

УДК 539.261:519.21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПЛАВНИК, А. И. КОЖЕВНИКОВ, А. В. ШИШКИН

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.
НАХОЖДЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
ПО РАЗМЕРАМ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 VIII 1975)

Согласно теории малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, задача нахождения функции распределения неоднородностей по размерам может быть сведена (при отсутствии межчастичной интерференции) к решению интегрального уравнения ^(1, 2)

$$I(h) = A\rho^2 \int_0^{\infty} f(R) R^3 \Phi^2(hR) dR, \quad (1)$$

где $I(h)$ — интенсивность рассеяния, $f(R) = N(R) \cdot v(R)$ — искомая плотность распределения частиц по размерам, $N(R)$ и $v(R)$ — число и объем частиц радиуса R , ρ — электронная плотность частиц, $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\varphi}{2}$, λ — длина волны, φ — угол рассеяния, $\Phi^2(hR)$ — функция, зависящая от формы частиц (фактор формы).

Для решения уравнения (1) предложено несколько методов, основанных либо на предварительном задании функции распределения по размерам ⁽³⁾, либо на аппроксимации фактора формы подходящим аналитическим выражением ^(1, 2, 4-7), либо на сочетании этих двух методов ^(1, 2). Приближенные выражения вполне оправданы при исследовании систем, в которых рассеивающие центры не обладают какой-либо геометрически правильной формой, как это и имеет место для многих технических материалов. Однако для целого ряда дисперсных систем — гидрогелей алюмосиликатов, золь металлов, многих биологических объектов и т. д. — характерно образование частиц определенной геометрической формы. В этом случае строгое решение уравнения (1) является, безусловно, более целесообразным. Однако до настоящего времени не было предложено практически приемлемого строгого решения. В этой связи несомненный интерес представляет использование развитого за последние годы метода статистической регуляризации ⁽⁸⁾. Применению этого метода для нахождения функции распределения частиц по размерам (на основе корректного решения уравнения (1)) и посвящено настоящее исследование.

Численное решение уравнений типа (1) — интегральных уравнений Фредгольма 1-го рода — обычно сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{i=1}^n K_{ji} f_i = I_j; \quad j=1, \dots, n; \quad K = R^3 \Phi^2(hR), \quad (2)$$

где f_i и I_j — линейные функционалы от функций $f(R)$ и $I(h)$.

Вследствие некорректности задачи (1), решение системы (2) очень чувствительно к вариациям свободного члена, ошибкам коэффициентов и

погрешностям счета. Поэтому прямое решение системы — весьма сложная и трудная задача. При этом увеличение порядка приближения n не только не повышает точность, но и приводит к худшей обусловленности системы (2).

В методе статистической регуляризации решение уравнения (1) рассматривается как задача математической статистики, в которой априорно вводится регуляризатор в виде распределения вероятности для $\mathbf{f}$.

Система (2) соответствует идеальным условиям. Реальным условиям отвечает система

$$\sum_{i=1}^n K_{ji} f_i + \delta_j = I_j, \quad j=1, \dots, n, \quad (3)$$

где δ_j — экспериментальные ошибки измерения величины I_j , образующие случайный вектор δ в пространстве R^n . Вполне оправданным является допущение, что ошибки δ_j при разных j независимы и распределены по нормальному закону с математическим ожиданием, равным нулю. Тогда условная вероятность получения в результате измерений вектора $\mathbf{I}$ при данном $\mathbf{f}$ запишется

$$P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) = \prod_{j=1}^n (2\pi S_j^2)^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2S_j^2} \left[I_j - \sum_{i=1}^n K_{ji} f_i \right]^2 \right\}, \quad (4)$$

где S_j — среднеквадратичная ошибка измерения величины I_j . Вводя матрицу w с матричными элементами $w_{ij} = \delta_{ij}/S_j^2$, упростим выражение (4):

$$P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) = c_1 \exp \left\{ -1/2 (\mathbf{f}, B, \mathbf{f}) + (\mathbf{a}, \mathbf{f}) \right\}, \quad (5)$$

где $B = K^+ w K$, $\mathbf{a} = K^+ w \mathbf{I}$, c_1 — константа, не зависящая от $\mathbf{f}$.

Для выбора регуляризующего функционала необходим минимум априорной информации. В нашем случае достаточным условием является непрерывность и гладкость функции $f(R)$. Последнее полностью отвечает реальным условиям, так как уравнение (1) имеет смысл только в случае непрерывного распределения неоднородностей по размерам. Согласно (9), для подобного класса функций в качестве регуляризующего функционала следует выбрать норму второй производной функции $f(R)$. Априорный статистический ансамбль в этом случае запишется в виде

$$P_\alpha(\mathbf{f}) = c_2 \alpha^{n/2} \exp \left[-\alpha/2 (\mathbf{f}, \Omega \mathbf{f}) \right], \quad (6)$$

где Ω — положительно определенная симметричная матрица, удовлетворяющая условию конечно-разностного приближения функционала $(\mathbf{f}, \Omega \mathbf{f})$ к интегралу $\int (d^2 f/dR^2) dR$, α — параметр регуляризации, c_2 — константа, не зависящая от $\mathbf{f}$.

Апостериорная вероятность определяется по формуле Бейеса (8):

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) = \frac{P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) \cdot P_\alpha(\mathbf{f})}{\int P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) \cdot P_\alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}. \quad (7)$$

После подстановки соотношений (4) и (6) выражение (7) запишется

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) = c_3 \exp \left\{ -1/2 [\mathbf{f}, (B + \alpha \Omega) \mathbf{f}] + (\mathbf{a}, \mathbf{f}) \right\}, \quad (8)$$

c_3 — константа, не зависящая от $\mathbf{f}$.

Полученное выражение — нормальное распределение вероятности $P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha)$ — дает наиболее полное решение при априорно заданном α . Беря в качестве решения математическое ожидание $\mathbf{f}$ по распределению (8), получим

$$\langle \mathbf{f} \rangle_\alpha = (B + \alpha \Omega)^{-1} \mathbf{a}. \quad (9)$$

Ошибка восстановления — корень из дисперсии $\mathbf{f}$:

$$\sigma_i = \sqrt{[B + \alpha \Omega]_{ii}^{-1}}, \quad i=1, \dots, n. \quad (10)$$

Оценка возможностей применения метода и его точности при решении уравнения (1) была проведена на серии модельных экспериментов. В качестве моделей были рассмотрены разбавленные (условие отсутствия межчастичной интерференции) системы сферических частиц с различными распределениями по размерам: обобщенным максвелловским $R^n \exp - (\beta R)^2$, логарифмически нормальным

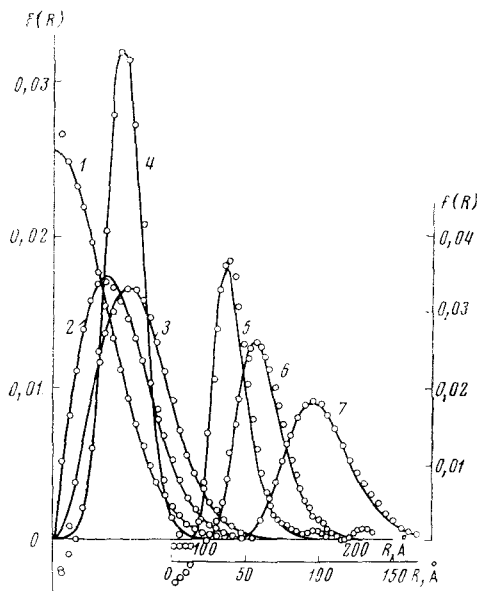


Рис. 1

Рис. 1. Графики заданных (сплошные) и вычисленных (точки) $f(R)$ функций для распределений $R^n \exp - (kR^2)$ (1—4) и $(\sqrt{2\pi} r \ln \sigma)^{-1} \exp - \left(\frac{\ln r - \ln \mu}{\sqrt{2} \ln \sigma} \right)^2$ (5—7).

1, 2, 3 — $k=0,02$, $n=0, 1, 2$ соответственно; 4 — $k=0,04$, $n=7$; 5 — $\mu=40$, $\sigma=1,506$; 6 — $\mu=60$, $\sigma=1,449$; 7 — $\mu=100$, $\sigma=1,377$. Здесь и на рис. 2 сплошные кривые — $f(R)$ заданные, точки — $f(R)$ вычисленные

$$(\sqrt{2\pi} r \ln \sigma)^{-1} \exp - \left(\frac{\ln r - \ln \mu}{\sqrt{2} \ln \sigma} \right)^2$$

и произвольным. Для каждого распределения выбиралось не-

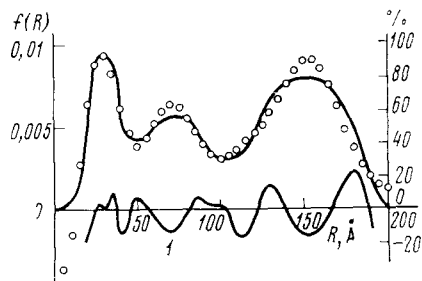


Рис. 2

Рис. 2. Графики заданной и вычисленной функции $f(R)$ произвольного распределения. 1 — относительная ошибка восстановленной $f(R)$

сколько значений параметров n , β и σ , μ . Вначале по заданному распределению находились значения интенсивности с учетом погрешностей, распределенных по нормальному закону — имитация экспериментальной кривой:

$$I_j = \sum_{i=1}^n R^3 \Phi_{ij}^2 f_i + \left(\sum_{i=1}^n R^3 \Phi_{ij}^2 f_i \right)^{1/2} \xi_j \dots, \quad (11)$$

где ξ_j — нормально распределенная величина с математическим ожиданием 0 и дисперсией, равной 1. Затем решалась обратная задача — восстановление функции $f(R)$. Расчеты проводились с использованием строгой формулы рассеяния частицами сферической формы

$$\Phi^2(hR) = \frac{9(\sin hR - hR \cos hR)^2}{(hR)^6}. \quad (12)$$

Вычисления выполнялись на ЭВМ-М-222 по программе, составленной на языке «Алгол»⁽¹⁰⁾. В основу была положена ранее разработанная программа ОБР-18⁽¹¹⁾. Результаты расчетов, представленные на рис. 1 и 2, показывают хорошее совпадение заданных и вычисленных значений функции распределения. Расхождения не превышают 10%, за исключением варианта с произвольным распределением, где максимальная ошибка достигает 20%. В последнем случае существенные расхождения объясняют-

ся недостаточным числом опорных точек (40 точек) на кривой $I(h)$, использованных для нахождения функции $f(R)$. Для узких распределений (рис. 1) этого числа достаточно, для широкого распределения необходимо большее число точек.

Поскольку рассматриваемый метод является статистическим, точность результатов существенно зависит от надежности полученных значений интенсивности. На рис. 3 представлены величины относительных погрешностей восстановленных функций $f(R)$ для 3 различных статистик. В первом случае значение функции $I(h)$ на угле рассеяния $\varphi=60'$ выбрано равным 2500 имп. Остальные статистики получены умножением значений $I(h)$ соответственно на 10^2 и 10^5 . Как следует из приведенных графиков, погрешность существенно возрастает с уменьшением статистики.

В настоящей работе метод опробован на моделях сферических частиц. С равным успехом он может быть применен для нахождения функции распределения по размерам частиц любой формы, если только фактор формы (ядро уравнения (1)) может быть задан аналитически или в виде таблицы.

Авторы выражают благодарность А. Г. Гривцову за помощь в работе и полезные советы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Московский инженерно-физический институт

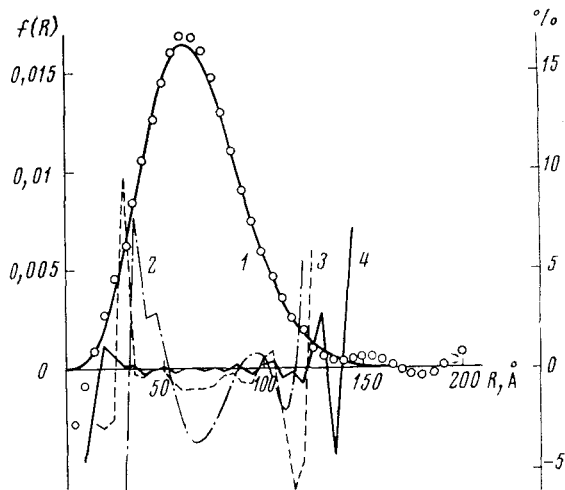


Рис. 3. Влияние статистики счета на величину относительной погрешности функции $f(R)$ (вычисленная). 1 — $f(R) = R^3 \exp(-0.02R^2)$; точки — восстановленная $f(R)$ для $I_{\varphi=60'} = 2.5 \cdot 10^3$ имп.; 2, 3, 4 — относительные погрешности в процентах для $I_{\varphi=60'} = 2.5 \cdot 10^3$ имп., $2.5 \cdot 10^5$ имп., $2.5 \cdot 10^8$ имп. соответственно

Поступило
1 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, М., 1957.
- ² R. Hoseman, Bagchi. Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam, 1962.
- ³ S. D. Harkness, R. W. Gould, J. J. Hren, Phil. Mag., v. 19, 157, 115 (1969).
- ⁴ A. Guinier, F. Fournet, Small-Angle Scattering of X-rays, N. Y., 1955.
- ⁵ Е. А. Порай-Кошиц, УФН, т. 39, 4, 573 (1949).
- ⁶ Ю. А. Кузин, Е. И. Сыромогоров и др., ДАН, т. 182, № 5, 1114 (1968).
- ⁷ Г. М. Плавник, Канд. дисс., М., 1967.
- ⁸ В. Ф. Турчин и др., УФН, т. 102, в. 3, 345 (1970).
- ⁹ В. Ф. Турчин, В. З. Нозик, Физ. атм. и океана, т. 5, 29 (1969).
- ¹⁰ В. И. Гольданский, А. О. Татур, А. В. Шишкин, ДАН, т. 223, № 1 (1975).
- ¹¹ Л. С. Туровцева, В. Ф. Турчин, Препринт № 30, ИМП АН СССР, 1970.