

Структура и свойства “нематически упорядоченных” аэрогелей

В. Е. Асадчиков, Р. Ш. Асхадуллин⁺, В. В. Волков, В. В. Дмитриев^{*1)}, Н. К. Китаева[×], П. Н. Мартынов⁺,
А. А. Осипов⁺, А. А. Сенин^{*}, А. А. Солдатов^{*°}, Д. И. Чекрыгина, А. Н. Юдин^{*}

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

⁺ Физико-энергетический институт им. Лейпунского, 249033 Обнинск, Россия

^{*} Институт физических проблем им. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия

[×] Обнинский центр науки и технологий, 249033 Обнинск, Россия

[°] Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 18 марта 2015 г.

Проведены исследования микроструктуры, удельной площади и механических свойств разных образцов “нематически упорядоченных” аэрогелей, в которых составляющие их нити почти параллельны друг другу на макроскопических расстояниях. Сильная анизотропия таких аэрогелей отличает их от стандартных аэрогелей, синтезированных по золь-гель технологии, и открывает новые возможности проведения физических экспериментов.

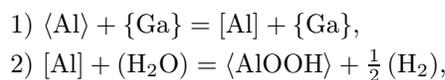
DOI: 10.7868/S0370274X15080093

1. Введение. Аэрогелями обычно называют высокопористые материалы, получаемые из геля, в котором жидкая фаза замещена газообразной. В результате остается твердая матрица, состоящая из нитей, образованных наноразмерными частицами. Практические применения аэрогелей связаны с рядом свойств, определяемых их высокой пористостью (до 99 %): низкой эффективной плотностью (до 1 мг/см^3), высокой удельной площадью поверхности (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), низкой теплопроводностью, низкой диэлектрической проницаемостью и т.д. Аэрогели используют в качестве катализатора в химическом синтезе, в черенковских детекторах, для теплоизоляции, а также для получения материалов с повышенными технико-экономическими характеристиками (керамика, резинотехнические, композитные, полимерные материалы, сорбенты) [1–3]. Аэрогели оказались полезными и при исследованиях влияния примесей на свойства квантовых жидкостей ^4He [4] и ^3He [5, 6].

Традиционно аэрогели получают по золь-гель технологии. Основы этого метода были заложены С. Кистлером, в 1931 г. впервые получившим аэрогели на основе SiO_2 [7]. В методе Кистлера после ряда технологических операций получается гель, который подвергается сушке при сверхкритических условиях. Это позволяет избежать разрушения твердой матрицы получающегося аэрогеля капиллярными силами,

которое происходит при прямой откачке растворителя. В дальнейшем метод Кистлера был усовершенствован, что позволило получать аэрогели на основе множества других материалов.

Принципиально иной способ получения аэрогелей был разработан в ФЭИ им. А. И. Лейпунского [8]. Этот метод основан на селективном окислении бинарных металлических расплавов Ga–Al, Bi–Al. В отличие от золь-гель технологии синтез аэрогеля происходит при атмосферном давлении внутри или на поверхности расплава (в последнем случае аэрогель “растет” на поверхности). Например, используя расплав Ga–Al, получают аэрогель, состоящий из нитей аморфного гидроксида алюминия (AlOOH). При этом имеют место две стадии (растворение алюминия в галлии при температурах от 50 до 150°C и последующее окисление алюминия водяным паром):



где вид скобок характеризует состояние вещества: $\langle \dots \rangle$ – твердое, $\{ \dots \}$ – жидкое, $[\dots]$ – растворенное, (\dots) – газообразное. Получаемые из расплава Ga–Al аэрогели отличаются высокой степенью глобальной анизотропии. Нити, составляющие аэрогель, почти параллельны друг другу на макроскопических расстояниях (см. ниже). Это позволяет называть такой аэрогель “нематически упорядоченным”, или, для краткости, Н-аэрогелем. К Н-аэрогелям можно отнести и нафен [9] – новый материал, производи-

¹⁾ e-mail: dmitriev@kapitza.ras.ru

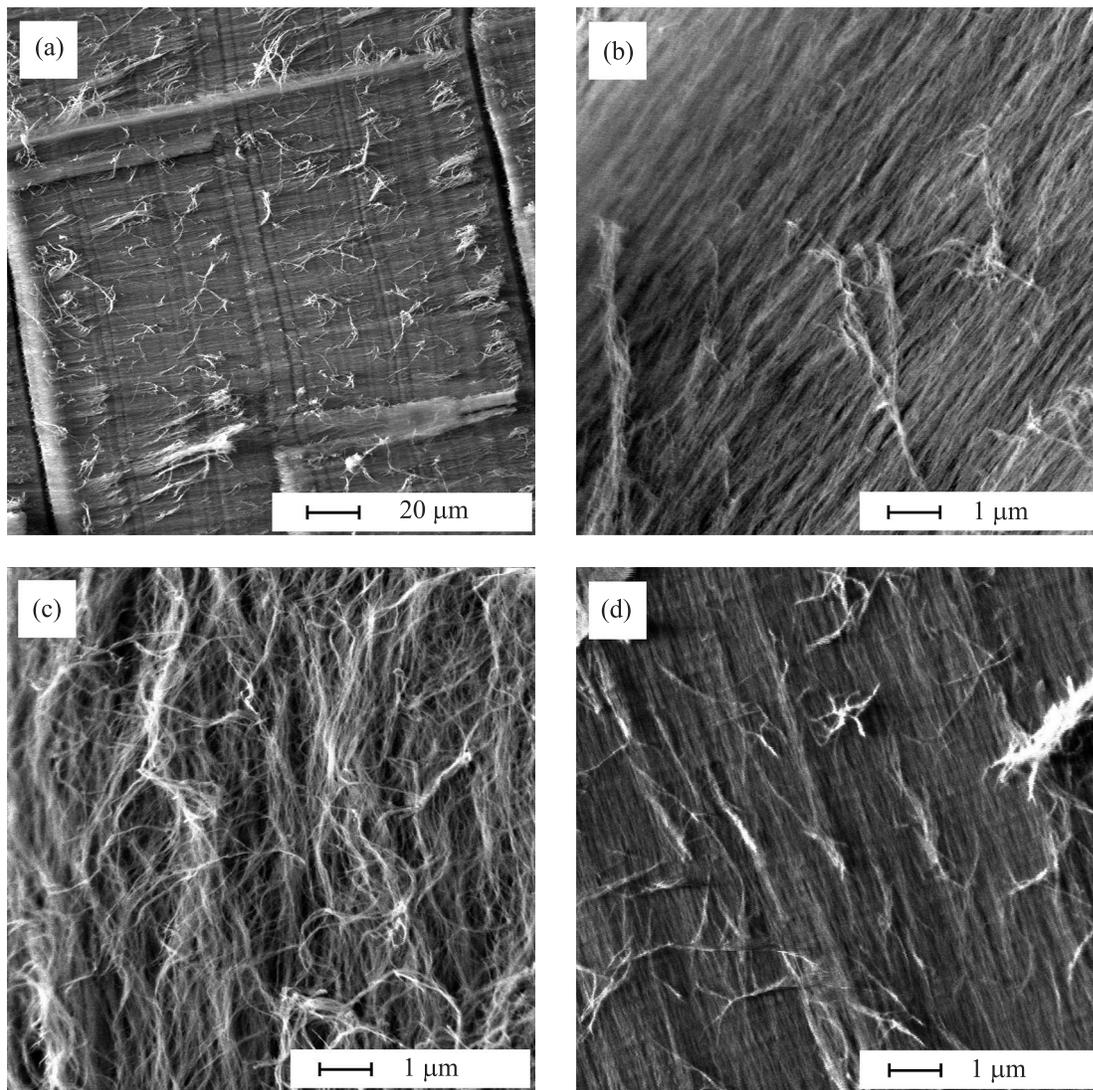


Рис. 1. Фотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. (а, б) – GaAl-30. (с) – BiAl. (д) – нафен-90

мый фирмой ANF Technology, обладающий схожим строением, но состоящий из нитей кристаллического Al_2O_3 и имеющий заметно большую плотность.

В данной работе мы приводим результаты исследований микроструктуры и некоторых физических свойств нескольких образцов H-аэрогелей: двух образцов, полученных из расплава Ga–Al, образца, полученного из расплава Bi–Al, и двух образцов нафена.

2. Микроструктура образцов. Образцы аэрогеля AlOON , полученные из Ga–Al, были выращены из расплавов с содержанием алюминия 0.19 и 0.07 мас. %. Их эффективные плотности оказались равными $\sim 30 \text{ мг/см}^3$ (образец GaAl-30) и $\sim 8 \text{ мг/см}^3$ (образец GaAl-8). Отметим, что эти образцы соответ-

ствуют образцам аэрогеля, которые использовались в экспериментах с ^3He в работах [10–13].

При выращивании образцов в качестве окислителя использовалась смесь водяного пара и аргона, которая подавалась на поверхность расплава Ga–Al. При этом синтез нитей аэрогеля осуществляется на поверхности расплава. На рис. 1а и б приведены снимки образца GaAl-30, полученные методом электронной сканирующей микроскопии (для GaAl-8 снимки имеют схожий вид). Видно, что нити ориентированы вдоль одного направления, которое совпадает с направлением роста аэрогеля в процессе его получения (т.е. нити растут перпендикулярно поверхности расплава Ga–Al). Нити являются ровными и ограничиваются в длину кромками с характерным

расстоянием ~ 100 мкм (рис. 1а). После кромки нити начинаются заново и располагаются вдоль того же направления. Наличие кромок, возможно, связано с неравномерностью в процессе выращивания. На высокую анизотропию образцов указывает их внешний вид. При освещении дневным светом они имеют бело-голубой цвет. Прозрачность образцов меняется при изменении угла обзора относительно направления нитей. Вдоль нитей видимость сквозь образец составляет 1–2 см, в то время как поперек нитей образцы непрозрачны.

Образцы аэрогеля AlOON из расплава Bi-Al (образцы BiAl) синтезировались аналогично с той лишь разницей, что растворение алюминия в висмуте происходило при температурах 450–550 °С. В экспериментах варьировались температура расплава, газ-носитель водяного пара (водород или аргон), содержание водяного пара в смеси. Плотность образцов лежала в диапазоне от 7 до 12 мг/см³. Визуальный осмотр образцов, полученных в режиме поверхностного окисления, не выявил существенных различий. Поэтому в исследованиях, описанных ниже, использовался только один из полученных образцов плотностью ~ 10 мг/см³. В отличие от образцов GaAl образцы BiAl не имеют ярко выраженного макроскопического направления анизотропии. Электронная микроскопия (рис. 1с) показала, что они представляют собой слоисто-волокнистую структуру: нити упорядочены только на расстояниях ~ 100 мкм, выходящие кромки зачастую отсутствуют. Выделенное направление может изменяться или даже пропадать в разных частях образца.

Технология получения нафена нам неизвестна. Были исследованы два экспериментальных образца с эффективной плотностью 90 и 243 мг/см³ (образцы Нафен-90 и Нафен-243). Эти образцы имеют белый цвет и непрозрачны, что, видимо, связано с их высокой плотностью. Структура образцов нафена (рис. 1d) похожа на структуру образцов GaAl -8 и GaAl -30, но нити в них не прерываются кромками.

3. Механические свойства. Образцы GaAl -8, GaAl -30 и нафена имеют качественно схожие механические свойства, что, видимо, объясняется схожей микроструктурой. Нити, составляющие эти образцы, слабо связаны между собой (вероятно, силами Ван-дер-Ваальса в местах касания нитей). В результате образцы легко раскалываются вдоль направления нитей. При этом некоторые нити рвутся, что приводит к появлению на поверхности раскола отдельных пучков из нитей (см. рис. 1а и d). В направлении поперек нитей образцы могут быть сильно сжаты (в 2–3 раза в случае GaAl) относительно небольшой си-

лой. С образцом GaAl -8 был проведен простой эксперимент по одностороннему сжатию поперек нитей. Образец имел форму прямоугольного параллелепипеда длиной $x = 25$ мм, шириной $y = 20$ мм и высотой $z = 3$ мм, причем составляющие его нити были ориентированы вдоль направления z . Для сжатия образец размещался на ровной поверхности так, что направление оси x совпадало с направлением силы тяжести. На его верхнюю грань помещались грузы массой от 50 мг до 2.5 г. Результаты измерений представлены на рис. 2. Видно, что начиная с $\epsilon \approx 4\%$

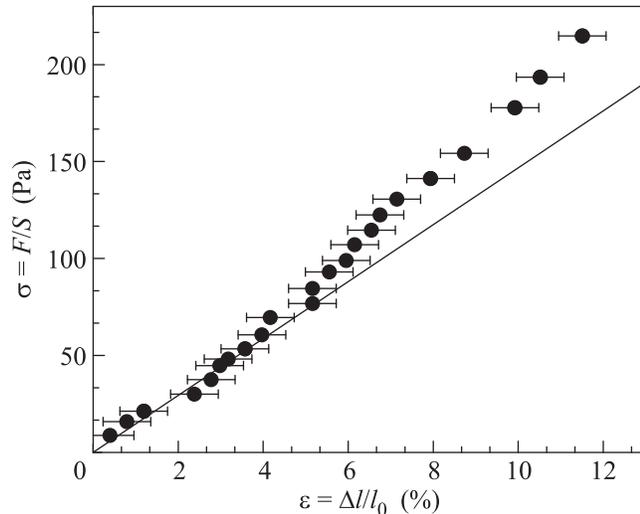


Рис. 2. Зависимость напряжения σ от деформации поперек нитей для образца GaAl -8. Здесь F – приложенная сила, $S = zy$ – площадь приложения силы, ϵ – относительное сжатие, Δl – изменение длины образца, l_0 – начальная длина

($\sigma \approx 60$ Па), экспериментальные точки отклоняются от линейной зависимости. Для ϵ , больших этого значения, при снятии нагрузки образец уже не возвращается к исходным размерам. Значение эффективного модуля Юнга из данных при $\epsilon < 4\%$ составило $\sigma/\epsilon = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^3$ Па.

Образец BiAl не имеет ярко выраженной анизотропии и по механическим свойствам похож на вату. Это, по всей видимости, связано с тем, что составляющие его нити переплетаются друг с другом на микроскопических расстояниях.

Как и аэрогели на основе SiO_2 , образцы GaAl и BiAl при попытке заполнить их жидкостью разрушаются силами поверхностного натяжения. Исключение составляют жидкие ^3He и ^4He , имеющие аномально малый коэффициент поверхностного натяжения. Однако вышеупомянутые образцы все же можно заполнить жидкостью при сверхкритических

условиях. Нити нафена намного прочнее, и при заполнении его жидкостью (например, водой) образцы не разрушаются и сохраняют свою форму.

4. Эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей. Все исследованные образцы Н-аэрогелей являются диэлектриками. По этой причине электронные фотографии удавалось получить только при низких значениях тока и ускоряющего напряжения, что ограничивает разрешение и не дает точно определить диаметр нитей. Можно только сказать, что диаметр нитей у всех образцов ~ 10 нм (или меньше) и заведомо не превышает 15 нм. Поэтому для более точного определения диаметра нитей был использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Эксперименты проводились при фиксированной длине волны излучения (0.1542 нм) на автоматическом дифрактометре АМУР-К [14] с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором ОДЗМ и с коллимационной системой Кратки. Расстояние образец–детектор составляло 700 мм. Направление нитей в образцах аэрогеля было перпендикулярным направлению рентгеновского пучка и плоскости, в которой регистрировалось рассеяние. Сечение пучка составляло 0.2×8 мм², причем нити аэрогеля лежали вдоль большего из этих размеров. Область углов рассеяния соответствовала диапазону значений модуля вектора рассеяния $0.1 < |\mathbf{s}| < 10.0$ нм⁻¹ ($|\mathbf{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где 2θ – угол рассеяния). Время измерений одного образца составляло 20 мин. Экспериментальные данные нормировались на интенсивность падающего пучка, после чего вводилась поправка на коллимационные искажения. Интерпретация данных проводилась с помощью программы POLYMIХ [15], которая представляет собой модифицированную версию программы расчета распределений наночастиц по размерам MIXTURE [16].

Малоугловое рассеяние от смеси, содержащей различные типы невзаимодействующих компонентов, можно представить в виде суммы парциальных интенсивностей рассеяния этими компонентами, взвешенных согласно их объемным долям:

$$I_{\text{mod}}(s) = \sum_{k=1}^K V_k I_k(s), \quad (1)$$

где $V_k > 0$ и $I_k(s)$ – объемная доля и интенсивность рассеяния от k -го типа компонентов, а K – число компонентов. Под компонентом здесь подразумевается система частиц одинаковой формы, распределенных по размерам согласно заданному аналитическому выражению, параметры которого необходимо найти. Межчастичную интерференцию в рассеянии

можно учесть, введя функцию структурного фактора $T(s)$ в приближении Перкуса–Йовика [17], параметры которой также являются предметом поиска. При заданной форме частиц и, соответственно, известной нормированной интенсивности рассеяния частицей $i(sR)$, $i(0) = 1$, интенсивность рассеяния от k -го компонента определяется соотношением

$$I_k(s) = T_k(s) \int_0^{\infty} N_k(R) [\nu_k(R) \cdot \Delta\rho_k(R)]^2 i_k(s, R) S_k(s) dR, \quad (2)$$

где $N_k(R)$ – функция распределения по размерам, $T_k(s)$ – структурный фактор, а $\Delta\rho_k(R)$, $\nu_k(R)$ и $i_k(s, R)$ – рассеивающий контраст (разность между средней электронной плотностью частицы и средней плотностью окружения), объем и нормализованная интенсивность рассеяния (квадрат формфактора) частицы радиуса R . Распределения по размерам оказываются более наглядными, если использовать объемные доли частиц, т.е. функции $D_k(R) = N_k(R)\nu_k(R)$. В качестве аналитического выражения для $D_k(R)$ в данной работе использовали распределение Шульца, определяемое средним размером (радиусом) частиц R_{0k} и полушириной ΔR_k :

$$D_k(R) = \left(\frac{z}{R_{0k}} \right)^z \frac{R^{z-1}}{\Gamma(z)} \exp\left(-\frac{zR}{R_{0k}}\right), \quad (3)$$

где $z = (R_{0k}/\Delta R_k)^2$. В качестве формфактора служили выражения для амплитуд рассеяния от цилиндрических частиц радиуса R и длины $H \gg R$, которая при этом условии не влияет на форму кривой интенсивности рассеяния. Для учета вкладов от других рассеивающих мотивов применялась модель однородных сфер. Наша практика решения модельных задач показывает, что применение сферических формфакторов подходит для описания рассеяния и от несферических мотивов. В этом случае R имеет смысл радиуса эквивалентной (по объему) сферы, а формы распределений на практике достаточно близки к распределениям несферических неоднородностей в широком диапазоне их анизотрии. Формулы для формфакторов частиц различной формы приведены в [18].

Решение задачи по параметрам V_k , R_{0k} , ΔR_k и $T_k(s)$ находится минимизацией функционала

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \{ [I_{\text{exp}}(s_i) - \xi I_{\text{mod}}(s_i)] W(s_i) \}^2}{\sum_{i=1}^N [I_{\text{exp}}(s_i) W(s_i)]^2}, \quad (4)$$

где N – число экспериментальных точек, $k = 1, \dots, K$, ξ – множитель, совмещающий экспери-

ментальную, $I_{\text{exp}}(s)$, и расчетную, $I_{\text{mod}}(s)$, кривые методом наименьших квадратов перед вычислением F , $W(s_i) = [\tilde{I}_{\text{exp}}(s_i)]^p$ – весовая функция, рассчитываемая из сглаженных экспериментальных данных и сужающая динамический диапазон интенсивности до пределов, обеспечивающих получение адекватного описания формы кривой рассеяния во всем взятом диапазоне s . В данной работе мы использовали $p = 1/2$, определенное путем решения модельных задач как оптимальное для нашего случая.

На рис. 3 приведены интенсивности малоуглового рассеяния для исследованных образцов аэрогелей.

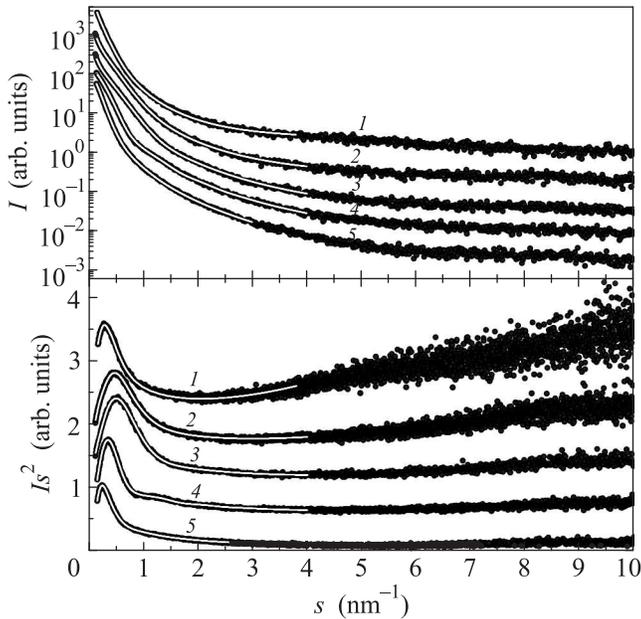


Рис. 3. Интенсивность рассеяния от различных образцов аэрогелей: 1 – GaAl-30; 2 – GaAl-8; 3 – BiAl; 4 – нафен-90; 5 – нафен-243. Для лучшей визуализации различий на нижнем графике кривые даны в координатах Кратки ($I s^2 - s$). Точки – эксперимент, белые линии – теоретические рассеяния от найденных распределений (см. рис. 4) с учетом коллимационной поправки. Значения χ^2 для рассматриваемых моделей лежали в пределах 1.2–1.8 и во многом определялись наличием небольших артефактов измерений, связанных с нарушением однородности чувствительности детектора в области $s = 0.7\text{--}0.9 \text{ nm}^{-1}$

Белыми линиями показаны теоретические зависимости, соответствующие найденным объемным распределениям по диаметрам частиц (неоднородностей). В качестве модели использовались одна фракция длинных цилиндров (отношение диаметра к длине 1:10) и две фракции сфер, которыми описывается рассеяние на порах и мелких неоднородностях размерами менее 1–2 нм. Как оказалось, при использовании в качестве

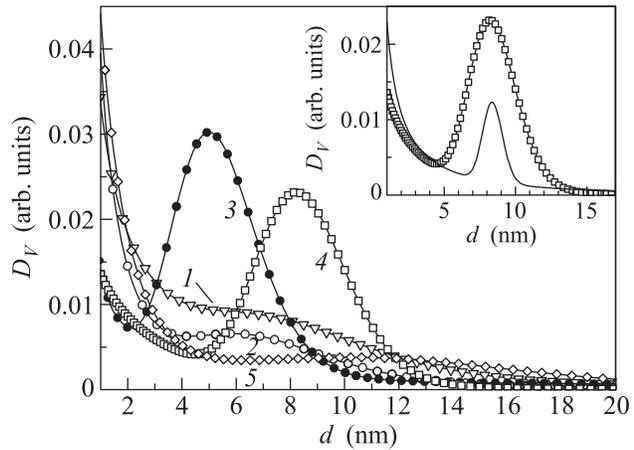


Рис. 4. Объемные распределения по диаметрам нитей в исследованных аэрогелях (им соответствуют пики на кривых): 1 – GaAl-30; 2 – GaAl-8; 3 – BiAl; 4 – нафен-90; 5 – нафен-243. Рост значений в пределе малых d связан с вкладом в рассеяние от локальных неоднородностей диаметров. Фон распределений соответствует суперпозиции двух систем полидисперсных сфер ($\chi^2 = 1.2\text{--}1.8$). На вставке – пример расчета при описании образца нафен-90 системой полидисперсных цилиндрических мотивов (кружки – модель “цилиндры-цилиндры-сферы”, наилучшее решение при $\chi^2 = 2.7$; сплошная линия – модель “цилиндры-сферы-сферы”, наилучшее решение при $\chi^2 = 1.4$)

модели пор полидисперсных цилиндров, а не сфер качество описания экспериментальных данных (величина χ^2) снижается в 2–3 раза, что вызвано, вероятно, непараллельным расположением нитей аэрогеля и, соответственно, неправомерностью цилиндрического представления пор. Однако несмотря на менее точное описание данных рассеяния цилиндрическими порами, положение центра распределения для фракции, соответствующей нитям аэрогеля, смещается не более чем на 3–5% по сравнению с моделью “цилиндры-сферы-сферы” при уменьшении полуширины распределения (см. вставку к рис. 4). Таким образом, обе модели дают практически одинаковые значения для среднего диаметра нитей аэрогеля.

Формфактор цилиндрических частиц был выбран исходя из того, что при отношении длины цилиндра к диаметру 5:1 рассчитываемые параметры распределений по диаметрам цилиндров меняются не более чем на 2–3% по сравнению с цилиндрами 10:1 и более. Во всем угловом диапазоне структурный фактор отклонялся от единицы не более чем на 0.01, что связано с относительно большой шириной распределений.

Точность определения параметров распределений с помощью рассмотренного подхода для примененных трехкомпонентных моделей составляла 2–8 % по диаметру нитей и 20–40 % по полуширине. Эти выборочные оценки были получены методом мультистарта при различных начальных значениях параметров. Вид распределений показан на рис. 4. Найденные параметры распределений для диаметров цилиндрических нитей приведены в таблице.

Диаметры нитей образцов аэрогелей

Образец	Средний диаметр нитей, нм	Полуширина распределения, нм
GaAl-30	9.0±0.8	1.5±0.5
GaAl-8	6.0±0.4	1.5±0.2
BiAl	5.4±0.2	0.7±0.1
Нафен-90	8.0±0.5	1.5±0.6
Нафен-243	9.0±1.0	1.6±0.4

5. Площадь поверхности. Площадь поверхности измерялась у следующих образцов аэрогеля: GaAl-8, нафен-90 и нафен-243. Для этого были проведены эксперименты по адсорбции азота аэрогелем при температуре жидкого азота (метод Брюнера–Эммета–Теллера, БЭТ). Экспериментальные зависимости равновесного давления в ячейке с образцом аэрогеля от количества газа, напущенного в систему, хорошо описывались теорией БЭТ. Считается, что средняя площадь, занимаемая молекулой азота при $T = 77\text{ K}$ в заполненном монослое, равна $s_m = 16.2 \text{ \AA}^2$. При этом предположении мы получили следующие значения площади поверхности на единицу объема в исследованных образцах: $1.4 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (GaAl-8), $8 \pm 1 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (нафен-90) и $13 \pm 2 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (нафен-243).

Если аэрогель представить в виде совокупности нитей цилиндрической формы с диаметром d , то площадь поверхности единицы объема $s_V = 4\rho/(\rho_0 d)$, где ρ_0 и ρ – плотность нитей и эффективная плотность аэрогеля соответственно. С учетом данных рентгеноструктурного анализа, считая, что $\rho_0 = 2.4 \text{ г}/\text{см}^3$ для аморфного гидроксида алюминия [8] и $\rho_0 = 4 \text{ г}/\text{см}^3$ для Al_2O_3 , получаем следующие расчетные значения для удельной площади поверхности: $2.2 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (GaAl-8), $11 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (нафен-90) и $27 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (нафен-243). Видно, что эти значения коррелируют со значениями, полученными методом БЭТ, но заметно превышают их. Последнее может быть связано с неточностью метода БЭТ (в частности, с большим значением s_m для поверхности нитей).

6. Заключение. Проведенные исследования образцов Н-аэрогеля подтвердили их высокую степень анизотропии. Измерения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей позволили определить диаметры составляющих их нитей, которые качественно согласуются с результатами измерений площади поверхности с помощью метода БЭТ.

Сильная анизотропия Н-аэрогелей открывает новые возможности исследования конденсированных сред, заполняющих такие аэрогели. Если характерные длины, связанные с каким-либо явлением, заметно превышают диаметр нитей, то нити можно рассматривать как систему ориентированных примесей, т.е. Н-аэрогель позволяет исследовать влияние анизотропии примесей на физические свойства конденсированных сред. Так, например, уже обнаружено, что в сверхтекучем ^3He в Н-аэрогеле параметр порядка сверхтекучих фаз существенно изменяется по сравнению со случаем объемного ^3He [10–12]. Отметим также, что при температурах порядка милликельвина в нормальном жидком ^3He в Н-аэрогеле наблюдалась сильная анизотропия спиновой диффузии [13].

Авторы признательны И.М.Гродненскому за предоставленные экспериментальные образцы нафена. Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ # 13-02-00674а, 14-02-00054а, гранта Президента РФ (# МК-6180.2014.2) и Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57914X0062).

1. Б. М. Смирнов, УФН **152**, 133 (1987).
2. L. W. Hrubesh, J. Non-Cryst. Solids **225**, 335 (1998).
3. Р. Ш. Асхадуллин, П. Н. Мартынов, П. А. Юдинцев, И. С. Курина, Нанотехника **2**, 15 (2005).
4. M. Chan, N. Mulders, and J. Reppy, Phys. Today **8**, 30 (1996).
5. J. V. Porto and J. M. Parpia, Phys. Rev. Lett. **74**, 4667 (1995).
6. D. T. Sprague, T. M. Haard, J. B. Kycia, M. R. Rand, Y. Lee, P. J. Hamot, and W. P. Halperin, Phys. Rev. Lett. **75**, 661 (1995).
7. S. S. Kistler, Nature **127**, 741 (1931).
8. R. Sh. Askhadullin, P. N. Martynov, P. A. Yudin, A. A. Simakov, A. Yu. Chaban, E. A. Matchula, and A. A. Osipov, J. Phys.: Conf. Ser. **98**, 072012 (2008).
9. www.nafen.eu.
10. R. Sh. Askhadullin, V. V. Dmitriev, D. A. Krasnikhin, P. N. Martynov, A. A. Osipov, A. A. Senin, and A. N. Yudin, Письма в ЖЭТФ **95**, 355 (2012).
11. R. Sh. Askhadullin, V. V. Dmitriev, P. N. Martynov, A. A. Osipov, A. A. Senin, and A. N. Yudin, Письма в ЖЭТФ **100**, 747 (2014).

12. В. В. Дмитриев, А. А. Сенин, А. А. Солдатов, Е. В. Суровцев, А. Н. Юдин, *ЖЭТФ* **146**, 1242 (2014).
13. R. Sh. Askhadullin, V. V. Dmitriev, D. A. Krasnikhin, P. N. Martynov, L. A. Melnikovsky, A. A. Osipov, A. A. Senin, and A. N. Yudin, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 012002 (2012).
14. Л. Ю. Могилевский, А. Т. Дембо, Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин, *Кристаллография* **29**, 587 (1984).
15. P. V. Konarev, V. V. Volkov, A. V. Sokolova, M. H. J. Koch, and D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1277 (2003).
16. www.embl-hamburg.de/biosaxs/mixture.html.
17. J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
18. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*, Наука, М. (1986), 280 с.