

УДК 538.97

УСТОЙЧИВОСТЬ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СМЕСИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

© 2026 г. А. Е. Крюкова^а, *, П. В. Конарев^а, В. В. Волков^а

^аОтделение “Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова” Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*E-mail: KrukovaAE@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2025 г.

После доработки 27.05.2025 г.

Принята к публикации 06.06.2025 г.

Проведен анализ устойчивости определения размерных распределений частиц по модельным данным интенсивности малоуглового рассеяния от смесей полидисперсных сферических и цилиндрических частиц. Показано, что при использовании параметрической модели распределения вероятность получения правильного решения методом нелинейных наименьших квадратов уменьшается при расширении диапазона стартовых значений параметров, а разброс решений, соответствующих побочным минимумам целевой функции, возрастает. Неоднозначность решений возникает в большинстве случаев при завышенных оценках средних размеров цилиндрических частиц и их полидисперсности по сравнению с точным решением. Для избегания попаданий минимизируемой целевой функции в локальные минимумы требуется хорошее стартовое приближение, в пределах 50% относительной отстройки параметров модели от их точных значений.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние, сферические и цилиндрические частицы, распределение частиц по размерам, полидисперсные системы, устойчивость решений

DOI: 10.56304/S2079562926010197

ВВЕДЕНИЕ

Многие современные функциональные материалы представляют собой многокомпонентные системы, свойства которых определяются структурными особенностями и/или включениями в наноразмерном диапазоне. Метод малоуглового рассеяния (МУР) является эффективным, и часто единственным неразрушающим методом, позволяющим качественно и количественно исследовать строение таких материалов без специальной подготовки образцов. МУР является одним из самых востребованных структурных методов, он позволяет исследовать упорядоченные, частично упорядоченные и неупорядоченные объекты размерами 1–200 нм, такие как монодисперсные системы (например, растворы макромолекул) и полидисперсные системы (в том числе нанокомпозиты, гели, аэрозоли, полимеры, сплавы, мезопористые материалы и др.). В случае монодисперсных систем с помощью МУР можно восстанавливать форму и структуру частиц с низким разрешением 1–2 нм. Для полимерных систем можно определять размер макромолекулярных клубков, степень кристалличности, ориентацию цепей. МУР широко применяют для определения удельной

пористости. Так как метод не требует специальной подготовки образцов, его используют для анализа динамики структур при изменении внешних условий, таких как pH, температуры, давления и т.д. Метод МУР активно применяется в физике, биологии, медицине, материаловедении, различных отраслях промышленности.

В то же время обратная задача МУР из-за усреднения интенсивности по объему образца и ориентациям рассеивающих частиц плохо обусловлена, поэтому появляется ряд проблем, которые необходимо преодолевать. Так при поиске решения (структурных параметров частиц и их распределений) часто присутствует неоднозначность решения и произвольность в определении стартовых параметров, приводящих к неустойчивости решения. Под неоднозначностью решения подразумевается случай, когда разные системы могут отвечать одной и той же кривой МУР, а неустойчивость решения соответствует случаю, когда небольшие изменения в стартовых параметрах задачи приводят к существенным изменениям в параметрах конечной модели.

В данной работе изучалась устойчивость решений для смеси полидисперсных сферических и

цилиндрических частиц с помощью программы POLYMIX [1], использующей алгоритм Левенберга–Марквардта [2] с простыми ограничениями на параметры. Использовались модельные данные МУР от смеси сферических частиц (со средним радиусом 5.0 ± 0.5 нм) и цилиндрических частиц (со средним радиусом 4.0 ± 0.7 нм и длиной 50 нм) с объемными долями компонент смеси 60 и 40% соответственно.

Ранее по данным МУР были проведены аналогичные исследования, но для полидисперсной системы частиц сферической формы [3]. Однако, сферическое приближение частиц применяется для широкого круга объектов и для них неоднозначность восстановления формы обычно наименьшая. В случае цилиндрических частиц неоднозначность восстановления решения значительно возрастает. Согласно работе [4] для анизометричных частиц степень неоднозначности становится гораздо выше, даже в случае монодисперсных систем. На практике форма исследуемых объектов часто отличается от сферической. Поэтому работа по исследованию устойчивости решений для таких сложных многокомпонентных систем, несомненно, актуальна.

ОБЩИЙ МЕТОД РАССЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Интенсивность рассеяния многокомпонентной системы, в случае разбавленной системы, можно представить в следующем виде (2):

$$I(s) = \sum_{k=1}^K v_k I_k(s), \quad (1)$$

где суммирование проводится по разным K компонентам (под компонентом здесь подразумевают полидисперсную систему частиц с заданным формфактором), v_k – относительная объемная доля k -ого компонента, $I_k(s)$ – интенсивность рассеяния от k -ого компонента, s – вектор рассеяния, его модуль $s = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского или нейтронного излучения.

Для полидисперсной системы частиц, интенсивность k -го компонента можно представить в следующем виде:

$$I_k(s) = \int D_k(R) V_k(R) [\Delta\rho_k(R)]^2 i_{0k}(s, R) dR, \quad (2)$$

где R – размер частицы, $D_k(R)$ – нормированное объемное распределение частиц по размеру для данного компонента, $V_k(R)$ – объем частицы в k -ом компоненте, $\Delta\rho_k(R)$ – контраст ее плотности, $i_{0k}(s, R)$ – нормированный форм-фактор (квадрат амплитуды рассеяния частицы заданной формы).

Для расчета функции объемного распределения k -ого компонента в данной работе использовали распределение Шульца:

$$D(R) = \frac{1}{R_0} (z+1)^{z+1} \cdot \frac{1}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{R}{R_0}\right)^z \exp\left[-\frac{(z+1)R}{R_0}\right], \quad (3)$$

где $z = \left(\frac{R_0}{\Delta R}\right)^2 - 1$, R_0 – среднее значение размера частицы, ΔR – дисперсия распределения, $\Gamma(z)$ – гамма-функция.

В случае смеси сферических и цилиндрических частиц формулы (1)–(2) можно представить в виде:

$$I(s) = v_{\text{sph}} \int F_{\text{sph}}^2(s, r) D_v(R_{\text{sph}}, dR_{\text{sph}}) V_{\text{sph}}(r) dr + v_{\text{cyl}} \int F_{\text{cyl}}^2(s, r, L) D_v(R_{\text{cyl}}, dR_{\text{cyl}}) V_{\text{cyl}}(r) dr, \quad (4)$$

где v_{sph} и v_{cyl} – объемные доли сферических и цилиндрических частиц, соответственно,

$$F_{\text{cyl}}^2(s, r, L) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2(sr\sqrt{1-x^2})}{(sr\sqrt{1-x^2})^2} \left(\frac{\sin\left(\frac{sLx}{2}\right)}{\frac{sLx}{2}} \right)^2 dx, \quad (5)$$

формфактор цилиндрической частицы с радиусом r и длиной L

$$F_{\text{sph}}^2(s, r) = \left(3 \frac{\sin(sr) - sr \cos(sr)}{(sr)^3} \right)^2, \quad (6)$$

формфактор сферической частицы радиусом r .

Критерием качества решения системы служит значение квадратичной невязки χ^2 , которое в результате поиска распределения частиц по размерам, минимизируется:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N \left[\frac{I(s_j) - c I_{\text{calc}}(s_j)}{\sigma(s_j)} \right]^2, \quad (7)$$

где N – число экспериментальных точек, c – шкалирующий коэффициент, $I(s_j)$ и $I_{\text{calc}}(s_j)$ – экспериментальная и рассчитанная интенсивности соответственно, $\sigma(s_j)$ – экспериментальная ошибка, соответствующая модулю вектора рассеяния s_j .

Алгоритм, использующий формулы (1)–(6), был ранее реализован в программе MIXTURE [5] (входит в пакет ATSAS [6]). Данная программа позволяет моделировать многокомпонентные системы, содержащие различные типы полидисперсных частиц с помощью приближения простыми геометрическими телами, такими как: двухслойные сферы и цилиндры, эллипсоиды, “гантелеобразные” частицы. С помощью программы MIXTURE

Таблица 1.

	V , отн. ед.	R , нм	dR , нм	L , нм
Сферические частицы	$V_1 = 0.6$	$R_1 = 5.0$	$dR_1 = 0.5$	$L = 50.0$
Цилиндрические частицы	$V_2 = 0.4$	$R_2 = 4.0$	$dR_2 = 0.7$	

где V – объемные доли, L – длина цилиндрических частиц, R – радиусы частиц, dR – полидисперсность по радиусам частиц.

можно находить средние размеры частиц, степень полидисперсности и объемные доли компонентов, а также учитывать межчастичные взаимодействия для сильноконцентрированных образцов в приближении Перкуса–Йевики. Такой подход применим к исследованию систем различной природы, в частности, он успешно использовался для количественного описания температурного структурного перехода в трехкомпонентных микроэмульсиях [7], анализа ансамбля состояний самособирающихся икосаэдрических капсул фермента люмазин синтазы в нативном состоянии и при наличии мутаций [8], а также изучения олигомерного состава ассоциатов наночастиц оксида железа, внедренных в капсулы вируса мозаики Бром [9].

Программа POLYMIX [1] (быстрый аналог программы MIXTURE) работает в автоматическом режиме по алгоритму Левенберга–Марквардта [2] с учетом простых ограничений на варьируемые переменные.

Дополнительной особенностью программы POLYMIX является возможность задания толщины слоя (для сферических частиц типа ядро-оболочка) как в абсолютных (размерных) единицах, так и в относительных единицах (как отношение толщины к радиусу ядра частицы). Кроме того, в программе имеется возможность использования константы для корректировки сигнала в области больших углов, применения различных схем для проведения численного интегрирования при расчете моделей и задания весовых функций при расчете невязки между экспериментальными и модельными данными.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА. КРИВАЯ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана модельная система, состоящая из сферических и цилиндрических частиц с параметрами, указанными в табл. 1.

Для выбранной модельной системы рассчитана кривая МУР (рис. 1). К теоретическим данным добавлялся шум, отвечающий распределению Пуассона, с относительным уровнем 10% в области малых значений интенсивности.

Ранее было исследовано влияние уровня шумовой составляющей в данных на степень отклонения найденного решения от заданной теоретической модели по данным от теоретических модельных си-

стем [10]. Для этого к наборам теоретических данных добавляли шум двух типов (гауссовский и пуассоновский). Оказалось, что пуассоновский шум в данных МУР с относительным уровнем в области малых значений интенсивностей 25% способен увеличить область устойчивости (диапазон сходимости) минимум на 10%, что способствует лучшему восстановлению решения. Наличие гауссовского шума в данных, наоборот, приводит к сужению границ устойчивости. Поэтому, в данной работе к данным МУР был добавлен пуассоновский шум.

На рис. 2 представлены кривые рассеяния и распределения частиц по радиусам частиц для каждого компонента системы в отдельности: рис. 2а – для сферических частиц, рис. 2б – для цилиндрических частиц.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе данных МУР были проведены исследования на устойчивость решений. Для каждого из параметров модельной системы (объемной доли V , среднего радиуса R и полидисперсности dR – сферических и цилиндрических частиц) случайным образом выбиралось его стартовое значение внутри области с относительной отстройкой от точного значения в диапазоне от 5 до 100%.

Генерация начального приближения проводилась по следующей схеме:

$$v_{\text{sph}}^{\text{ini}} = v_{\text{sph}} (1 + 2\Delta \cdot \text{Random}(-0.5, 0.5))$$

$$R_{\text{sph}}^{\text{ini}} = R_{\text{sph}} (1 + 2\Delta \cdot \text{Random}(-0.5, 0.5))$$

$$dR_{\text{sph}}^{\text{ini}} = dR_{\text{sph}} (1 + 2\Delta \cdot \text{Random}(-0.5, 0.5))$$

$$v_{\text{cyl}}^{\text{ini}} = 1.0 - v_{\text{sph}}^{\text{ini}}$$

$$R_{\text{cyl}}^{\text{ini}} = R_{\text{cyl}} (1 + 2\Delta \cdot \text{Random}(-0.5, 0.5))$$

$$dR_{\text{cyl}}^{\text{ini}} = dR_{\text{cyl}} (1 + 2\Delta \cdot \text{Random}(-0.5, 0.5)).$$

где Δ – относительная степень отстройки параметра от точного значения, Random – случайные числа с равномерным распределением в диапазоне $(-0.5, 0.5)$.

Для каждого уровня отстройки было проведено по 50 запусков программы POLYMIX. При этом на каждом шаге вычислялся критерий каче-

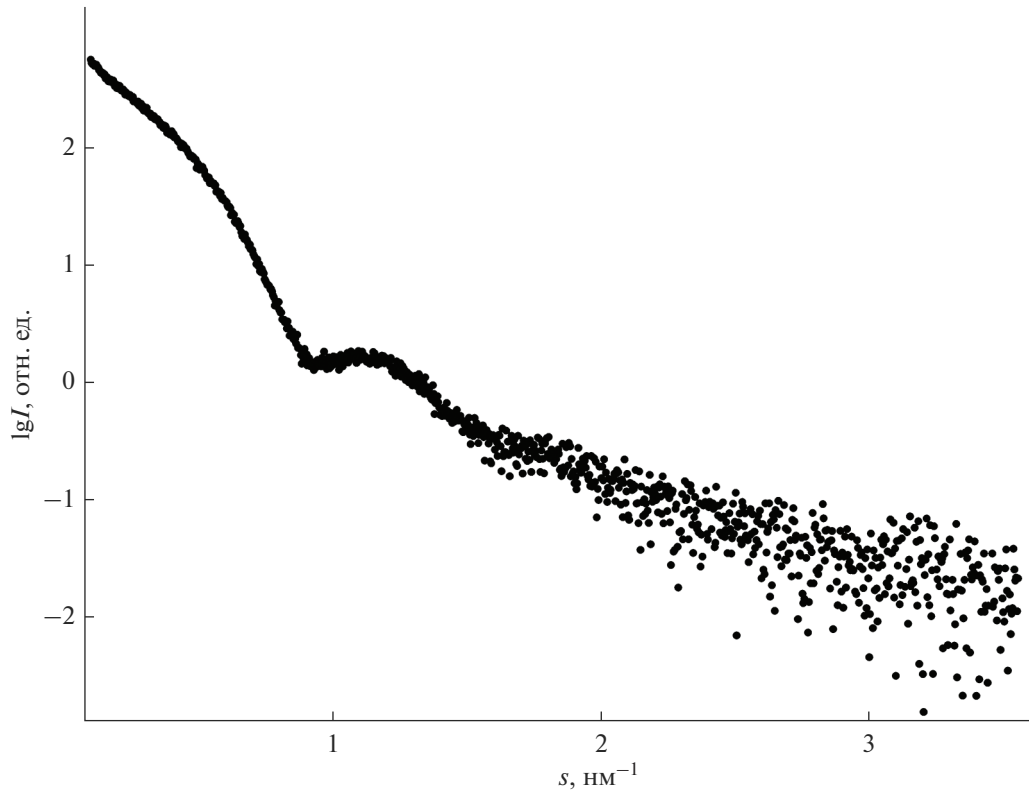


Рис. 1. Кривая малоуглового рассеяния от смеси полидисперсных сферических и цилиндрических частиц.

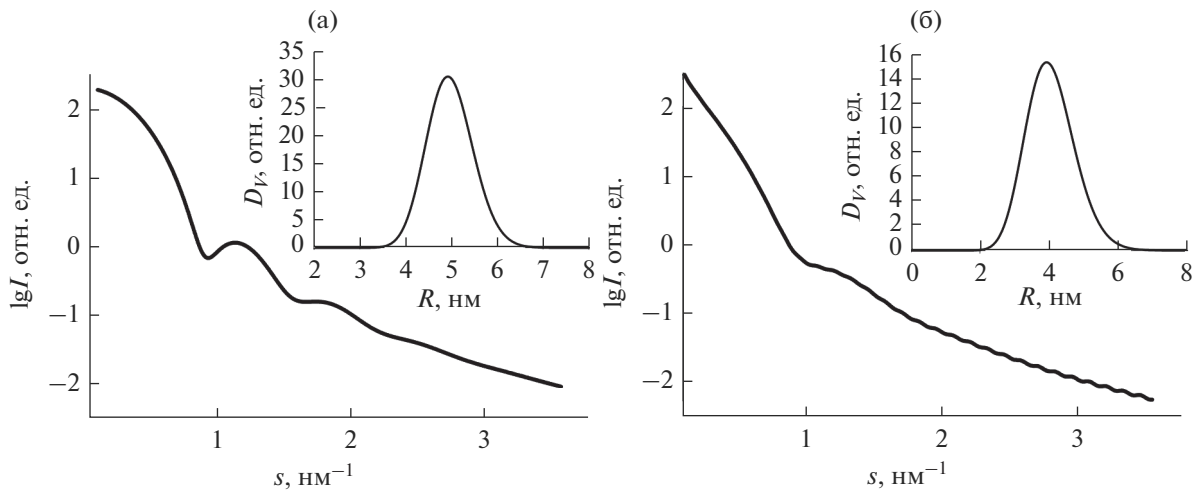


Рис. 2. Кривые рассеяния и распределения частиц по размерам для каждого компонента смеси (табл. 1): (а) сферические частицы, (б) цилиндрические частицы.

ства решений χ^2 (7). Решения классифицировались следующим образом:

1. Успешное восстановление:

Хорошее приближение ($\chi^2 \approx 1$) вблизи точного решения, $\frac{|v - v_{\text{true}}|}{v_{\text{true}}} < 0.05$,

где v и v_{true} — найденная и модельная объемные доли компонентов.

2. Неоднозначное решение:

Хорошее приближение ($\chi^2 \approx 1$) вдали от точного решения, $\frac{|v - v_{\text{true}}|}{v_{\text{true}}} > 0.05$.

3. Попадание в локальный минимум целевой функции:

Плохое приближение ($\chi^2 \gg 1$) вдали от точного решения, $\frac{|v - v_{\text{true}}|}{v_{\text{true}}} > 0.05$.

То есть если найденные значения параметров оказывались в пределах 5% от точных значений, то найденное решение считалось успешным. Решения, выходящие за данные пределы, оказывались либо неоднозначными (при малой величине невязки по интенсивности), либо попадали в локальные минимумы целевой функции вдалеке от правильного решения.

Зависимость решений от относительной отстройки стартовых значений параметров моделей представлена на рис. 3. Видно, что при относительной отстройке стартовых значений параметров модели в пределах 50%, вероятность нахождения правильного решения составляет выше 80%, тогда как при более высокой степени отстройки вероятность неоднозначных решений и попаданий в локальные минимумы целевой функции резко возрастает.

На основе полученных данных выявлены некоторые особенности поведения неоднозначных решений. В подавляющем большинстве случаев неоднозначные решения соответствовали завышенным оценкам средних радиусов цилиндрических частиц (в диапазоне от 5 до 6 нм вместо 4 нм, соответствующих точному решению), что компенсировалось пониженной оценкой объемных долей этих частиц (на уровне 0.15–0.25 вместо 0.4). Полидисперсность цилиндрических частиц при этом могла быть как сильно завышенной (1.1–1.2 нм), так и сильно заниженной (0.2–0.3 нм) по сравнению с точным решением ($dR_2 = 0.7$ нм). В то же время восстанавливаемые значения среднего радиуса и полидисперсности сферических частиц оставались устойчивыми и находились с относительной точностью от 3 до 5%.

Попадание целевой функции в локальные минимумы происходило в тех случаях, когда стартовые оценки значений средних радиусов сферических или цилиндрических частиц (либо и тех, и других частиц одновременно) оказывались сильно заниженными (в диапазоне 0.5–1.5 нм) по сравнению с точными значениями ($R_1 = 5$ нм и $R_2 = 4$ нм соответственно). Вместе с этим завышенные оценки средних радиусов частиц (например, в диапазоне 7–8 нм) не становились серьезной помехой для минимизационного алгоритма Левенберга–Марквардта и позволяли находить точные решения.

Таким образом, показано, что эффективность решения обратной задачи МУР для смеси сферических и цилиндрических частиц зависит от степени отстройки стартового приближения от точного решения, при этом устойчивость и неоднознач-

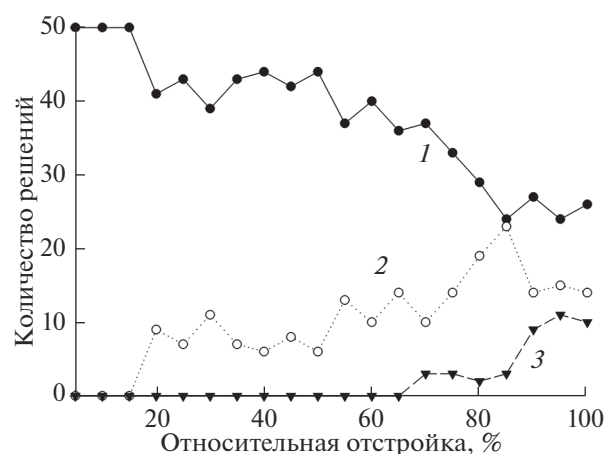


Рис. 3. Зависимость решений от стартовых значений параметров модели, случайно выбираемых внутри области с относительной отстройкой 5–100% от заданных в модели параметров: 1 — количество успешных восстановлений, 2 — количество неоднозначных решений, 3 — число попаданий в локальные минимумы целевой функции.

ность решений в большей степени определяются точностью оценок стартовых значений параметров цилиндрических частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована устойчивость решений для смеси сферических и цилиндрических частиц методом нелинейных наименьших квадратов по данным малоуглового рассеяния. В результате установлено, что для успешного восстановления решения отклонение стартового приближения не должно превышать 50% от правильного значения для сферических частиц и 30% для цилиндрических.

В дальнейшем будут проведены исследования с использованием экспериментальных данных малоуглового рассеяния от аэрогелей. Возможно, будут использованы альтернативные методы анализа данных с целью уменьшения вероятности попадания в локальный минимум. Кроме того, планируется развитие подходов для оценки структурных параметров распределений частиц от многокомпонентных полидисперсных систем по данным МУР в автоматическом режиме, в том числе, с использованием методов машинного обучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Volkov V.V., Konarev P.V., Kryukova A.E. // JETP Lett. 2020. V. 112 (9). P. 632.

2. *More J.J.* The Levenberg-Marquardt Algorithm, Implementation and Theory. 1978. Berlin: Springer-Verlag.
3. *Kryukova A.E., Konarev P.V., Volkov V.V.* // Cryst. Reports. 2021. V. 66 (5). P. 730.
4. *Petoukhov M.V., Svergun, D.I.* // Acta Cryst. D. 2015. V. 71. P. 1051.
5. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., Koch M.H.J., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 1277.
6. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R., Kikhney A.G., Petoukhov M.V., Molodenskiy D.S., Panjkovich A., Mertens H.D.T., Gruzinov A., Borges C., Jeffries C.M., Svergun D.I., Franke D.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54 (1). P. 343.
7. *Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V., Koch M.H.J., Sager W.F.C., Smeets J., Blokhuis E.M.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1651.
8. *Zhang X., Konarev P.V., Petoukhov M.V., Svergun D.I., Xing L., Cheng R.H., Haase I., Fischer M., Bacher A., Ladenstein R., Meining W.* // J. Mol. Biol. 2006. V. 362 (4). P. 753.
9. *Malyutin A.G., Cheng H., Sanchez-Felix O.R., Carlson K., Stein B.D., Konarev P.V., Svergun D.I., Dragnea B., Bronstein L.M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7 (22). P. 12089.
10. *Kryukova A.E., Konarev P.V., Volkov V.V.* // Cryst. Reports. 2018. V. 63 (1). P. 32.

Solution Stability for a Mixture of Polydisperse Spherical and Cylindrical Particles Using Small-Angle Scattering Data

A. E. Krukova¹, *, P. V. Konarev¹, and V. V. Volkov¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: KrukovaAE@yandex.ru

Received April 25, 2025; revised May 27, 2025; accepted June 6, 2025

The stability of the determination of particle size distributions using model small-angle scattering intensity from mixtures of polydisperse spherical and cylindrical particles has been analyzed. It is shown that when using a parametric distribution model, the probability of obtaining the correct nonlinear least squares solution decreases when the range of starting parameter values is expanded, and the scatter of solutions corresponding to local minima of the target function increases. Ambiguity of solutions occurs in most cases with overestimations of the average size of cylindrical particles and their polydispersity compared to the exact solution. To avoid the minimization target function falling into local minima, a good starting approximation is required, within 50% of the relative detuning of the model parameters from their exact values.

Keywords: small-angle scattering, spherical and cylindrical particles, particle size distribution, polydisperse systems, solution stability