

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С. 344.17

Б-20

P10 - 11106

ЛЯП

А.М.Балагуров, М.Длоуга, В.Б.Злоказов,

Г.М.Миронова

978/4-78

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ

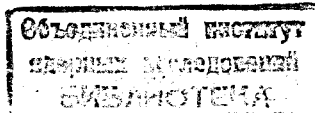
ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

1977

P10 - 11106

А.М.Балагуров, М.Длоуга, В.Б.Злоказов,  
Г.М.Миронова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ  
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ  
ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА



Балагуров А.М.

P10 - 11106

Математическое обеспечение экспериментов на нейтронном дифрактометре по времени пролета

Приводится краткое описание алгоритмов комплекса программ для математического обеспечения экспериментов на нейтронном дифрактометре по времени пролета на реакторе ИБР-30. Комплекс предназначен для осуществления ориентации кристалла, уточнения параметров элементарной ячейки, автоматического поиска дифракционных максимумов в спектрах, записанных на магнитную ленту, и определения их положений, площадей и ширин, уточнения или определения структурных характеристик методом наименьших квадратов с учетом гибких связей между координатами атомов. Комплекс используется для решения реальных задач структурного анализа.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Balagurov A.M. et al.

P10 - 11106

Processing the Time-of-Flight Experiment Data on the Neutron Diffractometer

Algorithms for a complex of programs for processing the time-of-flight experiment data by means of the neutron diffractometer of the IBR-30 reactor are shortly described. The complex is intended for orientation of a single crystal, refinement of elementary cell parameters, for automatical processing a series of spectra recorded on a magnetic tape, and for determining their position, area and width as well as the structure by the least square method with the account of flexible bonds between atomic coordinates.

The investigation has been performed at the Neutron Physics Laboratory, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

В ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 создается нейтронный дифрактометр по времени пролета /ДВП/ для структурных исследований сложных веществ в том числе биологических<sup>1/</sup>.

Методика проведения экспериментов на ДВП должна учитывать следующие основные особенности, обусловленные "белым" спектром нейтронов, падающих на образец, в отличие от обычного дифрактометра, использующего монохроматический пучок:

а/ в отражающем положении одновременно находятся все кристаллографические плоскости,

б/ любое брэгговское отражение от кристалла можно получить при заданном угле рассеяния,

в/ детектор, поставленный под углом Брэгга к кристаллу, "видит" несколько порядков отражения, разделенных по времени пролета,

г/ форма дифракционного максимума представляет собой сложную функцию времени пролета.

Указанные отличия не позволяют непосредственно применять на ДВП программы, используемые на обычных дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов.

В настоящей работе обсуждается созданный в ЛНФ и ЛВТА ОИЯИ комплекс программ для проведения экспериментов на ДВП. Комплекс условно состоит из 5 частей: программ предварительных расчетов, ориентирования монокристаллов, уточнения параметров элементарной ячейки, предварительной обработки дифракционных спектров и определения структурных характеристик образца.

1. Программа предварительных расчетов DIDAT включает в себя вычисления: а/ направления рассеянного пучка нейтронов при заданной ориентации кристалла, б/ последовательности расположения рефлексов на временной шкале, в/ углов заданного вектора обратной решетки  $\vec{H}$  по отношению к базисным векторам и плоскостям, а также вычисления для заданного  $\vec{H}$  и конкретных экспериментальных параметров таких величин, как структурный фактор, ожидаемые значения интенсивностей отражений, коэффициенты экстинкции, поглощения и другие <sup>/2/</sup>.

Рассмотрим основные формулы, использующиеся в программе DIDAT. Волновые векторы падающих  $\vec{k}$  и рассеянных  $\vec{k}'$  нейтронов связаны соотношением  $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi \vec{H}$ , где  $\vec{H}$  - вектор обратной решетки, характеризующий кристаллографическую плоскость, от которой происходит отражение нейтронов. При брэгговской дифракции  $|\vec{k}'| = |\vec{k}| = k_0$ , и для единичного вектора в направлении рассеянного пучка имеем

$$\vec{Q}' = \vec{Q} - 2 \frac{\vec{H}}{H^2} (\vec{H}\vec{Q}), \quad /1/$$

где

$$\vec{Q}' = \vec{k}'/k_0, \quad \vec{Q} = \vec{k}/k_0 = Q_i \vec{n}_i, \quad \vec{H} = h_\ell \vec{b}_\ell = h_\ell B_{\ell j}^{-1} U_{ji} \vec{n}_i, *$$

$\{\vec{n}_i\}$  - лабораторная система координат,  $Q_i$  - направляющие косинусы вектора  $\vec{Q}$  в системе  $\{\vec{n}_i\}$ ,  $\{h_\ell\}$  - индексы Миллера,  $\{\vec{b}_i\}$  - элементарные трансляции в обратной решетке кристалла,  $B$  - матрица перехода от  $\{\vec{b}_i\}$  к кристаллофизической системе координат  $\{\vec{m}_i\}$ ,  $U$  - матрица ориентации, связывающая системы  $\{\vec{n}_i\}$  и  $\{\vec{m}_i\}$ .

Для определения положения дифракционного пика на временной шкале вычисляется

$$t = 252,8L \frac{2\pi}{k_0} + t_0, \quad /2/$$

\* По повторяющемуся индексу суммирование от 1 до 3.

где  $L$  - полное пролетное расстояние,  $t_0$  - начало отсчета времени,  $k_0 = \pi H / \sin \Theta$ ,  $\Theta$  - угол Брэгга. Положения пиков считаются в двух режимах: или для заданной последовательности троек  $\{h_\ell\}$ , или с предварительным перебором всех разрешенных троек  $\{h_\ell\}$  в заданных интервалах  $h_{\ell \min} \leq h_\ell \leq h_{\ell \max}$  и последующим упорядочением вычисленных положений на временной шкале.

При наличии информации о структуре кристалла могут быть рассчитаны модуль и фаза структурного фактора, а также ожидаемые значения интенсивности и поправки на экстинкцию для любого отражения  $\{h_\ell\}$ .

2. Ориентирование кристалла на ДВП /программа ORIENT / проводится при фиксированном угле рассеяния и состоит в определении элементов ортонормированной  $3 \times 3$  матрицы ориентации  $U$  <sup>/3/</sup>. Для учета вращений кристалла вычисляется матрица  $G = \dots R_3 R_2 R_1$ , где  $R_p$  - матрица  $p$ -го поворота с элементами

$$R_{ij}(\vec{\ell}, \Phi) = \delta_{ij} \cos \Phi + \delta_{ijk} \ell_k \sin \Phi + \ell_i \ell_j (1 - \cos \Phi), *$$

где  $\vec{\ell}$  - вектор оси поворота,  $\Phi$  - угол поворота. Расчет новых направлений осей вращения производится в общем виде с учетом их взаимного влияния, что позволяет использовать программу ORIENT для гониометрических устройств с любыми комбинациями осей вращения. Для определения всех элементов матрицы  $U$  необходимо найти  $N \geq 2$  отражений от кристалла и идентифицировать их. Последняя операция, т.е. присвоение найденному отражению индексов Миллера, производится с помощью программы DIDAT.

3. Для уточнения параметров элементарной ячейки  $\{a_i\}$  кристалла /программа PARAM / проводится анализ положений всех или некоторых порядков дифракционных отражений на временной шкале. Анализируется функция

$$p(H) = c_1/H + c_2 + x(H), \quad /3/$$

\*  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера,  $\delta_{ijk}$  - символ Леви-Чивита.

где  $p$  - положение пика,  $c_1$  и  $c_2$  - экспериментальные константы,  $H^2 = h_1 h_j b_1 b_j$ ,  $x(H)$  - малая добавка, учитывающая дисперсию времени вылета нейтронов из замедлителя и являющаяся решением уравнения

$$\exp(-x^2) = g(1 + \operatorname{erf}(x)), \quad /4/$$

где  $g$  - числовой множитель, зависящий от длины волны нейтрона. Параметрами МНК являются  $\{b_j\}$ , а параметры элементарной ячейки находятся из системы уравнений  $\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij}$ . Для нахождения  $\{b_j\}$  используется библиотечная программа FUMILI. В программе PARAM возможен учет связей между уточняемыми параметрами для случаев  $a_1 = a_2 = a_3$ ,  $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ,  $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ , а также автоматическая фиксация некоторых параметров в зависимости от заданных индексов  $\{h_l\}$ .

4. Предварительная обработка заключается в определении основных параметров дифракционных максимумов: положения  $P$ , площади  $S$  и ширины  $W$ . Программа DIFPAT, позволяющая обрабатывать спектры от моно- и поликристаллов, по заданной экспериментальной информации /пролетное расстояние, угол рассеяния и др./ и параметрам элементарной ячейки находит приближенные положения всех дифракционных максимумов спектра и оценивает ширины максимумов. По вычисленным  $P$  и  $W$  находится интервал спектра для обработки максимума. При попадании в него соседних максимумов интервал расширяется до необходимой величины. Для нахождения точных значений  $P$ ,  $S$  и  $W$  используется программа UPEAK /4/, основной особенностью которой является возможность задания экспериментальной модели для формы максимумов. В качестве модели обычно берется изолированный максимум, измеренный с хорошей точностью. При необходимости, например при заметном изменении асимметрии пиков вдоль спектра, вводится несколько моделей для одного спектра либо форма модели корректируется по аналитической функции /5/.

5. Дальнейшая обработка интенсивностей дифракционных максимумов позволяет определять структурные

характеристики образца. Обычной является ситуация, когда структура образца известна с хорошей точностью из рентгеновских данных и задачей нейтронного эксперимента является ее уточнение. Основным математическим методом является МНК, с помощью которого анализируется функция

$$I_H = \Phi(\lambda) \lambda^4 F_H^2 A(\lambda) Y(\lambda), \quad /5/$$

где  $\Phi(\lambda)$  - эффективный спектр нейтронов,  $F_H$  - структурный фактор,  $A = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu T) dV$  - фактор поглощения,

который может быть рассчитан для образцов, имеющих форму сферы, цилиндра или параллелепипеда конечных размеров. Выражения для  $\Phi(\lambda)$  и  $Y(\lambda)$  даны в /3/. Эффективный спектр описывается параметрической функцией, начальные значения параметров которой определяются из независимых экспериментов, а затем уточняются вместе со структурными параметрами. В программе подготовки данных EXPDAT рассчитываются величины  $A(\lambda)$  и  $Y(\lambda)$ , происходит нормировка экспериментальных интенсивностей и присваивание им весов. Оценки параметров  $P$  - находятся из условия минимума выражения

$$Q(p) = \sum (I_{\text{изм}} - I_{\text{выч}})^2 / D_I \quad /6/$$

при ограничениях

$$|\rho(r_i, r_j) - R_{ij}| \leq \epsilon_{ij} \quad /7/$$

$$|a(r_i, r_j, r_k) - A_{ijk}| \leq \epsilon_{ijk} \quad /8/$$

$$P_{i \min} \leq P_i \leq P_{i \max} \quad /9/$$

где  $\rho$  - расстояния ( $a$  - углы) между атомами  $i, j (i, j, k)$ , с помощью фортранной программы LSM-76, алгоритм которой состоит в следующем:

1/ задаются начальные значения параметров  $p_{i0}$ ,  $N$  и  $\epsilon$ ,

2/ далее осуществляются итерации /не более  $N$ / полноматричного демпфированного итерационного процесса Гаусса-Ньютона с проектированием получаемых оценок на неравенства /7/-/9/ до тех пор, пока величина  $M_{ij} \Delta p_i \Delta p_j$  не станет меньше  $\epsilon$  /здесь  $\Delta p$  - приращения параметров,  $M$  - м.н.к.-матрица/.

3/ могут быть дополнительно подключены итерации процесса Ньютона с проверкой м.н.к.-матрицы на положительную определенность.

Для нахождения проекций параметров на гибкие связи /7/-/9/ используется метод штрафных функций /6/, состоящий в том, что поиск условного минимума  $Q$  при связях /7/-/9/ заменяется на поиск безусловного минимума выражения

$$L(p) = \sum_{i=1}^m (I_{\text{изм}} - I_{\text{вбч}})^2 / D_i + \lambda \sum_{i=1}^k \mu_i g_i(p),$$

где  $g_i(p)$  равны или

$$g_i(p) = \begin{cases} |\rho(r_i, r_j) - R_{ij}|, & \text{если } |\rho(r_i, r_j) - R_{ij}| > \epsilon \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases}$$

или

$$g_i(p) = \begin{cases} |a(r_i, r_j, r_k) - A_{ijk}|, & \text{если } |a(r_i, r_j, r_k) - A_{ijk}| > \epsilon \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases}$$

$\mu_i$  - веса,  $\lambda$  - штрафной множитель.

Использование гибких связей и проверки м.н.к.-матрицы на положительную определенность существенно увеличивает правдоподобность получаемых оценок.

Перечисленные алгоритмы были использованы для решения реальных задач структурного анализа на реакторе ИБР-30.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ананьев Б.Н. и др. ОИЯИ, 13-11113, Дубна, 1977.
2. Балагуров А.М. и др. Кристаллография, 1977, 22, с.718.
3. Балагуров А.М. ОИЯИ, 3-10243, Дубна, 1976.
4. Злоказов В.Б. ОИЯИ, P10-10350, Дубна, 1977.
5. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P10-11107, Дубна, 1977.
6. Васильев Ф.П. Лекции по методам решения экстремальных задач. Изд-во МГУ, М., 1974.
7. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P14-10383, Дубна, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел  
24 ноября 1977 года.