновыми спиральями*, которые наблюдаются в некоторых кристаллах, например, MnSi. Они индуцируются антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мория (ДМ), конкурирующим с ферромагнитным обменным взаимодействием. Подобно антиферромагнитному упорядочению, подтвержденному магнитной структурной дифракцией, дифракция SANS доказывает существование спиральных магнитных структур. Наблюдаются несколько видов спиновых спиральных решеток. Также в материалах типа MnSi предсказывается «скирмионная решетка», решетка магнитных вихрей – *скирмионов*. До сих пор прямого подтверждения существования такой решетки в этом материале нет, но поиск такого спинового упорядочения продолжается. В частности, с помощью малоугловой магнитной дифракции в [Gri2014] для MnSi строится фазовая диаграмма напряженность поля – температура. Принципиальная схема эксперимента с двумя направлениями внешнего магнитного поля на образце (вдоль и перпендикулярно пучку) представлена на Рис.5.12 вместе с примерами 2D диаграмм. На Рис.5.13 пример эволюции 2D диаграмм магнитного SANS иллюстрирует температурный переход от конусной к так называемой А-фазе. Авторами сделано заключение, что состояние на границе А-фазы имеет черты скирмионной решетки. Обзор последних исследований по скирмионным решеткам можно найти в [Muh2019].

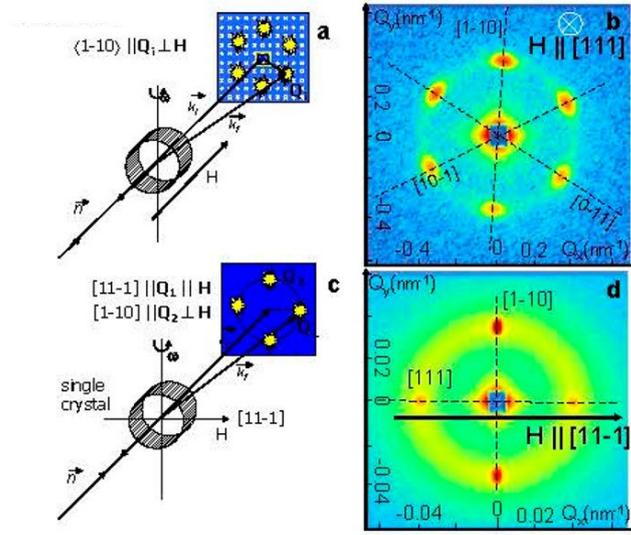


Рис.5.12. Иллюстрация эксперимента магнитного SANS для изучения длиннопериодических спиновых спиралей в MnSi во внешнем магнитном поле. (а) Конфигурация эксперимента «поле параллельно пучку». (b) Пример 2D диаграммы интенсивности рассеяния при ориентации кристалла «напряженность магнитного поля вдоль оси [111]»; $T = 28.5$ К, $B = 0.16$ Тл. (с) Конфигурация эксперимента «поле перпендикулярно пучку». (d) пример 2D диаграммы интенсивности рассеяния при ориентации кристалла «напряженность магнитного поля вдоль оси [11 $\bar{1}$]»; $T = 28.5$ К, $B = 0.16$ Тл [Gri2014]. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке D22, ILL (Франция).

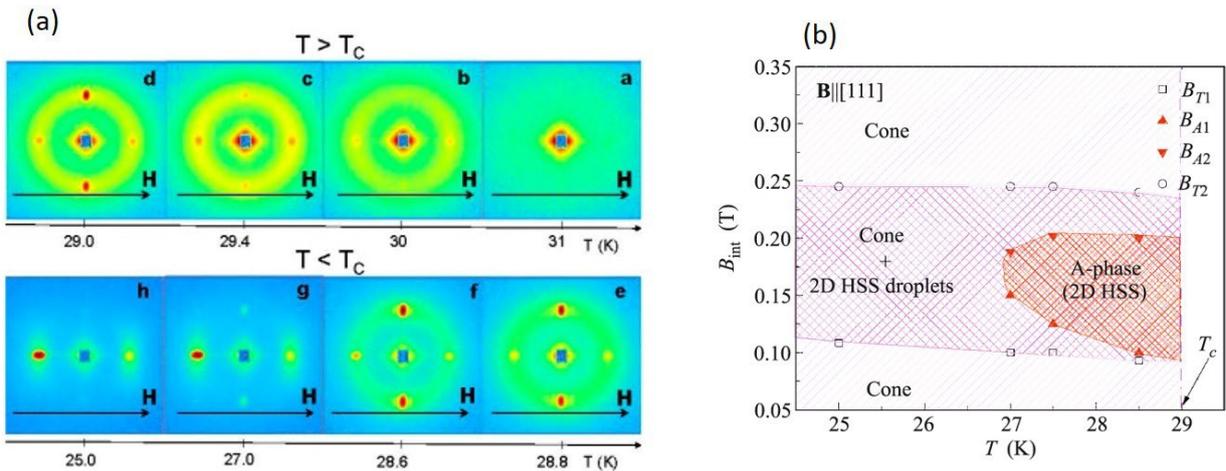


Рис.5.13. (а) Температурная эволюция 2D диаграмм интенсивности SANS для MnSi во внешнем магнитном поле, $B = 0.16$ Т, приложенном вдоль оси [11 $\bar{1}$]. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке D22, ILL (Франция). (b) Уточненная фазовая диаграмма В–Т в окрестности фазы А для MnSi. [Gri2014]

5.3.2. Коллоиды

Как уже было отмечено в §5.1, намагниченность в магнитных коллоидах сосредоточена в *однодоменных магнитных наночастицах* (размер < 50 нм). Взаимодействие однодоменных магнитных наночастиц, помещенных в жидкости (феррожидкости), может быть проанализировано в первом приближении в рамках теории дипольных жидкостей, в которой магнитное диполь-дипольное взаимодействие притяжения конкурирует с температурным броуновским отталкиванием из-за жидкого носителя. Характеристикой взаимодействия является *параметр сцепления* λ – отношение между магнитной и больцмановской энергиями при контакте двух частиц:

$$\lambda = \frac{\mu_0 M_d^2 d_m^3}{72kT}, \quad (5.21)$$

где M_d – удельная намагниченность магнитного материала наночастиц, d_m – диаметр магнитных наночастиц. Вытекающая из теории дипольных жидкостей качественная диаграмма состояний «параметр сцепления – объемная доля частиц» (Рис.5.14), показывает несколько режимов взаимодействия. С точки зрения эксперимента SANS каждый из режимов дает определенный структурный фактор, который модулирует форм-фактор отдельных квазисферических частиц. Основное предсказание состоит в том, что даже в отсутствие внешнего магнитного поля существуют термодинамически устойчивые цепочечные агрегаты, которые образуются при достаточно сильном параметре сцепления. При малых концентрациях частиц концентрация цепей также мала, и они не взаимодействуют друг с другом (область III на диаграмме). При высоких концентрациях появляется взаимодействие между цепочками, которое трудно анализировать. Система становится сильноконцентрированной (область IV на диаграмме). Системы с малым параметром сцепления и высокой концентрацией частиц (область II на диаграмме) можно описывать в различных приближениях среднего поля, используя двух-, трех- и т.д. частичные корреляционные функции. С ростом λ такие приближения перестают работать (область IV на диаграмме). Таким образом, большинство структурных экспериментов проводится либо для низкой концентрации (область III на диаграмме), либо для низкого параметра сцепления (область II на диаграмме). При самых малых λ , φ (область I на диаграмме) диполь-дипольным взаимодействием можно пренебречь, имеет место взаимодействие твердых шаров. Отметим, что при покрытии магнитных наночастиц стабилизирующими оболочками расстояние между частицами при контакте увеличивается на двойную толщину стабилизационного слоя, что приводит к уменьшению эффективного параметра сцепления.

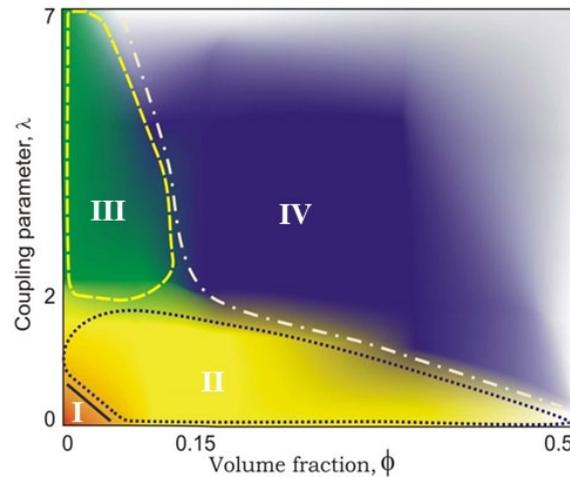


Рис.5.14. Схематическая расчетная фазовая диаграмма $\lambda - \phi$ для магнитной жидкости с чисто дипольным взаимодействием твердых шаров. Области на диаграмме: I – суперпарамагнитный газ (взаимодействие твердых шаров); II – зона корреляций, описываемых в приближении эффективного поля; III – зона образования равновесных цепочек; IV – зона сильновзаимодействующих частиц и цепочек. [Рух2009, Сер2010]

Обзор структурного анализа *феррожидкостей* с применением магнитного SANS см. в [Soc2022]. Изучение распределения корреляций, связанных с магнитной ПДР, можно проводить как с неполяризованными, так и с поляризованными пучками нейтронов. Для обоих видов эксперимента размагниченные образцы феррожидкостей дают изотропную диаграмму рассеяния на плоскости детектора из-за дезориентации магнитных моментов. При намагничивании во внешнем магнитном поле, перпендикулярном пучку нейтронов, из-за анизотропии магнитной составляющей 2D диаграмма интенсивности рассеяния для неполяризованного пучка становится анизотропной. В случае насыщения имеем:

$$I \approx F_N^2 + F_M^2 \sin^2 \varphi \quad (5.25)$$

где F_N^2 , F_M^2 – ядерная и магнитная составляющие рассеяния на одной частице. Используя в (5.25) зависимость от полярного угла φ на детекторе, разделяют ядерную и магнитную составляющие рассеяния F_N^2 , F_M^2 . При использовании пучка *поляризованных нейтронов* измеряются две диаграммы рассеяния с различными относительными ориентациями спина нейтрона и внешнего магнитного поля. Чаще всего, для обеспечения достаточной статистики (из-за относительно малой концентрации частиц в растворе) анализ изменения спина нейтрона при рассеянии не проводится. Этот вариант анализа известен [Hei2003, Wie2005] как методика *SANSPOL* (Рис.5.15). В отличие от неполяризованного пучка имеется два уравнения для одной и той же системы:

$$I^+ \approx F_N^2 + \{F_M^2 - 2F_N F_M\} \sin^2 \varphi \quad (5.26a)$$

$$I^- \approx F_N^2 + \{F_M^2 + 2F_N F_M\} \sin^2 \varphi \quad (5.26b)$$

В отличие от (5.25) из (5.26) можно выделить ядерную и магнитную амплитуды рассеяния $F_N(q)$, $F_M(q)$. Однако, на практике данная процедура встречает трудности, так как выражения (5.26) – приближенные. Это связано с тем, что: (i) для осуществления изменения поляризации пучка используется специальное устройство – спин-флиппер (см. Приложение В, п. В.4), эффективность которого не всегда равна 100%. (ii) выражения (5.26) представлены для монодисперсных частиц; при усреднении по полидисперсности перекрестного ядерно-магнитного члена возможность прямого разделения $F_N(q)$, $F_M(q)$ нивелируется. Тем не менее, используя опять в (5.26) зависимость от полярного угла φ на детекторе получают F_N^2 , F_M^2 из двух диаграмм, что дает более надежный результат по сравнению с неполяризованным пучком. Однако из-за поляризации интенсивность исходного пучка вдвое меньше, чем у неполяризованного пучка, что приводит к потере статистики и требует большего времени эксперимента и лучших фоновых условий по сравнению с неполяризованным пучком.

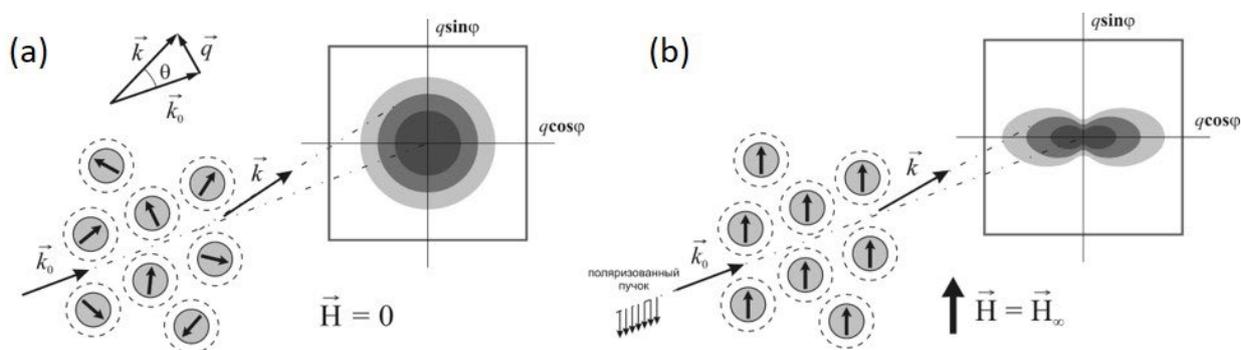


Рис.5.15. Два вида эксперимента SANS на магнитных коллоидах. (а) Размагниченная система. Магнитные моменты частиц дезориентированы. 2D диаграмма интенсивности на ПЧД изотропна по полярному углу. (б) Намагниченная система. Магнитные моменты частиц ориентированы в одном направлении вдоль напряженности внешнего магнитного поля. 2D диаграмма интенсивности на ПЧД анизотропна по полярному углу. Для примера условно показан поляризованный пучок нейтронов (проекция спинов нейтронов антипараллельна направлению внешнего магнитного поля).

Отметим, что выражения (5.25), (5.26) подразумевают малость диполь-дипольного взаимодействия между частицами (область I на Рис.5.14.). Учет ориентационно-зависимого взаимодействия, как отмечалось в п. 4.1.3, – очень сложная задача, которая к тому же осложняется полидисперсностью частиц. Более того, здесь мы имеем дело с двумя видами корреляций: в положении частиц и в ориентациях магнитных моментов частиц, которые меняются в зависимости от концентрации и внешнего поля, а также в той или иной степени коррелируют между собой. Простые эксперименты с размагниченными феррожидкостями по изменению концентрации частиц в Н- и D-носителях с разным

вкладом магнитного рассеяния показывают [Avd2014, Soc2022] большое разнообразие в поведении эффективного структурного фактора (см. определение в п. 4.1.3). При умеренных концентрациях частиц в первом приближении можно считать ядерные и магнитные корреляции независимыми, т.е. при использовании локального монодисперсного приближения каждый форм-фактор (и ядерный, и магнитный) дополнительно умножается на ядерный и магнитный структурный фактор соответственно.

Проявление взаимодействия частиц в рассеянии поляризованных нейтронов на феррожидкостях с умеренной концентрацией частиц обсуждалось в [Avd2014]. На Рис.5.16 представлены 2D диаграммы рассеяния SANS POL для различных ориентаций спина нейтрона для двух типов феррожидкостей: (1) нейтральная оболочка ПАВ вокруг наномангнетита в D-бензоле и (2) тонкая электростатическая оболочка (цитрат-ионы) вокруг наномангнетита в D₂O. Для двух случаев наблюдается существенная разница. Во втором случае вклад ядерного рассеяния очень мал из-за малости оболочки (из-за использования тяжелой воды контраст между мангнетитом и растворителем мал), что меняет характер картины рассеяния, определяемой комбинацией амплитуд ядерного и магнитного двумерного рассеяния. Разделение вкладов ядерного и магнитного рассеяния (Рис.5.17) обнаруживает противоположные ситуации с точки зрения межчастичных корреляций в этих типах феррожидкостей. В первом случае (Рис.5.17а) для разбавленных систем корреляции в расположении частиц отсутствуют. Структурный фактор близок к единице, поэтому может быть использована прямая подгонка форм-фактора для моделирования компоненты ядерного рассеяния. В магнитной же составляющей сохраняются межчастичные корреляции в распределении магнитной ПДР. Это, в частности, проявляется в том, что кажущийся размер магнитной частицы больше ядерного. Данный факт связали с полидисперсностью частиц: магнитный момент мелких частиц, находящихся вблизи крупных частиц и подвергающихся влиянию их локального дипольного поля, стремится ориентироваться противоположно внешнему магнитному полю. В случае водных феррожидкостей с электростатической стабилизацией (Рис.5.17b) эти корреляции подавлены. Частицы не приближаются достаточно близко друг к другу из-за сильного отталкивания. Локальное перемангничивание мелких частиц отсутствует. Магнитный размер SANS соответствует данным магнитометрии. Но появляется другая особенность – сильный структурный фактор при ядерном рассеянии, характерный для коллоидных растворов с заряженными частицами (см. п. 4.1.4). Теперь ядерный размер больше магнитного. Таким образом, магнитные и ядерные корреляции в коллоидных системах носят сложный характер, который определяется как методом стабилизации, так и степенью полидисперсности частиц.

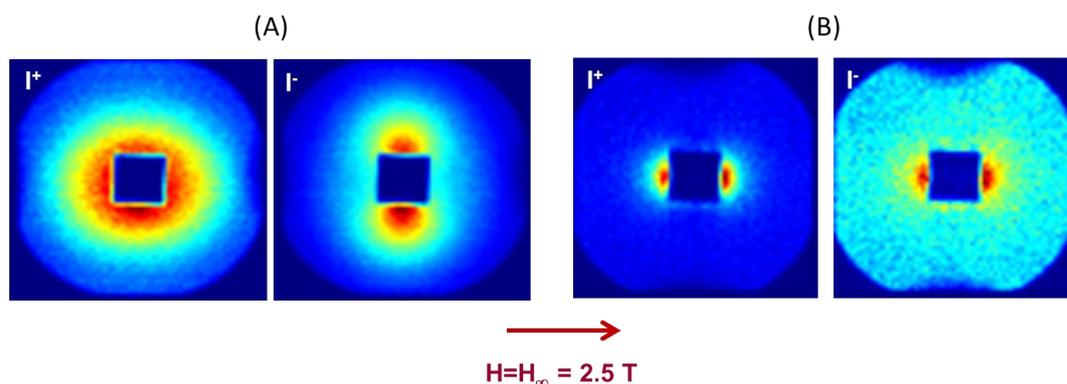


Рис.5.16. 2D диаграммы SANSPOD для 1% (наномагнетит, средний диаметр частиц около 8 нм) намагниченных (показано направление поля намагничивания) феррожидкостей двух типов: (A) жидкая основа – дейтерированный бензол, покрытие частиц – олеиновая кислота. (B) жидкая основа – тяжелая вода ($\text{pH} < 7$), покрытие частиц – цитрат-ионы. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке SANS-1, HZG (ФРГ). [Avd2007c, Avd2009]

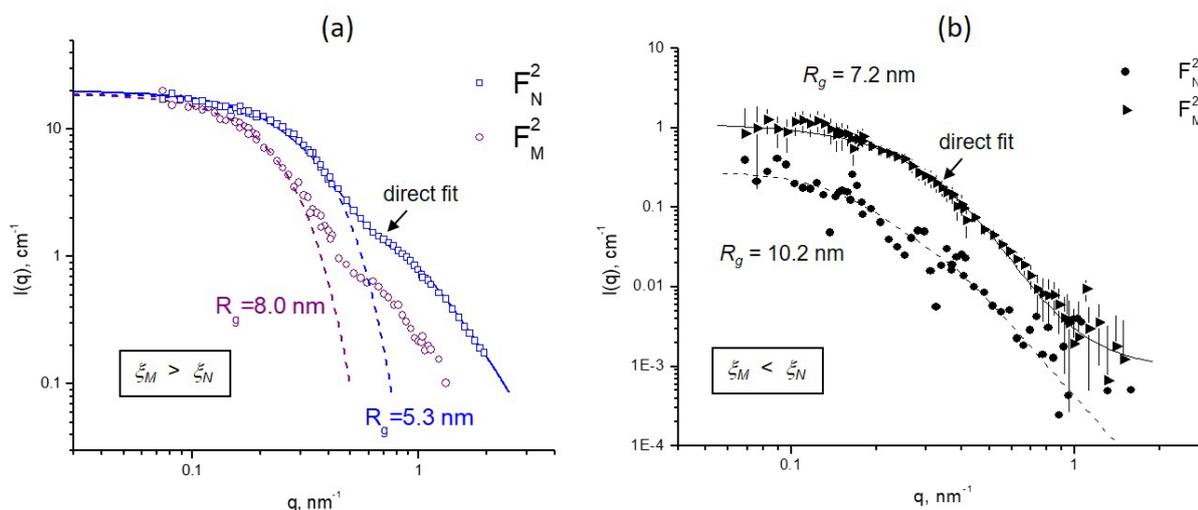


Рис.5.17. Разделенные, согласно (5.26), вклады ядерного и магнитного рассеяния из 2D диаграмм SANS на Рис.5.16 для слабоконцентрированных феррожидкостей двух типов. (a) Наномагнетит в дейтерированном бензоле с покрытием олеиновой кислотой. Сплошной линией показана прямая подгонка ядерного вклада; используется модель «ядро-оболочка» согласно выражению (5.1) с нулевым магнитным вкладом. Пунктирные линии показывают приближения Гинье с указанием кажущихся (истинный радиус плюс радиус взаимодействия, см. п. 4.1.2) квадратичных радиусов инерции для двух вкладов. Отмечен тот факт, что длина магнитных корреляций больше, чем длина атомных («ядерных») корреляций. (b) Наномагнетит в тяжелой воде с покрытием цитрат-ионами. Сплошной линией показана прямая подгонка магнитного вклада; используется модель однородных полидисперсных шаров. Пунктирная линия для ядерного вклада показывает приближение Гинье. Указаны кажущиеся квадратичные радиусы инерции для двух вкладов. Отмечен тот факт, что длина «ядерных» корреляций больше, чем длина магнитных корреляций. [Avd2007c, Avd2009]

Более сильное магнитное взаимодействие частиц (либо за счет использования материалов с большой удельной намагниченностью, либо за счет увеличения их размера и, следовательно, магнитного момента) в феррожидкостях может приводить к образованию агрегатов. Это проявляется (уже в отсутствие внешнего магнитного поля) в образовании дипольных цепочек, рост которых усиливается при намагничивании системы [Klo2007]. В криоэлектронной микроскопии при замораживании тонких слоев феррожидкости во внешнем магнитном поле видно (Рис.5.18А,В), что отдельные цепочки наночастиц объединяются в более сложные пространственные образования. Эксперимент SANSPOLEEM подтверждает (Рис.5.18b) этот факт. 2D диаграммы рассеяния соответствуют дифракции на плотной гексагональной упаковке квазисферических частиц. Здесь ситуация аналогична магнитной дифракции от квазикристаллической упаковки нанобъектов (длиннопериодических структур). Структурные факторы ядерной и магнитной составляющих совпадают.

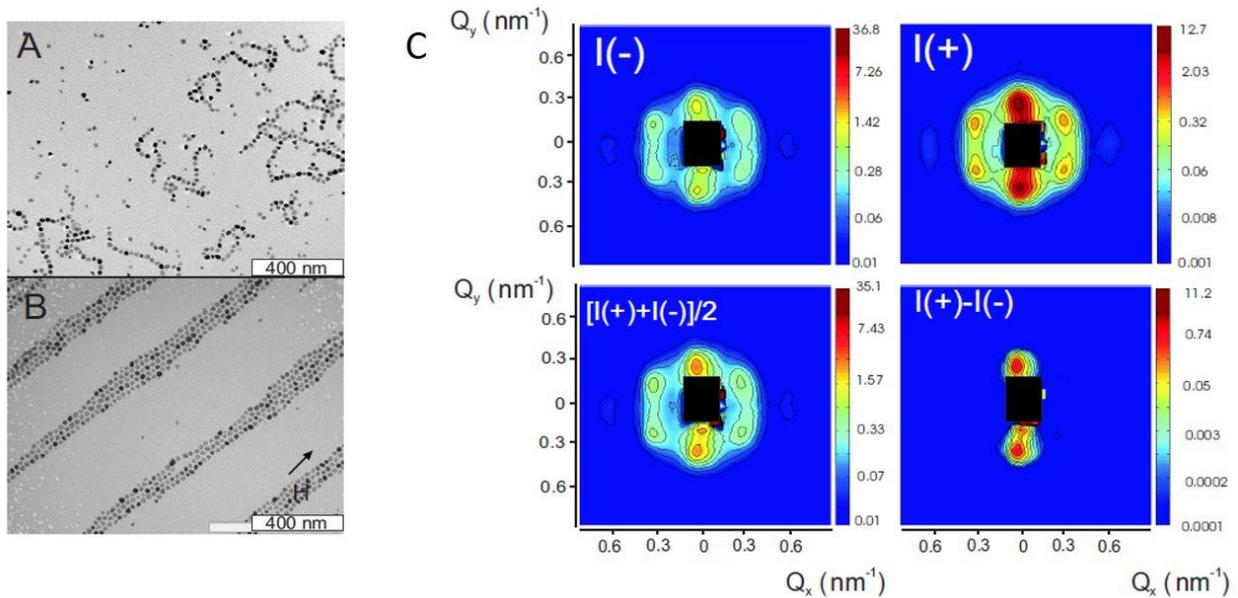


Рис.5.18. Типичные изображения крио-ПЭМ застеклованных пленок феррожидкостей (магнетит, средний диаметр около 20 нм, покрытие олеиновая кислота/олеиламин, $\lambda \sim 9$, $\varphi \sim 0.4$ %) при замораживании в (А) нулевом поле, (В) однородном магнитном поле 0.2 Тл. Наблюдается переход к вытянутым равноотстоящим столбцам, обладающим гексагональной симметрией. (С) Данные SANSPOLEEM для замороженной феррожидкости ($T = 100$ К) в горизонтальном магнитном поле 1 Тл. Обозначение ‘Q’ эквивалентно ‘q’. Исходя из (5.26), диаграмма $[I(+)+I(-)]/2$ соответствует рассеянию неполяризованного пучка (5.25), диаграмма $[I(+)-I(-)]/2$ соответствует перекрестному ядерно-магнитному члену. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке V4, HZB (ФРГ). [Klo2007]

В феррожидкостях проявляется *магнитовязкий эффект* – увеличение вязкости под действием внешних магнитных полей, что есть следствие образования и ориентирования цепочечных агрегатов в феррожидкостях под действием магнитного поля. Отклонение

ориентировки агрегатов от направления внешнего магнитного поля посредством сдвигового потока приводит к снижению магнитовязкого эффекта. Начиная с некоторой скорости сдвига, величина магнитовязкого эффекта практически не меняется. Данное явление можно изучать на микроскопическом уровне, совмещая *реометрический анализ* с малоугловым рассеянием нейтронов [Pop2004, Pop2006] аналогично методике по ориентированию магнитных частиц, представленной ранее в п. 2.2.2. В более общем случае поток инициируется в щели между вращающейся плоской пластиной (ротор) и неподвижным конусом (Рис.5.19А). Пучок направляется перпендикулярно пластине и проходит ближе к ее краю. При приложении магнитного поля к феррожидкости без сдвигового течения цепочки в ней ориентируются вдоль направления поля. Если направление магнитного поля параллельно нейтронному пучку, для полностью намагниченной жидкости 2D диаграммы рассеяния будут изотропными (имеет место рассеяние на поперечном сечении цепочек). Сдвиговый поток вызывает отклонение в ориентации цепочек от направления магнитного поля (в сторону оси z на Рис.5.19В).

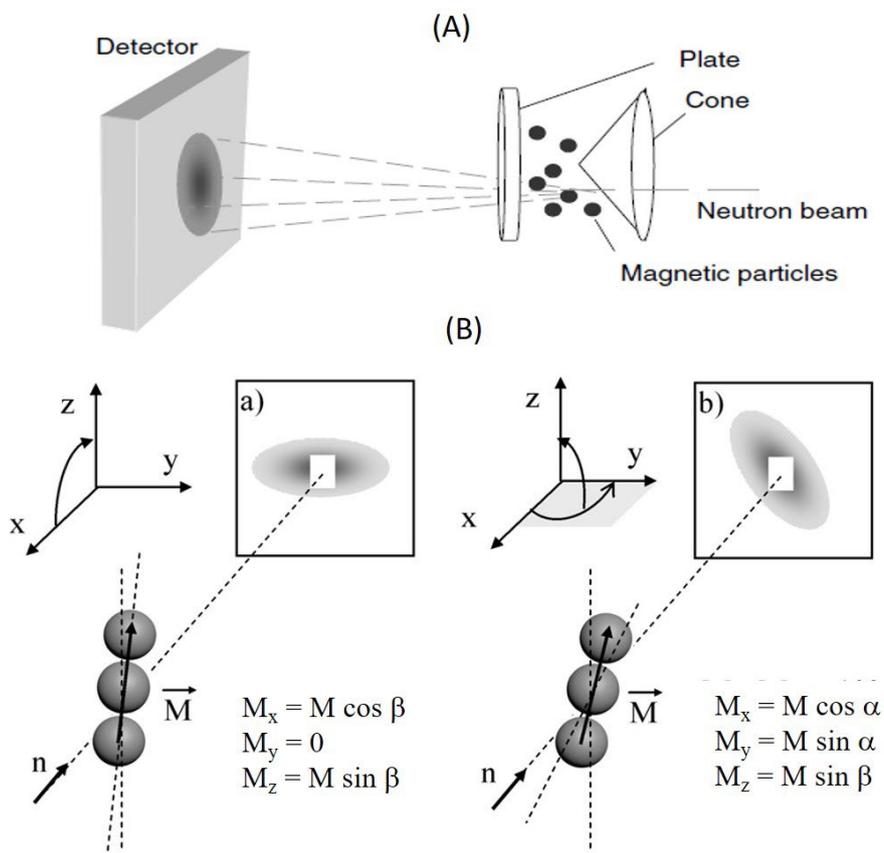


Рис.5.19. (А) Схема реологического эксперимента на установке SANS. (В) Качественный вид 2D диаграмм SANS на цепочках в феррожидкостях при сдвиговом течении: а) Магнитное поле ориентировано параллельно нейтронному пучку, цепочка отклоняется при сдвиговом течении в плоскости x - z от оси z на угол β ; б) Магнитное поле ориентировано под наклоном к нейтронному пучку на угол α , цепочка отклоняется при сдвиговом течении от оси z на угол β . [Pop2004, Pop2006]

Таким образом, при сдвиговом течении для локальной намагниченности отклоненных цепочек появляется z-составляющая, приводящая к возникновению анизотропии в 2D диаграмме рассеяния. Влияние магнитного поля и изменения скорости сдвига на микроструктуру феррожидкости анализируют с помощью разностных диаграмм рассеяния, когда вычитается интенсивность рассеяния от покоящейся жидкости (нулевая скорость сдвига). На Рис.5.20 показано изменение разностной 2D диаграммы рассеяния при увеличении скорости сдвига в феррожидкости с сильным магнитным взаимодействием между частицами для внешнего магнитного поля, направленного под некоторым углом к нейтронному пучку. Представленная методика убедительно доказывает образование в феррожидкостях под действием внешнего магнитного поля дипольных цепей из наночастиц и применяется для проверки теоретических моделей магнитовязкого эффекта.

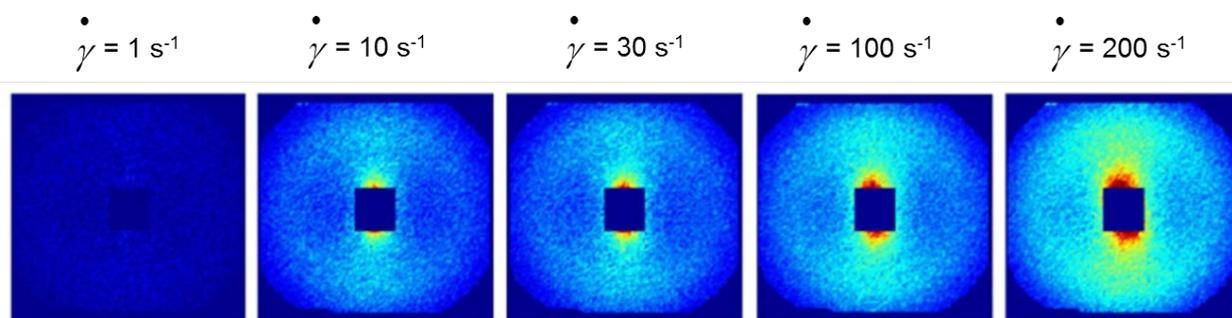


Рис.5.20. Разностные 2D диаграммы рассеяния для феррожидкости в сдвиговом потоке согласно схеме на Рис.5.19 при разных скоростях сдвига и внешнем магнитном поле, $H = 160 \text{ кА м}^{-1}$. Феррожидкость: 0.3% нанокобальта, покрытого оболочкой из оксида алюминия/корантина SH (антикоррозийное покрытие) в керосине, параметр сцепления $\lambda = 5.3$. Магнитное поле направлено под углом 10° к оси пучка нейтронов. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке V4, HZB (ФРГ). [Pop2006]

При исследовании порошков магнитных наночастиц или концентратов из феррожидкостей (магнитные частицы остаются покрытыми ПАВ), в магнитном рассеянии появляются новые особенности, вызванные близостью или контактом частиц. Они так и называются – эффекты близости, и являются результатом перекрытия волновых функций электронных состояний в приповерхностных областях. Это может приводить к нарушению однодоменного состояния. Из-за большой концентрации частиц, а также в случае порошков чистых (непокрытых ПАВ) частиц, где практически отсутствуют водородсодержащие компоненты (т.е. существенно подавлен некогерентный фон ядерного рассеяния) имеет смысл применять *полный поляризационный анализ (режим POLARIS)*, т.е. в дополнении к организации двух типов поляризации падающего на образец пучка проводить анализ поляризации после рассеяния. Для этого после образца ставят дополнительно анализатор поляризации. В итоге делается четыре измерения с разной взаимной ориентацией спина нейтрона в падающем и рассеянном пучках. Анализ

четырёх (вместо двух в (5.26)) позволяет восстанавливать все компоненты намагниченности по трем координатам. В отличие от SANS POL метод чувствителен к составляющей намагниченности, перпендикулярной направлению внешнего намагничивающего поля. Отметим в качестве примера применение полного поляризационного анализа в SANS на порошках наномангнетита ($D \sim 9$ нм) с малой полидисперсностью [Kyu2010], для которых наблюдается дифракционная картина для гексагональной упаковки подобно Рис.5.18С Анализ дифракционных пиков в четырех типах интенсивности приводит к следующему заключению: при некоторых условиях (достаточно высокое внешнее магнитное поле и температура) наряду с некоторым «ядром», намагничивающимся естественным образом по полю, в частицах возникает оболочка с намагниченностью, перпендикулярной внешнему магнитному полю.

5.3.3. Композитные и безчастичные системы

Разнообразие корреляционных эффектов в распределении намагниченности наблюдается и в *твердых композиционных наноматериалах*, в которых в общем случае матрица, где находятся наночастицы, также проявляет магнитные свойства. Последнее обстоятельство принципиальным образом отличает этот вид материалов от феррожидкостей, рассмотренных в предыдущем пункте. Подобные корреляционные эффекты на наноуровне наблюдаются и в ферромагнитных нанокристаллических порошках, размер зерен которых приближается к суперпарамагнитному пределу – размеру, при котором для зерна (фактически наночастице) с энергетической точки зрения становится выгодно однодоменное состояние (для разных материалов 20–50 нм).

В качестве примера на Рис.5.21 приведен эксперимент SANS на промышленном *мягком магните* типа NANOPERM® на основе наночастиц α -железа (характерный размер ~ 10 нм), конденсируемых из аморфной матрицы (здесь $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$) при температурном отжиге. Здесь аморфная матрица между частицами проявляет парамагнитные свойства. Взаимодействие между магнитными моментами частиц и матрицы приводит к специфическим корреляционным эффектам на границах кристаллических зерен, проявляющихся в магнитном SANS. Как следует из анализа 2D диаграммы рассеяния [Muh2019], намагничивание системы происходит за счет сложной перестройки магнитных корреляций, дающих различные комбинации амплитуд магнитного рассеяния. Как результат, наблюдается увеличение составляющей магнитного рассеяния типа «лист клевера». Такой тип 2D диаграммы объясняется так называемым рассеивающим полем, перпендикулярная составляющая которого определяется разностью намагниченности кристаллической и аморфной фаз в материале. К специфическим анизотропным картинам приводят различные соотношения между перпендикулярной и параллельной (относительно направления внешнего поля) составляющими намагниченности, которые дают вклад в магнитное рассеяние в плоскости детектора. Отметим, что подобные эффекты наблюдаются и в сильноконцентрированных (объемная доля магнитного материала выше 50%) неупорядоченных системах магнитных наночастиц, разделенных стабилизирующими оболочками, т.е. где преимущественным взаимодействием является

магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Пример можно найти в работе [Hon2020], где полный поляризационный анализ используется для анализа анизотропных 2D диаграмм магнитного рассеяния на концентрате наночастиц маггемита (размер 10 нм), покрытых димеркаптосукциновой кислотой.

В общем случае любая граница раздела между магнитными фазами с разным поведением намагниченности будет представлять собой некоторую переходную область с магнитным контрастом по отношению к обеим фазам из-за наличия магнитных моментов с другой ориентацией. Размер этой области попадает в нанодиапазон, что определяет появление соответствующего магнитного малоуглового рассеяния. Корреляционная функция, определяющая эту область, имеет экспоненциальный характер затухания, но с разными длинами корреляции вдоль различных направлений из-за асимметрии магнитного взаимодействия. В *поликристаллических магнетиках* с размером зерна > 1 мкм в отсутствие внешнего магнитного поля имеет место *многодоменное состояние*. Магнитная плотность длины рассеяния внутри доменов одна и та же, но переходные слои между областями с разной намагниченностью – границы доменов – дают существенный вклад в магнитное малоугловое рассеяние. При полном намагничивании границы доменов исчезают – основной вклад в магнитное малоугловое рассеяние теперь дают границы кристаллических зерен с возможными состояниями, отличными от состояний в глубине зерна, а также межзеренное пространство.

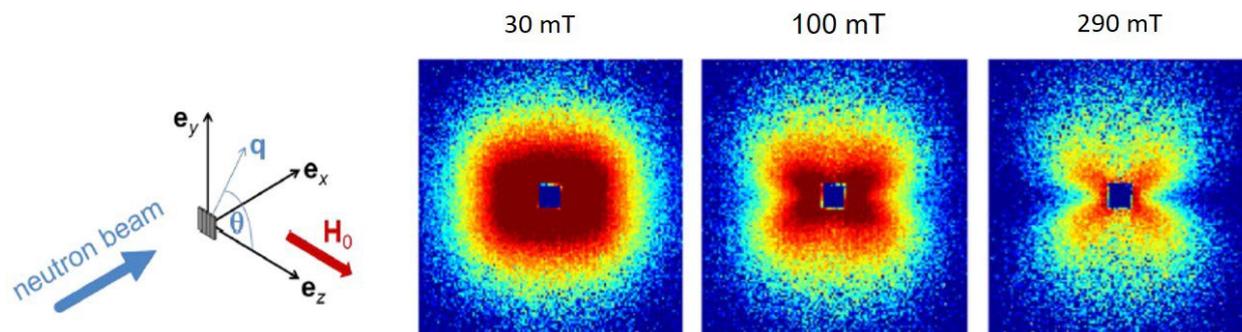


Рис.5.21. Эволюция разностной 2D диаграммы магнитного SANS (вычтено рассеяние в поле насыщения 1.5 Тл) для нанокompозитного порошка NANOPERM® с ростом напряженности внешнего магнитного поля (параллельная ориентация поля показана слева). Наблюдается переход к диаграммам типа «лист клевера». Экспериментальные данные получены на малоугловой установке SANS-2, HZG (ФРГ). [Muh2019]

Важно, что усреднение рассеяния, соответствующего сложным корреляционным функциям в магнетиках, может приводить к значительным отклонениям асимптотического поведения магнитного рассеяния при $q \rightarrow \infty$ от классического закона Порода как в сторону показателей степени больше -4 , так и в сторону показателей степени меньше -4 (вплоть до -8) [Mic2008, Mic2010].

Полное описание всех возможных типов рассеяния, отвечающих различным магнитным корреляционным функциям на наномасштабе в магнитных материалах, собрано в

обзоре [Muh2019]. Там же можно найти многочисленные примеры анализа магнитного SANS на конкретных магнитных нано- и нанокomпозитных материалах. Следует отметить, что на сегодня четкой классификации магнитных корреляционных функций, не существует. Это вызывает определенные трудности, связанные с однозначной интерпретацией экспериментальных данных. Тем не менее, современные вычислительные возможности позволяют с высокой точностью получать модельные распределения намагниченности внутри обсуждаемых композитов в процессе намагничивания. Для этого используются [Mic2014] различные алгоритмы минимизации полной энергии взаимодействия (состоящей из энергии взаимодействия с внешним полем, энергии анизотропии, обменной энергии и энергии дипольного взаимодействия). Применяя модельные распределения, рассчитывают кривые намагничивания и 2D интенсивности малоуглового рассеяния как неполяризованных, так и поляризованных нейтронов и качественно сравнивают их с экспериментальными данными с целью оценки правильности так называемого «микромагнитного» моделирования. Пример расчета для NANOPERM® представлен на Рис.5.22.

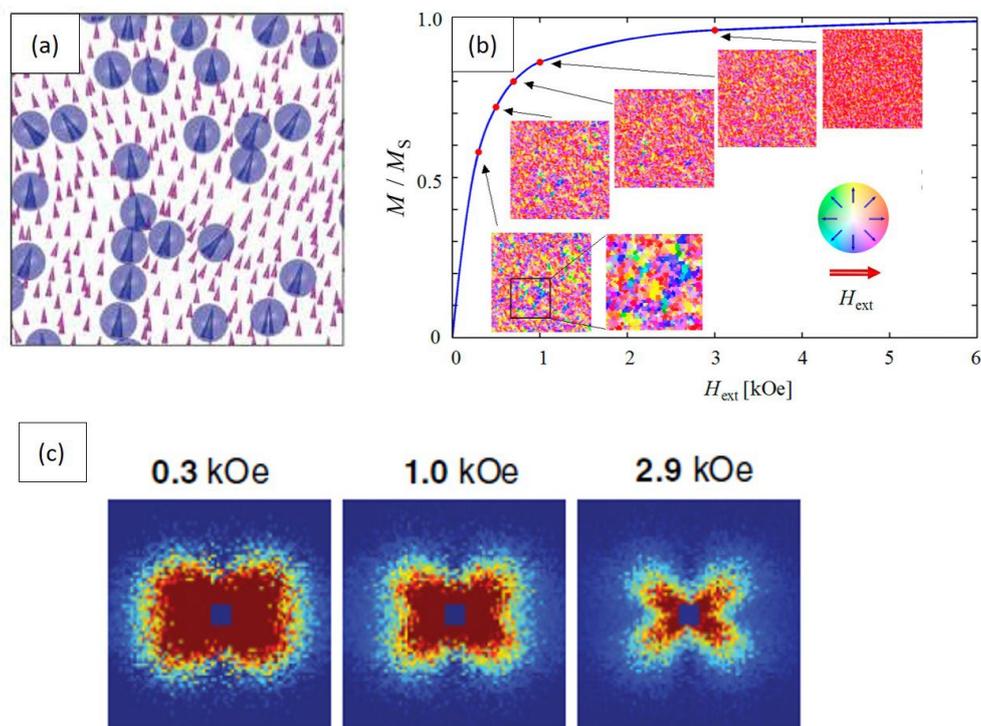


Рис.5.22. (а) Модельное представление намагниченности в магнитном нанокomпозите на основе наночастиц в парамагнитной матрице во внешнем магнитном поле. (б) Расчетная кривая намагниченности, полученная на основе «микромагнитного» моделирования для нанокomпозитного порошка NANOPERM®; на вкладках показаны ориентационные распределения намагниченности согласно цветовой шкале относительно направления внешнего магнитного поля. (с) Расчетные 2D диаграммы магнитного SANS для нанокomпозитного порошка NANOPERM® при разной напряженности внешнего магнитного поля, полученные на основе «микромагнитного» моделирования (ср. с экспериментальными данными на Рис.5.21). [Mic2014]

Все вышесказанное относится к статическим состояниям намагниченности. Известны подходы с применением магнитного SANS для изучения релаксационных процессов в феррожидкостях в переменном магнитном поле. Анализ данных SANS в зависимости от частоты и амплитуды переменного магнитного поля, а также температуры, позволяет: (1) доказать справедливость статистики Ланжевена, описывающей ориентацию момента частицы, (2) извлечь влияние индуцированных полем межчастичных корреляций, (3) проследить замедление динамики вращения моментов при понижении температуры, (4) изучить влияние замерзания растворителя на динамику моментов частиц и (5) выбрать между возможными (неелевским или броуновским) механизмами релаксации магнитного момента частиц. Использование стационарного пучка нейтронов на высокопоточных источниках нейтронов позволяет проводить измерения с разрешением по времени до 3 мс методом стробоскопического SANS в переменном магнитном поле [Wie2011], в то время как использование импульсного режима (методика TISANE) улучшает временное разрешение до микросекундного диапазона [Wie2006].

Магнитное SANS также может быть применено для изучения *магнитных критических флуктуаций* в окрестностях точек магнитных фазовых переходов. Как и в случае атомных флуктуаций, увеличение магнитного рассеяния есть результат увеличения магнитной корреляционной длины. На Рис.5.23 представлен классический пример применения SANS в сочетании с так называемым безконтейнерным методом аэродинамической левитации для твердого кобальт-палладиевого сплава $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ вблизи ферромагнитного перехода при $T_c = 1272$ К [Fis2007]. В эксперименте образец (шарик диаметром 2.8 мм и массой 103 мг) левитировал над ванадиевым соплом в вертикальном потоке аргона; нагревание производилось двумя лазерными пучками от CO_2 -лазеров (мощность 125 Вт, длина волны излучения 10.6 мкм), сфокусированными на образце. На Рис.5.23а кривая рассеяния, полученная при температуре, далекой от критической, используется в качестве фона для выделения возрастающей интенсивности от флуктуаций намагниченности при приближении к критической температуре. Корреляционная длина определяется по структурному фактору типа Орнштейна-Цернике (4.10) из приближения (4.63). Наблюдаемое температурное изменение корреляционной длины (Рис.5.23b) дает, согласно (4.64b), критический показатель $\nu = 0.76$, что согласуется с моделью фазового перехода Гейзенберга.

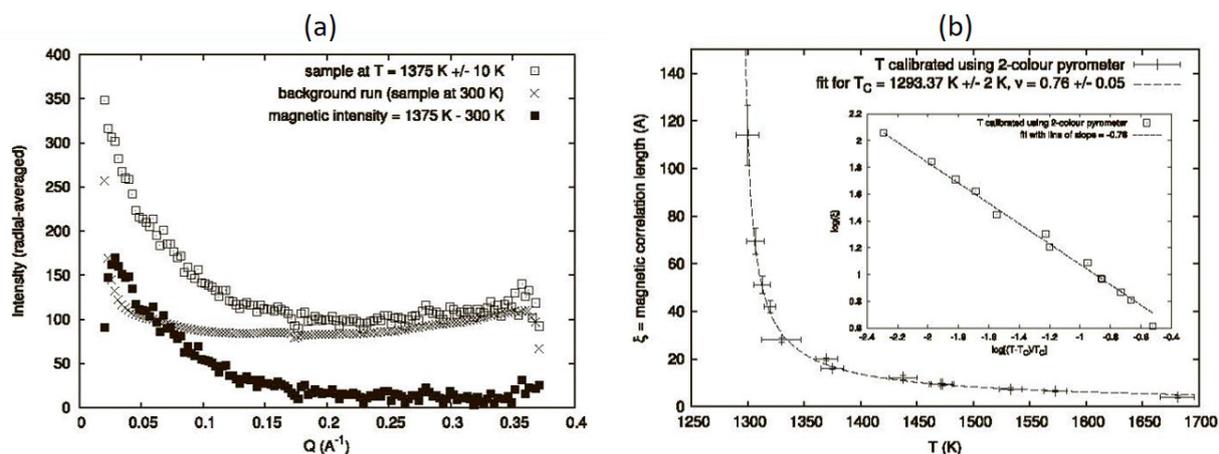


Рис.5.23. (а) Интенсивность SANS для твердого образца $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ при $T = 1375 \text{ K}$ и $T = 300 \text{ K}$ (фоновое немагнитное рассеяние). Разностная кривая соответствует рассеянию на магнитных флуктуациях в окрестности магнитного фазового перехода. (б) Температурная зависимость магнитной (поперечной спин-спиновой) корреляции ζ в твердом $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ в окрестности ферромагнитного перехода из данных SANS. На вставке – логарифмический график зависимости ζ от переменной $(T-T_c)/T_c$. Линии соответствуют лучшей подгонке согласно (4.64b) с варьированием параметров: T_c , ν (указаны в надписи). Экспериментальные данные получены на малоугловой установке D22, ILL (Франция). [Fis2007]

Заключение к §5.3

- Дифрактограммы для магнитных систем с длиной магнитной корреляции более 1 нм (длиннопериодические структуры) находятся в области SANS.
- Анизотропия 2D диаграмм SANS на ансамбле магнитных наночастиц во внешнем магнитном поле используется для разделения вкладов ядерного и магнитного рассеяния.
- Метод SANPOL использует поляризованные нейтроны и включает анализ рассеяния нейтронов в двух спиновых состояниях. Это позволяет с большей точностью разделить вклады ядерного и магнитного рассеяния для намагниченных систем.
- В системах с магнитными наночастицами наблюдается большое разнообразие магнитно-корреляционных эффектов, которые определяются как магнитным межчастичным взаимодействием, так и магнитным взаимодействием частиц со средой, в которой они находятся, в случае магнитной среды.

ЛИТЕРАТУРА

- [Ash2020] R. Ashkar, *J. Appl. Phys.* 127, 151101 (2020)
- [Avd2004] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, J. Kohlbrecher, L. Rosta, *Physica B*, 350 Suppl. 1 (2004) E905
- [Avd2006a] M.V. Avdeev, T.V. Tropin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, N.N. Rozhkova, *Carbon*, 44 (2006) 954–961
- [Avd2006b] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoïu, V.M. Garamus, A. Schreyer, Gy. Török, L. Rosta, D. Bica and L. Vékás, *J. Coll. Interface Sci.* 295 (2006) 100–107
- [Avd2007a] M.V. Avdeev, *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) 56–70
- [Avd2007b] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, L. Rosta, *Diamond Rel. Mater.* 16 (2007) 2050–2053
- [Avd2007c] M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, O. Marinica, M. Balasoïu, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, A. Schreyer, *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007) 6–9
- [Avd2009] M.V. Avdeev, E. Dubois, G. Mériguet, E. Wandersman, V.M. Garamus, A.V. Feoktystov, R. Perzynski, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 1009–1019
- [Avd2010a] M.V. Avdeev, T.V. Tropin, I.A. Bodnarchuk, S.P. Yaradaikin, L. Rosta, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin, *J. Chem. Phys.* 132, 164515, 2010
- [Avd2010b] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, *УФН* т. 180, №10, с. 1009–1034, 2010
- [Avd2013] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, Z. Gazova, L. Almasy, V.I. Petrenko, H. Gojzewski, A.V. Feoktystov, K. Sipoşova, A. Antosova, M. Timko, P. Kopcansky, *J. Appl. Cryst.* 46 (2013) 224
- [Avd2014] M.V. Avdeev, *J. Mol. Liq.* 189 (2014) 68–73
- [Avn1989] D. Avnir (Ed.) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Great Britain: John Wiley & Sons. 1989.
- [Bal2007] M. Balasoïu, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, *Cryst. Rep.* 52 (2007) 505–511
- [Bea1996] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996) 134
- [Ben2003] M. Benmouna, R. Briber, B. Hammouda, *Macromol. Theory Simulat.* 21 (2012) 372–381
- [Bez1992] V. Yu. Bezzabotnov, L. Cser, T. Griisz, G. Jancso, Yu.M. Ostonevich, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 976–982
- [Bla2011] J. Blazek, E.P. Gilbert, *Carbohydrate Polymers* 85 (2011) 281–293
- [Bla2020] T. Blach, et al., *International J. Coal Geol.* 225 (2020) 103495
- [Bru1995a] H. Brumberger (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Bru1995b] H. Brumberger, Small-angle scattering of catalysts, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Bul2002] A.L. Bulavin, V. Kopylchuk, V. Garamus, et al., *Appl. Phys. A* 74 (2002) s546
- [Cer2010] J. Cerda, et al., *Phys. Rev. E* 81 (2010) 011501
- [Cot1997] J.P. Cotton, F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 795–828
- [Cou2015] F. Cousin, *EPJ Web Conf.* 104, 01004 (2015)
- [Deb1949] P. Debye, A.M.J. Bueche, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 518–525
- [Ere2013] R.A. Eremin, Kh. Kholmurodov, V.I. Petrenko, L. Rosta, M.V. Avdeev. *J. Appl. Cryst.* 46(2) (2013) 372–378.

- [Ere2015] R.A. Eremin, K.T. Kholmurodov, V.I. Petrenko, et al., *Chem. Phys.* 461 (2015) 1–10
- [Far1989] F. Farsaci, et al., *Phys. Chem. Liq.* 20 (1989) 205
- [Fed1991] Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1991.
- [Fil2000] A.V. Filippov, et al. *J. Coll. Interface Sci.* 229 (2000) 261–273
- [Fis2007] H.E. Fischer, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 415106
- [For2002] E.M. Forgan, et al., *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 167003
- [Fra2009] D. Franke, D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 342–346.
- [Fre1986a] D. Frenkel, R.J. Vos, C.G. de Kruif, A. Vrij, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4625
- [Fre1986b] T. Freltoft, J.K. Kjems, S.K. Sinha, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 269
- [Gal1999] J.M. Gallas, et al., *Biophys. J.* 77 (1999) 1135–1142
- [Gal2004] J. Gallová, D. Uhríková, A. Islamov, A. Kuklin, P. Balgavý, *Gen. Phys. Biophys.* 23(1) (2004) 113–128
- [Gil2019] E.P. Gilbert, *Curr. Opinion Coll. Interface Sci.* 42 (2019) 55–72
- [Gio1991] R. Giordano, et al., *Phys. Rev. A* 43 (1991) 6894–6899
- [Gla1995] O. Glatter, Modern methods of data analysis in small-angle scattering and light scattering, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Gri2008] I. Grillo, Small-Angle Neutron Scattering and Applications in Soft Condensed Matter, in *Soft Matter Characterization*, R. Borsali and R. Pecora, Editors. 2008, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 723-782
- [Gri2014] S.V. Grigoriev, N.M. Potapova, E.V. Moskvina, V. A. Dyadkin, Ch. Dewhurst, S.V. Maleyev, *JETP Lett.* 100 (2014) 238
- [Gro1989] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекул*, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. - 344 с.
- [Gui1939] A. Guinier, *Ann. Phys.* 12 (1939) 161-237
- [Gui1955] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York and Chapman and Hall, London, 1955.
- [Ham1993] B.Hammouda, *Adv. Polymer Sci.* 106 (1993) 87–133
- [Ham2012] B.Hammouda, *Macromol. Theory Simulat.* 21 (2012) 372–381
- [Han1982] J.-P. Hansen, J.B. Hayter, *Mol. Phys.* 46 (1982) 651–656.
- [Hei2003] A. Heinemann, A. Wiedenmann, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 845–849
- [Hel2022] W.T. Heller, Small-Angle Neutron Scattering for Studying Lipid Bilayer Membranes, *Biomolecules* 12 (2022) 1591
- [Hol2008] C. Holm, Polyelectrolytes-Theory and Simulations. In Borsali, R.; Pecora R. (Eds.) *Soft Matter Characterization*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2008, pp. 287-333.
- [Hon2020] D. Honecker, L. Fernández-Barquín, P. Bender, *Phys. Rev. B* 101 (2020) 134401
- [Hur1987] A. Hurd, et al., *Phys. Rev. A* 35 (1987) 2361
- [Hur1988] A.J. Hurd, D.W. Schaefer, A.M. Glines, *J. Appl. Cryst.* 21 (1988) 864–869
- [Ias2017] E.G. Iashina, et al., *Phys. Rev. E* 96 (2017) 012411
- [Ibr2017] Z. Ibrahim, et al., *Sci. Rep.* 7 (2017) 40948
- [Iva2006] S.S. Ivanchev, A.N. Ozerin, *Polymer Sci. B* 48(4) (2006) 213–225

- [Iva2017] O. Ivanova, et al., *J. Membrane Sci.* 533 (2017) 342–350
- [Iva2021] O.I. Ivankov, et al., *Sci. Rep.* 11 (2021) 21990
- [Jef2020] C.M. Jeffries, Z.Pietras, D.I. Svergun, *EPJ Web of Conf.* 236 (2020) 03001
- [Jef2021] C.M. Jeffries, J. Ilavsky, A. Martel, S. Hinrichs, A. Meyer, J. Skov Pedersen, A.V. Sokolova, D.I. Svergun, *Nat. Rev. Methods Primers* 1 (2021) 70
- [Jen2022] J. Jennings, D.J. Growney, H. Brice, O.O. Mykhaylyk, S.P. Armes, *Fuel* 327 (2022) 125042
- [Kal1995] E.W. Kaler, Small-angle scattering from complex fluids, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Kie2015] J. Kiendl, F. Auricchio, T.J.R. Hughes, A. Reali, *Comp. Methods App. Mechan. Eng.* 284 (2015) 988–1004
- [Kim2015] H.S. Kim, F. Gabel, *Acta Cryst. D* 71 (2015) 57–66
- [Kir1975] R.G.Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel, *Polymer* 16 (1975) 120
- [Kis2002] M.A. Kiselev, P. Lesieur, A.M. Kisselev, D. Lombardo, V.L. Aksenov, *J. Appl. Phys. A* 74 (2002) S1654–S1656
- [Kis2019] М.А. Киселев, Е.В. Земляная, А.Ю. Грузинов, Е. И. Жабицкая, О. М. Ипатова, В. Л. Аксенов, *Поверхность* 2019. N.2. С.49
- [Klo2007] M. Klokkenburg, et al. *Phys. Rev. E* 75 (2007) 051408
- [Koc1978] M. Koch, et al., *Biophys. Struct. Mechan.* 4 (1978) 251
- [Koc2003] M. Koch, et al., *Quart. Rev. Biophys* 36 (2003) 147
- [Kos1995] G. Kostorz, Metals and alloys: phase separation and defect agglomeration, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Kra2014] I.Krakovský, L.Almásy, Q.Tian, Small-angle neutron scattering in the research of polymers, Lecture courses within project 'International virtual laboratory of progressive material physics - PhysNet 2014-2016', Institute of Experimental Physics SAS, Kosice, Slovakia
- [Kra2015] I. Krakovsky, N.K. Székely, *Europ. Polymer J.* 71 (2015) 336–351
- [Kri2010] A.V. Krivandin, T.N. Murugova, A.I. Kuklin, K. O. Muranov, N.B. Poliansky, V.L. Aksenov, M.A. Ostrovsky, *Biochemistry (Moscow)* 75 (2010) 1324–1330
- [Kru2022] S. Krueger, *Curr. Opinion Struct. Biol.* 74 (2022) 102375
- [Kry2010] K.L. Krycka, et al., *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 207203
- [Kuk2003] A.I. Kuklin, A.N. Ozerin, A.Kh. Islamov, A.M. Muzafarov, V.I. Gordeliy, E.A. Rebrov, G.M. Ignat'eva, E.A. Tatarinova, R.I. Mukhamedzyanov, L.A. Ozerina, E.Yu. Sharipov, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 679–683
- [Kuk2020] A. Kuklin, D. Zabelskii, I. Gordeliy, J. Teixeira, A. Brulet, V. Chupin, V. Cherezov, V. Gordeliy, *Sci. Rep.* 10 (2020) 5749
- [Kyz2013] O.A. Kyzyma, T.O. Kyrey, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, *Chem. Phys. Lett.* 556 (2013) 178–181
- [Lan2010] G.Lancz, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, M.Koneracká, P.Kopčanský, *Acta Physica Polonica A* 118(5) (2010) 980–982
- [Leb2005] D.V. Lebedev, et al., *FEBS Lett.* 579 (2005) 1465–1468
- [Leb2016] V. Lebedev, Y. Kulvelis, A. Kuklin, A. Vul, *Cond. Matter* 1 (2016) 1–9
- [Li2016] T. Li, A.J. Senesi, B. Lee, *Chem. Rev.* 116 (2016) 11128–11180
- [Lit2000] K. Littrell, V. Urbana, D. Tiede, P. Thiyagarajan, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 577–581

- [Man1982] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisco: Freeman. 1982.
- [Man2021] K. Manalastas-Cantos, et al., *J. Appl. Cryst.* 54 (2021) 343–355
- [May1995] R.B. May, Small-angle neutron scattering of biological macromolecular complexes consisting of proteins and nucleic acids, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [May2017] D.P. Myatt, et al., *Biomed. Spectr. Imaging* 6 (2017) 123–134
- [Mel1999] Y.B. Melnichenko, G.D. Wignall, R.N. Compton, G. Bakale, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4724
- [Men1993] E. Mendes, J.B. Girard, C. Picot, M. Buzier, F. Boué, J. Bastide, *Macromol.* 26 (1993) 6873
- [Mer2010] H.D.T. Mertens, D.I. Svergun, *J. Struct. Biol.* 172(1) (2010) 128
- [Mic2008] A. Michels, J. Weissmueller, *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 066501
- [Mic2010] A. Michels, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 024433
- [Mic2014] A. Michels, S. Erokhin, D. Berkov, N. Gorn, *J. Magn. Magn. Mater.* 350 (2014) 55–68
- [Mik2017] A. Mikhailovskaya, et al., *Adv. Coll. Interface Sci.* 247 (2017) 444–453
- [Mis2019] A.A. Mistonov, I.S. Dubitskiy, I.S. Shishkin, N.A. Grigoryeva, A. Heinemann, N.A. Sapoletova, G.A. Valkovskiy, S.V. Grigoriev, *J. Magn. Magn. Mater.* 477 (2019) 99–108
- [Moe2004] G.D. Moeser, et al., *Langmuir* 20 (2004) 5223
- [Mor2001a] K. Mortensen, *Polym. Adv. Techn.* 12 (2001) 2
- [Mor2001b] K. Mortensen, Structural Studies of Polymer Systems Using Small-Angle Neutron Scattering, *Advanced Functional Molecules and Polymers*, edited by B.S. Nalwa, *Volume 2, Processing and Spectroscopy*, 2001 OPA (Overseas Publishers Association) N.Y., p.223
- [Muh2019] S. Mühlbauer, D. Honecker, E.A. Perigo, F. Bergner, S. Disch, A. Heinemann, M.R. Eskildsen, A. Michels, *Rev. Modern Phys.* 91 (2019) 015004
- [Mur2015] T.N. Murugova, et al., *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 17 (2015) 1397–1402
- [Mut2013] M. Muthig, S. Prevost, R. Orglmeister, M. Gradzielski, *J. Appl. Cryst.* 46 (2013) 1187–1195
- [Nag2018] Y. Nagata, et al., *JACS* 2018, 140, 2722–2726.
- [Nai2018] S-H. Naing, R.C. Oliver, K.L. Weiss, V.S. Urban, R.L. Lieberman, *Biophys. J.* 114 (2018) 602–608
- [Nie2008] H. Niemann, et al., *J. Mol. Biology* 377 (2008) 489–500
- [Noi1995] L. Noirez, P. Keller, J. P. Cotton, *Liq. Cryst.* 18(1) (1995) 129–148
- [Ord2016] M. Ordon, Yu. Gorshkova, M.D. Ossowska-Chrusciel, *Thermochim. Acta* 643 (2016) 1–12
- [Osp2021] A.S. Ospennikov, A.A. Gavrilov, O.P. Artykulnyi, A.I. Kuklin, V.V. Novikov, A.V. Shibaev, O.E. Philippova, *J. Col. Interface Sci.* 602 (2021) 590–601
- [Oze2005] A.N. Ozerin, D.I. Svergun, V.V. Volkov, A.I. Kuklin, V.I. Gordely, A.Kh. Islamov, L.A. Ozerina, D. S. Zavorotnyuk, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 996–1003
- [Pap2022] A. Papagiannopoulos, Th. Sentoukas, S. Pispas, A. Radulescu, V. Pipich, Ch. Lang, *Polymer* 2022, 239, 124428.
- [Ped1997] J.S. Pedersen, *Adv. Coll. Inter. Sci.* 1997. V.70. P.171.
- [Ped1999] J.S. Pedersen, P. Schurtenberger, *Europhys. Lett.* 45, 666 (1999)
- [Ped2008] J.S. Pedersen, Small-Angle Scattering from Surfactants and Block Copolymer Micelles. In R. Borsali, R. Pecora (Eds.) *Soft Matter Characterization*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2008, pp. 191–233

- [Pen2020] P.A. Penttila, et al., *Cellulose* (2020) 27:71–87
- [Pet2009] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almásy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, *Coll. Surf. A* 337 (2009) 91–95
- [Pet2010] V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta. *Coll. Surf. A* 369 (2010) 160–164.
- [Pet2018] V.I. Petrenko, O.P. Artykulnyi, L.A. Bulavin, L. Almásy, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, N.A. Grigoryeva, L. Vekas, P. Kopcansky, M.V. Avdeev, *Coll. Surf. A* 541 (2018) 222–226
- [Pil1979] I. Pilz, O. Glatter, O. Kratky, In *Methods in Enzymology*, Elsevier, 1979, p.148.
- [Pop2004] L.M. Pop, et al., *Appl. Organometallic Chem.* 18 (10) (2004) 523–528
- [Pop2006] L.Pop, S.Odenbach, *J. Phys. Cond. Matter* 18 (2006) S2785
- [Pri2021] O.N. Primachenko, et al., *Polym. Adv. Tech.* 32 (2021) 1386–1408
- [Pya2009] E. Pyanzina, S. Kantorovich, J.J. Cerda, A. Ivanov, C. Holm, *Mol. Phys.* 107 (2009) 571
- [Raj2015] M. Rajnak, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, O.I. Ivankov, A. Feoktystov, B. Dolnik, J. Kurimsky, P. Kopcansky, M. Timko, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 073108
- [Reh2013] Ch. Rehm, J. Barker, W.G. Bouwman, R. Pynn, *J. Appl. Cryst.* 46 (2013) 354–364
- [Ros2010] B. Rosenstein, D.Li., *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010)109
- [Ros2012] A.M. Rosales, et al., *Soft Matter*, 2012, 8, 3673
- [Ryz2021] Y.L. Ryzhikau, P.S. Orekhov, M.I. Rulev, et al., *Sci. Rep.* 11(1) (2021) 10774
- [Sch1991] P.W. Schmidt, et al., *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1474
- [Sch1995] P.W. Schmidt, Some fundamental concepts and techniques useful in small-angle scattering studies of disordered solids, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Sch2002] P. Schurtenberger, in *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter* (P.Lindner, Th. Zemb (Eds.)) , North-Holland, Amsterdam 2002.
- [Sch2019] M.-M. Schiavone, H. Iwase, Sh. Takata, A. Radulescu, *Membranes* 9 (2019) 136
- [Seq1995] A.D. Sequeira, J.S. Pedersen, G. Kostorz, The anisotropy of metallic systems- analysis of small-angle scattering data, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Ser1973] I.N. Serdyuk, B.A. Fedorov, *J. Polym. Sci.* 11 (1973) 645
- [Ser1975] I.N. Serdyuk, A.K. Grenader, *FEBS Lett.* 59 (1975) 133–136
- [Ser1994] I.N. Serdyuk, et al., *Biophys. Chem.* 53(1-2) (1994) 123-130
- [Shi2008] M. Shibayama, Small-Angle Neutron Scattering on Gels. In Borsali, R.; Pecora R. (Eds.) *Soft Matter Characterization*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2008, pp. 783–832.
- [Sno2002] I. Snook, et al., *Energy & Fuels*, Vol. 16, No. 5, 2002
- [Soc2022] V. Socoliuc, M.V. Avdeev, V. Kuncser, R. Turcu, E. Tombác, L. Vékás, *Nanoscale* 2022, 14(13), 4786–4886
- [Stu1976] H. Stuhrmann, et al., *PNAS* 73 (1976) 2379
- [Stu1995] H.B. Sturman, Contrast variation, in Brumberger, H. (Ed.), *Modern aspects of small-angle scattering*, Kluwer Acad. Publishers: Dordrecht, 1995.
- [Sve1986] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*, М.: Наука, 1986.

- [Sve1991] D.I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 485–492
- [Sve1994] D.I. Svergun, J.S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.* 27 (1994) 241–248
- [Sve1998] D.I. Svergun, et al. *PNAS* 95 (1998) 2267–2272.
- [Sve1999] D. I. Svergun, *Biophys J.* 76 (1999) 2879–2886
- [Sve2003] D.I. Svergun, M.H.J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* 66 (2003) 1735–1782
- [Teu1987] M. Teubner, R. Strey, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 3195–3200
- [Tak2013] M. Takenaka, *Polymer J.* 45 (2013) 10–19
- [Tik1979] A.N. Tikhonov, V.Ya. Arsenin. *Solution of Ill-Posed Problems*. New York: Wiley, 1979.
- [Tom2014] O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Ya. Vul', A.T. Dideikin, M.V. Avdeev, *J. Appl. Cryst.* 47 (2014) 642–653
- [Tom2015] O.V. Tomchuk, D.S. Volkov, L.A. Bulavin, A.V. Rogachev, M.A. Proskurnin, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 794–802
- [Tom2019] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul, O.I. Ivankov, V.V. Ryukhtin, J. Füzi, V.M. Garamus, L.A. Bulavin, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 18028–18036
- [Tom2020a] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, A.T. Dideikin, A.Ya. Vul', A.E. Aleksenskii, D.A. Kirilenko, O.I. Ivankov, D.V. Soloviov, A.I. Kuklin, V.M. Garamus, Yu.V. Kulvelis, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin, *Diamond Rel. Mater.* 103 (2020) 107670
- [Tom2020b] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, *J. Surface Investigation*, 2020, 14, S231–S234
- [Tom2020c] O.V. Tomchuk, M.V. Avdeev, L.A. Bulavin, *Coll. Surf. A* 605 (2020) 125331
- [Ver2008] V.J. Verruto, P.K. Kilpatrick, *Langmuir* 24 (22) (2008) 12807–12822
- [Ves2006] B. Vestergaard, S. Hansen, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 797–804
- [Viz2018] V.A. Vizgalov, T. Nestler, L.A. Trusov, I.A. Bobrikov, O.I. Ivankov, M.V. Avdeev, M. Motylenko, E. Brendler, A. Vyalikh, D.C. Meyer, D.M. Itkis, *CrystEngComm* 20 (2018) 1375–1382
- [Vri1979] A. Vrij, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3267
- [Wei2021] Y. Wei, M.J.A. Hore, *J. Appl. Phys.* 129 (2021) 171101
- [Wie2005] A. Wiedenmann, *Physica B* 356 (2005) 246–253
- [Wie2006] A. Wiedenmann, et al., *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 057202
- [Wie2011] A. Wiedenmann, et al., *Phys. Rev. B* 84 (2011) 214303
- [Win1985] К. Уиндзор. Рассеяние нейтронов от импульсных источников. Энергоатомиздат, Москва, 1985
- [Wri1979] A.F. Wright, J. Talbot, B.E.F. Fender, *Nature* 277 (1979) 366–70
- [Yar1973] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig, *Phys. Rev. A* 7 (1973) 2130
- [Zak2019a] D. Zákutná, et al. *Nanoscale* 11 (2019) 7149–7156
- [Zak2019b] T.K. Zakharchenko, M.V. Avdeev, A.V. Sergeev, A.V. Chertovich, O.I. Ivankov, V.I. Petrenko, Y. Shao-Horn, L.V. Yashina, D.M. Itkis, *Nanoscale* 11(14) (2019) 6838–6845
- [Zak2020] D. Zákutná, et al., *Coll. Polymer Sci.* 299 (2020) 281–288
- [Zem2018] E.V. Zemlyanaya, M.A. Kiselev, E.I. Zhabitskaya, V.L. Aksenov, O.M. Ipatova, O.I. Ivankov, *J. Phys. Conf. Ser.* 1023 (2018) 012017
- [Zha2006] Y. Zhao, A.M. Jamieson, B.G. Olson, et al., *J. Polymer Sci. B* 44 (2006) 2412–2424

Приложение А

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ И ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ НА АТОМАХ

В настоящем Приложении дана минимальная информация из физики нейтронов, необходимая для понимания основного текста. Представленный материал основывается на монографиях [А1-А6].

А.1. Свойства нейтрона

Нейтрон, так же как и протон, относится к классу адронов, элементарных частиц с сильным взаимодействием, составляющих группу барионов. Основные характеристики нейтрона представлены в Таблице А1. Двумя важными особенностями, определяющими активное использование рассеяние нейтронов на практике, являются отсутствие электрического заряда (определяющее большие глубины проникновения в вещество) и наличие магнитного момента (определяющее дополнительную чувствительность к магнитным состояниям в веществе).

Нейтрон стабилен только внутри атомного ядра, когда вовлечен в сильное взаимодействие. Свободный нейтрон нестабилен и примерно через 15 мин распадается преимущественно на протон (p^+), электрон (e^-) и электронное антинейтрино ($\bar{\nu}_e$):



Нейтроны испускаются в ходе различных ядерных реакциях, которые используются как основа компактных источников нейтронов. Они включают в себя: спонтанное деление изотопов (например ^{252}Cf); (α, n)-реакции, в которых α -частицы сталкиваются с легкими элементами (источники PuBe , AmBe , AmLi); (γ, n)-реакции, в которых высокоэнергичные ($E > 1$ МэВ) гамма-кванты выбивают фотонейтроны из ядер (^9Be , ^2H). Однако соответствующей интенсивности (до 10^7 с $^{-1}$) недостаточно для проведения качественных исследовательских экспериментов по рассеянию. Поэтому специально для экспериментов по рассеянию создают специальные *высокоинтенсивные источники нейтронов*. Существует два основных типа таких источников в области конденсированных сред: ядерные реакторы и испарительные (spallation) источники. В первом случае используется цепная реакция деления ядер (^{235}U , ^{239}Pu) под действием медленных нейтронов. Количество производимых нейтронов в таких реакциях (несколько штук на одно деление), достаточно для поддержания цепной реакции и вывода части нейтронов из зоны для их использования в экспериментах по рассеянию. Обычно *ядерные реакторы* для исследований в области конденсированных сред работают в стационарном режиме, производя нейтроны непрерывно, хотя есть пример импульсного нейтронного реактора (ИБР-2, ОИЯИ, Дубна). Работа второго типа – *испарительных источников* – основана на протонах высокой ($E > 100$ МэВ) энергии, ускоренных в линейных ускорителях или ускорителях с накопительным кольцом (протонных синхротронах).

Высокоэнергетические протоны направляются на мишени из тяжелых элементов (например, Ta, W, ^{238}U), где они поглощаются ядрами. Сопутствующее возбуждение снимается в ходе внутриядерных каскадных реакций, в результате чего испускаются нейтроны (до 30 на один поглощенный протон в зависимости от его энергии). Так как протонные ускорители работают в импульсном режиме, испарительные источники нейтронов – это обычно импульсные источники. Тем не менее, при достаточно большой частоте ускорителя, режим становится квазистационарным (источник SINQ, Виллиген).

В обоих случаях высокоинтенсивных нейтронных источников образующиеся нейтроны обладают большой энергией. Это так называемые быстрые нейтроны (характерная энергия > 1 МэВ). Для исследований конденсированных сред требуются *тепловые* (25 мэВ – 300 мэВ) и *холодные* (0.5 – 25 мэВ) нейтроны. Для их получения используют *замедлители*. Когда быстрые нейтроны проходят через рабочее вещество замедлителя, часть из них замедляется из-за столкновений с ядрами этого вещества. Энергия замедленных нейтронов определяется распределением кинетической энергии ядер рабочего вещества, т.е. температурой замедлителя. Чем ниже температура замедлителя, тем меньше энергия замедленных нейтронов. Замедлители, работающие при комнатной температуре (~ 300 К), производят тепловые нейтроны с приблизительно максвелловским спектром со средней энергией ~ 25 мэВ. Средний поток тепловых нейтронов на высокоинтенсивных источниках достигает значений $\sim 10^{15}$ н/см²/с; на современных импульсных источниках в импульсе достигается $\sim 10^{16}$ н/см²/с. При переходе к гелиевым температурам (30 К), характерная энергия замедленных нейтронов понижается до значений < 10 мэВ. Нейтроны с такой энергией называются холодными нейтронами, а замедлители, которые их производят, называют источниками холодных нейтронов. Понятно, что максимальные потери энергии быстрых нейтронов, приводящие к быстрому замедлению, происходят при столкновении нейтронов с легкими ядрами. Это определяет использование в качестве замедлителей материалов с высоким содержанием водорода, таких как вода, жидкий водород и твердые органические вещества (метан, мезителен и др.).

Для перехода к длине волны волновой функции нейтрона используем формулу де Бройля. Следующие выражения, связывающие энергию, скорость, модуль волнового вектора, длину волны и частоту, полезны при работе с тепловыми и холодными нейтронами на практике:

$$E = \frac{m_n v^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_n \lambda^2} = \hbar \omega, \quad (\text{A2})$$

$$E \text{ (мэВ)} = 5226.7 v^2 \text{ (км с}^{-1}\text{)} = 2.072 k^2 \text{ (\AA}^{-1}\text{)} = 81.799 / \lambda^2 \text{ (\AA)}.$$

$$1 \text{ мэВ} = 1.6 \times 10^{-22} \text{ Дж} = 11.6 \text{ К} = 0.24 \times 10^{12} \text{ Гц} = 8.066 \text{ см}^{-1}$$

Отметим, что формула (A2) использует тот факт, что нейтрон обладает ненулевой массой покоя, и, так как скорости тепловых и холодных нейтронов далеки от релятивистских,

энергия и импульс определяются в классическом виде через механическую скорость, которая, в свою очередь, является групповой скоростью соответствующей волны:

$$v = \frac{\partial \omega}{\partial k}, \quad (\text{A3})$$

Для частиц с конечной массой покоя из-за нелинейного дисперсионного соотношения $\omega(k)$ она не совпадает с фазовой скоростью ω/k в отличие, например, от фотонов.

Таблица А1. Основные характеристики нейтрона

Барионный заряд	+1
Электрический заряд	0
Масса	1.0087 а.е.м = 1.675×10^{-24} г
Электрический дипольный момент	$< 2.9 \times 10^{-24}$ е см Кл
Магнитный момент	$-1.9130 \mu_N$
Спин	1/2
Время жизни в свободном состоянии	880.0 ± 0.9 с

e – заряд электрона;

$\mu_N = e\hbar/(2m_p)$ – ядерный магнетон (\hbar – приведенная постоянная Планка, m_p – масса протона).

А.2. Взаимодействие нейтронов с ядрами. Сечения рассеяния и поглощения.

Дифференциальное сечение рассеяния

Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, а также с магнитными моментами атомов (в случае ненулевого полного момента). Взаимодействие магнитного момента нейтрона с магнитными моментами атома рассматривается отдельно в п. А.5. При взаимодействии тепловых и холодных нейтронов с ядрами атомов в веществе имеют место два вида процессов: *рассеяние* и *поглощение*. При поглощении нейтронов происходят ядерные реакции с испусканием γ -квантов и частиц (^4He , ^1H и др.), а также деление ядер. При рассеянии нейтронная волна, взаимодействуя с атомами, может менять свое направление распространения и энергию. Для большинства элементов энергии налетающих тепловых и холодных нейтронов недостаточно, чтобы вызвать ядерную реакцию или деление, но достаточно, чтобы повлиять на движение атомов в конденсированной среде. Это инициирует процессы, связанные с колебаниями атомов, а также их возможными перескоками в соседние положения, которые сопровождаются неупругим рассеянием с изменением энергии нейтронов.

Оба процесса, и поглощение, и рассеяние, описываются параметром, который называется *сечением* (или полным сечением). Он определяется в ходе экспериментов по изучению взаимодействия нейтронного пучка с исследуемым веществом. По определению, полное сечение рассеяния, σ , или поглощения, σ_a , – это коэффициент, который связывает поток частиц излучения, Φ_0 , и интенсивность рассеянных, I , или поглощенных, I_a , частиц соответственно:

$$I [\text{с}^{-1}] = \Phi_0 [\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}] \sigma [\text{см}^2], \quad (\text{A4a})$$

$$I_a [\text{с}^{-1}] = \Phi_0 [\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}] \sigma_a [\text{см}^2], \quad (\text{A4b})$$

Определение сечения рассеяния (A4a) проиллюстрировано на Рис.А1.

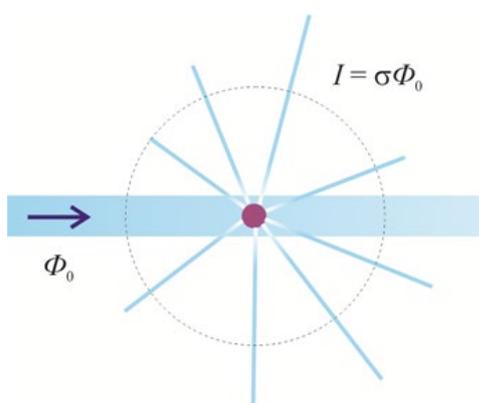


Рис.А1. К определению полного сечения рассеяния σ .

Как видно из (A4), σ и σ_a , имеют размерность площади, откуда и происходит термин «сечение». Характерные величины сечений одного порядка с эффективным поперечным сечением ядра, или, более точнее, квадратом радиуса взаимодействия ядра с нейтроном. Из-за малости радиуса взаимодействия ($\sim 10^{-12}$ см) сечения обычно приводятся в специальных единицах – барнах, 1 барн = 10^{-24} см². Значения сечений рассеяния и поглощения тепловых и холодных нейтронов для различных изотопов можно найти в специальных таблицах [A7], где они указываются для фиксированного значения энергии (как правило, 25 мэВ). Сечение рассеяния не зависит от энергии нейтрона для интервала, соответствующего тепловым и холодным нейтронам. Следует отметить, что сечение рассеяния нейтронов на неподвижных (жестко связанных) и свободных атомах различаются. В конденсированном состоянии ядра можно считать жестко связанными. В газах сечение рассеяния свободных атомов, σ' , уменьшается согласно формуле:

$$\sigma' = (A / (A + 1))^2 \sigma, \quad (\text{A5})$$

где A – атомный номер ядра. Наибольшая разница между σ и σ' наблюдается для водорода (σ' меньше σ в четыре раза). Для больших значений A эта разница быстро уменьшается. В таблицах сечений указывается, сечения каких атомов (жестко связанных или свободных) представлены, на что нужно обращать особое внимание.

Рассеяние и поглощение нейтронов ядрами определяется видом потенциала взаимодействия нейтрона с ядром и также зависит от наличия резонансных уровней в соответствующей потенциальной яме. Для подавляющего большинства ядер резонансы лежат в высокоэнергетической области. Вдали от энергии резонанса сечение поглощения тепловых и холодных нейтронов для подавляющего большинства ядер изменяется с энергией нейтрона следующим образом:

$$\sigma_a \sim 1 / E^{1/2} \sim 1 / v \sim \lambda. \quad (\text{A6})$$

Зная табличное значение сечения поглощения для одной энергии, можно легко найти его значение для любой заданной энергии. Исключения составляют ядра, у которых резонансы лежат в низкоэнергетической области (^3He , ^6Li , ^{10}B , ^{113}Cd , ^{157}Gd). (см. п. А.3.1).

Часто на практике вместо σ и σ_a используют так называемые *макроскопические сечения*, т.е. сечения, нормированные на единичный объем образца, Σ и Σ_a . Для однокомпонентной системы:

$$\Sigma [\text{см}^{-1}] = n [\text{см}^{-3}] \sigma [\text{см}^2], \quad (\text{A7a})$$

$$\Sigma_a [\text{см}^{-1}] = n [\text{см}^{-3}] \sigma_a [\text{см}^2], \quad (\text{A7b})$$

где n – концентрация атомов.

Для многокомпонентной системы сечения на единичный объем определяются как сумма парциальных вкладов:

$$\Sigma = n_1 \Sigma_1 + n_2 \Sigma_2 + n_3 \Sigma_3 + \dots, \quad (\text{A8a})$$

$$\Sigma_a = n_1 \Sigma_{a1} + n_2 \Sigma_{a2} + n_3 \Sigma_{a3} + \dots, \quad (\text{A8b})$$

где n_j , Σ_j , Σ_{aj} – концентрация и сечения j -го компонента.

Определения (A7a), (A8a) подразумевают достаточно малый линейный размер образца, при котором ослабление пучка при прохождении образца происходит преимущественно из-за однократного рассеяния. Ослабление начальной интенсивности монохроматического пучка:

$$I_0 = \Phi_0 S, \quad (\text{A9})$$

где S – площадь пучка, при прохождении плоского образца (Рис.А2) на толщине dx следует из элементарного дифференциального уравнения:

$$dI_{beam} = -I_{beam}(x) \Sigma_{tot} dx, \quad (\text{A10})$$

где $\Sigma_{tot} = \Sigma + \Sigma_a$. Для интенсивности пучка на толщине l получаем:

$$I_{beam}(l) = I_0 \exp(-\Sigma_{tot} l) = I_0 T, \quad (\text{A11})$$

Коэффициент $T = \exp(-\Sigma_{tot} l)$ на практике часто называют *пропусканием* (трансмиссией). Выражение (A11) аналогично закону Бугера – Ламберта – Бера в световой оптике для прохождения светом в среде оптического пути l . Таким образом, суммарное сечение Σ_{tot}

имеет смысл коэффициента поглощения, а характерная глубина проникновения нейтронов в вещество (на которой интенсивность пучка падает в e раз) определяется как $1/\Sigma_{tot}$.

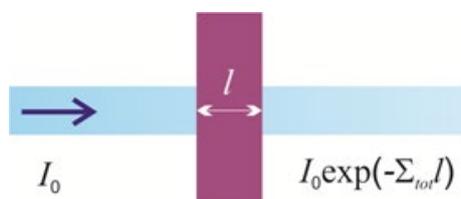


Рис.А2. Ослабление монохроматического пучка при прохождении плоского образца толщиной l .

Параметры σ и Σ определяют полные сечения рассеяния. Для анализа распределения частиц, рассеянных по различным направлениям, используются *дифференциальные сечения рассеяния*, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ и $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$, которые определяют интенсивность рассеяния частиц в окрестности $d\Omega$ для заданного направления на единичной сфере. По аналогии с (А4а) для одиночного атома эта интенсивность равна:

$$I = \Phi_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega, \quad (\text{A12})$$

Определение сечения рассеяния (А12) проиллюстрировано на Рис.А3.

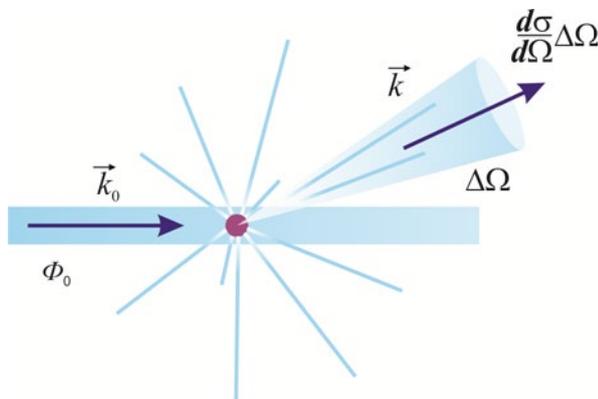


Рис.А3. К определению дифференциального сечения рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Для дополнительного анализа передачи энергии, происходящей при рассеянии, вводятся *двойные дифференциальные сечения*, $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ и $\frac{d^2\Sigma}{d\Omega d\omega}$, которые определяют интенсивность частиц, рассеянных в окрестности $d\Omega$ для заданного направления на единичной сфере и одновременно изменивших свою энергию на величину в интервале $h\omega \div h(\omega+d\omega)$; отрицательные значения $h\omega$ отвечают потере энергии нейтроном, положительные значения – приобретению. Для нахождения полного сечения рассеяния по

известным дифференциальным сечениям необходимо провести соответствующие интегрирования:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \iint d\Omega d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}. \quad (\text{A13})$$

А.3. Упругое рассеяние тепловых и холодных нейтронов на ядрах. Длина рассеяния

А.3.1. Рассеяние на одиночном атоме

Рассмотрим сначала случай, когда падающие частицы с плоской волновой функцией взаимодействуют с одним рассеивающим центром, описываемым потенциалом $U(\vec{r})$. В общем случае при взаимодействии этот центр является источником модулированной сферической волны, а полная волновая функция представляет собой суперпозицию падающей плоской и рассеянной сферической волн [А4]:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \psi_1(\vec{r}) = A_0 \exp(-i\vec{k}_0\vec{r}) + A_0 f(\theta, \varphi) \frac{\exp(-ikr)}{r}, \quad (\text{A14})$$

где A_0 – амплитуда начальной волны; \vec{k}_0 , \vec{k} – волновые векторы начальной и рассеянной волн (Рис.А4).

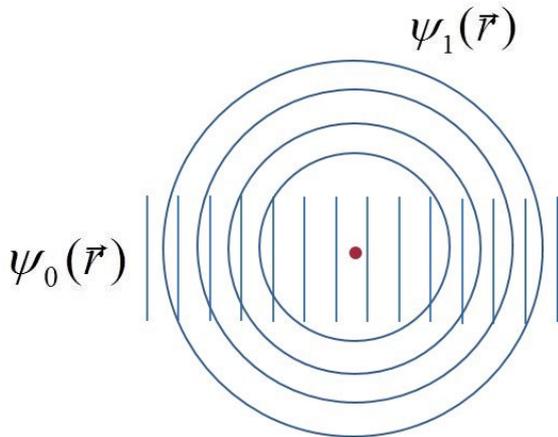


Рис.А4. Иллюстрация выражения (А14).

Функция углов в сферической системе координат $f(\theta, \varphi)$ называется *амплитудой рассеяния*. Это комплексный параметр, включающий в себя также изменение фазы волны при рассеянии. Дифференциальное сечение определяется модулем амплитуды рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (\text{A15})$$

Если рассеивающий потенциал изотропен, $U(\vec{r}) = U(r)$, то $f(\theta, \varphi)$ зависит только от угла θ , т.е. $f(\theta, \varphi) = f(\theta)$. Часто в литературе рассматривается только этот случай, поскольку он полно отражает общие принципы рассеяния, оперируя существенно более простыми математическими выражениями. Явная связь функции $f(\theta)$ с фазовыми сдвигами при рассеянии выражается как сумма парциальных амплитуд рассеяния, f_l , соответствующих разным порядкам сферических гармоник:

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(\exp(2i\delta_l) - 1)P_l(\cos(\theta)) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)f_l P_l(\cos(\theta)). \quad (\text{A16})$$

Здесь l – целое число, определяющее порядок сферических гармоник; $P_l(x)$ и δ_l – полином Лежандра и фазовый сдвиг, соответствующие сферической гармонике l -го порядка. Для достаточно медленных частиц, удовлетворяющих условиям:

$$\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1, \quad (\text{A17a})$$

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{m_n \lambda^2}, \quad (\text{A17b})$$

где a – характерный радиус потенциала $U(r)$, существенна только постоянная парциальная амплитуда рассеяния нулевого порядка (s -гармоника) в уравнении (A16):

$$f(\theta) \approx f_0 = -b = \text{const}. \quad (\text{A18})$$

Таким образом, для медленных частиц имеет место изотропное рассеяние (так называемое s -рассеяние). Параметр b называется *длиной рассеяния*. Для подавляющего большинства изотопов – это действительная величина, не зависящая от энергии. Длина рассеяния может быть положительной или отрицательной. Знак данной действительной величины означает, происходит ли рассеяние в фазе (отрицательная b) или в противофазе (положительная b). Так как в эксперименте детектируется рассеянная волна $\psi_1(\vec{r})$ в (A14), разделенная с прямым пучком $\psi_0(\vec{r})$ (т.е. эффекты интерференции с прямым пучком отсутствуют), то волновая функция рассеянной волны определена с точностью до фазового множителя. На практике принято использовать калибровку, при которой для большинства изотопов b положительна: таким образом обходятся без знака «–» в таблицах длин рассеяния. Именно поэтому, в (A18) b берется противоположной истинной амплитуде рассеяния. То же самое принято для рентгеновского излучения, несмотря на то, что рассеяние для всех атомов происходит с изменением фазы на π . В квазиклассическом приближении знак длины рассеяния (с отмеченной выше калибровкой) показывает, можно ли рассматривать взаимодействие падающих частиц на эффективном потенциале как притяжение ($b > 0$) или как отталкивание ($b < 0$).

Согласно уравнениям (A15) и (A13) полное сечение рассеяния жестко связанных ядер равно:

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (\text{A19})$$

Качественно модуль b по порядку величины совпадает с радиусом ядра.

В общем случае для учета поглощения длина рассеяния представляется в виде комплексного числа:

$$b = \text{Re}b + i \text{Im}b. \quad (\text{A20})$$

Тогда в выражении для полного сечения рассеяния (A19) необходимо использовать $|b|^2$ согласно алгебре комплексных чисел. Сечение поглощения, согласно оптической теореме, связано с комплексной длиной рассеяния как:

$$\sigma_a = -4\pi/k \text{Im}b - 4\pi|b|^2 \quad (\text{A21})$$

Знак « \rightarrow » перед первым слагаемым учитывает калибровку (A18); в таблицах длин рассеяния мнимая часть, там где она существенна, дается со знаком « \rightarrow ». Поглощение нейтронов ядрами зависит от структуры резонансных уровней внутри потенциальной ямы ядра. В общем случае решение задачи о получении b из экспериментальных характеристик ядерного взаимодействия представляет достаточно сложную процедуру. В простейшем случае рассеяния на ядре без спина и с только одним существенным резонансным уровнем амплитуда рассеяния f_0 в (A18) определяется по формуле Брейта-Вигнера:

$$f_0 = f_p + (\Gamma_n/2k)/[(E - E_0) + i\Gamma/2]. \quad (\text{A22})$$

где первое слагаемое f_p – амплитуда *потенциального* рассеяния, а второе слагаемое отвечает *резонансному* рассеянию; в нем E_0 – энергия уровня, Γ_n и Γ – нейтронная и полная ширины уровня. Для медленных нейтронов $E \ll E_0$, $\Gamma_n \sim k$, $\Gamma \ll E_0$, и получаем не зависящую от энергии нейтронов действительную величину:

$$f_0 = f_p - \Gamma_n / (2kE_0) = \text{const}. \quad (\text{A23})$$

Таким образом, в данном случае для тепловых и холодных нейтронов поглощение отсутствует. Исключение составляют несколько изотопов, у которых первый резонансный уровень лежит близко к энергиям медленных нейтронов (^{113}Cd , ^{149}Sm , ^{155}Gd , ^{157}Gd); условие $E \ll E_0$ для медленных нейтронов не выполняется, поэтому для нахождения f_0 необходимо пользоваться выражением (A22), т.е. переходить к комплексным величинам и учитывать поглощение. К поглотителям тепловых и холодных нейтронов относятся также ^3He , ^6Li , ^{10}B . Из материалов на основе элементов с сильной компонентой поглощения делается защита оборудования от тепловых нейтронов (подавление фона) и апертуры пучков (^{113}Cd), а также детекторы тепловых и холодных нейтронов (^3He , ^6Li , ^{10}B , ^{157}Gd).

Опять же из (A23) видно, что амплитуда рассеяния может быть как больше, так и меньше нуля в зависимости от величины разнознаковых слагаемых. Эксперименты показали, что для большинства изотопов $f_0 < 0$, и, как было уже отмечено выше, для удобства записи в нейтронной физике принято использовать длину рассеяния $b = -f_0$. Наличие в (A23) ядерных характеристик, отвечающих за резонансное рассеяние, делает в

какой-то мере стохастичным распределение по длинам рассеяния для разных изотопов, в отличие, например, от рентгеновского рассеяния, где длина рассеяния строго пропорциональна числу электронов в атоме, т.е. числу Z . В целом для нейтронов длина рассеяния пропорциональна радиусу ядра и возрастает с ростом массового числа как $A^{1/3}$, однако резонансная составляющая вносит достаточно сильные флуктуации в эту зависимость. Так, для некоторых изотопов длина рассеяния становится отрицательной (например, для ^1H , ^7Li , ^{48}Ti , ^{51}V , ^{53}Mn , ^{62}Ni).

Значения длин рассеяния на изотопах, так же как и полные сечения рассеяния, можно найти в специальных таблицах [A7]. Длины рассеяния измеряют в отдельных экспериментах по рассеянию. Длина рассеяния обычно указываются в справочниках в единицах 10^{-12} см или 10^{-13} см (ферми).

A.3.2. Рассеяние на ансамбле атомов

Рассмотрим рассеяние нейтронов на ансамбле атомов $\{b_j, \vec{r}_j\}$, задаваемого набором (действительных) длин рассеяния и радиус-векторами атомов. В этом случае волновые функции нейтронов, рассеянных на атомах, суммируются с учетом фазовых сдвигов:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \psi_1(\vec{r}) = A_0 \exp(-i\vec{k}_0\vec{r}) + \sum_j A_0 b_j \exp(i\vec{k}_0\vec{r}_j) \frac{\exp(-ik|\vec{r} - \vec{r}_j|)}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}. \quad (\text{A24})$$

На достаточно больших расстояниях от системы при $|\vec{r} - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$ сферическая волна приближается к плоской (случай дифракции Фраунгофера); для всех $|\vec{r} - \vec{r}_j|$ можно приближенно записать:

$$|\vec{r} - \vec{r}_j| \approx |\vec{r} - \vec{r}_0| \approx r - \vec{r}_0\vec{n}, \quad (\text{A25})$$

где \vec{r}_0 – некоторый центр внутри ансамбля. При переносе начала координат в этот центр рассеянная волна принимает вид [A8]:

$$\psi_1(\vec{r}) = A_0 \left(\sum_j b_j \exp(-i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r}_j) \right) \frac{\exp(-ikr)}{r}. \quad (\text{A26})$$

Из сравнения выражения (A26) с (A14) видно, что амплитуда рассеяния есть:

$$f(\vec{q}) = \sum_j b_j \exp(-i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r}_j) = \sum_j b_j \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j). \quad (\text{A27})$$

Таким образом, рассеяние на ансамбле $\{b_j, \vec{r}_j\}$ формально сводится к рассеянию на одном центре с амплитудой (A27), что схематично изображено на Рис.А5 Разность между волновыми векторами рассеянной и падающей волн:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (\text{A28})$$

называется *вектором рассеяния* или переданным импульсом. Поскольку рассматриваемое рассеяние является упругим, модуль вектора \vec{q} не изменяется при рассеянии, $k = k_0$, откуда из треугольника рассеяния (Рис.А5) получаем:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A29})$$

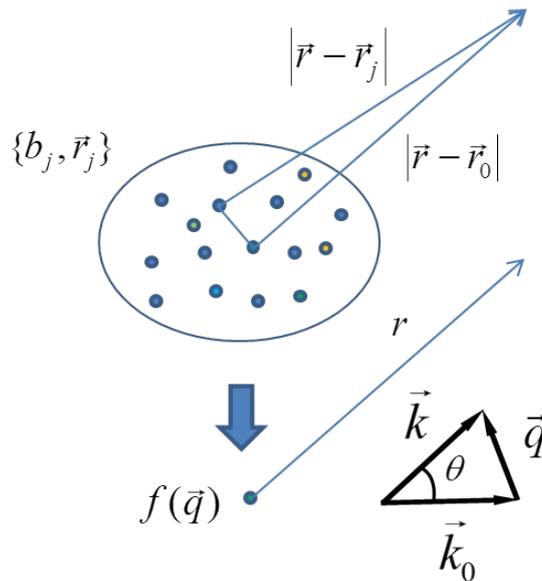


Рис.А5. Иллюстрация упрощения выражения (A24) при переходе к дифракции Фраунгофера.

Как видно из уравнения (A27), амплитуда рассеяния $f(\theta, \varphi)$ в случае набора центров рассеяния представляет собой дискретное преобразование Фурье распределения длин рассеяния внутри системы. Она больше не является постоянной для разных углов рассеяния θ и φ , т.е. сечение рассеяния определяется парциальными амплитудами рассеяния более высоких порядков. С одной стороны, условия (A17) больше не действуют. Все же выражение (A24) и, следовательно, выражение (A27) подразумевают, что взаимодействие нейтронов с системой достаточно мало, так что взаимодействием рассеянных волн с системой можно пренебречь. Это реализуется при условии:

$$|U| \ll \frac{\hbar^2}{m_n a^2}, \quad (\text{A30})$$

где a – теперь характерный радиус рассеивающей системы. Эта ситуация также соответствует случаю *первого борновского приближения* или, другими словами, приближения однократного рассеяния. Для нахождения $f(\theta, \varphi)$ используется теория возмущений; данный случай также называют кинематическим приближением или кинематической теорией дифракции (обратный случай, учитывающий многократное рассеяние, есть предмет динамической теории дифракции).

Последнее обстоятельство позволяет ввести явный полуэмперический вид потенциала взаимодействия тепловых нейтронов с ядрами так, чтобы решение уравнения Шредингера давало выражение (A27) для амплитуды рассеяния. Такой вид известен как *псевдопотенциал Ферми*:

$$U(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (\text{A31})$$

Легко видеть, что амплитуда рассеяния (A27) есть преобразование Фурье потенциала (A31):

$$f(\vec{q}) = \frac{m_n}{2\pi\hbar} \int U(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A32})$$

где формально интегрирование берется по всему пространству. В эксперименте по упругому рассеянию измеряется дифференциальное сечение рассеяния, которое связано с амплитудой рассеяния согласно (A15) как:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = f(\vec{q})f^*(\vec{q}) = \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'} \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})). \quad (\text{A33})$$

При учете поглощения длина рассеяния и, соответственно, оптический потенциал – комплексные, а выражение для дифференциального сечения рассеяния записывается как:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = f(\vec{q})f^*(\vec{q}) = \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'}^* \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) \quad (\text{A34})$$

Отметим, что в кристаллографии при определении амплитуды рассеяния принято использовать симметричную форму преобразования Фурье, которое получается из (A27) или (A32) заменой $\vec{q} \rightarrow 2\pi\vec{q}$, а вектор \vec{q} , который определен здесь в виде (A29), обозначают традиционно как \vec{s} . Последнее обозначение часто можно видеть в литературе при представлении кривых малоуглового рассеяния. Если при описании дифракции на периодических структурах чаще всего используется симметричная форма преобразования Фурье, то в малоугловом рассеянии все же наиболее распространенным является вид (A27), (A32). Вообще, в каждой работе, где используется малоугловое рассеяние, для исключения неопределенности указывается, как задан модуль вектора \vec{q} .

А.3.3. Рассеяние на периодических структурах

Классическим примером использования рассеяния нейтронов для ансамблей атомов является *дифракция на кристаллах*. В случае идеального бесконечного *монокристалла* мы имеем дело с периодическим потенциалом, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$, где \vec{T} – произвольный вектор трансляции, построенный на базисных векторах *элементарной ячейки* (ЭЯ): $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Такой

потенциал, согласно теории рядов Фурье, может быть разложен по ортогональным базисным функциям в виде плоских волн:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \gamma_{\vec{g}} \exp(-i\vec{g}\vec{r}) \quad (\text{A35})$$

где \vec{g} – векторы условной *обратной решетки* (решетки в обратном пространстве), задаваемые на базисных векторах следующей элементарной ячейки: $\vec{a}^* = 2\pi[\vec{b} \times \vec{c}]/V_c$, $\vec{b}^* = 2\pi[\vec{c} \times \vec{a}]/V_c$, $\vec{c}^* = 2\pi[\vec{a} \times \vec{b}]/V_c$, где $V_c = \vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}]$ – объем ЭЯ в прямом пространстве. По аналогии с (A32) используется преобразование Фурье вида (A32). Коэффициенты в (A35), по определению ряда Фурье, находятся как:

$$\gamma_{\vec{g}} = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \int_{V_c} U(\vec{r}) \exp(i\vec{g}\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A36})$$

где интегрирование ведется по объему ЭЯ. Подставляя (A35) в (A32) и меняя местами суммирование и интегрирование, для амплитуды рассеяния получаем:

$$f(\vec{q}) = \sum_{\vec{g}} \gamma_{\vec{g}} \int \exp(i(\vec{g} - \vec{q})\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\vec{g}} \gamma_{\vec{g}} \delta(\vec{g} - \vec{q}), \quad (\text{A37})$$

где:

$$\gamma_{\vec{g}} = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \sum_j b_j \exp(-i\vec{g}\vec{r}_j) = \frac{(2\pi)^3}{V_c} F(\vec{g}) \quad (\text{A38})$$

Здесь, исходя из (A36), суммирование ограничено атомами, попадающими в ЭЯ. Таким образом, из-за периодичности монокристалла, или, другими словами, наличия трансляционной симметрии, амплитуда рассеяния всего кристалла сводится к амплитуде рассеяния $F(\vec{g})$ на одной ЭЯ, которая называется *структурным фактором ЭЯ*.

Дифференциальное сечение рассеяния на идеальном кристалле есть:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g}) |F(\vec{g})|^2 = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \sum_{hkl} \delta(\vec{q} - \vec{g}_{hkl}) |F(\vec{g}_{hkl})|^2. \quad (\text{A39})$$

Выражение (A39) представляет собой набор пиков в точках обратной решетки:

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (\text{A40})$$

где h, k, l – целые числа (индексы Миллера, которые условно обозначают набор плоскостей в прямой решетке с одним межплоскостным расстоянием $d_{hkl} = 2\pi/g_{hkl}$). Высота пиков модулирована квадратом модуля структурного фактора. Таким образом, дифракция на монокристаллах определяется числом атомов в ЭЯ, которое составляет преимущественно ~ 10 . Координаты атомов рассматриваются как подгоночные параметры при сравнении модельной функции (A39) с экспериментальными дифрактограммами. Сравнительно небольшое количество неизвестных параметров в (A39) и достаточно высокое разрешение

дифрактометров позволяют ставить и решать задачу об определении координат атомов в ЭЯ для известного состава кристалла.

Дифракция на поликристаллах (*порошковая дифракция*) имеет дело с ансамблем монокристаллов, разупорядоченных по ориентациям. Усредненное по всем направлениям \bar{g} и \bar{q} выражение (A39) принимает вид [A2]:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\bar{q}) \right\rangle_{\Omega, \omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{4V_c} \sum_{hkl} \delta(q - g_{hkl}) |F_{hkl}|^2 (1/g_{hkl}^2) J_{hkl}, \quad (\text{A41a})$$

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp[-2\pi i(r_{aj}h + r_{bj}k + r_{cj}l)], \quad (\text{A41b})$$

где J_{hkl} – фактор повторяемости кристаллографической плоскости с индексами (hkl); он зависит от симметрии ЭЯ и учитывает то, что несколько кристаллографических плоскостей с разной ориентацией могут иметь одинаковое межплоскостное расстояние и, соответственно, давать вклад в интенсивность одного и того же дифракционного пика. Из определения векторов обратной решетки: r_{aj} , r_{bj} , r_{cj} – координаты j -го атома в ЭЯ по базису \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} . Аргумент дельта-функции в (A41a) дает *формулу Брегга-Вульфа*:

$$q = g_{hkl} \quad (\text{A42a})$$

$$2d_{hkl} \sin(\theta/2) = n\lambda, \quad (\text{A42b})$$

где n – натуральное число. Таким образом, дифракционные пики наблюдаются на дискретном наборе модуля q . Они так же модулируются структурным фактором, что позволяет варьировать и определять координаты атомов в ЭЯ при подгонке расчетного сечения рассеяния к экспериментальной дифрактограмме. Формула (A42) верна и для периодических структур с пониженной размерностью. Например, для мезоскопических супрамолекулярных образований с периодическим упорядочением по одному направлению (так называемых длиннопериодических структур) псевдопотенциал Ферми заменяется на непрерывный *оптический потенциал Ферми*, которой является одномерной периодической функцией. Межплоскостное расстояние в (A42) в этом случае соответствует периоду упаковки, а преобразование Фурье оптического потенциала Ферми по периоду соответствуют структурному фактору.

А.4. Когерентное и некогерентное рассеяние

Все выражения в предыдущих разделах предполагают, что излучение полностью когерентно. В этом случае амплитуда соответствует полностью когерентному рассеянию. При нарушении когерентности появляется стохастическая составляющая – некогерентное рассеяние.

Так, при взаимодействии неполяризованного пучка нейтронов (смешанное состояние с равновероятной реализацией проекции спина нейтрона, $\pm 1/2$, на выделенную

ось) с закрепленным атомом, ядро которого обладает ненулевым спином, длина рассеяния отличается для двух (параллельной и антипараллельной) взаимных ориентаций проекций спинов нейтрона и ядра. Если пучок нейтронов можно сравнительно легко (хотя и с потерей потока) поляризовать с помощью так называемых нейтронооптических устройств, то поляризация ядер может быть реализована только при очень низких (~ 1 К) температурах и представляет довольно трудоемкую с экспериментальной точки зрения процедуру. Поэтому, для структурных экспериментов с ядерным рассеянием на практике используют неполяризованные пучки нейтронов с учетом сопутствующего некогерентного рассеяния, определяющего *спиновую некогерентность*. Для спина ядра, I , и спина нейтрона $1/2$ при рассеянии могут реализоваться два состояния с полными спинами $I + 1/2$ и $I - 1/2$, для которых в специальных экспериментах найдены и затабулированы длины рассеяния b_+ и b_- соответственно. Эти состояния неравнозначны с точки зрения вероятностей реализации, w_+ и w_- , так как они обладают разным количеством проекций полного спина на выделенную ось, которые равны $2I + 2$ и $2I$. Легко видеть, что они составляют:

$$w_+ = \frac{2I + 2}{2I + 2 + 2I} = \frac{I + 1}{2I + 1}, \quad (\text{A43a})$$

$$w_- = \frac{2I}{2I + 2 + 2I} = \frac{I}{2I + 1}. \quad (\text{A43b})$$

При сложении амплитуд с учетом этих вероятностей получаем *когерентную амплитуду рассеяния* на ядре:

$$b_{cn} = w_+ b_+ + w_- b_- = \langle b \rangle \quad (\text{A44})$$

т.е. амплитуда когерентного рассеяния есть средняя длина рассеяния по двум состояниям. Соответствующее полное *сечение когерентного рассеяния* неполяризованного пучка на ядре есть:

$$\sigma_{cn} = 4\pi b_{cn}^2 = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (\text{A45})$$

В то же время, условно можно сказать, что нейтроны рассеиваются на двух разновидностях ядра, которые встречаются с вероятностями w_+ и w_- , т.е. полное сечение определяется исходя из (A22) как:

$$\sigma = 4\pi(w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad (\text{A46})$$

Разность представляет собой *некогерентное сечение рассеяния*:

$$\sigma_{in} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (\text{A47})$$

Соответствующее среднеквадратичное отклонение распределения длин рассеяния:

$$b_{in} = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)^{1/2} \quad (\text{A48})$$

называют *некогерентной длиной рассеяния*. Длины когерентного и некогерентного рассеяния (или соответствующие сечения рассеяния) также представлены в таблицах [A7]. Для большинства ядер составляющая когерентного рассеяния существенно превосходит некогерентную составляющую. Исключением является ядро водорода (протон), $I = 1/2$, для которого ситуация противоположна из-за сильного различия (в том числе и по знаку) в длинах рассеяния для триплетного ($b_+ = 1.04 \times 10^{-12}$ см) и синглетного ($b_- = -4.7 \times 10^{-12}$ см) состояний. Согласно (A45–A47) получаем: $\sigma = 81 \times 10^{-24}$ см², $\sigma_{\text{coh}} = 2 \times 10^{-24}$ см², $\sigma_{\text{in}} = 79 \times 10^{-24}$ см². Таким образом, некогерентное сечение на водороде превышает когерентное в 40 раз.

Дополнительный источник некогерентности в нейтронных экспериментах связан с неидентичностью уже самих атомов, а именно с изотопическим распределением элементов в природе. Такой вклад называется *изотопической некогерентностью*. Опять же, выделять и синтезировать вещества с одними и теми же изотопами ядер очень трудоемкая и дорогая процедура. Часто это просто невозможно с химической точки зрения. Поэтому на практике используют вещества с природным распределением по изотопам с учетом сопутствующего некогерентного рассеяния. Распространенность изотопов в природной смеси хорошо известна для всех элементов. Таким образом, если b_l – длина рассеяния l -го изотопа данного элемента, а w_l – его относительное содержание в природной смеси, то когерентная и некогерентная длины рассеяния для элемента рассчитываются аналогично выражениям (A44, A48) как среднее и среднеквадратичное отклонение распределения изотопов. Иногда для исследовательских целей специализированно готовят материалы с одним изотопом того или иного элемента.

Вообще, некогерентная составляющая будет появляться при любой стохастичности в длине рассеяния атомов. В дифракции нейтронов на кристаллах дополнительные некогерентные вклады (определяющие диффузное рассеяние вокруг дифракционных пиков) появляются из-за колебаний атомов (фактор Дебая-Валлера), а также из-за случайных флуктуаций в структуре элементарной ячейки (состав, положение атомов, ориентации электрических и магнитных моментов).

Рассмотрим некогерентный вклад при рассеянии на ансамбле атомов. Для этого усредним дифференциальное сечение рассеяния (A35) и выделим слагаемые с одинаковыми индексами в двойной сумме:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \right\rangle = \left\langle \sum_j \sum_{j'} b_j b_{j'} \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) \right\rangle = \sum_j \sum_{j' \neq j} \langle b_j \rangle \langle b_{j'} \rangle \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) + \sum_j \langle b_j^2 \rangle. \quad (\text{A49})$$

В первом слагаемом усредняется произведение независимых множителей, поэтому его можно представить как произведение средних. Добавим и вычтем в (A49) сумму $\sum_j \langle b_j \rangle^2$,

что позволяет заменить (A49) на:

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \right\rangle = \sum_j \sum_{j'} \langle b_j \rangle \langle b_{j'} \rangle \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) + \sum_j \langle b_j^2 \rangle - \sum_j \langle b_j \rangle^2 =$$

$$= \sum_j \sum_{j'} b_{cn,j} b_{cn,j'} \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})) + \sum_j b_{in,j}^2 \quad (\text{A50})$$

Первое слагаемое в (A50) повторяет общее выражение (A35) с когерентными длинами рассеяния. Второе слагаемое есть изотропная некогерентная составляющая. В эксперименте по упругому рассеянию – это фон, не зависящий от направления, который моделируют или в некоторых случаях измеряют для корректировки экспериментальных данных.

А.5. Магнитное рассеяние

А.5.1. Рассеяние на магнитных атомах

При наличии у атома ненулевого электронного магнитного момента к ядерному рассеянию нейтронов на атоме добавляется магнитное рассеяние. В отличие от ядерного взаимодействия нейтрона с ядром магнитное взаимодействие спина нейтрона и атома обладает специфической анизотропией, которая определяется вектором магнитного взаимодействия:

$$\vec{v}_m = \vec{m} - \vec{\eta}(\vec{\eta}\vec{m}). \quad (\text{A51})$$

Здесь $\vec{m} = \vec{M} / M$ – единичный вектор вдоль магнитного момента атома, $\vec{\eta} = \vec{q} / q$ – единичный вектор вдоль вектора рассеяния. Модуль этого вектора есть:

$$v_m = \sin \alpha, \quad (\text{A52})$$

где α – угол между магнитным моментом атома и вектором рассеяния. В общем случае магнитный момент атома формируется из орбитального тока электронов и нескомпенсированных магнитных моментов электронов. Фактор магнитного рассеяния на атоме, который соответствует распределению электронной плотности внутри атома, по аналогии с ядерным рассеянием называется *магнитной длиной рассеяния*, p , и определяется как:

$$p = -r_0 \gamma g J_m(\vec{q}) \quad (\text{A53})$$

где $r_0 = e^2 / (m_e c^2) = 0.28 \times 10^{-12}$ см – классический радиус электрона (e , m_e – заряд и масса электрона; c – скорость света); γ – магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах; J – полный момент атома; $f_m(\vec{q})$ – магнитный форм-фактор атома. Для магнитных атомов, находящихся в кристалле (в частности для 3d-элементов) действие кристаллического поля приводит к «замораживанию» орбитального момента, т.е. квантово-механическое среднее по основному состоянию атома $\langle \vec{L} \rangle \approx 0$, $g = 2$. В этом случае магнитный момент атома определяется спиновым моментом незаполненных электронных оболочек, а магнитная длина рассеяния приобретает вид:

$$p = -2r_0\gamma S f_m(q) = 0.54 S f_m(q) \times 10^{-12} \text{ см}, \quad (\text{A54})$$

где S – спин атома, $f_m(q)$ – изотропный магнитный форм-фактор, являющийся Фурье-преобразованием от распределения спиновой плотности неспаренных электронов (табулированная зависимость для различных атомов и ионов).

В случае ансамбля намагниченных атомов амплитуда магнитного рассеяния на одном атоме есть:

$$b = p(\vec{v}_m \vec{t}) \quad (\text{A55})$$

где \vec{t} – единичный вектор поляризации пучка.

При нулевой ядерной длине рассеяния дифференциальное сечение рассеяния на атоме с ориентированным магнитным моментом:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_m = p^2 v_m^2 = p^2 \sin^2 \alpha. \quad (\text{A56})$$

Отметим, что магнитное рассеяние (A56) в этом случае не зависит от поляризации пучка, т.е. оно верно и для неполяризованного пучка нейтронов.

В общем случае ядерное и магнитное рассеяние на атоме интерферируют. В простейшем случае для ориентированного магнитного момента атома в кристаллическом состоянии и *поляризованного* (либо вдоль, либо против намагниченности атома) пучка нейтронов полные когерентные длина рассеяния и дифференциальное сечение рассеяния на атоме имеют вид:

$$b = b_n + p(\vec{v}_m \vec{t}), \quad (\text{A57a})$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_n^2 + 2b_n p(\vec{v}_m \vec{t}) + p^2 v_m^2. \quad (\text{A57b})$$

В случае неполяризованного пучка нейтронов интерференционный член в (A57b) исчезает, так как $\langle (\vec{v}_m \vec{t}) \rangle = 0$, и полное дифференциальное сечение есть простая сумма двух компонент:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b_n^2 + p^2 v_m^2. \quad (\text{A58})$$

А.5.2. Магнитное рассеяние на монокристалле

Магнитная дифракция нейтронов на монокристалле с упорядоченными магнитными состояниями в атомах описывается так же в рамках общего для дифракции формализма обратной решетки. Весь формализм переносится на распределение плотности магнитной длины рассеяния с заданием решетки (векторов элементарных трансляций) в отношении магнитной структуры. Согласно аналогичному выражению (A41) дифракционные пики магнитного рассеяния наблюдаются при совпадении вектора рассеяния с вектором

обратной решетки для магнитной структуры, задаваемого целочисленными индексами h, k, l (индексы Миллера). Для самого простого случая *коллинеарной магнитной структуры* (все магнитные моменты лежат в одной плоскости) *соразмерной* с атомной решеткой (вектора элементарных трансляций магнитной и атомной решеток соотносятся как целые числа), а пучок нейтронов не поляризован, имеет место простая сумма двух (ядерной и магнитной) компонентов рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_N(\vec{q}) + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_M(\vec{q}), \quad (\text{A59})$$

т.е. наряду с пиками когерентного ядерного рассеяния в дифрактограммах присутствуют также пики когерентного магнитного рассеяния, описываемые, аналогично (A40), *магнитным структурным фактором*:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_M}(\vec{q}) = \frac{(2\pi)^3}{V_{cM}} \sum_{\vec{g}} \delta(\vec{q} - \vec{g}) |F_M(\vec{g})|^2 \quad (\text{A60a})$$

$$F_M(\vec{g}) = \frac{(2\pi)^3}{V_{cM}} \sum_j v_{mj}(\vec{g}) p_j \exp(-i\vec{g}\vec{r}_j). \quad (\text{A60b})$$

Здесь суммирование производится по ЭЯ магнитной решетки с объемом V_{cM} ; $v_{mj}(\vec{g})$, согласно (A52), определяется углом между намагниченностью атомов в ЭЯ прямой решетки и вектором обратной решетки.

Литература к Приложению А

- [A1] В.Л. Аксенов, А.М. Балагуров, Основы нейтронографии, М.: МГУ, 2023.
- [A2] И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов, Физика нейтронов низких энергий, М.: Наука 1965
- [A3] Ю.З. Нозик, Структурная нейтронография // Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К.Хенниг; под общ. ред. Р.П. Озерова, Т. 1, М.: Атомиздат, 1979
- [A4] Дж. Каули, Физика дифракции, Пер. с англ., М.: Мир, 1979.
- [A5] А.В. Белушкин, Введение в методику рассеяния нейтронов, М.: МГУ, 2000.
- [A6] А.М. Балагуров, Дифракция нейтронов для решения структурных и материаловедческих задач, М.: МГУ, 2017.
- [A7] V. Sear, Neutron News, Vol. 3, No. 3, 1992.
- [A8] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики, Том 3, Квантовая механика, М., 2004.

Приложение В

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ МЕТОДА SANS

**В.1. Стационарный и времяпролетный режимы.
Установки по малоугловому рассеянию нейтронов**

Перевод параметров установки SANS, задаваемых в эксперименте, в 2D вектор \vec{q} , осуществляется, исходя из схем на Рис.1.7, 1.8 как:

$$q_x = q \cos \varphi = qx / \sqrt{x^2 + y^2} \quad (\text{B1a})$$

$$q_y = q \sin \varphi = qy / \sqrt{x^2 + y^2} \quad (\text{B1b})$$

где φ – полярный угол на детекторе для \vec{q} с модулем (A29); x, y – координаты центра пиксела на детекторе, расположенном на расстоянии L от образца. При измерении изотропного рассеяния на детекторе суммируется счет в пикселах, попадающих в выбираемое кольцо с радиусом r и некоторой малой шириной Δr . В малоугловом приближении для модуля \vec{q} , задаваемого выражением (A29), можно записать:

$$q \approx \frac{2\pi\theta}{\lambda} = \frac{2\pi r}{\lambda L}. \quad (\text{B2})$$

Как видно из выражения (B2), сканирование по q можно проводить меняя либо θ , либо λ . В случае так называемого *стационарного режима* (который может быть реализован на стационарных источниках нейтронов) основным является θ -сканирование. С помощью монохроматора (который установлен до коллимационной системы) фиксируется длина волны и снимается интенсивность рассеяния в зависимости от угла θ , который переводится в q согласно выражению (B2). Диапазон θ , который захватывается при заданном расстоянии образец-детектор, определяется размером центрального поглотителя пучка детектора (минимальный угол θ_{min}) и размером детектора (максимальный угол θ_{max}), см. Рис.В1. При изменении расстояние образец-детектор, L , изменяется диапазон (θ_{min} , θ_{max}), а, следовательно, и соответствующий диапазон (q_{min} , q_{max}). Таким образом, перемещая детектор вдоль пучка и проводя последовательные измерения, производится сканирование всей кривой рассеяния. Дополнительно диапазоны могут варьироваться при использовании разных длин волн на монохроматоре (Рис.В2). Из выражения (B2) при стационарном режиме самое минимальное q , достижимое на установке, определяется максимальной длиной волны на монохроматоре и максимально возможным расстоянием образец-детектор, самое максимальное q – минимальной длиной волны на монохроматоре и минимально возможным расстоянием образец-детектор.

Традиционно отношение q_{max}/q_{min} , получаемое для одного набора параметров установки, называют *динамическим диапазоном*. Данная характеристика показывает, какая часть кривой может быть исследована в реальном времени. Такие исследования

проводятся без изменений параметров установки, включая смену позиции детектора, смену длины волны на монохроматоре – все это требует времени порядка нескольких минут. Для стационарного режима динамический диапазон определяется отношением $\theta_{max}/\theta_{min}$.

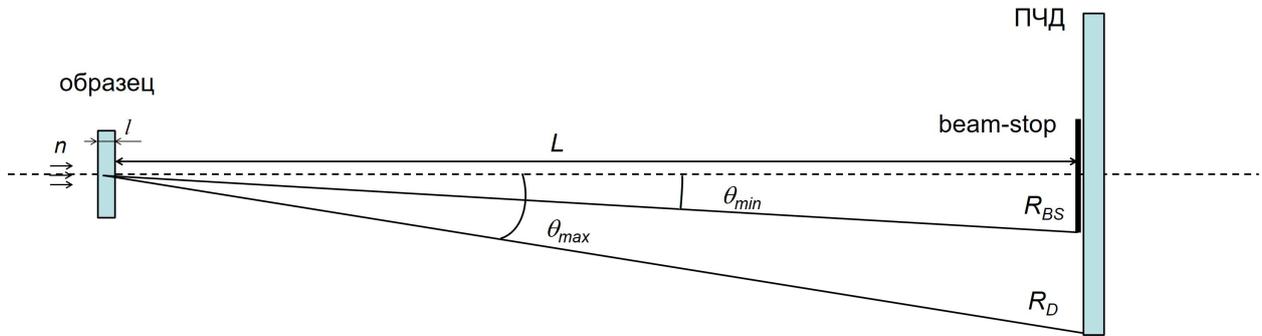


Рис.В1. К определению максимального и минимального углов рассеяния, измеряемых при заданной позиции ПЧД с расстоянием образец-детектор L (вид сбоку). Параметры: R_{BS} – максимальный радиус поглотителя пучка (beam-stop); R_D – максимальный радиус на детекторе.

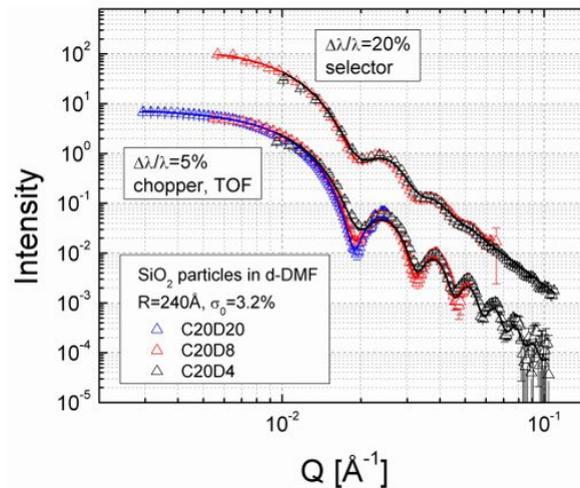


Рис.В2. Перекрытие частей кривых рассеяния SANS при изменении параметров установки. Экспериментальные кривые рассеяния (в произвольных единицах) для сферических частиц диоксида кремния в растворе (d-DMF), измеренные при разных параметрах установки SANS в стационарном режиме с использованием разных длин волн. Обозначение ‘ Q ’ эквивалентно ‘ q ’. Верхняя кривая: длины волн задавались с помощью монохроматора – селектора скоростей. Нижняя кривая: длины волн задавались с помощью прерывателя по времяпролетной методике (TOF). Параметры установки: C20D20 – SD = 20 m; $\lambda = 20 \text{ \AA}$; C20D8 – SD = 20 m; $\lambda = 8 \text{ \AA}$; C20D4 – SD = 20 m; $\lambda = 4 \text{ \AA}$. Экспериментальные данные получены на малоугловой установке KWS-1, MLZ (ФРГ) [B1].

В случае *времяпролетного режим* (режим TOF – сокращение от английского time-of-flight), который реализуется на импульсных источниках нейтронов или на

стационарных источниках с использованием в пучке дополнительного прерывателя, основным является λ -сканирование. В этом случае поток нейтронов, попадающих в коллимационную систему в заданный момент времени, имеет типичный тепловой спектр, представленный на Рис.В3. При регистрации рассеянных нейтронов кроме угла рассеяния фиксируется время пролета, которое переводится, исходя из известного расстояния источник–детектор, в скорость и, следуя формуле де-Бройля, в длину волны нейтрона; q находится далее согласно выражению (В2). Для заданного угла рассеяния θ диапазон (q_{min} , q_{max}) определяется диапазоном (λ_{min} , λ_{max}), который выбирается исходя из достаточной интенсивности в спектре пучка (Рис.В3). В этом режиме имеется дополнительная возможность одновременного сканирования по θ , что существенно расширяет динамический диапазон, который равен теперь $\lambda_{max}/\lambda_{min} \times \theta_{max}/\theta_{min}$. Именно по этой причине, установки во времяпролетном режиме чаще используются для экспериментов в реальном времени. Из выражения (В2) при времяпролетном режиме самое минимальное q , достижимое на установке, задается максимальной длиной волны в используемой части спектра, и максимально возможным расстоянием образец–детектор, самое максимальное q – минимальной длиной волны в используемой части спектра, и минимально возможным расстоянием образец–детектор.

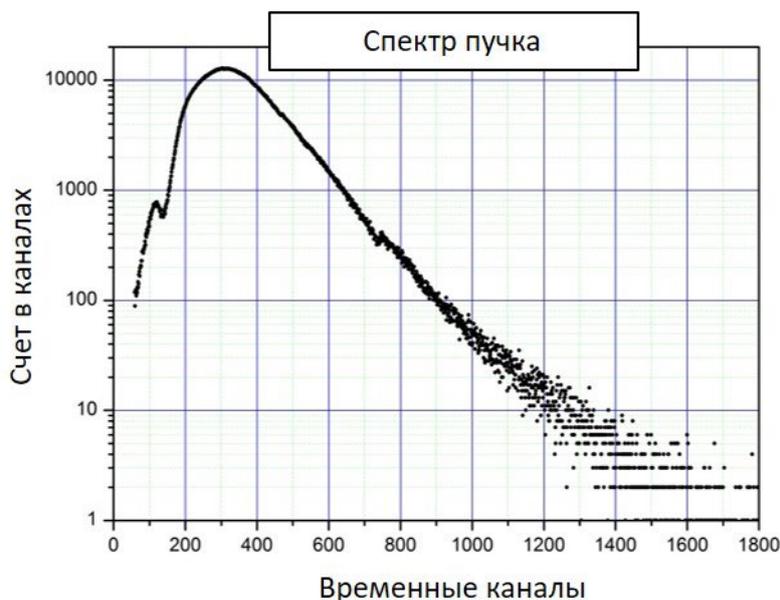


Рис.В3. Типичный вид спектра пучка тепловых нейтронов, падающего на образец, во времяпролетном режиме на импульсном источнике. Измерения проведены с некоторой ослабленной эффективностью детектора. Отсчет времени по оси абсцисс начат с некоторой задержкой (отсечение от быстрых нейтронов), t_{del} , после импульса нейтронов с источника. Ширина временного канала $\tau = 64$ мкс. Переход к длине волны осуществляется как $\lambda = h/m_n v = hL_0/(m_n t)$, где L_0 – полная пролетная база от источника (или прерывателя для стационарных источников) до детектора, а время пролета $t = t_{del} + N\tau$ определяется номером канала на спектре, N . Экспериментальные данные получены на импульсном реакторе ИБР-2, ОИЯИ (Россия).

Отметим, что на времяпролетных установках есть дополнительные возможности увеличения динамического диапазона. Изящная конфигурация для расширения динамического диапазона предложена и реализована на установке ЮМО, ОИЯИ (Дубна), с помощью двухдетекторной системы из детекторов $D1$, $D2$ [B2]. Из-за использования прямой видимости источника, часть спектра быстрых нейтронов попадает в установку. В детекторах для исключения взаимодействия пучка быстрых нейтронов с детектором вместо поглотителей сделаны отверстия для прохождения пучка. При последовательном расположении двух детекторов (Рис.В4) снимается одновременно две части кривых для разных расстояний образец-детектор, а перекрытие диапазонов по q достигается за счет использования широкого интервала (λ_{min} , λ_{max}) в используемом спектре (Рис.В3). Динамический диапазон такой системы определяется как $\lambda_{max}/\lambda_{min} \times \theta_{max,D1}/\theta_{min,D2}$. Учитывая характерные значения для минимального $L = 1$ м и максимального $L = 10$ м и выше, получаем, что при двухдетекторной конфигурации динамический диапазон увеличивается в 10 раз по сравнению с использованием одного детектора. При возможности использования $L > 10$ м и детектора $D2$ достаточно большого размера этот выигрыш становится еще больше.

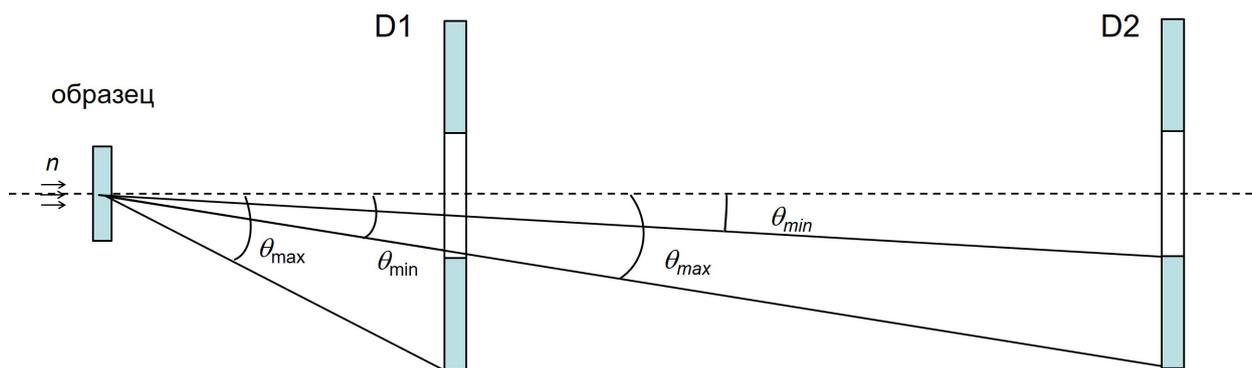


Рис.В4. Двухдетекторная схема на импульсном источнике. Два детектора ($D1$, $D2$) с центральными отверстиями для прохождения прямого пучка расположены на разных расстояниях от образца. Регистрируемый минимальный угол рассеяния для детектора $D1$ совпадает с максимальным углом рассеяния для детектора $D2$.

Оба режима, стационарный и времяпролетный, совершенно идентичны в отношении определяемого дифференциального сечения рассеяния, которое получают в абсолютных единицах с помощью калибровки (см. п. В.3). В сырых же данных есть существенное отличие. В стационарном режиме, так как используется фиксированная интенсивность начального пучка для заданной длины волны, распределение интенсивности рассеяния на ПЧД представляет фактически распределение интенсивности в обратном пространстве (вектор \vec{q} лежит в плоскости ПЧД). Во времяпролетном режиме, так как используются широкий спектр длин волн с неоднородным распределением (Рис.В3), интенсивности рассеяния на ПЧД сильно модулируется этим распределением. Чтобы увидеть изображение обратного пространства необходимо провести калибровку на

начальную интенсивность пучка. Статический (максимально возможное отношение q_{max}/q_{min} , получаемое с разными наборами параметров установки) и динамический (максимальное отношение q_{max}/q_{min} при одном наборе параметров установки) диапазоны зависят от ограничений на длину установки и стоимости детекторов большой площади.

Сегодня в нейтронных центрах по всему миру работает достаточно большое количество установок малоуглового рассеяния нейтронов. Накоплен большой опыт использования данного метода. В связи с закрытием ядерных реакторов ряд успешных установок выведены из эксплуатации или переведен для дальнейшей эксплуатации на действующие источники. Среди таких установок отметим следующие: V4, HMI (ФРГ); SANS, Risø (Дания); PAXY, PACE, PA20 – LLB (Франция); SANS-1, SANS-2 – HZG (ФРГ); Мембрана, ПИЯФ НИЦ КИ (Россия).

Список современных действующих установок SANS включает в себя: D11, D22, D33 – ILL (Франция); ORR SANS, CG-2, CG-3 – ORNL (США); NGB-nSOFT, NGB-30m – NIST NCNR (США); KWS-1, KWS-2, KWS-3, SANS-1 – MLZ (ФРГ); SANS-I, SANS-II (Risø-SANS) – PSI (Швейцария); NG3-CHRN, NG7-30m, C1-2 SANS-U, C3-2 SANS-J – JAERI (Япония); Quokka – ANSTO (Австралия); CG1B, HANARO (Южная Корея); ЮМО, ОИЯИ (Россия); YS, BNC (Венгрия); SANS, CARR (Китай); SANS-Suanni, CMRR (Китай); BL01, CSNS (Китай); Larmor, Loq, Sans2d, Zoom – ISIS (Великобритания); SANS (HZG-SANS-II), TuDelft (Дания); SANS, Drahva BARC (Индия); SANS, SAFARI-1 (ЮАР); SMARTer, BATAN (Индонезия).

Установки различаются по режиму сканирования и диапазонам сканирования \vec{q} . Некоторые из них оптимизированы под отдельные задачи. В основном тексте приведены многочисленные примеры экспериментальных кривых и 2D диаграмм рассеяния, полученных на различных установках SANS.

Отметим, что сегодня также создаются новые малоугловые установки разного типа и спецификаций на действующих источниках нейтронов, например, ИБР-2, ОИЯИ (Россия), и на источниках, выход которых на полную мощность ожидается в ближайшем будущем: ПИК, ПИЯФ НИЦ КИ (Россия), ESS (Швеция).

В.2. Выбор параметров проведения эксперимента и функция разрешения установки SANS

В случае измерения 1D кривой рассеяния на изотропной системе из определения q в малоугловом приближении (В2) неопределенность (*разрешение*) Δq из-за неопределенности $\Delta\lambda$ (немонохроматичность пучка в стационарном режиме или ширина вспышки во времяпролетном режиме) и угловой расходимости пучка $\Delta\theta$ имеет вид:

$$(\Delta q)^2 = q^2 (\Delta\lambda / \lambda)^2 + (2\pi\Delta\theta / \lambda)^2, \quad (\text{В3})$$

Из (B3) относительное разрешение по q определяется среднеквадратичной суммой относительных разрешений $\Delta\theta/\theta$, $\Delta\lambda/\lambda$:

$$(\Delta q / q)^2 = (\Delta\lambda / \lambda)^2 + (\Delta\theta / \theta)^2 . \quad (B4)$$

Уменьшение $\Delta\theta/\theta$ и/или $\Delta\lambda/\lambda$ улучшает разрешение по q , однако это приводит к уменьшению регистрируемой интенсивности и увеличению экспериментальной ошибки, поэтому требуется оптимизировать набор параметров установки из условия максимума регистрируемой интенсивности при заданном разрешении для фиксированных λ, θ . Из этого условия следует равенство двух составляющих в относительном разрешении по q :

$$\Delta\lambda / \lambda \approx \Delta\theta / \theta , \quad (B5)$$

что вполне понятно интуитивно – не имеет смысла улучшать значительно разрешение по одной из компонент (длины волны или угла рассеяния) при плохом разрешении другой. Неопределенность $\Delta\lambda$ задается либо параметрами монохроматора в стационарном режиме эксперимента, либо длительностью импульса нейтронов во времяпролетном режиме (от импульсного источника или от прерывателя на стационарном источнике при реализации времяпролетного режима). Неопределенность $\Delta\theta$ можно легко оценить для оптимальной конфигурации, представленной на Рис.В5. Интуитивно ясно, что для получения минимального пятна от прямого пучка на детекторной плоскости необходимо использовать следующие простые условия для радиусов круговых диафрагм (R_1, R_2) и пролетных длин до (L_1) и после (L_2) образца:

$$R_1 = 2R_2 = 2R \quad (B6a)$$

$$L_1 = L_2 = L \quad (B6b)$$

Здесь для удобства сделано переобозначение переменных: R и L обозначают оптимальные значения радиуса второй диафрагмы и двух пролетных баз соответственно; эти обозначения используются на Рис.В5. В этом случае пучок, образуемый прямой видимостью источника, в идеале не дает пятна на детекторе, и на детекторе присутствуют только полутень. Из Рис.В5 минимальное значение угла, $(\Delta\theta)_{\max}$, при котором рассеяние выходит из полутени пучка:

$$(\Delta\theta)_{\max} = 4R/L \quad (B7)$$

При изменении θ от 0 до $(\Delta\theta)_{\max}$ интенсивность пучка линейно спадает до нуля, т.е. для пучка имеет место треугольное распределение. Приближая такое распределение гауссовым распределением, приравнивают значения ширины на полувысоте; отсюда ширина пучка, или угловое разрешение установки:

$$\Delta\theta = (1/2)(\Delta\theta)_{\max} = 2R/L \quad (B8)$$

Этот расчет сделан для среднего сечения по диафрагмам (вдоль плоскости Рис.В5). По сути, он верен для тонких щелей, плоскость которых перпендикулярна Рис.В5, с длинами $2R_1, 2R_2$. Для круглых диафрагм учет траекторий пучка, выходящих из плоскости Рис.В5 дает [B3] при использовании некоторых приближений более точное выражение:

$$\Delta\theta = (3/2)R/L \quad (\text{B9})$$

В работе [B3] получено выражение для $\Delta\theta$ при произвольном наборе параметров установки R_1, R_2, L_1, L_2 . В неоптимальном случае на детекторе появляется след от прямого пучка, а распределение пучка имеет трапецеидальный вид, который при достаточно небольшом диаметре прямой видимости так же может быть приближен гауссовым распределением. В работе [B4] в случае стационарного режима ($\Delta\lambda/\lambda = \text{const}$) неопределенность $\Delta\theta$ предложено определять экспериментально из профиля пучка на детекторе. Для этого в пучок устанавливается аттенюатор (частичный поглотитель, например, плексиглаз толщиной ~ 5 мм, который снижает на несколько порядков поток нейтронов) и с детектора убирается поглотитель пучка (beam-stop на Рис.В1).

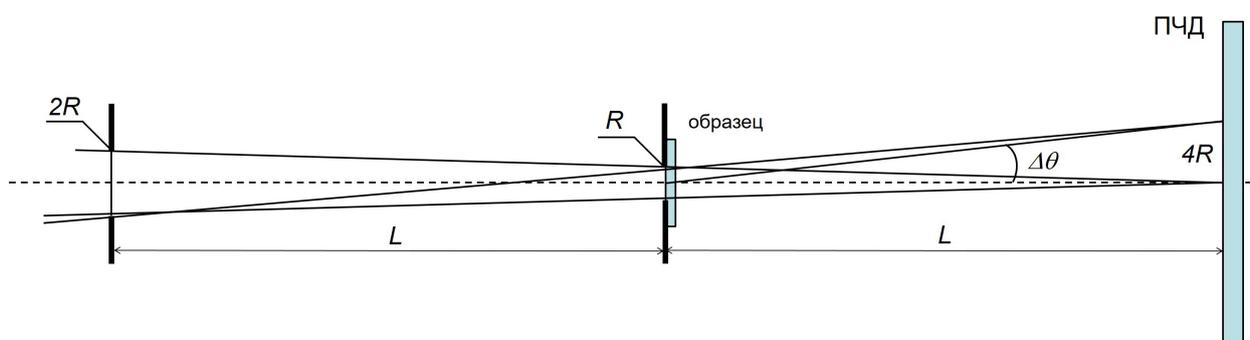


Рис.В5. Оптимальная коллимация установки SANS с двумя круговыми диафрагмами для достижения минимального расхождения пучка на детекторе. Уширение пучка (здесь полутень) задает угловое разрешение $\Delta\theta$.

Из (B9) видно, что регулировать $\Delta\theta$ можно, изменяя R и L . Из-за наличия двух диафрагм и двух пролетных баз, связанных оптимизационным соотношением (B6), при уменьшении R необходимо уменьшать площадь двух диафрагм одновременно (общий фактор $\sim R^4$), и так же при увеличении L увеличиваются обе пролетные базы (общий фактор $\sim 1/L^4$). Т.е. при уменьшении, например, R_2 в два раза или увеличении L_2 в два раза, интенсивность на детекторе упадет в 16 раз. Данный фактор ограничивает на практике разрешение установки, которое, в конце концов, зависит от мощности источника.

Как было показано в предыдущем пункте, L_2 определяет покрываемый диапазон q . Его выбирают исходя из требуемого диапазона, а изменяют на практике, двигая детектор. L_1 изменяют посредством использования прямых кусочных нейтронотводов, помещая в пучок последовательно нейтронотводы в требуемом количестве и размещая первую диафрагму после последнего нейтронотвода, т.е. начало коллимационной системы сдвигается к образцу с варьированием L_1 . Радиус R далее выбирают, исходя из требуемого разрешения/статистики, и размещают нужные диафрагмы в пучок. Для L_1, R_1, R_2 имеется фиксированный набор значений (3–4 значения). L_2 может меняться непрерывно за счет передвижения детектора вдоль оси пучка.

Предельное минимальное значение q_{\min} , которое может быть разрешено в эксперименте, формально есть неопределенность (B3) при $q = 0$, т.е. оно полностью определяется геометрическим расхождением пучка:

$$q_{\min} = (\Delta q)_{\min} = 2\pi\Delta\theta/\lambda. \quad (\text{B10})$$

При времяпролетном режиме здесь для λ следует подставлять максимальное λ в используемом интервале.

Так как при сканировании обратного пространства при заданных параметрах установки в эксперименте меняются либо θ , либо λ , либо обе переменные, удовлетворить условию (B5) одновременно для всех q невозможно. Поэтому, параметры выбирают таким образом, чтобы оптимум приходился на некоторую среднюю точку в покрываемом диапазоне q .

Для типичных диапазонов на установках SANS в отношении длин волн нейтронов ($\lambda \sim 0.1 - 1$ нм), углов рассеяния ($\theta \sim 0.005 - 0.5$ рад) и векторов рассеяния ($q \sim 0.01 - 5$ нм⁻¹) из (B2) и (B3) получаем, что относительное разрешение установки SANS, $\Delta q/q$, определяется угловым разрешением и варьируется от 5% (большие q) до 30% (малые q). Отсюда для предотвращения потери интенсивности согласно (B5) разрешение $\Delta\lambda/\lambda$ не должно быть высоким. По этой причине на стационарных источниках используются специальные монохроматоры с низкой монохроматичностью – селекторы скоростей с варьируемым относительным разрешением $\Delta\lambda/\lambda$ от 5 до 20%. При стационарном режиме разрешение Δq в разных точках q оценивают согласно (B3), используя экспериментальное значение $\Delta\theta$ [B4] или ее аналитическую оценку для неоптимальной конфигурации [B3]. При времяпролетном режиме в (B3) необходимо учитывать изменение $\Delta\lambda/\lambda$ для разных длин волн в используемом интервале.

Функцию сглаживания, соответствующую неопределенности по q , называют *функцией разрешения*. Регистрируемая в эксперименте кривая рассеяния есть свертка истинного сечения рассеяния с функцией разрешения $R(q, q_1)$:

$$\frac{d\tilde{\Sigma}}{d\Omega}(q) = \int \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q_1)R(q, q_1)dq_1 \quad (\text{B11})$$

Для аксиально-симметричной геометрии установки SANS (Рис.В5) функция разрешения приблизительно имеет вид [B4]:

$$R(q, q_1) = (q_1 / (\Delta q)^2) \exp[-\frac{1}{2}(q_1^2 + q^2) / (\Delta q)^2] I_0(qq_1 / (\Delta q)^2), \quad (\text{B12})$$

где $I_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. До перехода в область широкоугольной дифракции ($q > 1$ нм⁻¹) функция разрешения близка к нормальному распределению [B3]:

$$R(q, q_1) \approx (1/\sqrt{2\pi}\Delta q) \exp[-(q - q_1)^2 / 2(\Delta q)^2] \quad (\text{B13})$$

с шириной Δq согласно (B3). Отметим, что в области $q > 1 \text{ нм}^{-1}$ приближение (B2) начинает заметным образом отличаться от истинного значения q , поэтому необходимо пользоваться точным выражением (A29). Функция (B12) получена в предположении о гауссовом распределении λ и гауссовом уширении пучка. Она не учитывает конечный размер пиксела на ПЧД, который соответствует отдельному \bar{q} . Размеры квадратных пикселов на ПЧД делаются достаточно малыми, поэтому при малых углах рассеяния и малых размерах, уширение из-за конечного размера пиксела можно также считать гауссовым. Захватываемый ПЧД диапазон (q_{min}, q_{max}) условно разделяется на кольца с шириной w (на детекторе ей соответствует ширина Δr , упоминаемая в пункте B.1) Ширина w выбирается, чтобы обеспечить достаточную статистику во всех экспериментальных точках q . Минимально возможное w – это размер пиксела. Соответствующая поправка уширения в (B12), (B13) имеет вид: $(\Delta q)^2 \rightarrow (\Delta q)^2 + w^2$. Аналогичную поправку следует сделать и для (B10): $q_{min}^2 \rightarrow q_{min}^2 + w^2$. Отметим, что на практике уширение из-за разрешения детектора не включают в оптимизацию и строят кривую с максимально возможным (по статистике) количеством точек по q . Действительно для каждого q , из-за разной Δq , оптимизация будет давать свою ширину для кольца усреднения на детекторе. Также оптимальная конфигурация, как было отмечено выше, реализуется только для ограниченной области по q на детекторе. Поэтому разумно выбрать наилучшее возможное разрешение на детекторе, которое позволяет статистика. Как правило, используется равномерное разбиение по интервалу (q_{min}, q_{max}) . В случае неравномерного разбиения ширина w становится зависимой от q , что нужно дополнительно учитывать в поправке Δq .

На Рис.В6 даны примеры функции разрешения для различных q на детекторе для заданного набора параметров установки SANS вместе с иллюстрацией влияния функции разрешения на кривую рассеяния для различных типов кривых рассеяния. Из него видно, что:

- влияние конечного разрешения на форм-фактор определенной формы схоже с эффектом полидисперсности (Рис.В6б); его влияние в области Гинье минимально;
- эффект разрешения слабо проявляется для степенных зависимостей (Рис.В6с);
- эффект разрешения существенен для дифракционных пиков в малоугловой области (Рис.В6д); с ростом q наблюдается слабая асимметрия пика при свертке (для правого пика свертка при отходе от центра пика «затянута» в отличие от левого).

Подгонку модельных кривых рассеяния к экспериментальным данным следует проводить согласно (B11). В целом из-за достаточно высокой симметрии функции разрешения для аксиально-симметричной геометрии ее влияние слабо искажает (в отличие, например, от щелевой геометрии) характер кривой рассеяния; на практике стараются сделать эффект разрешения как можно меньшим. Для учета эффекта разрешения при подгонке в файлах данных, наряду с колонками q , I , σ , принято добавлять колонку Δq , т.е. для каждой экспериментальной точки q дополнительно указывается

разрешение. Существует, однако, проблема учета разрешения при сильном пересечении данных, измеренных с разным разрешением. Если пересечения между участками кривых, измеренных при разных наборах параметров установки, небольшие, то можно для каждой точки из разных участков использовать свое Δq . Пример зависимостей $\Delta q/q$ для двух наборов параметров установки SANS в стационарном режиме (согласно (B4)) с малым перекрытием представлен на Рис.В7а. Если же пересечения большие (как, например, на Рис.В2), что чаще всего имеет место при реализации времяпролетного режима, то эффективнее использовать суммарную статистику от разных наборов для повышения точности, а для Δq указывать некоторую усредненную величину. В разных нейтронных центрах используются различные эмпирические алгоритмы усреднения Δq . На Рис.В7б представлен пример зависимостей $\Delta q/q$ для двух наборов параметров времяпролетной установки SANS с взвешенным усреднением разрешений с разных колец [B5].

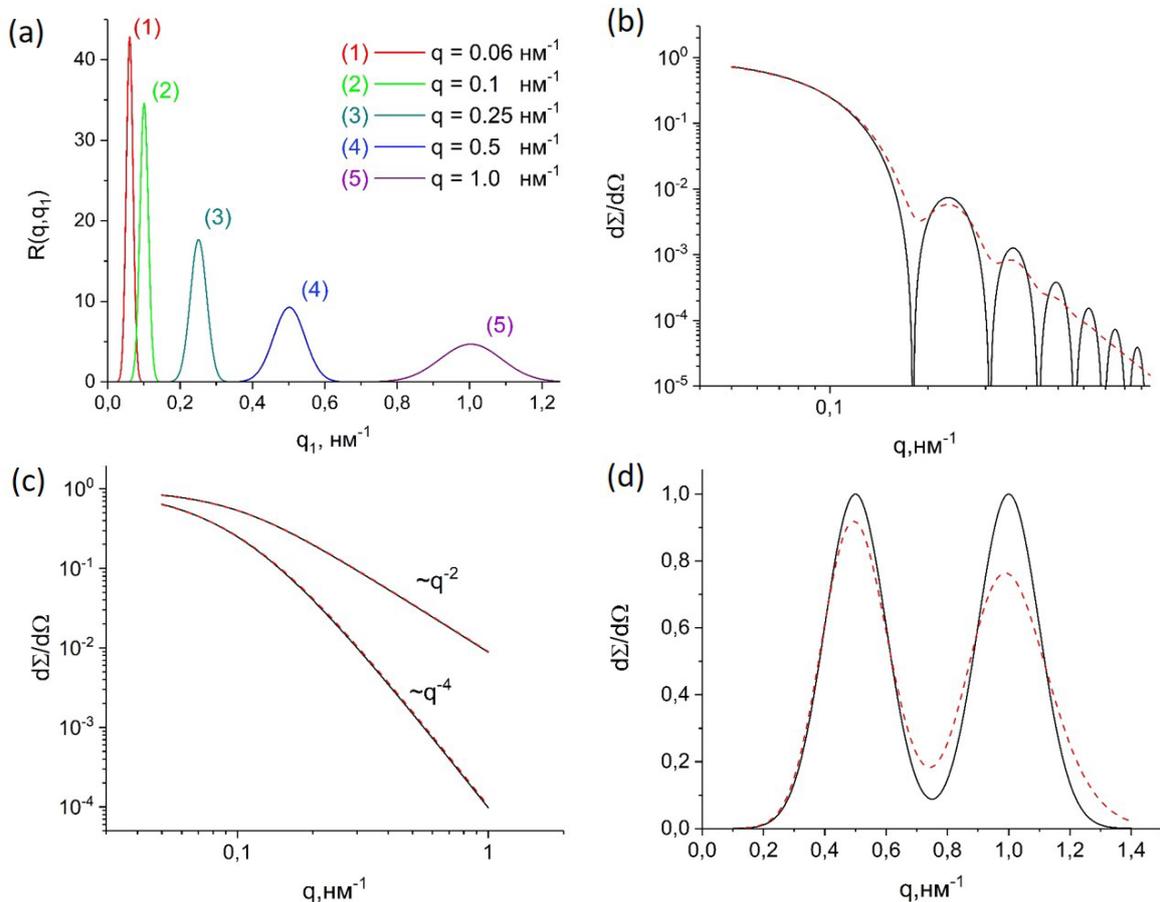


Рис.В6. (а) Функция разрешения для разных значений q согласно (B12). Для Δq используется зависимость (B3) в виде $(\Delta q)^2 = A + Bq^2$, где $A = 6.2 \times 10^{-5}$ nm⁻², $B = 7.2 \times 10^{-3}$ (параметры взяты из [B4]: $\Delta\lambda/\lambda = 0.18$; A определен экспериментально и соответствует коллимации пучка на детекторе при $R_1 = 8$ мм; $R_2 = 4$ мм; $L_1 = 2.25$ м; $L_2 = 3$ м). Даны примеры сглаживания за счет эффекта функции разрешения кривых рассеяния (сечение рассеяния в произвольных единицах) для: (b) шаров; (c) степенных зависимостей; (d) дифракционных пиков в малоугловой области.

В случае анализа 2D диаграмм учет разрешения должен проводиться по каждой из компонент q_x , q_y на детекторе с соответствующими функциями разрешения гауссового вида по каждой из компонент. При достаточно малых q 2D функция разрешения из-за угловой расходимости и неопределенности в длине волны симметрична. Ширины распределений по направлениям зависят от ширин пиксела, w_x и w_y :

$$(\Delta q)_x^2 = (\Delta q)^2 + w_x^2, \quad (\text{B14a})$$

$$(\Delta q)_y^2 = (\Delta q)^2 + w_y^2. \quad (\text{B14b})$$

Выражения (B14) подразумевают, что ширины пиксела по двум направлениям из-за технологических особенностей детектора могут быть разными. Регистрируемая в эксперименте 2D диаграмма рассеяния есть двойная свертка:

$$\frac{d\tilde{\Sigma}}{d\Omega}(\bar{q}) = \iint \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\bar{q}')R(q_x, q'_x)R(q_y, q'_y)dq'_x dq'_y. \quad (\text{B15})$$

При больших q в 2D функции разрешения появляется асимметрия по направлениям вдоль \bar{q} и перпендикулярно \bar{q} . Учет становится более сложным. Условия на симметричность и учет асимметрии для 2D функции разрешения в общем случае см. в [B3].

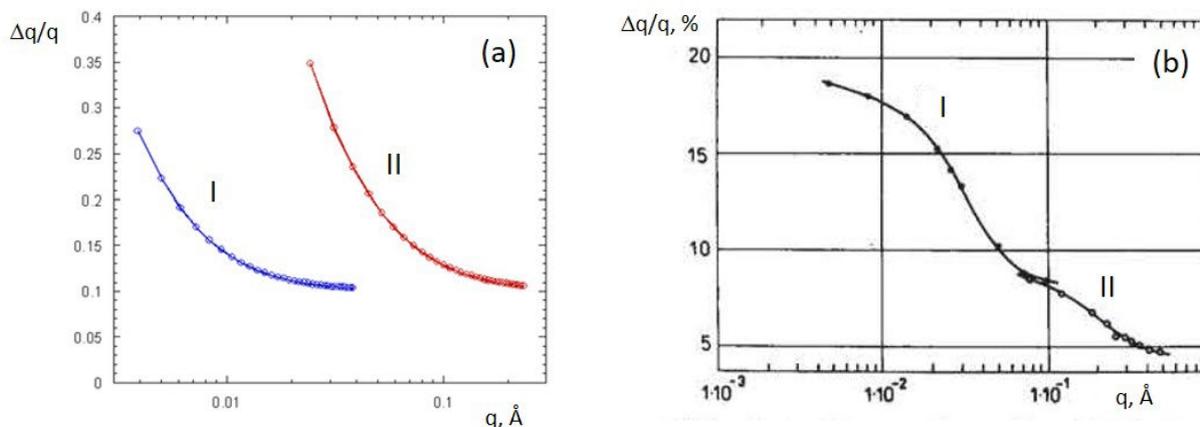


Рис.В7. Изменение относительного разрешения от q для двух наборов параметров установки SANS разного типа: (а) стационарный режим; набор I – $\lambda = 1.2$ нм, $L = 4.7$ м, $\Delta r = 1$ см; набор II – $\lambda = 0.6$ нм, $L = 1.5$ м, $\Delta r = 1$, см. [B6]. (б) времяпролетный режим, взвешенное усреднение по кольцам; набор I – $\lambda = 0.07 \div 0.7$ нм, $L = 12.5$ м, $r = 5 \div 25$ см, $\Delta r = 2$ см; набор II – $\lambda = 0.07 \div 0.7$ нм, $L = 4.5$ м, $r = 10 \div 40$ см, $\Delta r = 2$ см. [B5].

В.3. Абсолютные измерения в малоугловом рассеянии нейтронов

Эксперименты SANS проводят в плоской конфигурации образца (Рис.В1). В случае жидкого или порошкового образца, последний помещается в контейнер (в большинстве случаев кварцевую кювету, характеризующуюся высоким пропусканием в широком диапазоне q) с определенной длиной оптического пути (толщина l на Рис.В1). Здесь и далее все интенсивности имеют размерность $[\text{с}^{-1}]$. Для макроскопического сечения плоского образца с фиксированной достаточно малой толщиной l при пропускании пучка через образец для интенсивности рассеяния имеем:

$$I = \Phi_0 V \Sigma = I_0 l \Sigma, \quad (\text{B16})$$

где I_0 – интенсивность начального пучка, V – объем образца. Толщина l должна быть малой, чтобы удовлетворить условию:

$$l \Sigma \ll 1, \quad (\text{B17})$$

которое, по сути, является условием однократного рассеяния. В случае интенсивности, соответствующей дифференциальному сечению рассеяния, для некоторой малой окрестности телесного угла, $\Delta\Omega$, на детекторе, соответствующей углу рассеяния, имеем:

$$I = I_0 l \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Delta\Omega. \quad (\text{B18})$$

Для достаточно толстого образца условие (B17) нарушается. Проявляется многократное рассеяние, которое в первом приближении приводит к следующей модификации (B18) [B7]:

$$I = I_0 T l \frac{d\Sigma}{d\Omega} \Delta\Omega, \quad (\text{B19})$$

где T – пропускание образца согласно определению (A11), задаваемое полным макроскопическим сечением рассеяния. Из выражения (B19) получают оптимальное значение толщины образца, находя максимум произведения Tl . Использование оптимальной толщины для образца становится особенно важным при низком прохождении ($T < 0.5$).

На практике в эксперименте присутствует еще несколько факторов, которые дополнительно влияют на детектируемую интенсивность. В общем случае полное выражение для интенсивности рассеяния на образце имеет вид:

$$I_s = I_0 \varepsilon T_s T_c l_s \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_s \Delta\Omega + T_s I_c + B. \quad (\text{B20})$$

Дополнительные величины здесь по сравнению с (B19): ε – эффективность детектора, T_c – пропускание контейнера, I_c – интенсивность рассеяния контейнером, когда там нет образца, B – интенсивность внешнего фона в экспериментальном зале. Для получения дифференциального сечения рассеяния в абсолютных единицах необходимо измерить

интенсивность рассеяния стандарта с известным сечением рассеяния. По аналогии с (B20) для стандарта имеем:

$$I_w = I_0 \varepsilon T_w T_c I_w \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_w \Delta\Omega + T_w I_c + B. \quad (\text{B21})$$

Выражение (B21) аналогично (B20), но с индексом w , который обозначает стандарт. Соответственно $(d\Sigma/d\Omega)_w$ – известное дифференциальное сечение рассеяния стандарта. Для извлечения дифференциального сечения рассеяния $(d\Sigma/d\Omega)_s$ производят ряд коррекций (B20) и (B21). Коррекция на мощность источника, которому пропорциональна I_0 , производится делением всех измерений на счет монитора (монитор – детектор с низкой эффективностью, измеряющий высококую интенсивность проходящего через него прямого пучка в относительных единицах). В отдельных экспериментах при тех же параметрах установки проводят измерения I_c и B . В первом случае на место образца помещается пустой контейнер, во втором – поглотитель тепловых нейтронов (например, кадмий). Пропускания образца, ячейки и стандарта T_s , T_c , T_w определяют в отдельных экспериментах с ослабленным прямым пучком, помещая в пучок, например, плексиглаз толщиной 5 мм и убирая поглотитель прямого пучка из центра детектора. При этом измеряется отношение интенсивностей в центре детектора в присутствии и отсутствие образца, кюветы и стандарта соответственно. Измерение стандарта позволяет провести коррекцию на ε и представить $(d\Sigma/d\Omega)_s$ в абсолютных единицах. Объединяя (B20) и (B21), получаем:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_s \approx \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_w \frac{(1/d_s)[I'_s/(T_s T_c) - I'_c/T_c]}{(1/d_w)[I'_w/(T_w T_c) - I'_c/T_c]}. \quad (\text{B22})$$

Здесь штрих у интенсивностей, I' , означает экспериментально измеренную интенсивность, скорректированную на монитор и фон. В случае, если образец не требует контейнера (например, твердая пластина), то необходимо учесть фон следа пучка на детекторе (который неявно содержался в рассеянии контейнером). Для этого в (B20) для образца измерение контейнера I_c заменяется на измерение пустого пучка, I_b , в тех же условиях, а пропускание контейнера заменяется на 1. Измерения стандарта – те же. В итоге:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_s \approx \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_w \frac{(1/d_s)[I'_s/T_s - I'_b]}{(1/d_w)[I'_w/(T_w T_c) - I'_c/T_c]}. \quad (\text{B23})$$

Получая $(d\Sigma/d\Omega)_s$ при разных параметрах установки, получают широкое покрытие интервала q (см. Рис.В2). В областях перекрытия части полной кривой рассеяния, полученные при разных параметрах, после калибровки должны совпадать. Параметры выбираются специально таким образом, чтобы в эксперименте имели место такие области перекрытия для контроля правильности «сшивки» частей кривых.

В классическом эксперименте по малоугловому рассеянию, когда концентрация неоднородностей в некоторой матрице мала (менее 10 об. %), а некогерентное рассеяние

на матрице составляет от нескольких процентов и выше от когерентного рассеяния на исследуемых неоднородностях, для «сшивки» частей кривой рассеяния необходимо провести экспериментальную коррекцию на фоновое рассеяние матрицей («растворителем»). Особенно это важно при реализации вариации контраста, когда некогерентный фон меняется вместе с варьированием соотношения Н/Д компонент в системе. Для этого параллельно измеряется рассеяние на чистой матрице (растворителе), которое потом калибруется аналогично (B22), (B23) и вычитается для каждой части кривой:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{solution}} - \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{solvent}} \cdot \quad (\text{B24})$$

Тот факт, что некогерентное рассеяние самих неоднородностей заменяется некогерентным рассеянием матрицы, составляет эффект остаточного некогерентного фона и проявляется при больших q . Для того, чтобы этот эффект был мал, концентрация неоднородностей не должна превышать 10 об. %. Если фон разрешается при больших q , следует проводить достаточно точное измерение фоновой подложки. При подгонке в моделях вводится варьируемый параметр остаточного фона. Если фон не разрешается явно при ограниченном q_{max} в эксперименте, при подгонке могут возникать неоднозначности, например, в отношении определения показателей степенной зависимости дифференциального сечения рассеяния (см., например, [B8]).

В качестве стандарта наиболее эффективным для широкого класса экспериментов оказалось использование материалов с преимущественным некогерентным рассеянием. В этом случае рассеяние изотропно, т.е. дифференциальное сечение представляет собой константу. Так, для ванадия: $\sigma_{\text{coh}} \approx 0$, $\sigma_{\text{inc}} = 4.98 \times 10^{-24} \text{ см}^2$. Некогерентное макроскопическое сечение рассеяния ($d\Sigma/d\Omega = 0.036 \text{ см}^{-1}$) для поликристалла хорошо рассчитывается в приближении неподвижных центров рассеяния с учетом поправки на многократное рассеяние при толщине образца до 5 мм. Однако абсолютное значение рассеяния не очень большое, т.е. калибровка требует достаточно много времени. Это время можно существенно понизить, используя материалы с большим некогерентным рассеянием. Так, для водорода: $\sigma_{\text{coh}} = 1.76 \times 10^{-24} \text{ см}^2$, $\sigma_{\text{inc}} = 79.7 \times 10^{-24} \text{ см}^2$, поэтому подходящими для калибровки являются водородсодержащие материалы, например, вода. Однако напрямую рассчитать сечение рассеяния воды не представляется возможным из-за ограничений в использовании приближений полностью неподвижных и полностью свободных ядер, а также существенной компоненты неупругого рассеяния. Для получения абсолютного сечения рассеяния воды используют предкалибровку на ванадий [B7]. Из условия максимума произведения Tl экспериментальным образом выбирается оптимальная толщина стандарта (для воды 1 мм). Далее измеряется сечение рассеяние воды толщиной 1 мм согласно (B23), используя известное сечение ванадия. Получено [B7], что интенсивность рассеяние при пропускании пучка воды толщиной 0.5–2 мм хорошо описывается зависимостью:

$$I_w = I_0 \varepsilon T_c l_w \Delta\Omega g(1-T)/(4\pi) + T_w I_c + B, \quad (\text{B25})$$

где g – так называемый фактор неупругого рассеяния, который измеряется с помощью предкалибровки. Его зависимость от длины волны нейтронов хорошо описывается эмпирическим выражением:

$$g(\lambda) = 1 - \exp(-0.6\lambda^{1/2}). \quad (\text{B26})$$

Используют и другие стандарты, например, разбавленные водные растворы клубков полимеров с достаточно большой (и известной) массой [B7], белков [B9] и прочие системы с преимущественно когерентным рассеянием. Использование сильных когерентных рассеивателей (предварительно откалиброванных на воду) в малоугловой области позволяет существенно снизить время на калибровку. Однако, требования к обеспечению стабильности при хранении таких стандартов существенно строже, чем в случае воды.

В ряде случаев применяются особые подходы для выделения $(d\Sigma/d\Omega)_s$ из общего выражения (B20). Так, на времяпролетной установке ЮМО на импульсном источнике ИБР-2, ОИЯИ (Дубна) [B10] используется прямая видимость замедлителя реактора, что позволяет использовать тепловые нейтроны с минимальной длиной волны менее 0.1 нм и получать большой динамический диапазон по q (см. Рис.В4.). Как следствие, часть спектра быстрых нейтронов пролетает вдоль установки и замедляется на ее различных элементах. Измерение такого дополнительного фона затруднено, поэтому, для слаборассеивающих систем (для которых необходим учет фона) предложена отличная от (B22), (B23) схема калибровки. В качестве стандарта используется пластина (толщина порядка 1 мм) ванадия, располагаемая перед детектором на расстоянии 1.5 м. Она может автоматически вводиться и выводиться из пучка нейтронов. Для каждого набора параметров установки делается два измерения: для образца без стандарта в пучке (I_s) и для образца со стандартом в пучке (I_{sv}). Учет вклада от стандарта по аналогии с (B22), (B23) позволяет выделить $(d\Sigma/d\Omega)_s$ в виде:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_s = \frac{I_s}{I_{sv} - I_s} \frac{(\Delta\Omega)_v T_v l_v}{(\Delta\Omega)_s l_s} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_v, \quad (\text{B27})$$

где $(\Delta\Omega)_s$, $(\Delta\Omega)_v$ – телесные углы на детекторе для нейтронов, рассеянных на образце и на ванадии; T_v , l_v – пропускание и толщина ванадиевого стандарта; $(d\Sigma/d\Omega)_v$ – макроскопическое дифференциальное сечение рассеяния ванадия. Видно, что такая калибровка не требует измерений пропускания образца и стандарта. Однако появляется достаточно малое (но, как показывает практика, незначительное) искажение при использовании разных длин волн, приходящих для заданного q на детекторе от образца и от стандарта (из-за разных углов рассеяния). Также, и это более существенно, для обеспечения одинаковой статистической точности двух видов измерения требуется времена измерения одного порядка. Тем не менее, такая процедура позволяет выделять $(d\Sigma/d\Omega)_s$ из интенсивности, превышающей фон всего лишь на несколько процентов. С одной стороны, вплоть до половины времени измерений тратится на калибровку, с другой стороны, в рассматриваемой процедуре уже содержится неявно измерение фона. В случае

стандартной процедуры согласно (B22), (B23) при малом превышении сигнала над фоном, измерение фона так же требует времени, сравнимого со временем измерения образца. В данном случае это вопрос не эффективности калибровки, а вопрос эффективности учета фона.

В.4. SANS с поляризованными нейтронами

Организация эксперимента с поляризованными нейтронами, наряду с приложением к образцу внешнего магнитного поля, требует помещения в пучок ряда специальных устройств в дополнение к общей схеме (Рис.1.7), которые представлены на Рис.В8. Прежде всего, это *поляризатор*, который преобразует неполяризованный пучок нейтронов в поляризованный. Принцип его работы основывается на разных отражательных свойствах специального покрытия в отношении двух проекций спина нейтрона на выделенную ось. Современные поляризаторы основываются на так называемых магнитных суперзеркалах и имеют V-форму из двух плоских зеркал, наклоненных к пучку под определенным углом. Проходящие через такую конструкцию (или каскад) нейтроны поляризованы преимущественно вдоль одного направления (определяется структурой зеркала). Нейтроны с противоположной поляризацией преимущественно задерживаются в поляризаторе, т.е. интенсивность пучка падает приблизительно в два раза при прохождении через поляризатор. Поляризаторы характеризуются *степенью поляризации*:

$$P = (N^+ - N^-)/(N^+ + N^-), \quad (\text{B28})$$

где N^+ , N^- – число нейтронов в пучке, поляризованных по и против заданного направления. Параметр P показывает, какая часть нейтронов в пучке поляризована, и меняется от 1 (полная поляризация) до 0 (отсутствие поляризации). Для высококачественного эксперимента эта величина должна слабо отличаться от 1. На времяпролетных установках P есть функция длины волны, поэтому, наряду со статистической значимостью, в эксперименте с поляризованными нейтронами интервал используемых длин волн дополнительно корректируется в отношении приемлемой поляризации пучка.

Для управления проекцией спина нейтрона в отношении направления внешнего магнитного поля на образце (по полю и против поля) в пучок перед образцом помещается *спин-флиппер*. Во включенном состоянии это устройство при прохождении через него пучка меняет спин нейтронов в пучке на противоположный без изменения своей интенсивности. Спин-флипперы характеризуются эффективностью – вероятностью переворота спина, e . Для высококачественного эксперимента эта величина должна быть около 1. Далее поляризованный пучок попадает в область действия внешнего магнитного поля на образце. Из-за относительно малой скорости тепловых нейтронов происходит адиабатический поворот магнитного момента нейтрона по или против (в зависимости от поляризации) направления напряженности магнитного поля.

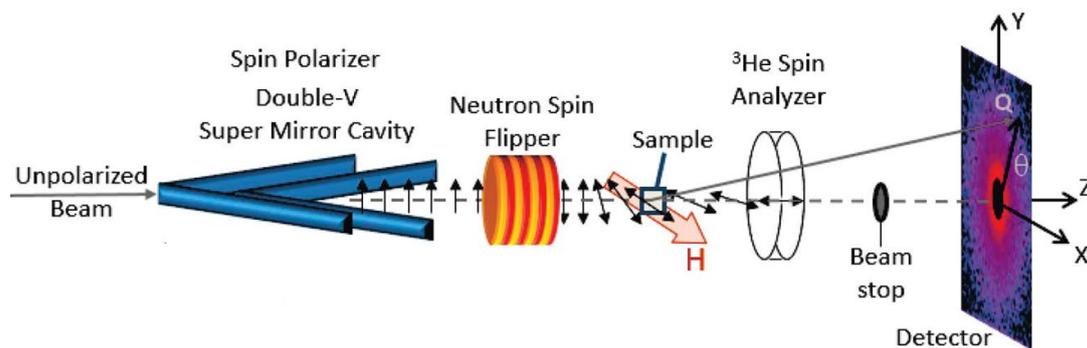


Рис.В8. Дополнительные компоненты установки SANS с поляризационным анализом для образца во внешнем магнитном поле [В11]. В отсутствие ^3He -анализатора проводится частичный анализ поляризации (режим SANSPOL); анализируются два измерения с разной исходной поляризацией I^- (вдоль поля) и I^+ (против поля). В присутствии анализатора проводится полный поляризационный анализ (POLARIS); анализируются четыре измерения с разной поляризацией с возможностью изменения поляризации при рассеянии: I^-, I^+, I^-, I^{++} .

Для *полного поляризационного анализа* (часто обозначается как режим *POLARIS*) в установку после образца помещают *анализатор поляризации*. Эффективное использование анализа поляризации в методе SANS требует широкополосного (по длине волны) и широкоугольного (по углу рассеяния) анализатора для покрытия широкого интервала по q . Данному требованию удовлетворяет газовый фильтр на основе ^3He , применение которого активно развивается в ряде нейтронных центров (NIST, MLZ, J-PARC и др.). Принцип, лежащий в основе работы такого фильтра, основан на зависимости ядерной реакции захвата теплового нейтрона гелием-3 от ориентации спина нейтрона относительно спина ядра. При поляризации ядер гелия-3 через фильтр проходят преимущественно нейтроны с параллельным направлением спина нейтрона: $\sigma_a^- [\text{барн}] \approx 6000 \lambda [\text{Å}]$, $\sigma_a^+ [\text{барн}] \approx 5 \lambda [\text{Å}]$. Ядра ^3He в газообразном состоянии поляризуются во внешнем магнитном поле согласно специальной процедуре, после чего газ поступает в цилиндрический объем анализатора, и анализатор устанавливается в пучок перед детектором в защитном от влияния внешних магнитных полей кожухе. Из-за влияния рассеивающих магнитных полей фильтр помещают на достаточном удалении от места образца, поэтому для захвата широкого угла диаметр сосуда с газом необходимо делать сравнительно большим (> 5 см). Степень поляризации таких фильтров меняется от 0.5 для $\lambda \approx 0.5 \text{ Å}$ до 1 для $\lambda > 2 \text{ Å}$. Поляризация падает со временем (характерные времена релаксации около 200 ч и выше), поэтому фильтр надо обновлять. Несмотря на это, ^3He -фильтры позволяют (в отличие от плоских или многоселевых анализаторов) проводить в целом полноценные эксперименты SANS в стандартной геометрии. Преимуществом ^3He -анализатора является то, что поляризация гелия может изменяться управляемым образом на противоположную. Это позволяет варьировать чувствительность анализатора к двум типам поляризации рассеянных нейтронов. Таким образом, не требуется установка

дополнительного спин-флиппера после образца. Комбинируя два состояния спин-флиппера и анализатора, измеряют четыре вида интенсивности рассеяния, учитывающие возможность изменения проекции спина нейтрона при рассеянии: I^- , I^+ , I^{-+} , I^{+-} . Производство и поддержка работы такого анализатора требует специальной инфраструктуры, которая доступна сегодня на ограниченном числе источников нейтронов. Отметим, что аналогичным принципом работы обладают протонные фильтры, которые также пробуются как поляризаторы тепловых нейтронов в некоторых центрах (PSI). Они нечувствительны к рассеивающим магнитным полям, что позволяет располагать их ближе к образцу и уменьшать размер при сохранении тех же углов захвата, что и для ^3He -анализаторов.

В эксперименте типа *SANSPOL* (см. п. 5.3.2.) анализ поляризации рассеянных нейтронов не проводится. Такая методика не требует наличия анализатора, что делает ее реализацию более распространенной на установках SANS по сравнению с полным поляризационным анализом. При поляризации только исходного пучка осуществляется два измерения: с выключенным и включенным спин-флиппером. Анализ соответствующих интенсивностей когерентного рассеяния I (проекция спина по полю, магнитный момент нейтрона против поля) и I^+ (проекция спина против поля, магнитный момент нейтрона по полю) не учитывает вероятность изменения спинового состояния при рассеянии. С учетом степени поляризации и эффективности спин-флиппера выражения (5.26) корректируются как [B12]:

$$I^+ \approx F_N^2 + \{F_M^2 - 2P\varepsilon F_N F_M\} \sin^2 \varphi \quad (\text{B29a})$$

$$I^- \approx F_N^2 + \{F_M^2 + 2PF_N F_M\} \sin^2 \varphi \quad (\text{B29b})$$

Важным аспектом развития полного широкоугольного поляризационного анализа с аксиальной геометрией на установках SANS является то обстоятельство, что данная методика может использоваться не только при изучении магнитного рассеяния. Как отмечено в *Приложении А* (п. А.4), сечения ядерного рассеяния зависят от взаимной ориентации спина нейтрона и ядра атомов, что приводит к спиновой некогерентности при рассеянии нейтронов на неполяризованных ядрах. Используя полный поляризационный анализ, можно разделить в данном случае когерентную и некогерентную составляющую, используя известную вероятность рассеяния с переворотом спина для некогерентного рассеяния, $2/3$ [B13, B8]. Отсюда, интенсивности некогерентного и когерентного рассеяния:

$$I_{inc} = (3/2) I_{SF}, \quad (\text{B30a})$$

$$I_{coh} = I_{NSF} - (1/2) I_{SF}, \quad (\text{B30b})$$

где компоненты с интенсивности рассеяния с переворотом спина, I_{SF} , и без переворота спина, I_{NSF} , определяются из полного поляризационного анализа. Таким образом, даже в отсутствие магнитной составляющей рассеяния измерения с полным поляризационным анализом имеют смысл для разделения когерентного и некогерентного (спиновая

некогерентность) рассеяния. Так как в большинстве случаев экспериментов SANS основной вклад в некогерентность дает водород из-за спиновой некогерентности, фактически реализация такого вида эксперимента позволяет исключить фон от некогерентного рассеяния. В малоугловом рассеянии нейтронов это особенно важно, когда анализируются большие q , а именно, когда: (i) нет возможности выделить четкой фоновой подложки; (ii) при заметном влиянии остаточного некогерентного фона при изотопном замещении H/D только в растворителе (см. п. В.3). Точное разделение составляющих когерентного и некогерентного рассеяния на практике носит более сложный характер, так как требуются коррекции на несовершенства поляризатора и спин-флиппера, многократное рассеяние и т.п. [B8].

Литература к Приложению В

- [B1] A. Feoktystov, et al., *J. Appl. Cryst.* 48 (2015) 61-70
- [B2] A.I. Kuklin, A.K. Islamov, V.I. Gordeliy, *Neutron News* 16(3) (2005) 16–18
- [B3] J.S. Pedersen, D. Posselt, K. Mortensen, *J. Appl. Cryst.* 23 (1990) 321-333
- [B4] T. Freltoft, J. K. Kjems, S. K. Sinha, *Phys. Rev.* 33 (1986) 269-275
- [B5] Yu.M. Ostanevich, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 15 (1988) 91-103
- [B6] F. Cousin, *EPJ Web Conf.* 104 (2015) 01004
- [B7] G.D. Wignall, F.S. Bates, *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 28–40
- [B8] E. Babcock, et al., *Physics Procedia* 42 (2013) 154–162
- [B9] D.P. Myatt, L. Hatter, S.E. Rogers, A.E. Terry and L.A. Clifton, *Biomed. Spectr. Imaging* 6 (2017) 123–134
- [B10] А.И. Куклин и др., *Кристаллография* Т. 66. №2. (2021) 230–241
- [B11] K.L. Krycka, et al., *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 207203
- [B12] A. Wiedenmann, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 428-432
- [B13] Th.R. Gentile, G.L. Jones, A.K. Thompson, J. Barker, Ch.J. Glinka, B. Hammouda, J.W. Lynn, *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 771-774

Приложение С

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ИЗ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

С.1. Двумерный форм-фактор ориентированного вытянутого прямоугольного параллелепипеда

Под вытянутым параллелепипедом подразумевается параллелепипед со сторонами $2a$, $2b$, $2c$, в котором $c \gg a, b$. Пусть (X, Y, Z) прямоугольная система координат, связанная с параллелепипедом: ее начало координат расположено в центре масс параллелепипеда, а оси направлены вдоль его ребер как показано на Рис.С1а, ось Z сонаправлена с длинной стороной. Другая прямоугольная система координат (x, y, z) связана с детектором (Рис.С1), ось z перпендикулярна плоскости детектора. В обратном пространстве соответствующие прямоугольные системы обозначим как (Q_x, Q_y, Q_z) и (q_x, q_y, q_z) соответственно. Направления осей в прямом и обратном пространствах для прямоугольных систем координат совпадают. Модули вектора рассеяния в них одинаковы, $Q = q$, т.е. имеет место вращение одной системы координат относительно другой. Из малости угла рассеяния полагаем $q_z \approx 0$, что означает, что \vec{q} лежит в плоскости детектора и задается двумя координатами q_x, q_y .

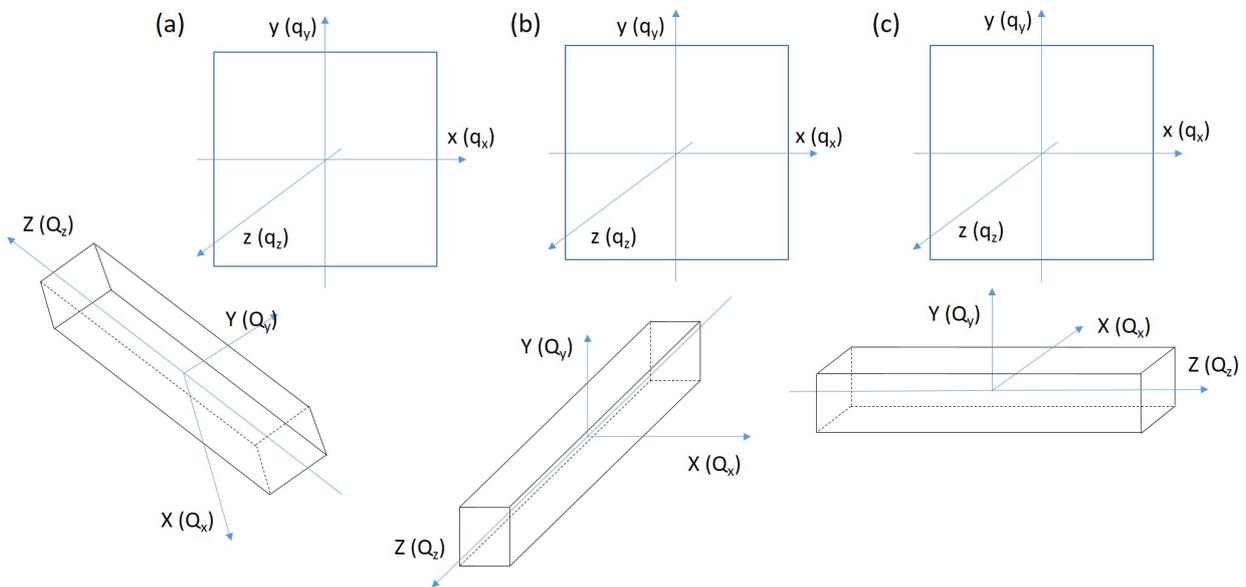


Рис.С1. Различные взаимные ориентации вытянутого прямоугольного цилиндра относительно системы координат детектора в прямом и обратном (оси обозначены в скобках) пространствах.

Согласно (2.7а) амплитуда рассеяния прямоугольного параллелепипеда есть:

$$f(\vec{q}) = \text{Sinc}(Q_x a) \text{Sinc}(Q_y b) \text{Sinc}(Q_z c), \quad (\text{C1})$$

где $\text{Sinc}(x) = \sin x / x$, откуда форм-фактор рассеяния:

$$P(\bar{q}) = \text{Sinc}^2(Q_x a) \text{Sinc}^2(Q_y b) \text{Sinc}^2(Q_z c). \quad (\text{C2})$$

Для перехода $\bar{Q} \rightarrow \bar{q}$ используется квадратная матрица вращательных преобразований, \hat{R} :

$$\bar{Q} = \hat{R} \bar{q}, \quad (\text{C3a})$$

$$R_{ij} = \cos(\bar{e}'_i \bar{e}_j), \quad (\text{C3b})$$

где $\{\bar{e}'_i\}$ и $\{\bar{e}_j\}$ – единичные векторы вдоль осей координат в системах (Q_x, Q_y, Q_z) и (q_x, q_y, q_z) соответственно; индексы i, j последовательно пробегают индексы осей: x, y, z [C1]. Рассмотрим отдельные случаи.

1) Частицы ориентированы вдоль оси z (Рис. C1b).

В этом случае оси Z и z совпадают. Если поперечное сечение параллелепипеда сориентировано таким образом, что оси x и X , оси y и Y также совпадают, то переход из одной системы координат тривиален: $X \rightarrow x, Y \rightarrow y, Z \rightarrow z$, чему соответствует единичная матрица:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{C4})$$

и

$$\bar{Q} = \bar{q}. \quad (\text{C5})$$

Отсюда, используя тот факт, что $q_z \approx 0$, получаем:

$$f(\bar{q}) = \text{Sinc}(q_x a) \text{Sinc}(q_y b) \text{Sinc}(q_z c) \approx \text{Sinc}(q_x a) \text{Sinc}(q_y b). \quad (\text{C6a})$$

$$P(\bar{q}) = \text{Sinc}^2(q_x a) \text{Sinc}^2(q_y b). \quad (\text{C6b})$$

Это амплитуда и форм-фактор ориентированного поперечного сечения параллелепипеда. Если поперечное сечение параллелепипеда дезориентировано, то необходимо провести усреднение по полярному углу φ в плоскости (x, y) . В случае, когда параллелепипед повернут на угол φ в этой плоскости (отсчет от оси x), из (C3b) получаем:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{C7})$$

откуда:

$$Q_x = q_x \cos \varphi + q_y \sin \varphi \quad (\text{C8a})$$

$$Q_y = -q_x \sin \varphi + q_y \cos \varphi \quad (\text{C8b})$$

$$Q_z = q_z \quad (\text{C8c})$$

Соответствующий форм-фактор, усредненный по φ , в этом случае:

$$P(\vec{q}) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} d\varphi \text{Sinc}^2(a(q_x \cos \varphi + q_y \sin \varphi)) \text{Sinc}^2(b(-q_x \sin \varphi + q_y \cos \varphi)) . \quad (\text{C9})$$

II) Частицы ориентированы вдоль оси x (Рис.С1с).

Данный случай следует рассматривать как универсальный случай ориентирования частиц вдоль плоскости детектора. Ось x на детекторе всегда можно выбрать параллельной оси Z параллелепипеда. Опять же, если поперечное сечение параллелепипеда сориентировано таким образом, что оси X и Y направлены вдоль осей системы координат детектора, то в этом случае имеет место преобразование: $X \rightarrow -z$, $Y \rightarrow y$, $Z \rightarrow x$ с соответствующей матрицей:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} . \quad (\text{C10})$$

По аналогии с предыдущим случаем получаем:

$$f(\vec{q}) = \text{Sinc}(q_x c) \text{Sinc}(q_y b) , \quad (\text{C11a})$$

$$P(\vec{q}) = \text{Sinc}^2(q_x c) \text{Sinc}^2(q_y b) . \quad (\text{C11b})$$

Если поперечное сечение параллелепипеда дезориентировано в плоскости (z, y) , то необходимо сделать усреднение по полярному углу φ в этой плоскости. В случае, когда параллелепипед повернут на угол φ в этой плоскости (отсчет от оси y), из (С3b) получаем:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 0 & \sin \varphi & -\cos \varphi \\ 0 & \cos \varphi & \sin \varphi \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (\text{C12})$$

откуда:

$$Q_x = q_y \sin \varphi - q_z \cos \varphi \approx q_y \sin \varphi \quad (\text{C13a})$$

$$Q_y = q_y \cos \varphi + q_z \sin \varphi \approx q_y \cos \varphi \quad (\text{C13b})$$

$$Q_z = q_x \quad (\text{C13c})$$

Соответствующий форм-фактор, усредненный по φ , в этом случае:

$$P(\bar{q}) = (1/2\pi) \text{Sinc}^2(q_x c) \int_0^{2\pi} d\varphi \text{Sinc}^2(aq_y \sin \varphi) \text{Sinc}^2(bq_y \cos \varphi) . \quad (\text{C14})$$

С.2. Рассеяние на системе полидисперсных шарообразных частиц. Приближение Перкуса-Йевики

Здесь мы представляем расширение задачи по нахождению структурного фактора раствора нейтральных шаров, взаимодействующих по типу «жесткие шары», в приближении Перкуса-Йевики на систему полидисперсных шаров со сферически-симметричным распределением плотности длины рассеяния. Решение записывается для полной интенсивности рассеяния, так как структурный фактор в этом случае не выделяется. Оно использует расширение уравнения Орнштейна-Цернике на многокомпонентную систему [С2, С3] и известно как формализм Врия. Здесь это решение приводится в обозначениях, используемых в настоящем пособии.

Парный потенциал для двух компонент раствора (здесь шаров с разными внешними радиусами R_1, R_2), взаимодействующих по типу «жесткие шары», записывается как:

$$U_{12}(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 < r < R_1 + R_2 \\ 0, & r \geq R_1 + R_2 \end{cases} \quad (\text{C15})$$

Интенсивность рассеяния определяется комбинаций нескольких комплексных функций:

$$(\pi/6) \langle V \rangle I(q) = \langle F^2(q, R) \rangle + \langle d^3 F(q, R) \Phi(qR) \rangle (L_2 + L_2^*) + \\ + 3 \langle d^2 F(q, R) \text{Sinc}(qR) \rangle (L_3 + L_3^*) + \langle AA^* \rangle, \quad (\text{C16})$$

где:

$$d = 2R$$

$$L_2 = T_2 / T_1, \quad L_3 = T_3 / T_1,$$

$$T_1 = F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21},$$

$$T_2 = F_{21} \langle dF(q, R) e^{iqR} \rangle - F_{22} \langle F(q, R) e^{iqR} \rangle,$$

$$T_3 = F_{12} \langle F(q, R) e^{iqR} \rangle - F_{11} \langle dF(q, R) e^{iqR} \rangle$$

$$F_{11} = 1 - \varphi + \langle d^3 e^{iqR} \Phi(qR) \rangle$$

$$F_{12} = \langle d^4 e^{iqR} \Phi(qR) \rangle$$

$$F_{22} = 1 - \varphi + 3 \langle d^3 e^{iqR} \text{Sinc}(qR) \rangle,$$

$$F_{21} = (1/2)(1 - \varphi)iq - 3 \langle d^2 \rangle + 3 \langle d^2 e^{iqR} \text{Sinc}(qR) \rangle$$

$$A = d^3 \Phi(qR)L_2 + 3d^2 \text{Sinc}(qR)L_3$$

Под φ здесь понимается объемная доля частиц в растворе, а под $F(q,R)$ – амплитуда рассеяния одной частицей без нормировки на единицу, соответствующий форм-фактор – $F^2(q,R)$.

Несмотря на то, что выражение (С16) довольно сложное, независимые параметры в нем – объемная доля φ и параметры функции полидисперсности. На Рис.С2 приведен пример использования (С16) для интерпретации экспериментальных данных SANS на феррожидкости, представляющей собой коллоидный раствор квазисферических наночастиц магнетита в пентаноле, покрытых для стабилизации двойным слоем ПАВ (додецилбензолсульфоновая кислота) [С4]. Данный вид феррожидкостей обладает высокой агрегационной устойчивостью. Наночастицы магнетита получены с помощью химического соосаждения и характеризуется большим (до 50% и выше) индексом полидисперсности. Эксперимент проведен для системы с протонированным растворителем. В этом случае контраст между растворителем и оболочкой ПАВ практически отсутствует и можно говорить только о рассеянии на наночастицах магнетита. Также можно пренебречь и магнитным рассеянием по сравнению с ядерным. Легко видеть (Рис.С2а), что радиус эффективного «жесткого шара» не совпадает с радиусом наночастицы магнетита. По этой причине в (С16) функция $F(q,R)$ отличается от $\Phi(R)$: в ней R заменено на $R - h$, где h – постоянная (для разных R) толщина оболочки ПАВ. Таким образом, из применения (С16) в анализе экспериментальной кривой можно получить независимую оценку h . На Рис.С2b дана подгонка с использованием (С16) для системы с объемной долей магнетита в растворе $\varphi_m = 3.8\%$ в приближении функции распределения по радиусу логнормального вида. Полная объемная доля частиц φ выше, так как учитывает наличие оболочки ПАВ. Хотя последняя и не видна в рассеянии напрямую, взаимодействие шаров определяется внешним радиусом с учетом этой оболочки. Параметры функции распределения по размерам магнетита получены из кривой рассеяния на разбавленном растворе с $\varphi_m = 0.6\%$ (Рис.С2b), где взаимодействие между частицами мало. Они фиксируются при обработке кривой с $\varphi_m = 3.8\%$, т.е. фактически из (С16) определяется только h . Как результат, полученное из подгонки значение $h = 2.3$ нм сравнивается с двойной длиной молекулы ПАВ, 2×1.8 нм = 3.6 нм, откуда можно сделать вывод о значительном взаимном перекрытии подслоев ПАВ в оболочке. Отметим, что при дальнейшем росте φ_m модель твердых шаров перестает работать. Говорят, что потенциал «смягчается» из-за нежесткой структуры оболочки. Тем не менее, при сравнительно малой концентрации в первом приближении, как показано, можно использовать модель жестких шаров. На Рис.С2b можно видеть также результат приближения локальной

монодисперсности согласно (4.15). Несмотря на систематические отклонения в начале кривой рассеяния по сравнению с выражением (С16), в целом, при малых концентрациях ($\varphi < 10\%$) или достаточно слабом межчастичном взаимодействии в растворе приближение локальной монодисперсности хорошо передает характер кривой рассеяния. По этой причине данное приближение часто используют на практике как быструю первичную обработку для качественных оценок, принимая во внимание его более существенную простоту.

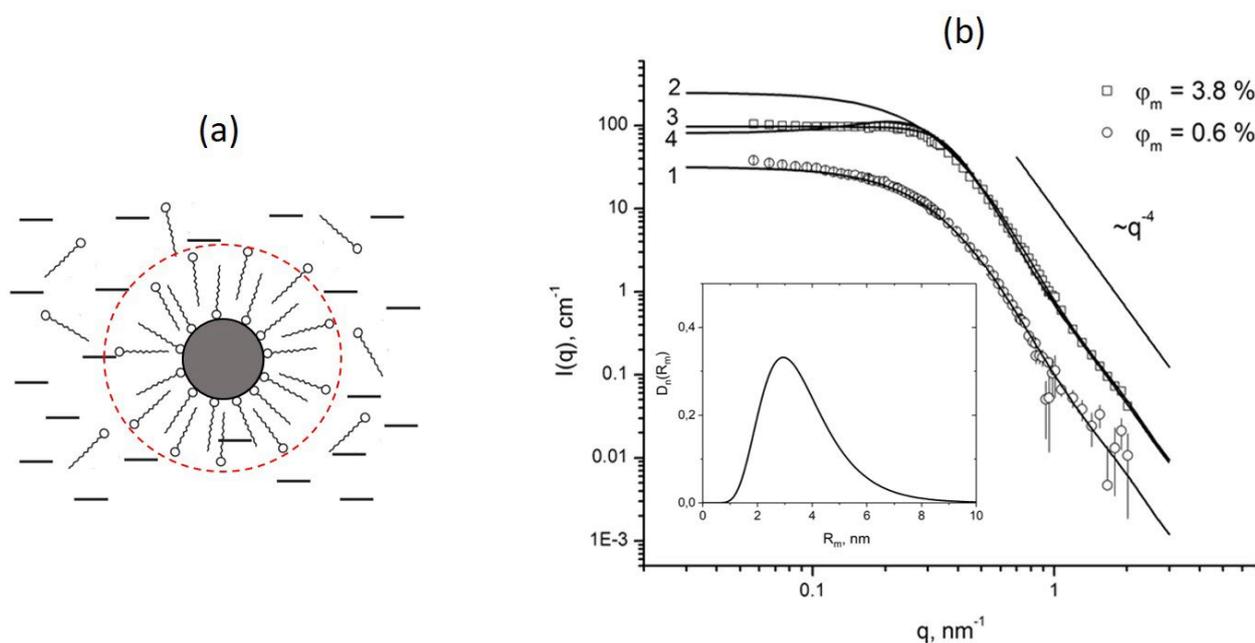


Рис.С2. (а) Схематическое изображение квазисферической коллоидной частицы в феррожидкости с двойным стабилизационным слоем ПАВ. Штриховой линией обозначен эффективный «жесткий шар», радиус которого используется в расчете интенсивности рассеяния согласно (С16). (б) Экспериментальные кривые SANS на феррожидкости (наномагнетит с двойным слоем додецилбензолсульфоновой кислоты в Н-пентаноле) с разной объемной долей магнетита. Дополнительно показана асимптотика Порода. Линиями обозначено: *кривая 1* – подгонка выражения (2.13) для невзаимодействующих частиц магнетита с использованием логнормального вида для распределения по размерам; полученные значения $R_0 = 3.4$ нм, $S = 0.38$ (соответствующая функция показана на вставке). *кривая 2* – кривая 1, приведенная к концентрации $\varphi_m = 3.8\%$, наблюдается сильный эффект взаимодействия частиц в виде понижения интенсивности в начальной части кривой, т.е. имеет место преимущественное отталкивание. *кривая 3* – подгонка выражения (С16) с фиксированными значениями параметров функции распределения по размерам магнетита и варьированием толщины оболочки ПАВ; найденное значение $h = 2.3$ нм. *кривая 4* – подгонка выражения (4.15) для приближения локальной монодисперсности с фиксированными значениями параметров функции распределения по размерам магнетита и варьированием толщины оболочки ПАВ; наблюдаются существенные отклонения по сравнению с кривой 3. Экспериментальные данные получены на установке YS, BNC (Венгрия).

С.3. Эффективный форм-фактор разбавленной смеси шарообразных мономеров и их димеров

Рассмотрим раствор шарообразных сферически-симметричных частиц с внешним радиусом R , где относительная доля шаров, α , объединилась в димеры. Такой раствор можно рассмотреть как полидисперсную систему из двух типов частиц: отдельных шаров и димеров. Исходя из того, что α относится к мономерам, число отдельных шаров в растворе $N_1 = N(1-\alpha)$, а число димеров в растворе $N_2 = \alpha N/2$, где N – общее число мономеров в растворе. Отсюда относительные доли компонентов в растворе:

$$v_1 = N_1/(N_1 + N_2) = 2(1-\alpha)/(2-\alpha), \quad (\text{C17a})$$

$$v_2 = N_2/(N_1 + N_2) = \alpha/(2-\alpha). \quad (\text{C17b})$$

Средний квадратичный объем частиц в растворе:

$$\langle V^2 \rangle = \sum_j v_j V_j^2 = v_1 V_0^2 + v_2 (2V_0)^2 = \frac{2(1+\alpha)}{2-\alpha} V_0^2, \quad (\text{C18})$$

где V_0 – объем мономера. Пусть $P_1(q)$ – форм-фактор мономера. Тогда, согласно формуле Дебая (2.29), форм-фактор димера:

$$P_2(q) = \frac{1}{2} P_1(q) [1 + \text{Sinc}(2Rq)]. \quad (\text{C19})$$

Для эффективного форм-фактора согласно (2.12b) получаем:

$$\tilde{P}(q) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \sum_j v_j V_j^2 P_j(q) = \frac{1}{1+\alpha} P_1(q) [1 + \alpha \text{Sinc}(2Rq)]. \quad (\text{C20})$$

Легко видеть, что при $\alpha = 0$ (димеры отсутствуют) мы имеем дело с форм-фактором мономера $P_1(q)$, а в случае $\alpha = 1$ (все частицы в димерах) – с форм-фактором димера $P_2(q)$.

Получим параметры Гинье для рассматриваемой смеси. Средний объем частиц:

$$\langle V \rangle = \sum_j v_j V_j = v_1 V_0 + v_2 (2V_0) = \frac{2}{2-\alpha} V_0. \quad (\text{C21})$$

Согласно (3.19b) для интенсивности при нулевом векторе рассеяния получаем:

$$\tilde{I}(0) = \varphi \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle} (\Delta\rho)^2 = (1+\alpha) \varphi (\Delta\rho)^2 V_0 = (1+\alpha) I(0), \quad (\text{C22})$$

где $I(0)$ – интенсивность при нулевом векторе рассеяния для раствора полностью отдельных частиц. Используя (3.15), для димера радиус инерции:

$$R_{g2}^2 = (1/2)R_{g1}^2 + (1/2)R_{g1}^2 + (1/4)(2R)^2 = R_{g1}^2 + R^2. \quad (\text{C23})$$

Исходя из (3.19c) для полидисперсной системы получаем [C5]:

$$\tilde{R}_g^2 = \frac{\langle V^2 R_g^2 \rangle}{\langle V^2 \rangle} = R_{g1}^2 + \frac{2\alpha}{1+\alpha} R^2. \quad (\text{C24})$$

Для однородных шаров:

$$R^2 = (5/3)R_{g1}^2, \quad (\text{C25})$$

откуда:

$$\tilde{R}_g^2 = R_{g1}^2 \left[1 + \frac{10\alpha}{3(1+\alpha)} \right]. \quad (\text{C26})$$

Видно, что параметры Гинье с ростом α плавно меняются между значениями для растворов только мономеров и только димеров. Таким образом, для двойной смеси выражения (C22), (C24) можно использовать для определения α .

С.4. Эффективный форм-фактор тройной разбавленной смеси шарообразных мономеров, димеров и тримеров

По аналогии с предыдущим пунктом обозначим относительную долю шаров (внешний радиус R) в димерах как α , а долю шаров в тримерах как β . Раствор представляет собой полидисперсную систему из трех типов частиц: отдельных шаров, димеров и тримеров. Соответствующие числа частиц: $N_1 = N(1-\alpha-\beta)$, $N_2 = \alpha N/2$, $N_3 = \beta N/3$, где N – общее число мономеров в растворе. Отсюда относительные доли компонентов в растворе:

$$v_1 = N_1/\Sigma N_j = 6(1-\alpha-\beta)/(6-3\alpha-4\beta), \quad (\text{C27a})$$

$$v_2 = N_2/\Sigma N_j = 3\alpha/(6-3\alpha-4\beta), \quad (\text{C27b})$$

$$v_3 = N_3/\Sigma N_j = 2\beta/(6-3\alpha-4\beta). \quad (\text{C27c})$$

Средний и среднеквадратичный объемы частиц в растворе:

$$\langle V \rangle = \sum_j v_j V_j = v_1 V_0 + v_2 (2V_0) + v_3 (3V_0) = \frac{6}{6-3\alpha-4\beta} V_0, \quad (\text{C28a})$$

$$\langle V^2 \rangle = \sum_j v_j V_j^2 = v_1 V_0^2 + v_2 (2V_0)^2 + v_3 (3V_0)^2 = \frac{6(1+\alpha+2\beta)}{6-3\alpha-4\beta} V_0^2, \quad (\text{C28b})$$

где V_0 – объем мономера.

Рассмотрим общие случаи, для которых можно получить сравнительно простые выражения для эффективного форм-фактора.

I. Цепочечный тример

В этом случае все тримеры рассматриваются как жесткие линейные цепочки (Рис.С3а). Пусть $P_1(q)$ – форм-фактор мономера. Тогда, согласно формуле Дебая (2.29), форм-факторы димеров и тримеров:

$$P_2(q) = \frac{1}{2} P_1(q)[1 + \text{Sinc}(2Rq)], \quad (\text{C29a})$$

$$P_3(q) = \frac{1}{3} P_1(q)[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(r_{12}q) + \frac{2}{3} \text{Sinc}(r_{13}q)] = \frac{1}{3} P_1(q)[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{3} \text{Sinc}(4Rq)]. \quad (\text{C29b})$$

Для эффективного форм-фактора согласно (2.12b) получаем:

$$\tilde{P}(q) = \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \sum_j v_j V_j^2 P_j(q) = \frac{1}{1 + \alpha + 2\beta} P_1(q)[1 + (\alpha + \frac{4}{3}\beta) \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{3}\beta \text{Sinc}(4Rq)]. \quad (\text{C30})$$

Таким образом, наряду с общим выражением (2.12b), где при известных форм-факторах компонентов варьируемыми параметрами при подгонке к экспериментальным данным выступают числа $\{v_j\}$, выражение (C30) предоставляет возможность дополнительной подгонки (для проверки самосогласованности модели) с варьированием коэффициентов перед функциями $\text{Sinc}(2Rq)$, $\text{Sinc}(4Rq)$ и нахождением параметров α и β . В данном случае неявным образом используется тот факт, что корреляции на расстояниях $2R$ присутствуют и в димере, и в тримере, и конечное выражение (C30) как раз представляет разложение по этим видам корреляций.

Для параметра Гинье – интенсивности при нулевом векторе рассеяния – получаем:

$$\tilde{I}(0) = \varphi \frac{\langle V^2 \rangle}{\langle V \rangle} (\Delta\rho)^2 = (1 + \alpha + 2\beta) \varphi (\Delta\rho)^2 V_0 = (1 + \alpha + 2\beta) I(0), \quad (\text{C31})$$

где $I(0)$ – интенсивность при нулевом векторе рассеяния для раствора полностью отдельных частиц. Легко обобщить данное выражение для произвольной смеси агрегатов (не только цепочечных):

$$\tilde{I}(0) = I(0)(1 + \sum_j (j-1)\alpha_j), \quad (\text{C32})$$

где α_j – доля мономеров в агрегате из j частиц ($j > 1$). Для расчета радиуса инерции цепочечного тримера используем общую формулу (3.15) и выражение (C23) для димера:

$$R_{g3}^2 = (2/3)R_{g2}^2 + (1/3)R_{g1}^2 + (2/9)(3R)^2 = R_{g1}^2 + (8/3)R^2. \quad (\text{C33})$$

Исходя из (3.19с), для полидисперсной системы получаем:

$$\tilde{R}_g^2 = \frac{\langle V^2 R_g^2 \rangle}{\langle V^2 \rangle} = R_{g1}^2 + \frac{2(\alpha + 4\beta)}{1 + \alpha + 2\beta} R^2. \quad (\text{C34})$$

Для однородных шаров:

$$\tilde{R}_g^2 = R_{g1}^2 + \frac{2(\alpha + 4\beta)}{1 + \alpha + 2\beta} \left(\frac{5}{3} R_{g1}^2\right) = R_{g1}^2 \left[1 + \frac{10(\alpha + 4\beta)}{3(1 + \alpha + 2\beta)}\right]. \quad (\text{C35})$$

Таким образом, в данном случае определение двух параметров Гинье дает возможность однозначного определения параметров α и β .

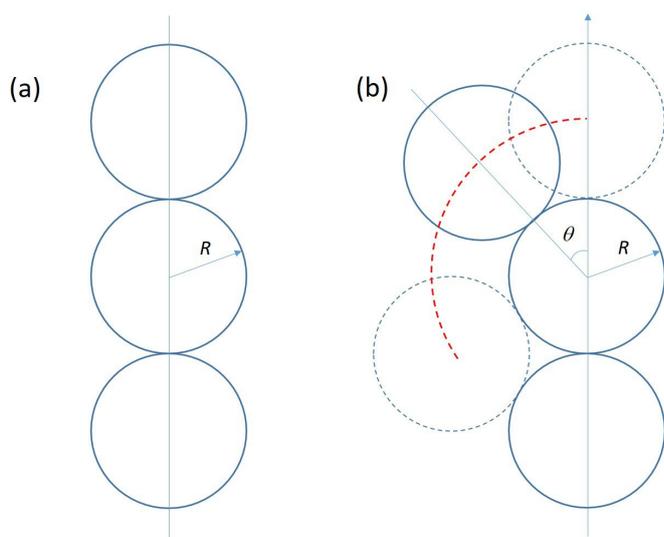


Рис.С3. (а) Жесткий цепочечный тример из шаров радиусом R ; (б) Геометрическое место центра шара (пунктирная линия) при присоединении мономера к димеру в случайном тримере в одной плоскости.

III. Случайный тример

Если димер всегда имеет одну конфигурацию, то в отношении присоединения третьего мономера при образовании тримера имеется множество возможностей. В предыдущем пункте была рассмотрена одна такая возможность, приводящая к жесткому линейному тримеру. Некоторое упрощение можно сделать для случайного присоединения третьего шара. В этом случае для ансамбля тримеров необходимо провести усреднение по всем неэквивалентным положениям третьего шара при контакте с димером. На Рис.С3б эти положения выделены на плоском срезе. Соответствующая поверхность получается вращением вокруг оси димера. Выбирая систему сферических координат, как показано на Рис.С3б, получаем что конфигурация тримера определяется сферическим углом θ , который ограничен из-за контакта с двумя шарами диапазоном $0 < \theta < 2\pi/3$. Согласно формуле Дебая (2.29) для одной конфигурации имеем:

$$P_3(q) = \frac{1}{3} P_1(q) \left[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(r_{12}q) + \frac{2}{3} \text{Sinc}(r_{13}q)\right] = \frac{1}{3} P_1(q) \left[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{3} \text{Sinc}(qR\sqrt{8(1 + \cos\theta)})\right] \quad (\text{C36})$$

Выражение (С36) легко интегрируется по θ :

$$\begin{aligned} \langle P_3(q) \rangle &= \frac{1}{3} P_1(q) \left[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{3} \int_0^{2\pi/3} \text{Sinc}(qR\sqrt{8(1+\cos\theta)}) \sin\theta d\theta \right] / \int_0^{2\pi/3} \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{1}{3} P_1(q) \left[1 + \frac{4}{3} \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{9} (1 + 2\cos(2qR)) \text{Sinc}^2(qR) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C37})$$

Для эффективного форм-фактора согласно (2.12b) получаем:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(q) &= \frac{1}{\langle V^2 \rangle} \sum_j v_j V_j^2 P_j(q) = \\ &= \frac{1}{1 + \alpha + 2\beta} P_1(q) \left[1 + \left(\alpha + \frac{4}{3} \beta \right) \text{Sinc}(2Rq) + \frac{2}{9} \beta (1 + 2(\cos(2qR)) \text{Sinc}^2(qR)) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C38})$$

Интенсивность при нулевом векторе рассеяния, как было отмечено выше, не меняет свой вид (С32). Для радиуса инерции в данном случае проще воспользоваться разложением (С38) в ряд Тейлора-Маклорена при $qR \rightarrow 0$:

$$\tilde{P}(q) \approx \left(1 - \frac{1}{3} q R_{g1}^2 \right) \left(1 - \frac{2\alpha + 3\beta}{3(1 + \alpha + 2\beta)} R^2 \right), \quad (\text{C39})$$

откуда:

$$\tilde{R}_g^2 = R_{g1}^2 + \frac{2\alpha + 3\beta}{1 + \alpha + 2\beta} R^2. \quad (\text{C40})$$

Для однородных шаров:

$$\tilde{R}_g^2 = R_{g1}^2 + \frac{2\alpha + 3\beta}{1 + \alpha + 2\beta} \left(\frac{5}{3} R_{g1}^2 \right) = R_{g1}^2 \left[1 + \frac{5(2\alpha + 3\beta)}{3(1 + \alpha + 2\beta)} \right]. \quad (\text{C41})$$

Литература к Приложению С

- [C1] В.А.Ильин, Э.Г.Позняк, Аналитическая геометрия, М.: Физматлит, 2012
- [C2] A.Vrij, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3267
- [C3] D. Frenkel, R.J. Vos, C.G. de Kruif, A. Vrij, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4625
- [C4] M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoiu, V.M. Garamus, A. Schreyer, Gy. Török, L. Rosta, D. Bica and L. Vékás, *J. Coll. Interface Sci.* 295 (2006) 100–107
- [C5] М.В.Авдеев, Т.В.Тропин, В.Л.Аксенов, Л.Рошта, М.Т.Холмуродов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 12 (2008) 5-8

Учебное издание

АВДЕЕВ Михаил Васильевич

ВВЕДЕНИЕ В МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Подписано в печать 7.10.2023.
Формат А5. Объем 17,75. Тираж 100 экз.
Заказ №

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова