Д. И. Свергун, Л. А, Фейгин.

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ

(http://www.femto.com.ua/articles/part_1/2147.html)

Малоугловое рассеяние (МР) - упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения (или дебройлевскую длину волны частиц); направления рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. В зависимости от параметров излучения МР может быть обнаружено при рассеянии на неоднородностях различных масштабов: от ~10^{-15} м (рассеяние электронов на ядрах) до метров и километров (рассеяние радиоволн на неоднородностях земной поверхности). Распределение интенсивности рассеянного излучения зависит от строения рассеивателя, что используется для изучения структуры вещества.

В структурных исследованиях вещества используют, как правило, рентгеновское излучение или тепловые нейтроны с длинами волн ~1-10 Å (0,1-1 нм). С их по-мошью изучают неоднородности коллоидных размеров (~10-10^4 Å). В отличие от других дифракционных методов (*рентгеновского структурного анализа, нейтронографии, электронографии)*, с помощью МР исследуют структуру разупорядоченных объектов. Иногда МР - единственный метод получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей коллоидных размеров; наличие МР уже является доказательством присутствия в среде таких неоднородностей. Неоднородности же, имеющие размеры порядка межатомных расстояний, на малоугловой части дифракционной картины не сказываются.

С помощью МР изучают строение биологических молекул в растворе, объёмные дефекты в кристаллических веществах, кластерную структуру жидкостей и аморфных тел, поры в различных пористых материалах и т. д.

Возникновение метода МР связано с работами А. Гинье (A. Guinier) по изучению надмолекулярного строения сплавов (1938). В 1950-х гг. Г. Пород (G. Porod), О. Кратки (O. Kratky) и В. Луззати (V. Luzzati) развили теоретические основы метода и разработали принципы конструирования установок для МР. С конца 1960-х гг. начался новый этап развития МР, который характеризуется широким применением нейтронного и синхротронного излучений и позиционно-чувствительных детекторов, а также новых методов анализа данных (вариация контраста, аномальное рассеяние, прямые методы).

Основы теории малоуглового рассеяния. При рассеянии излучения на неоднородностях с линейным размером *D* основная доля рассеянного излучения сосредоточена в области векторов рассеяния:

$$|\mathbf{s}| = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta \le 2\pi/D \qquad (1)$$

где $\vec{s} = \vec{k} - \vec{k}_0$ - разность волновых векторов рассеянной и падающей волн, $\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k}_0\right| = 2\pi/\lambda$, 2θ - угол рассеяния, λ - длина волны падающего излучения. Если $D \gg \lambda$, то $\theta \ll 1$, т. е. рассеянное излучение сосредоточено вблизи первичного пучка. Интенсивность *I(s)* излучения, рассеянного разупорядоченным ансамблем *N* идентичных атомов (мотивов атомов) с рассеивающей способностью (формфактором) *f(s)*, равна

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

где знак <...> означает усреднение по ансамблю *N* частиц, $v_1 = V_0/\langle N\rangle$, V_0 - облучаемый объём образца, *P(r)* - так называемая парная корреляционная функция, *r* - расстояние между частицами. Первый член в (2) отвечает независимому рассеянию на мотивах атомов, второй - интерференции при рассеянии на этих мотивах.

Рассеивающие мотивы атомов иногда можно рассматривать как некоторые частицы, включённые в однородную матрицу основного вещества. Тогда уравнение (2) соответствует так называемой разностной кривой рассеяния (разности интенсивностей излучений рассеянного всей системой и рассеянного матрицей основного вещества). Если описывать рассеивающие мотивы атомов функцией распределения рассеивающей плотности ρ(r), а плотность частиц матрицы обозначить ρ_s, то разность

$$\Delta\rho = \langle \rho(r) \rangle - \rho_s \qquad (3)$$

являющаяся интегральной характеристикой объекта, показывает, насколько эти частицы "выделяются" на фоне окружающей среды; эта разность называется контрастом частицы относительно матрицы.

Если ρ_s мало, то вторым членом в (2) можно пренебречь (или исключить его с помощью последовательных экспериментов с веществами, характеризующимися различными ρ_s). В этом случае

$$\langle I(s) \rangle = \langle N \rangle \langle f^2(s) \rangle \qquad (4)$$

т.е. интенсивность МР пропорциональна усреднённой по всем направлениям интенсивности рассеяния одной частицей. Если частицы не идентичны, то

$$\langle I(s) \rangle = \langle N \rangle \int_0^\infty \langle f^2(s,R) \rangle D_N(R) dR \qquad (5)$$

где *R* - некоторый характерный размер частицы, *f(s,R)* - формфактор частицы с этим размером, $D_N(R)$ - распределение частиц по *R*.

В тех случаях, когда систему нельзя представить в виде рассеивающих мотивов атомов, вкрапленных в матрицу основного вещества, МР может быть вызвано различными причинами. Так, в однофазных объектах (например, в жидкости) МР может быть обусловлено статистическими флуктуациями плотности, причём

$$I(0) = f^2(0) \langle N \rangle \frac{kT\beta}{v_1} \qquad (6)$$

где β - коэффициент изотермической сжимаемости жидкости. Если система многофазная, рассеяние возникает как за счёт флуктуации плотности, так и вследствие различия плотностей рассеивающих фаз. Для бинарных систем изотропное рассеяние на флуктуациях состоит из двух членов $S_{NN}(s)+S_{CC}(s)$, первый из которых обусловлен флуктуациями плотности, второй - флуктуациями концентраций. При резких границах фаз в качестве контраста будет выступать среднеквадратичная флуктуация

$$\langle \Delta\rho \rangle^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \qquad (7)$$

где ρ_1 и ρ_2 - плотности рассеивающих фаз, φ_1 и φ_2 - их объёмные доли, $\varphi_1+\varphi_2=1$. В этом случае МР даёт информацию об интегральных характеристиках объекта (объёмные доли фаз, поверхность раздела и др.).

Интерпретация данных малоуглового рассеяния. Для изотропных монодисперсных систем усреднённая по всем ориентациям интенсивность рассеянного частицей излучения запишется в виде

$$I(s) = \iint_V \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} dr_1 dr_2 \qquad (8)$$

(формула Дебая). Здесь интегрирование ведётся в пределах объёма частицы V, а $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Интенсивность *I(s)* связана с усреднённой самосвёрткой плотности (корреляционной функцией) частиц соотношением

$$\gamma(r) = \langle \rho(r) * \rho(-r) \rangle = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} s^2 ds \qquad (9)$$

Функции $I(s)$ и $\gamma(r)$ для простейшего случая однородного шара приведены на рис. 1, 2. Из кривой рассеяния можно определить ряд интегральных параметров частицы (т.е. инвариантов).

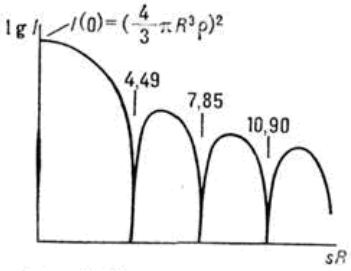


Рис. 1. Кривая интенсивности рассеяния однородным шаром радиуса R и плотности ρ: $I(s) = (4/3\pi R^3\rho)^2[3(\sin sR - sR\cos sR)/(sR)^3]^2$.

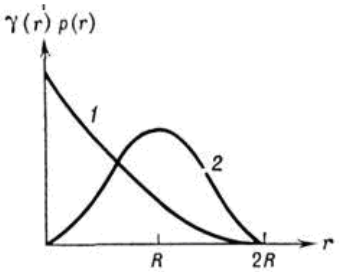


Рис. 2. *1* — Корреляционная функция $\gamma(r)$; *2* — функция $P(r)$ распределения частиц по расстояниям r; $P(r) = r^2\gamma(r)$.

При $s\to 0$ имеем:

$$I(s)\approx I(0)exp(-s^2R_g^2/3), \qquad (10)$$

R_g - радиус инерции частицы (формула Гинье); из условия $\gamma(r)\equiv 0$ при $r>l_{макс}$ определяется её максимальный размер $l_{макс}$. Так называемый инвариант Порода

$$Q=\int_0^\infty s^2 I(s)ds = 2\pi^2\int_V \rho^2(r)dr \qquad (11)$$

пропорционален квадрату контраста частицы относительно матрицы. При условии однородности частиц можно, кроме этого, определить её объём:

$$v=2\pi^2 I(0)/Q \qquad (12)$$

а также асимптотическое убывание $I(s)$ при $s\to\infty$:

$$I(s)\sim c_4/s^4,\ \ c_4=QS/\pi v \qquad (13)$$

где S - площадь поверхности частицы. Для сильно вытянутых и сильно сплющенных частиц можно определять соответственно параметры поперечного сечения и толщины.

При заданных инвариантах кривая рассеяния существенно зависит от формы частицы (рис. 3). Это служит основой для метода моделей, где с учётом вычисленных инвариантов и информации, полученной другими методами, рассчитываются интенсивности рассеяния несколькими (как правило, однородными) моделями и сравниваются с экспериментом.

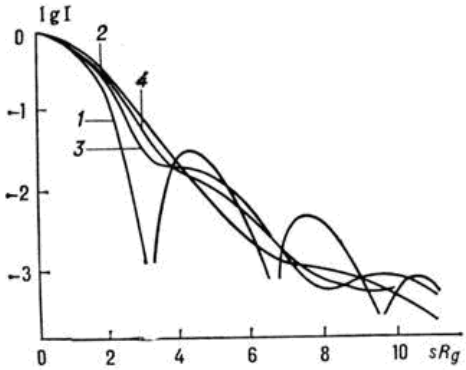


Рис. 3. Нормированные интенсивности малоуглового рассеяния частицами различной формы с одинаковыми Rg и v: (1) - шаровой слой; (2) - трёхосный эллипсоид с отношением осей 0,5/1/1,5; (3) - четыре соприкасающихся эллипсоида вращения; (4) - литая модель по мотивам модели 3.

Дополнительную информацию о внутренней структуре частицы можно получить с помощью т.н. метода вариации контраста. При изменении рассеивающей плотности матрицы справедлива формула:

$$I(s)=(\Delta\rho)^2 I_c(s)+2\Delta\rho I_{CS}(s)+I_S(s), \qquad (14)$$

где $I_c(s)$ - рассеяние "формой" частицы, $I_S(s)$ - рассеяние на её неоднородностях (т.е. при $\Delta\rho=0$), $I_{CS}(s)$ - перекрёстный член. Аналогичные зависимости можно записать и для инвариантов. Для многокомпонентных частиц можно также "заменить" одну из компонент (поместив рассеивающие частицы в среду с плотностью, равной плотности этой

компоненты) аналогично тому, как это делается в оптике (*иммерсионный метод*),и наблюдать рассеяние на остальных компонентах.

Вариация контраста может быть применена и в несколько другом виде, когда изменяют не плотность матрицы, а плотность отдельных участков частицы и, анализируя изменения в кривой рассеяния, находят расстояние между этими участками. В МР рентгеновского излучения для этого присоединяют к частице тяжелоатомные метки (вводят в молекулы тяжёлые атомы), в МР нейтронов применяют изотопное замещение.

Существуют также прямые методы интерпретации интенсивности МР, где при определенных ограничениях удаётся восстанавливать структуру частиц - функцию ρ(r). Простейший случай - сферически-симметричная частица. В этом случае

$$\rho(r) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \left(\pm\sqrt{I(s)}\right)\frac{\sin(sr)}{sr}s^2 ds \qquad (15)$$

и для восстановления структуры требуется установить знак для амплитуд рассеяния $\sqrt{I(s)}$.

Для аксиально-симметричных частиц удаётся с помощью разложения по сферическим гармоникам синтезировать ограниченное число возможных решений, выбор между которыми ведётся с помощью дополнительной информации.

Основной класс монодисперсных объектов, изучаемых методом МР, - растворы биополимеров и их комплексов. Метод позволяет определять общие геометрические и весовые характеристики биологических частиц, их форму, а иногда и детали внутренней структуры. На рис. 4 приведён пример восстановления структуры бактериального вируса ***T7*** в растворе с помощью прямого метода.

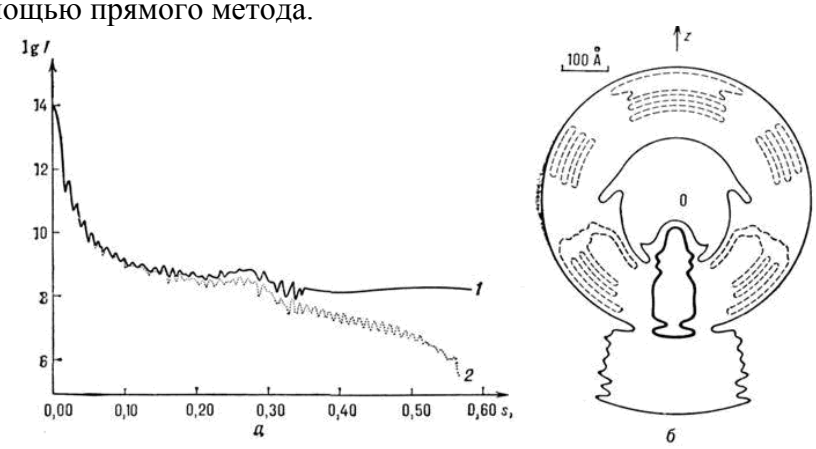


Рис. 4. (а) - Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния бактериофагом ***T7*** в растворе (*1* - экспериментальная кривая; *2* - рассеяние восстановленной структурой); (б) - восстановленная по данным малоуглового рассеяния структура ***T7***; рассчитанная в аксиально-симметричном приближении карта электронной плотности (сечение, содержащее ось вращения z).

Для полидисперсных систем частиц наиболее актуальна задача восстановления функции распределения по размерам $D_N(R)$ из уравнения

$$I(s) = \int_0^\infty I(sR)D_N(R)dR \qquad (16)$$

Функцию $D_N(R)$ определяют методом МР для раствора полимеров, пористых материалов, металлов и сплавов и т. д.

Помимо этого, возможно определение усреднённых по ансамблю значений инвариантов, с помощью которых рассчитываются общие характеристики дисперсной фазы.

В частности, для двухфазных систем

$$Q=2\pi^2\varphi_1\varphi_2(\rho_1-\rho_2)^2 v_0, \qquad S_0/v_0=\pi\varphi_1\varphi_2 c_4 Q, \qquad (17)$$

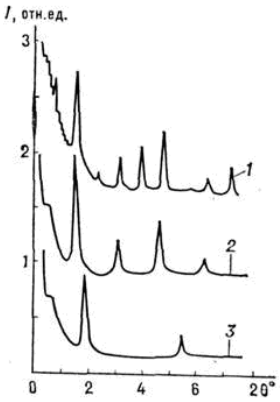
где S_0 - площадь поверхности раздела фаз. Для получения дополнительной информации о системе используют различные модификации методов вариации контраста.

МР используется также для определения строения частично упорядоченных объектов - т.н. ориентированных систем. В частности, при изучении слоевых структур (кристаллические полимеры, жидкие кристаллы, тонкие плёнки) по меридиональным рефлексам определяются толщина слоев D и профиль рассеивающей плотности по нормали к плоскости слоя $\rho(x)$.

Для центросимметричного случая

$$\rho(x) = \frac{F_0}{D} + \frac{2}{D}\sum_n \pm |F_n| \cos(-2\pi x h / D) \qquad (18)$$

где F_n - амплитуда n-го рефлекса.



Знание профиля электронной плотности позволяет исследовать детали упаковки молекул разного сорта, в частности в мультислоевых структурах. На рис. 5 и 6 приведены рентгенограммы МР и распределение $\rho(x)$ для сверхрешётки из двух видов молекул бсгената бария и октадецилфенола.

Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы ленгмюровских плёнок бегената бария (Бег.Ва) и октадецилфенола (ОДФ): *1* - сверхрешётка с чередованием бислоёв Бег.Ва и ОДФ (10 слоев); *2* - плёнка из бислоёв Бег.Ва; *3* - плёнка из бислоёв ОДФ.

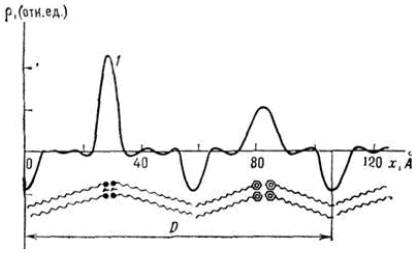


Рис. 6. Профиль электронной сверхрешетки (кривая *1*) и схема расположения молекул Бег.Ва и ОДФ в бислоях. Период сверхрешётки D=109 Å.

Техника эксперимента. Так как распределение интенсивности МР рентгеновских лучей и тепловых нейтронов измеряется под малыми углами, основное требование к экспериментальной технике заключается в создании достаточно узкого нерасходящегося пучка первичного излучения.

Этого достигают с помощью специальных коллимационных систем и экранирования паразитного рассеяния на краях щелей, окнами кювет с образцами, держателями, частицами воздуха на пути распространения луча. На рис. 7*а*,*б* приведены наиболее распространённые схемы коллимации первичного пучка - трёхщелевая и схема блок-коллиматора по Кратки.

Источниками рентгеновского излучения в экспериментах МР служат как рентгеновские трубки, так и синхротронное излучение. Для регистрации рассеянного излучения используют одноканальные ионизационные счётчики; широкое распространение получают позиционно-чувствительные детекторы, позволяющие регистрировать одновременно всю картину МР. Источниками тепловых нейтронов служат специальные нейтронные реакторы.

Обработка экспериментальных данных. В приведённые выше соотношения между структурными характеристиками вещества и интенсивностью МР входит функция $I(s)$ - точная кривая рассеяния объектом. На практике всегда измеряется некоторый дискретный набор данных $J_e(s_i)$, содержащий различные приборные искажения, фоновое рассеяние и статистический шум. В общем виде для регистрируемой интенсивности рассеяния можно записать

$$J_e(s_i) = \alpha_1 J(s_i) + \alpha_2 J_M(s_i) + \varepsilon_i ,$$

где α_1, α_2 - нормировочные константы, $J_M(s)$ - рассеяние матрицей, деталями установки и пр., ε_i - погрешности измерений. Кривая $J(s)$, несущая структурную информацию, отвечает "идеальной" кривой $I(s)$, "размытой" эффектами расходимости пучка и немонохроматичности излучения. Для изотропного рассеяния связь между $J(s)$ и $I(s)$ записывается в виде

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\infty} W_w(u) W_l(t) W_\lambda(\lambda) \frac{I\sqrt{(s-u)^2+t^2}}{\lambda} du dt d\lambda \qquad (19)$$

где $W_w(u)$ и $W_l(t)$ - т.н. весовые функции ширины и высоты коллимирующих щелей (приборные функции прохождения вдоль и поперёк направления регистрации в плоскости приёмника), $W_\lambda(\lambda)$ - спектральная функция (распределение по длинам волн излучения в падающем пучке). В реальных экспериментах искажения функции $I(s)$ могут быть весьма значительны (особенно из-за эффектов размытия на высоту щелей, в нейтронном рассеянии - из-за немонохроматичности излучения). Поэтому обработка данных, связанная с решением интегрального уравнения (19), представляет собой, как правило, необходимый предварительный этап при извлечении структурной информации из данных МР.

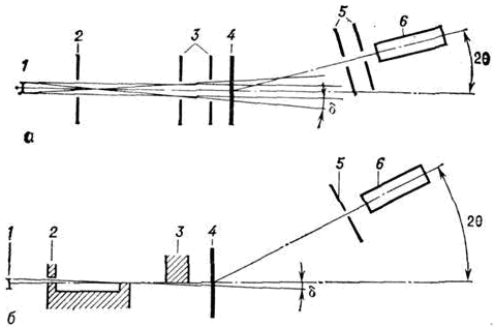


Рис. 7. Схемы малоугловых гониометров: (*а*) - трёхщелевая; (*б*) - по Кратки; *1* - фокус источника; *2* - формирующие щели; *3* - щели образца; *4* - образец; *5* - приёмные щели; 6 - детектор (2θ - угол рассеяния; δ - угловая расходимость падающего пучка).

Литература:

Останевич Ю.М., Сердюк И.Н., Нейтронографические исследования структуры биологических макромолекул, "УФН", 1982, т. 137, с. 85;
Черемской П.Г., Методы исследования пористости твердых тел, М., 1985;
Свергун Д.И., Фейгин Л.А., Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, М., 1986;
Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, под ред. Ю.С. Липатова, т. 1-2, К., 1986.