

非球形颗粒形散函数的计算方法^{*}

许曼华 魏铭鉴

(武汉工业大学数理系, 武汉 430070)

(1997 年 3 月 7 日收到; 1997 年 5 月 19 日收到修改稿)

用小角散射测量粒度分布, 通常假定颗粒形状是球形, 实际上颗粒形状是很复杂的. 统计地将颗粒形状归并为类球形、类盘形和类杆形三种, 指出了计算形散函数的一般方法; 并计算了类球形颗粒的形散函数, 给出调节参量 δ , 可供一般分析选用.

PACC: 6100; 0660; 0785; 6110F

1 引 言

X 射线的散射强度, 一般包括两个部分, 即各颗粒自身的散射和颗粒间的相互干涉. 前者与颗粒内部电子密度分布及形状有关, 后者与颗粒在空间的分布有关, 在小角散射中常略去干涉部分; 通常可认为颗粒内部电子密度是均匀的. 这样影响散射强度测定的就只与颗粒形状及大小有关了.

目前用小角散射测量粒度分布时, 都假定颗粒形状是球形, 对于非球形颗粒, 几乎无法处理. 虽然人们已算出有规整外形颗粒的形散函数^[1-3], 但实际上颗粒形状很复杂, 无法用数学函数表示, 故无实用意义, 而且实际测量的都是有各种取向的大量颗粒体系, 宏观上体系是各向同性的. 测得的强度也只是空间取向的平均结果. 因此, 我们认为没有必要计算具体颗粒形状的形散函数. 只需颗粒在空间取向的平均效果. 这个效果相当于将单个颗粒绕全空间转动, 这样任何形状的颗粒就都变成球形, 只是球的密度须用一个径向密度函数 $\rho(r)$ 来表示. 颗粒形状的不同只表现在 $\rho(r)$ 上. 知道 $\rho(r)$, 作 Fourier 变换就得到实用的形散函数.

2 $\rho(r)$ 的计算方法

考虑一个内部电子密度为常数 ρ_0 的颗粒, 如图 1 所示, 图 1 中为一般形状的颗粒. 取其中心为原点 O , 以 O 为圆心, 以 r 为半径作球, 此球与颗粒有个相交的曲面 S , 当颗粒转动时, 曲面 S 将均匀地扫过整个球面 $4\pi r^2$. 因此 r 处的平均密度为 $\rho_0 S/4\pi r^2$, 故定义颗粒的平均密度为

$$\rho(r) = \rho_0 S/4\pi r^2. \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2.1 $\rho(r)$ 的性质

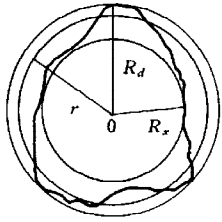


图 1 平均密度的计算法

由图 1 可见,对任一颗粒都有个最小的半径 R_x 和一个最大的半径 R_d , 显见 $\rho(r)$ 可表示为

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0 & r < R_x \text{ 时;} \\ \rho(r) & R_x < r < R_d \text{ 时;} \\ 0 & r > R_d \text{ 时.} \end{cases}$$

形状只反映在 $\rho(r)$ 上,对球形颗粒有 $R_x = R_d$. R_x 与 R_d 相差越大,颗粒偏离球形也越大.

2.2 S 的计算

解析地讲,任意颗粒都可用方程 $f(x, y, z) = 0$ 表示,半径为 r 的球面方程为

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2. \quad (2)$$

所以球面与颗粒的交面在 xy 面上的投影为

$$\sigma_{xy} = f(x, y, \sqrt{r^2 - x^2 - y^2}). \quad (3)$$

按曲面积分可求出这个相交面的面积为

$$S_\sigma = \iint_\sigma \sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2} dx dy, \quad (4)$$

式中 z 的下标分别表示对 x 和 y 的偏导数.将球面方程(2)代入(4)式中得

$$S_\sigma = \iint_\sigma r(r^2 - x^2 - y^2)^{-1/2} dx dy, \quad (5)$$

式中的积分区域 σ 是交面在 xy 面上的投影.当球面和颗粒有多处相交时,总的相交面积应是 $S = \sum S_\sigma$.

3 具体计算

上述只是一般情况,由颗粒形状 $f(xyz)$ 可计算其相交面积 S .但也只对有规整外形的颗粒,才可用数学函数表示.一般情况 $f(xyz)$ 是不知道的.实际上人们只要求知道颗粒的大致大小,为此将颗粒形状概括为三种,即类球形,类盘形和类杆形.这当然也是近似的,但比都近似为球形要精确得多.为更具体地说明问题,以轴比为 a/c 的旋转椭球体为例来讨论.设转轴为 c ;当 a 和 c 相当时即为类球形;当 $a \gg c$ 时近似为类盘形;当 $a \ll c$ 时就近似为类杆形.

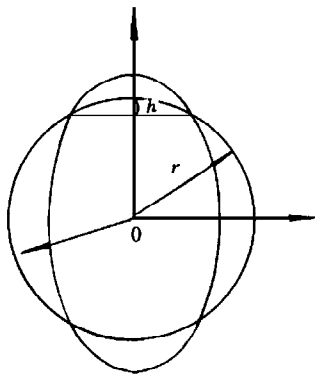


图 2 旋转椭球的平均密度

取椭球体的中心为原点,以半径 r 作球,显见球面和椭球体的交面有相等的两部分,每部分的面积都是 $2\pi hr$,见图 2. $h = r - z$ 是球缺的高度,由椭球体方程 $x^2/a^2 +$

$y^2/a^2 + z^2/c^2 = 1$ 和半径为 r 的球面方程解出 z 值, 得交面 S 为

$$S = 4\pi r(r - z) = 4\pi r^2 - 4\pi r \sqrt{(a^2 c^2 - c^2 r^2)/(a^2 - c^2)}. \quad (6)$$

取椭球体的密度为 1, 则得平均密度为

$$\rho(r) = S/4\pi r^2 = h/r = 1 - z/r = 1 - \sqrt{(1 - (a/r)^2)/(1 - (a/c)^2)}. \quad (7)$$

可以证明, 对类杆形 $a \ll c$, $\rho(r)$ 近似随 r 的二次方而下降; 对类盘形 $a \gg c$, 密度函数是随 r 的一次方而下降. 对类球形情况, a 与 c 相差很小, $\rho(r)$ 将很快地降到零. 对 $a = c$ 的极限情况, 就突然降为零, 这正是球形颗粒的特征.

4 形散函数的计算

一般而言, 即使对类球形也可认为存在小半径 R_x 和大半径 R_d , 由于颗粒的形状是各式各样的, 为简化计算, 可假定平均密度自 a 直线地降至 c , 如图 3 所示. 其方程为

$$\begin{aligned} \rho(r) &= r/(a - c) - c/(a - c) & a < r < c; \\ \rho(r) &= \rho_0 = 1 & r < a \text{ 时}. \end{aligned} \quad (8)$$

于是得其形散函数为

$$\begin{aligned} F(k) &= \int_0^c 4\pi r^2 \rho(r) \sin kr \cdot (kr)^{-1} dr \\ &= \int_0^a 4\pi r^2 \sin kr \cdot (kr)^{-1} dr + \int_a^c 4\pi r^2 [(r - c)/(a - c)] \sin kr \cdot (kr)^{-1} dr \\ &= (4\pi/k^3)(a - c)^{-1} [-a \sin ka - (2/k) \cos ka + c \sin kc + (2/k) \cos kc]. \end{aligned}$$

引入新的变量 δ . 设 $a = R - \delta$; $c = R + \delta$ 代入上式化简后, 得到

$$\begin{aligned} F(k) &= (4\pi/k^3)(k\delta)^{-1} [\sin k\delta(\sin kR - kR \cos kR) + \sin kR(\sin k\delta - k\delta \cos k\delta)] \\ &= (k\delta)^{-1} [\sin k\delta \cdot \Phi(kR) + \sin kR \cdot \Phi(k\delta)]. \end{aligned} \quad (9)$$

这里 $\Phi(kR)$ 为球形颗粒的形散函数^[4], δ 是个可调节的量. 对类球形三个轴的大小是相等的, 典型形状是多面体, 面最少的多面体是四面体, 其 δ 值为 $0.5R$. 面数越多, δ 值越小, 最后到球形时, δ 等于零. 一般而言 δ 值可取 $0.2R$ 到 $0.3R$ 之间, 视具体情况而定, 当颗粒形状接近球形时, δ 值取小些, 棱角明显时 δ 值取大些. 当 $\delta = 0$ 时, (9) 式化为球形颗粒的形散函数, 所以用 (9) 式可以更精确、更灵活地接近实际情况.

原则地讲, (9) 式可以近似适用于任何形状的颗粒, 但当 δ 太大时, 颗粒往往呈规则的柱状或片状. 因此对这种情况建议用如下的密度函数来计算形散函数, 效果会更好些.

$$\text{对柱状} \quad \rho(r) = a^2(c^2 - a^2)^{-1} - c^2(r^2 - 1)^{-1};$$

$$\text{对片状} \quad \rho(r) = c(a - c)^{-1}(a/r - 1).$$

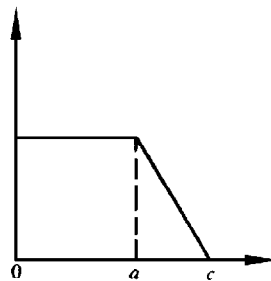


图 3 线性密度函数

5 结果讨论

5.1 小角散射能给出的信息

上面是统计平均地讨论问题,严格讲(7)式还包括对各个颗粒取平均,因此在密度函数中还包含有颗粒大小的信息,由实验得到的只是 $F(k)$, 而由 $F(k)$ 也只能得到 $\rho(r)$, 如果将 $\rho(r)$ 按密度方向分割,即令 $\rho(r) = \int r(\rho) d\rho$, 则对每个 $d\rho$ 都相当于一个半径为 r 、密度为 $d\rho$ 的球. 于是总的密度是各球形密度的叠加. 只是这些球的半径 r 既可理解为球形颗粒的大小,也可理解为非球形颗粒内不同方向的线度,这就是常说的距离分布^[5]. 实际上目前测量的粒度分布,都只是距离分布,对球形颗粒,粒度分布就是距离分布. 颗粒形状越偏离球形,误差就越大,若用这里引入的调节量 δ , 可有效地改善这个误差.

5.2 精度的估计

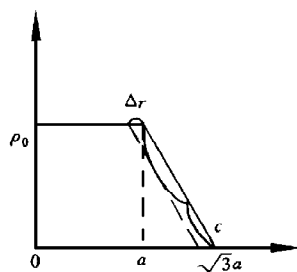


图 4 精度估计

要一般地说明这点很难. 因为除球形外,“粒度”概念本身就是很不明确的,故无法定量比较. 这里只就一种颗粒的体系为例来作些说明. 图 4 是边长为 a 的立方体的平均密度分布,因只有一种颗粒,其粒度应当是个固定值,没有分布. 如果按一般的球形近似计算,则会得到自 a 到 $\sqrt{3}a$ 的粒度分布;而用我们现在的方法得到的结果也可认为只是一个固定值,不过它认为其平均密度是直线下降的. 虽然偏离直线的部分也会产生一点分布,但由图 4 可见其误差只有 Δr 的大小.

5.3 本方法的应用范围

本方法是针对具有多种形状颗粒组成的体系,对有确定形状颗粒的体系,如生物大分子等特殊情况,当然还应当用表示该形状的形散函数. 如 5.2 的例中,若用立方体的形散函数将更好. 可是实际情况中大多数都是具有多种形状的颗粒体系,这时就无法用哪个具体的形散函数,它们的密度函数也是以各种方式降至 c , 平均地可近似为直线.

5.4 非球形颗粒的粒度

非球形颗粒要用两个以上的参数来表示. 如何来表征其粒度目前尚无确切定义. 这里引入的 δ 只是个近似, 如果定义了颗粒的粒度, 如用平均半径或等体积的球径来表征粒度, 则应当相应地改变这个参量.

[1] 黄胜涛主编, 固体 X 射线学(二)(高等教育出版社, 北京, 1989), 第 324 页.

[2] K. Kranjc, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 211.

[3] P. Mittelbach, *Acta. Phys. Austriaca*, **15**(1962), 122.

- [4] 黄胜涛主编,非晶态材料的结构和结构分析(科学出版社,北京,1987),第149页.
[5] O. Glatter *et al.*, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press INC, London, 1982), p.124.

A METHOD FOR CALCULATING THE FORM SCATTERING FUNCTION OF NONSPHERICAL PARTICLE

XU MAN-HUA WEI MING-JIAN

(*Department of Mathematics and Physics, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

(Received 7 March 1997; revised manuscript received 19 May 1997)

ABSTRACT

In measuring the particle-size distribution by small angle X-ray scattering the particle form must be known. In general the form of particles considered to be spherical, but in practice, the form of particles was very complexity. We statistically separate the forms of particles into sphere-like; flat-like and rod-like ones. The general method for calculating the form scattering function has been given, and we have calculated the form scattering function for sphere-like particles, and given an adjustable parameter δ that can be used in general analysis.

PACC: 6100; 0660; 0785; 6110F