

УДК 548.734:004.42

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ SAS_ANALYZER ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**С.А. Полуянов¹, Ф.В. Тузиков¹, Ю.В. Ларичев^{1,2}, С.В. Цыбуля^{1,2}**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ylarichev@gmail.com

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 24 июня 2015 г.

С доработки — 8 августа 2015 г.

Представлены новые подходы для анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния от наноразмерных систем, основанные на использовании методов оптимизации и многократного решения прямых задач. На основе новых подходов была разработана программа, с помощью которой возможно проводить моделирование малоугловых рентгеновских дифракционных данных, введение коллимационных поправок и анализ дисперсного состава образцов. Результаты работы программы показаны для ряда типичных наноразмерных систем (золи, катализаторы) и приведено сравнение с существующими программами для обработки малоугловых данных.

DOI: 10.15372/JSC20160421

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, обработка данных, минимизация, наноразмерные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование наноразмерных систем, таких как нанесенные металлические катализаторы и коллоидные растворы наночастиц, является одной из типичных задач для метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Экспериментальным результатом при исследовании указанных выше объектов является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Количественные характеристики формы частиц, их размеров и распределения по размерам связаны с кривой рассеяния следующим образом [1]:

$$I(h) = \int F(h, r) D_V(r) r^3 dr, \quad (1)$$

где $I(h)$ — экспериментально измеряемая кривая малоуглового рассеяния; $F(h, r)$ — усредненный форм-фактор рассеяния частиц; $D_V(r)$ — объемное распределение частиц по размерам; $h = 4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda$ (где 2θ — угол рассеяния; λ — длина волны используемого излучения). Для решения уравнения (1) в настоящее время используют численные методы [1]. Существует два основных подхода для его решения. Первый заключается в явном предположении вида искомого распределения частиц по размерам, например, гауссового или логнормального. Далее, зная вид распределения и предполагаемый форм-фактор частиц (например, сферы), проводят уточнение параметров модели по данным эксперимента. Одной из наиболее распространенных программ, использующих этот подход в химии полимеров, является программа SASfit [2]. Тем не менее для неорганических материалов, а также для дисперсных систем, полученных в заведомо неравновесных условиях, вид распределения, как правило, не известен, и подобный подход мо-

жет приводить к существенным ошибкам и неудовлетворительному описанию экспериментальных данных.

Другим подходом, не использующим явный вид распределения, является преобразование уравнения (1) в систему линейных уравнений и ее дальнейшее решение с использованием методов регуляризации. В качестве метода преобразования при этом используется не прямое преобразование Фурье [1]. Данный подход применяется в ряде программ, например, GNOM, входящий в пакет программ ATSAS [3], получивший большое распространение для анализа данных малоуглового рассеяния. Несмотря на успешность этого подхода в целом, в ряде случаев преобразование Фурье приводит к тому, что в решении могут присутствовать осцилляции и отрицательные значения. Особенно часто подобная ситуация может проявляться для полидисперсных систем, имеющих две и более фракции частиц, существенно отличающихся по размерам и содержанию их в образце. Следует отметить, что стандартные приемы для борьбы с осцилляциями, которые повышают гладкость решения, в этих случаях далеко не всегда эффективны, поскольку повышение гладкости решения значительно ухудшает качество описания экспериментальных данных. Кроме того, подобные алгоритмы из-за вынужденного обрыва данных также приносят существенную погрешность в область малых размеров частиц (0,5—1,5 нм). Для более корректного решения таких задач лучше подходят методы оптимизации, основанные на многократном решении прямых задач и подборе оптимальных параметров в уравнении (1).

Целью работы являлась разработка программы для обработки малоугловых рентгеновских дифракционных данных с использованием методов оптимизации для получения распределений частиц по размерам без осцилляционных артефактов.

ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Программа SAS_analyzer написана на языке C++. Графический интерфейс основан на библиотеке QT [4], построение графиков делается с помощью библиотеки QWT [5]. Математические расчеты (минимизация, численное интегрирование) делается с помощью библиотеки ROOT [6]. На рис. 1 приведен скриншот, показывающий внешний вид программного интерфейса. Программа является кроссплатформенной и может быть собрана под различными операционными системами. Программа изготовлена под лицензией GPL v3 и является открытой и бесплатной. В большинстве задач исходными данными и искомым решением являются численные массивы. Например, как исходная кривая рассеяния, так и распределение частиц по размерам описываются массивом опорных точек с последующим сплайн-приближением.

Кривая малоуглового рассеяния может быть аппроксимирована посредством ряда Котельникова [1]. На практике число параметров находится в пределах от 20 до 50. В программе для решения ряда обратных задач реализован алгоритм оптимизации, основанный на многократном решении прямой задачи и использующий симплекс-метод и метод BFGS [7]. На рис. 2 приведена основная схема работы алгоритма программы.

В качестве начального приближения распределения частиц по размерам $D_V(r)$ используется функция, содержащая постоянную величину для всего интервала размеров. Для получения качественного описания экспериментальных данных величина R -фактора не должна превышать 1 %. R -фактор в программе вычисляется как норма вектора разности между двумя нормированными векторами: начальной интенсивностью и текущей интенсивностью (в процессе минимизации). Данная величина (1 %) выбрана на основе анализа полученных данных как некий оптимум между качеством описания данных и временем расчетов.

Таким образом, удается получить приемлемое решение, свободное от недостатков традиционного Фурье преобразования, когда обрывы данных на концах кривой рассеяния могут приводить к различным артефактам. В общем случае функция распределения должна описываться набором опорных точек в определенном диапазоне. По этим точкам строится сплайн, гистограмма или другое приближение. Корректировка объемного распределения частиц $D_V(r)$ достигается методом изменения начального и конечного значения распределения, числа точек в искомом распределении и аналогичных параметров у входной индикатрисы рассеяния.

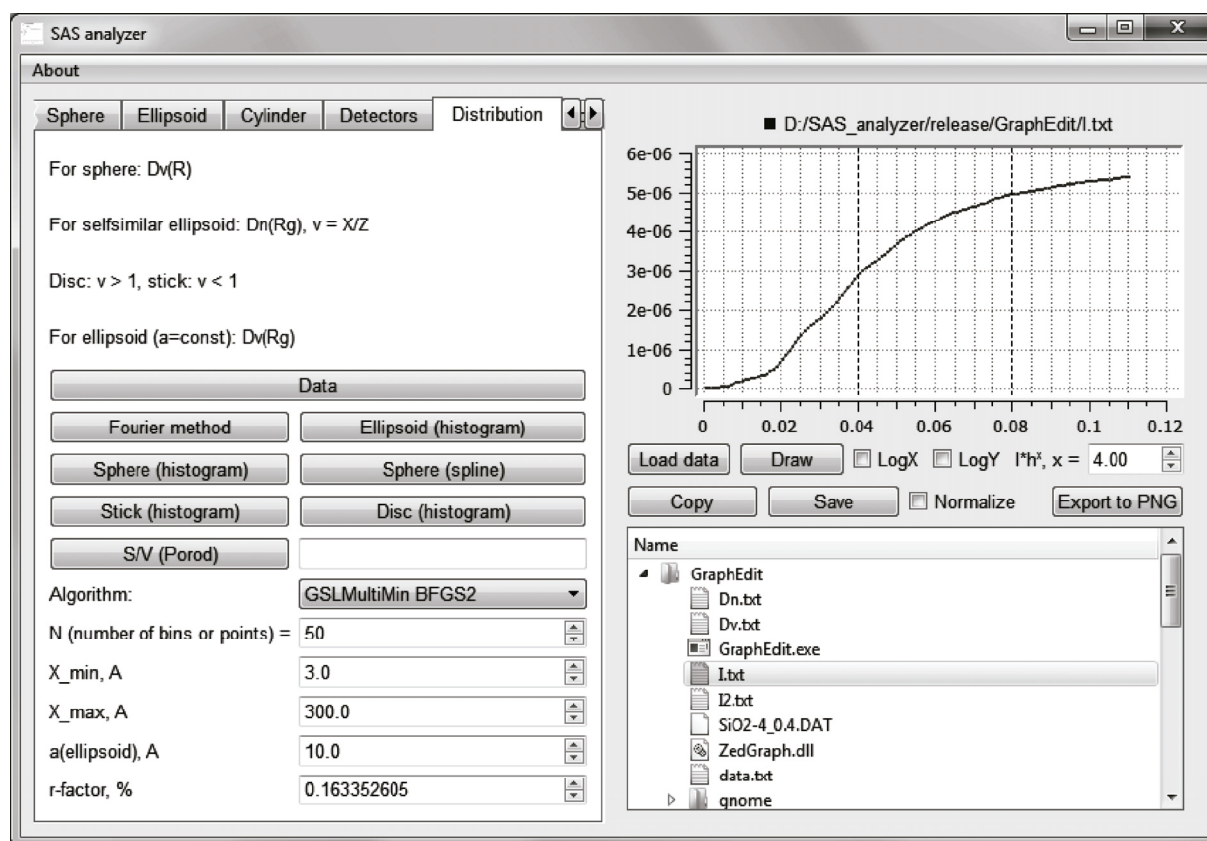


Рис. 1. Скриншот интерфейса программы SAS_analyzer

Искомая интенсивность рассеяния является интегралом от произведения форм-фактора частиц и распределения частиц по размерам. В случае сферического форм-фактора на промежутке аналитичности (между двумя опорными точками) интеграл удается взять аналитически, что существенно облегчает задачу. Для сплюснутых или вытянутых эллипсоидов вращения применяется гистограммное приближение распределения. Из-за того, что для форм-фактора эллипсоида требуется дополнительное интегрирование, применяется упрощение подынтегрального выражения за счет его разложения в ряд Тейлора на отрезках интегрирования. Основным недостатком предложенного подхода является существенно большее время расчетов по сравнению с традиционным использованием преобразования Фурье. Но с ростом вычислительной мощности современных компьютеров данный недостаток не имеет принципиального значения.

Расчет кривых МУРР. Программа позволяет рассчитывать кривые МУРР от полидисперсных и монодисперсных систем частиц. Моделирование МУРР от полидисперсных систем включают в себя различные варианты распределений:

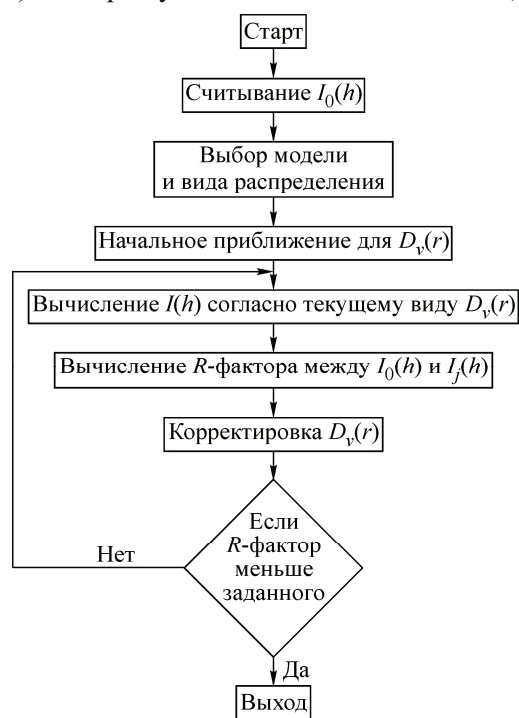


Рис. 2. Схематичное изображение работы алгоритма программы SAS_analyzer

— сферы: распределение по внутреннему и внешнему радиусу, распределение по внутреннему радиусу с постоянной толщиной радиального слоя;

— эллипсоиды: распределение по одной из осей, самоподобные эллипсоиды (фиксированное соотношение осей);

— цилиндры: распределение по радиусам, распределение по высотам цилиндров для самоподобных цилиндров (фиксированное соотношение радиусов и высот для всех частиц в распределении).

В программе также предусмотрена возможность учета коллимационных поправок для случая бесконечно тонкой щели.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГРАММЫ

Для проверки работоспособности программы были использованы несколько образцов, данные от которых были обработаны с помощью программы GNOM, входящей в пакет программ ATSAS (версия 2.6) широко применяемый для обработки данных МУРР [3]. Также данные были обработаны с помощью программы SAS_analyzer и было проведено сравнение полученных данных.

В качестве первого примера был исследован образец катализатора Ru/C, способ приготовления которого изложен в [8]. Малоугловое рассеяние от частиц и пор носителя было погашено благодаря использованию специальной методики контрастирования [9]. Таким образом, на рис. 3 приведены кривая интенсивности малоуглового рассеяния только от нанесенных частиц рутения и рассчитанные распределения по размерам частиц рутения, полученные с помощью разных алгоритмов. Также на рис. 3 приведены данные ПЭМ, пересчитанные для корректного сравнения в распределение частиц рутения по объему. Несмотря на некоторые различия, распределения частиц рутения по размерам, полученные двумя способами, в целом неплохо согласуются между собой и с данными ПЭМ, обеспечивая одинаковую оценку наиболее вероятного размера (2,5—3 нм) и интервала распределения, в котором находится более 90 % частиц (1—8 нм). Это свидетельствует о корректности работы нового алгоритма. Так как для мелких частиц чувствительность метода МУРР снижена, при обработке данных разными способами может возникать некоторый разброс по получаемым данным.

Так, функция распределения, полученная с помощью SAS_analyzer, имеет более узкую фракцию частиц с размерами 1—6 нм по сравнению с данными GNOM, но распределение, полученное с помощью GNOM, в целом имеет меньший разброс по размерам частиц. То есть происходит своего рода компенсация по количеству крупных и мелких частиц. При этом обе кривые рассеяния от полученных моделей (см. рис. 3) хорошо описывают экспериментальные дан-

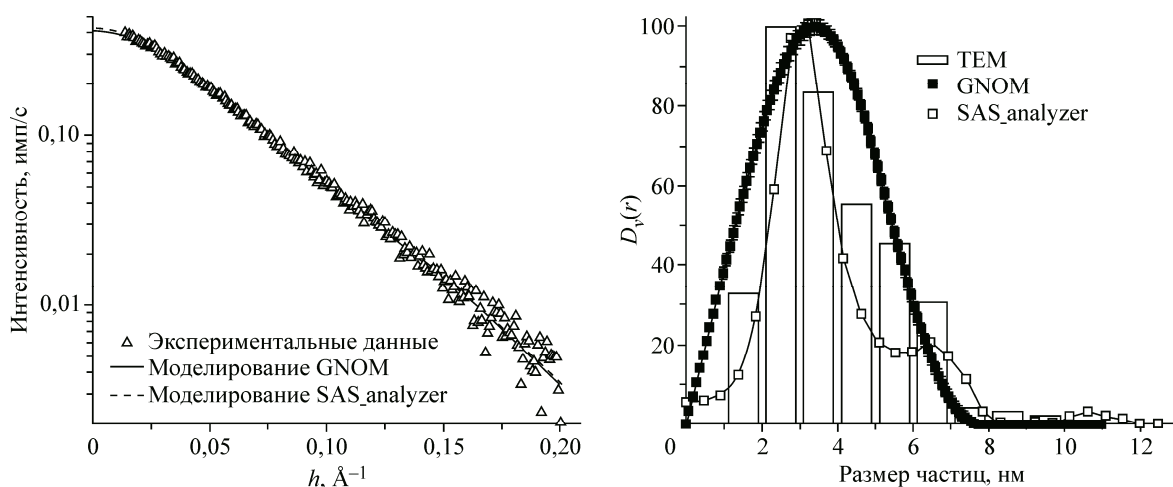


Рис. 3. Малоугловая рентгенограмма от частиц Ru (слева) и распределения частиц Ru по размерам, полученные с помощью разных алгоритмов и ПЭМ (справа)

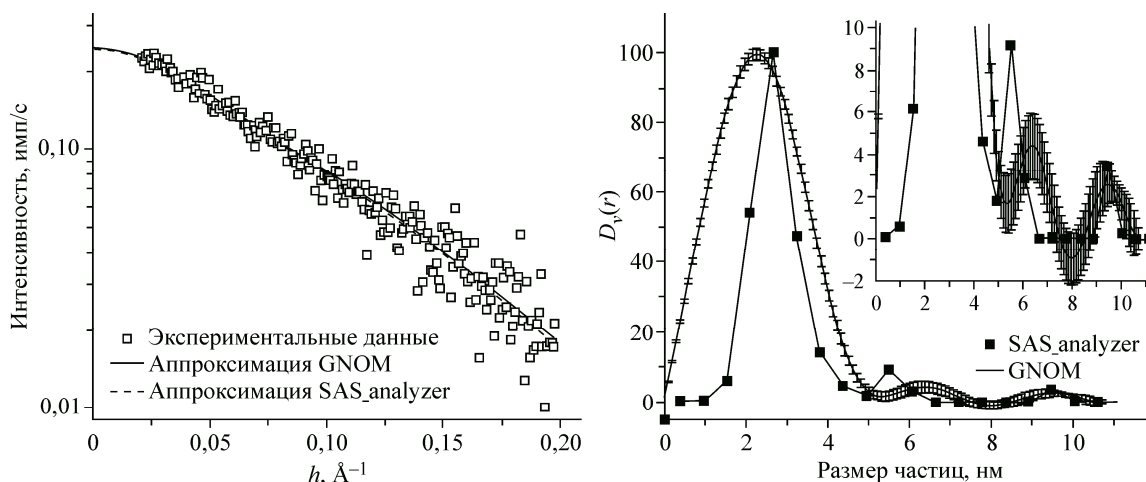


Рис. 4. Малоугловая рентгенограмма от частиц Pd—Zn золя (слева) и распределения Pd—Zn частиц по размерам, полученные с помощью разных алгоритмов (справа)

ные и практически идентичны друг другу. Таким образом, можно считать, что значимых отличий между полученными распределениями нет, за исключением лучшего соответствия между данными ПЭМ и распределением, полученным с помощью SAS_analyzer, в области очень мелких частиц (0,5—1,5 нм).

Далее был проанализирован образец золя Pd—Zn, приготовление которого описано в работе [10]. На рис. 4 также приведены кривая интенсивности малоуглового рассеяния от частиц Pd—Zn и распределения этих частиц по размерам, полученные с использованием различных алгоритмов. Из полученных данных видно, что Pd—Zn золь содержит как мелкие, так и крупные частицы, причем количество последних относительно невелико.

На распределении частиц Pd—Zn золя, полученном с помощью GNOM, наблюдаются отрицательные значения, являющиеся артефактами используемого алгоритма непрямого Фурье преобразования (см. рис. 4, вклейка). Аналогичное распределение, полученное с помощью нашего алгоритма, не содержит отрицательных величин и при этом в целом хорошо соответствует распределению, полученному с помощью GNOM, хотя также наблюдаются отличия между распределениями в области очень мелких частиц (0,5—1,5 нм).

Наиболее важные отличия получены на третьей системе. Это катализатор 1 % Au/C, полученный по способу, описанному в работе [11]. Сигнал рассеяния от носителя был также контрастирован по способу, описанному в [9], и на рис. 5 приведены кривая интенсивности малоуглового рассеяния от нанесенных частиц золота и распределения по размерам частиц золота, полученная с помощью разных алгоритмов. Как видно из этих данных, использование алгоритма непрямого Фурье-преобразования дает большое количество осцилляций и отрицательных значений в распределении частиц по размерам, что может привести к ошибочной интерпретации полученных данных. Причем увеличение гладкости решения ведет к существенному ухудшению качества подгонки экспериментальных данных используемой моделью в программе GNOM. Использование нового алгоритма позволяет эффективно решить данную проблему: полученное распределение обладает хорошей гладкостью и при этом хорошо описывает экспериментальные данные. Также по данным SAS_analyzer наблюдается различие с данными GNOM в области очень мелких частиц (0,5—1,5 нм). Как видно из рисунка, в распределении частиц Au, полученном по программе SAS_analyzer, наблюдается основной пик, относящийся к мелким частицам, и очень широкая фракция низкой интенсивности, относящаяся к более крупным частицам нанесенного металла.

Использование нашего алгоритма по сравнению с непрямым преобразованием Фурье приводит к сопоставимым результатам в целом, но без осцилляций в области больших размеров частиц и более корректному содержанию в полученных распределениях фракций очень мелких

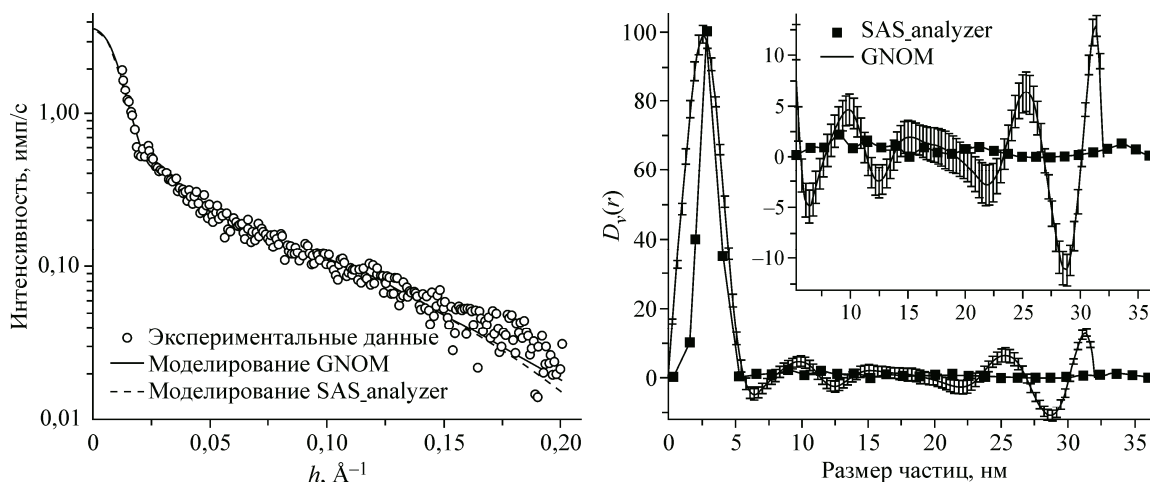


Рис. 5. Малоугловая рентгенограмма от частиц Au (слева) и распределения частиц Au по размерам, полученные с помощью разных алгоритмов (справа)

частиц (0,5—1,5 нм). Завышение доли мелких частиц является в своем роде некоторой платой за гладкость получаемого решения, поскольку при повышении гладкости решения в GNOM происходит уширение распределения, что и приводит к искусственному завышению фракции очень мелких частиц. При понижении гладкости решения GNOM ширина пика, относящегося к мелким частицам, уменьшается, но при этом сильно возрастает амплитуда осцилляций в области крупных частиц. Предлагаемый алгоритм лишен такого недостатка, поскольку параметр гладкости как таковой в явном виде не используется в оптимизационных схемах. Таким образом, программа SAS_analyzer может быть эффективно использована для обработки малоугловых данных от различных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана программа для анализа данных метода МУРР, которая является открытой и кроссплатформенной. В качестве математической библиотеки используется пакет ROOT. Используемый алгоритм основан на многократном решении прямой задачи с последующей минимизацией расхождения. Представленная программа позволяет получать распределения частиц по размерам в зависимости от требуемого форм-фактора. Разработанное программное обеспечение было протестировано на ряде примеров и прошло сравнение со стандартным алгоритмом, основанным на непрямом преобразовании Фурье. Показано хорошее соответствие нового алгоритма в целом и его существенное преимущество в частных случаях, когда стандартный алгоритм непрямого преобразования Фурье малоэффективен из-за возникающих осцилляций и отрицательных величин в получаемом решении.

Работа выполнена по проекту базового бюджетного финансирования (государственного задания) V.44.1.17.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
2. Kohlbrecher J., Bressler I. SASfit, release 0.94.6. – Switzerland, Paul Scherrer Institute, 2014.
3. Petoukhov M.V., Franke D., Shkumatov A.V. et al. // J. Appl. Cryst. – 2012. – **45**, N 2. – P. 342.
4. Nord H., Chambe-Eng E. Qt framework, release 5.5.0. – Trolltech, Norway, 1995.
5. Rathmann U., Wilgen J. QWT, release 6.1.0. – Germany, 1997.
6. Brun R., Rademakers F. ROOT, release 6.02. – Switzerland, CERN, 1995.
7. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
8. Ларичев Ю.В., Просвирун И.П., Шляпин Д.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**, № 4. – С. 635.
9. Larichev Y.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Cryst. – 2013. – **46**, N 3. – P. 752.
10. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A. et al. // J. Nanopart. Res. – 2012. – **14**. – P. 1089.
11. Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Зюзин Д.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2010. – **51**, № 6. – С. 914.