

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



ЛЯП

P10 - 11107

Б-20

1197/4-78

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

ОБРАБОТКА ДИФРАКЦИОННЫХ СПЕКТРОВ,
ИЗМЕРЕННЫХ НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ
ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

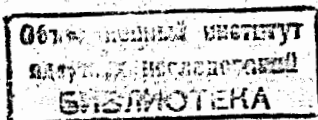
1977

P10 - 11107

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

ОБРАБОТКА ДИФРАКЦИОННЫХ СПЕКТРОВ,
ИЗМЕРЕННЫХ НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ
ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА

Направлено в *"Journal of Applied Crystallography"*



Балагуров А.М. и др.

P10 - 11107

Обработка дифракционных спектров, измеренных на нейтронном дифрактометре по времени пролета

Для обработки спектров, содержащих пики сложной формы, предлагается метод, не требующий задания параметрических функций компонент. Форма пика определяется экспериментально и вводится в программу обработки как модель. Метод используется для нахождения основных параметров спектров, измеряемых на нейтронном дифрактометре по времени пролета. Предложенный алгоритм реализован в программе для ЭВМ, и на его основе создана программа автоматической обработки серии спектров.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Balagurov A.M. et al.

P10 - 11107

Processing of Time-of-Flight Diffraction Spectra
Obtained by Means of Neutron Diffractometer

A new method is proposed to analyse the spectra containing peaks of a sophisticated shape, which does not imply the analytical description of the parametric component function. The peak shape is determined experimentally and used by processing programme as a model. The method is employed for the estimation of main parameters of the time-of-flight diffraction spectra obtained by means of a neutron diffractometer. The proposed algorithm is implemented as a FORTRAN programme. On the basis of it a programme for the automatical processing of a serie of spectra is developed.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

1. ВВЕДЕНИЕ

В экспериментах по изучению брэгговского рассеяния нейтронов на кристаллах основными подлежащими определению величинами являются положения, площади и ширины дифракционных максимумов. Для получения этих характеристик из дифракционного спектра обычно используется метод параметризации компонент всего спектра или отдельных его частей. Если дифракционный спектр измерен на обычном двухосном дифрактометре, то анализируется угловой контур^{1,2}, а в случае измерений на дифрактометре по времени пролета - временной контур спектра³. При этом спектр описывается функцией

$$F(x, Q) = \sum_i \Phi_i(x, Q) + B(x, Q), \quad /1/$$

где x - номер канала анализатора; Φ_i и B - модельные функции для пиков и фона, зависящие от некоторого набора параметров Q . В набор Q могут входить как параметры, ответственные за форму пиков и фона, так и параметры, связанные со структурными свойствами образца.

При обработке спектров, состоящих из пиков сложной формы, а также в случаях, когда проявляются не учитываемые в параметрических моделях факторы, такие как негауссовый характер распределения ориентаций мозаичных блоков в кристалле, вклад квазиупругого рассеяния и др., для нахождения основных характеристик пиков больше подходит метод, изложенный в работе⁴.

В этом методе, реализованном в программе для ЭВМ UPEAK^{/5/}, не требуется задания параметрических функций Φ_1 и V ; форма пика /и фона/ определяется экспериментально /как гистограмма, которая затем сглаживается интерполяцией/ или рассчитывается заранее /как функция переменной x /. В обоих случаях получается гладкая функция $m(x)$, которая используется как модель для реального пика. Связь между $\Phi(x)$ /или $V(x)$ / и $m(x)$ вводится как функциональное соотношение

$$\Phi(x) = Tm(x),$$

где T - оператор, трансформирующий модель в реальный объект.

Простейшим преобразованием, подходящим для рассматриваемой задачи, является линейная группа преобразований плоскости с исключенными подгруппами вращений и сдвигов по оси y . Соответствующая этому преобразованию параметризация $\Phi(x)$ дается выражением^{/6/}

$$\Phi(x, Q) = Tm(x) = Am\left(\frac{x-P}{W}\right). \quad /2/$$

Как видно из /2/, реальный объект получается из модели в результате сдвига на P каналов, уширения в W раз и умножения на A , т.е. набор Q включает величины A , P и W . Если модель нормализована таким образом, что ее центр находится при $x=0$, ширина и амплитуда равны 1, то параметры A , P и W имеют ясный физический смысл: A - амплитуда, P - положение и W - ширина пика*. В качестве модели $m(x)$ можно использовать реальный дифракционный максимум, измеренный в изолированном виде с хорошей статистикой. Очевидно, в такую модель автоматически войдут все особенности формы максимума.

Ниже анализируются условия использования метода для обработки дифракционных спектров, измеренных на нейтронном дифрактометре по времени пролета на импульсном источнике нейтронов, приводятся примеры об-

* Площадь пика находится из $S = A \int_{-\infty}^{+\infty} m\left(\frac{x-P}{W}\right) dx$.

работки и описывается программа для автоматической обработки серии спектров.

2. ФОРМА МАКСИМУМА И ПРИМЕРЫ ОБРАБОТКИ

Использование преобразования /2/ предполагает, что кроме A , P и W никакие другие характеристики максимума не зависят от x . Если это не так, то спектр необходимо разделить на участки, внутри которых изменяющиеся можно считать только A , P и W , и для каждого участка ввести свою модель.

Аналитическим приближением для временного контура дифракционного максимума, измеренного на нейтронном дифрактометре по времени пролета на импульсном источнике нейтронов, является функция^{/7/}

$$I(\xi) = A \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{\sigma}{\sqrt{2}\gamma}\right) \right] \exp(-\xi/\gamma), \quad /3/$$

где $\xi = t - t_0$, t - полное, а t_0 - номинальное время

пролета, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-z^2) dz$ - функция ошибок, $\sigma^2 = D_t + D_\theta \cdot \frac{1}{\lambda_0^2} \operatorname{tg}^2 \theta$, D_t - дисперсия импульса быстрых нейтронов, D_θ - дисперсия, связанная с угловыми неопределенностями в эксперименте, θ - угол Брэгга, γ - время жизни нейтронов в замедлителе. Функция /3/ получается, если предположить, что распределение времени вылета нейтронов из замедлителя описывается затухающей экспонентой $\gamma^{-1} \exp(-\xi/\gamma)$ при $\xi \geq 0$, а все остальные распределения вероятностей, влияющие на время регистрации нейтрона, являются гауссианами. Согласно^{/8/}, $\gamma \approx \tau_0 (1 - \exp(-\lambda/\lambda_0))$, где τ_0 и λ_0 - параметры, λ - длина волны нейтрона. Дисперсия $I(\xi) = D_1 = \sigma^2 + \gamma^2$ является сложной функцией длины волны нейтрона. Асимметрию $I(\xi)$ можно характеризовать ее третьим моментом $\xi^3 = \gamma(\sigma^2 + \sigma\gamma^2)$ или параметром $\delta = \gamma/D_1^{1/2}$.

На рис. 1 представлены зависимости $D_1^{1/2}$, σ , γ и δ от длины волны нейтрона для $D_t^{1/2} = 30$ мкс, $D_\theta^{1/2} = 5'$, $\tau_0 = 64$ мкс, $\lambda_0 = 0,7$ Å и $\theta = 45^\circ$; эти значения пара-

метров характерны для дифрактометра по времени пролета, работающего на импульсном реакторе ИБР-30 ЛНФ ОИЯИ^{9/}. Из рис. 1 видно, что асимметрия пиков

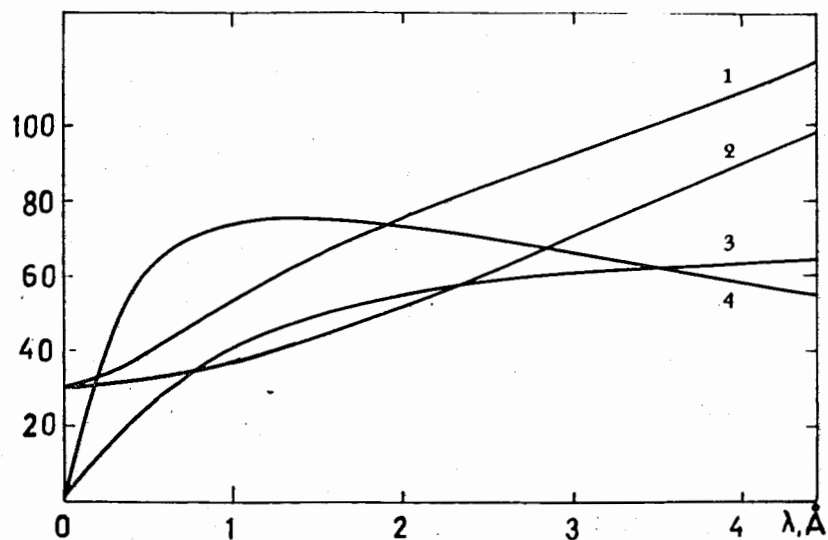


Рис. 1. Зависимости формы дифракционного пика от длины волны нейтрона. Кривые 1,2,3 соответствуют величинам $D_1^{1/2}$, σ , γ - выражены в микросекундах, величина δ /кривая 4/- в процентах.

существенно зависит от λ , и при обработке спектра в широком диапазоне длин волн необходимо пользоваться несколькими моделями. Однако в структурных экспериментах с кристаллами большая часть дифракционных максимумов располагается на сравнительно узком интервале длин волн $0,7 \div 2,0 \text{ \AA}$. Обработка реальных спектров, измеренных при $\theta = 45^\circ$ в диапазоне $0,7 \text{ \AA} < \lambda < 4 \text{ \AA}$, показывает, что достаточно введения двух моделей на участках $0,7 \div 2,0 \text{ \AA}$ и $2 \div 4 \text{ \AA}$.

На рис. 2 и 3 представлены примеры обработки спектров. На рис. 2 изображен участок спектра от поликристаллического алмаза, максимумы /422/ и /511/,

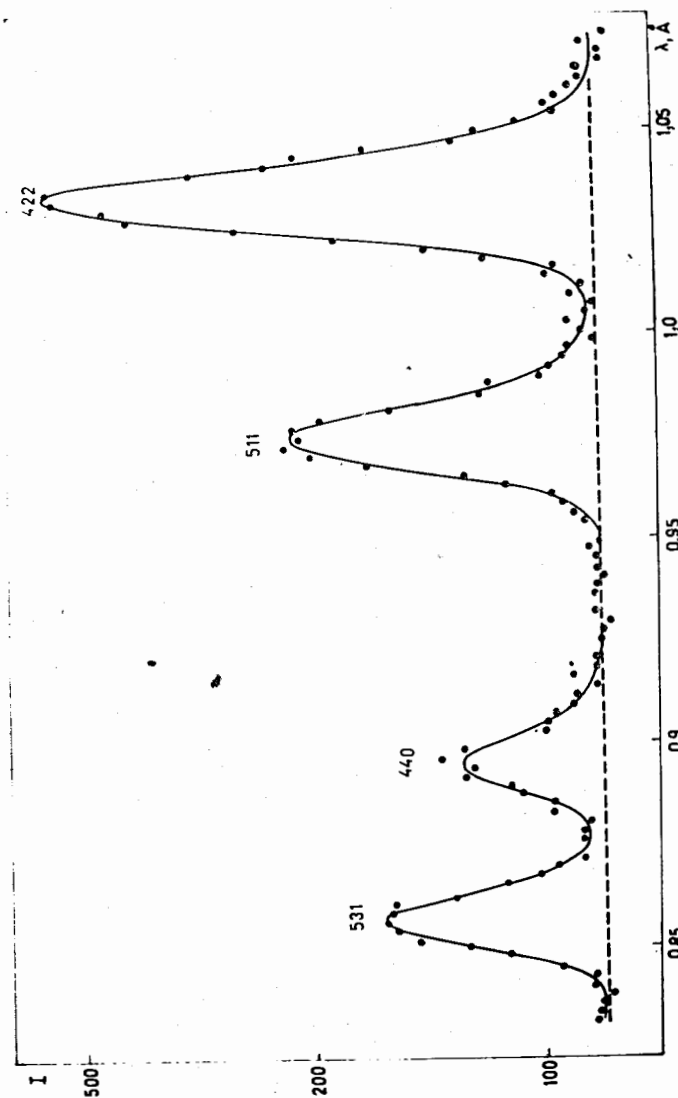


Рис. 2. Участок дифракционного спектра от поликристаллического алмаза.

а также /440/ и /531/ были признаны перекрывающимися и обрабатывались совместно. На *рис. 3* представлен дифракционный максимум от монокристалла дейтерифосфата калия /ДКДР/, находящегося в сегнетоэлектрической фазе. Максимум является тройным из-за наличия в образце доменов трех родов, ориентированных различным образом.

Характеристиками качества обработки может служить или величина χ^2 на степень свободы

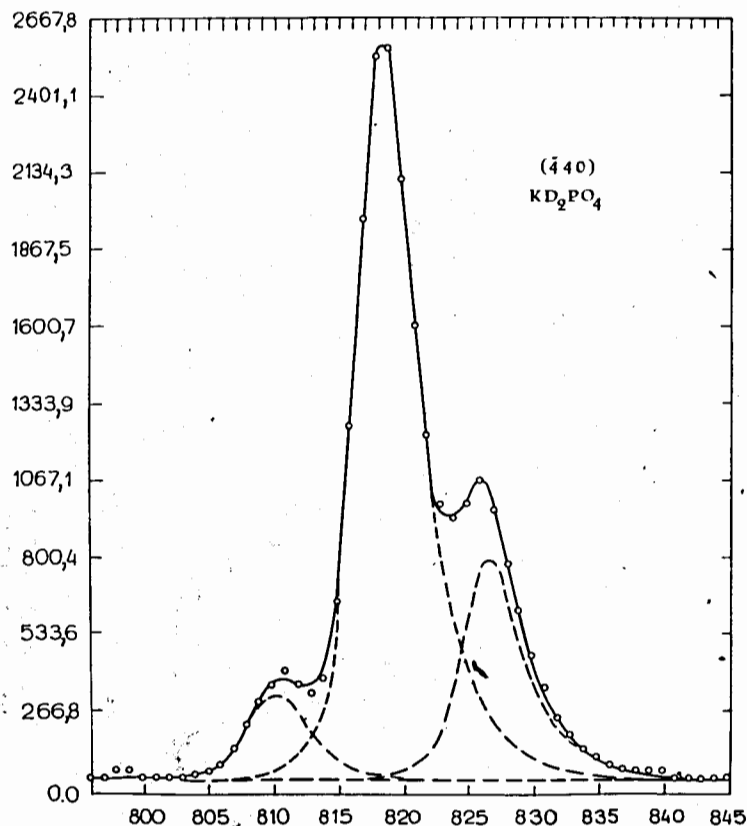


Рис. 3. Дифракционный пик от кристалла ДКДР. Цифры внизу — номер канала анализатора, слева — интенсивность.

$$\chi_n^2 = (\sum (\frac{I_0 - I_p}{\sigma})^2) / (n - m), \quad /4/$$

I_0 — экспериментальная интенсивность, I_p — рассчитанная по /2/ интенсивность, $\sigma^2 = I_0 + 1$, n — число экспериментальных точек, m — число нефиксированных параметров, или различные R-факторы^{1/}. Для пар пиков /422/-/511/ и /440/-/531/ /рис. 2/ χ_n^2 равно 1,31 и 1,17, соответственно, а для спектра на *рис. 3* $\chi_n^2 = 1,34$.

Помимо анализа дифракционных максимумов, т.е. пиков, различающихся по положению, в нейтронной дифракции возникает задача обработки максимумов с одинаковыми или близкими положениями, но существенно разными ширинами. Такой анализ необходим, например, для отделения упругого брэгговского пика от пикообразного распределения, связанного с неупругим диффузным рассеянием нейтронов. На *рис. 4* приведен пример обработки в режиме “пик на пике” для максимума /0024/ от монокристалла дейтерированного лантан-магниевого нитрата $La_2Mg_3(NO_3)_{12} 24D_2O$ (LMN).

Существенная разница в интенсивности компонент накладывает особенно жесткие требования на соответствие моделей реальным распределениям, иначе систематические смещения определяемых величин могут оказаться много больше статистических погрешностей. Для диффузного пика на *рис. 4* в качестве модели использовался гауссиан. Значения параметров пиков с их погрешностями приведены в *табл. 1*, положения и ширины даны в единицах $t/32$ мкс.

Таблица 1

Результаты обработки пика от кристалла LMN в режиме “пик на пике”

Пик	Положение	Площадь	Ширина	χ_n^2
Упругий	898,00 ±0,01	116650 ±409	6,84 ±0,02	1,08
Неупругий	900,11 ±0,29	18338 ±334	48,23 ±0,97	

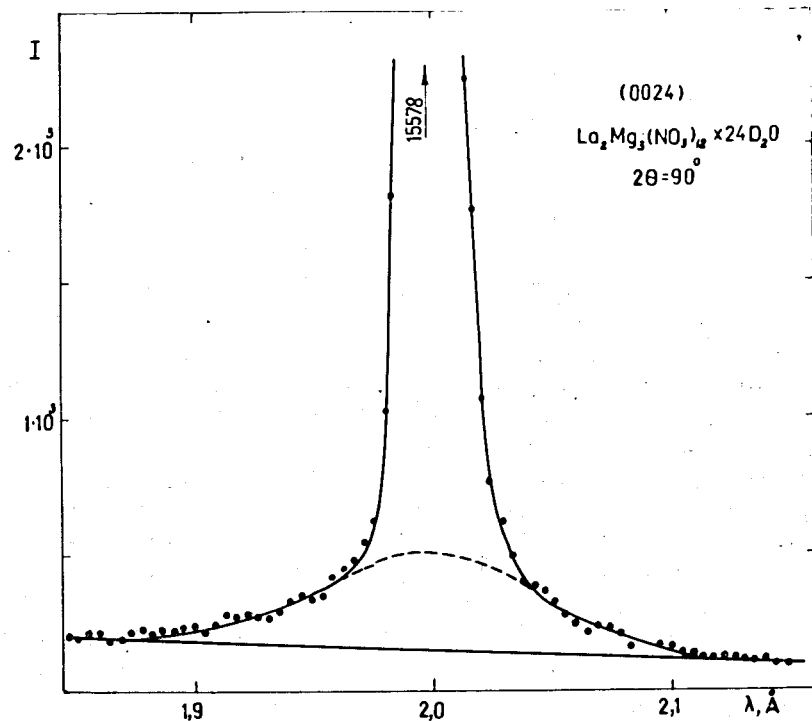


Рис. 4. Выделение диффузной компоненты для дифракционного пика от кристалла LMN. Фон описан полиномом 1-й степени /нижняя прямая/.

3. ВВЕДЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПАРАМЕТРА

Возможно использование более общего, чем /2/, преобразование, основанного на проективной группе:

$$\Phi(x, Q) = Tm(x) = Am\left(\frac{x-P}{kx+W}\right), \quad /5/$$

Q включает уже 4 параметра: A, P, W и k. В этом случае асимметрия пика при $k \neq 0$ зависит от x. Преобразование /5/, в принципе, позволяет корректировать заданную модель и таким образом уменьшать влияние систематических погрешностей, возникающих из-за не-

соответствия модели и реального распределения. Но, с другой стороны, введение "лишнего" параметра k приводит к некоторым нежелательным следствиям: в сложных для анализа случаях могут получаться нефизические решения, дисперсии остальных параметров увеличиваются. В табл. 2 приведены цифры, характеризую-

Таблица 2

Результаты обработки пика от кристалла ДКДР с использованием преобразований /2/ /левые колонки/ и /5/ /правые колонки/.

Положение		Площадь		Ширина		χ^2_n	
810,44	810,47	1952	1959	5,00	5,36		
$\pm 0,08$	$\pm 0,10$	± 64	± 72	$\pm 0,05$	$\pm 0,08$		
818,57	818,66	16673	16636	5,00	5,18	1,34	1,16
$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	± 162	± 180	$\pm 0,05$	$\pm 0,06$		
826,58	826,68	4924	4858	5,00	5,01		
$\pm 0,06$	$\pm 0,07$	± 106	± 129	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$		

щие обработку спектра, представленного на рис. 3, с использованием преобразований /2/ /левые колонки/ и /5/ /правые колонки/, положения и ширины в единицах t /32 мкс, для параметра W в обоих случаях использовалась связь $W_1 = W_2 = W_3$.

4. ОБРАБОТКА СЕРИИ СПЕКТРОВ

На основе программы UPEAK создана программа DIFFPAT для автоматической обработки серии спектров, измеренных на дифрактометре по времени пролета. Автоматизация обработки состоит в том, что по заданной экспериментальной и кристаллографической информации в программе рассчитываются начальные значения для положений и ширин всех пиков спектра, определяются

границы участков спектра для обработки и производится уточнение параметров пиков. Начальные значения для положений и ширин рассчитываются по формулам

$$P_{hkl} = 2(m/h)\mathcal{L} \sin \theta / \tau_{hkl} + P_0 + f(\tau),$$

$$W_{hkl} = 2,35(\sigma^2 + \gamma^2)^{1/2}, \quad /6/$$

здесь m - масса нейтрона, \mathcal{L} - полное пролетное расстояние, τ_{hkl} - модуль вектора обратной решетки отражения (hkl), P_0 - временной сдвиг между запуском анализатора и импульсом мощности реактора, $f(\tau)$ - малая добавка, связанная с зависимостью среднего времени вылета нейтрона из замедлителя от длины волны*, $\sigma^2 + \gamma^2 = D_1$. Левая P_l и правая P_r границы интервала спектра для обработки пика находятся из формул

$$P_l = P_{hkl} - aW_{hkl} - B,$$

$$P_r = P_{hkl} + bW_{hkl} + B, \quad /7/$$

где a и b - численные коэффициенты, B - участок для определения фона. Обычно задается $a = 1,5$; $b = 2,0$; $B = 3 \div 10$ каналов. Расчет интервалов ведется начиная с малых значений индексов (hkl) с проверкой на попадание в интервал следующего пика. Интервал расширяется, если

$$(P_1 - aW_1 - B) < (P_2 + bW_2). \quad /8/$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к двум последовательно расположенным пикам. При обработке спектра от монокристалла индексы Миллера (hkl) образуются из заданной начальной тройки ($h_1 k_1 l_1$), т.к. такой спектр представляет последовательность пиков, соответствующих порядкам отражения от кристаллографической плоскости. Для поликристалла задается последовательность троек (hkl) для всех, подлежащих обработке пиков.

После обработки всех пиков в заданном интервале длин волн происходит переход к следующему спектру.

5. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОГРАММЫ ОБРАБОТКИ

Из имеющихся режимов работы программы отметим следующие. Модели для пиков /и фона/ могут быть введены с перфокарт в виде гистограмм или сформированы автоматически по отдельным пикам обрабатываемого спектра. Во втором случае информация о положении модельного пика вводится с карт, затем проводится сглаживающая процедура с помощью сплайнового фильтра. Сглаживание состоит в следующем. Заданная дискретная функция $g(x)$, $x = x_1, \dots, x_M$, переводится в дискретную же функцию $f(x)$, такую, что величина

$$\sum_{i=2}^{M-1} \omega_i [f(x_{i-1}) - 2f(x_i) + f(x_{i+1}))]^2 + \lambda \sum_{i=2}^{M-1} [g(x_i) - f(x_i)]^2 \quad /9/$$

достигает своего минимума на векторах $f(x_j)$, $j = 2, \dots, M-1$, при граничных условиях

$$f(x_1) = g(x_1), \quad f(x_M) = g(x_M).$$

В /9/ ω_i - веса точек, λ - множитель Лагранжа, определяемый эмпирически /обычно $\lambda = 10 \div 100$ /. Функцию $f(x)$ можно рассматривать как результат сглаживания функции $g(x)$ /качество сглаживания обратно величине λ /. Такое сглаживание существенно не искажает формы функции и только подавляет шумы в области высоких частот.

Использование пика из спектра для построения модели особенно удобно, когда обрабатывается серия спектров, измеренных при разных углах рассеяния, т.е. когда вид модели существенно меняется при переходе от спектра к спектру. Для формирования модели отдельно для каждого пика может быть также использована аналитическая функция /3/ /или любая другая/.

Спектр анализируется на наличие отдельных "выбитых" точек с помощью следующего алгоритма: для

* Обычно $f(\tau) < 50,0$ мкс, и ее можно не учитывать.

каждого канала i величины $I(i-2)$, $I(i-1)$, $I(i+1)$, $I(i+2)$ описываются полиномом Чебышева второго порядка $P(x)$ и, если описание хорошее χ^2 на степень свободы ≤ 3 , то величина $s = (I(i) - P(i))^2 \cdot D(i)$ вычисляется / $D(i)$ - дисперсия/ и сравнивается с некоторым уровнем R . Если S больше чем R , то $I(i)$ заменяется на $P(i)$. Если $\chi^2 > 3$, то канал i пропускается.

Каждый обрабатываемый пик анализируется на величину интенсивности. Если амплитуда пика не превышает заданного значения, то нелинейные параметры функции f_2/P и W фиксируются, т.е. их значения принимаются равными расчетным.

При совместной обработке многих пиков между их ширинами устанавливается зависимость

$$W_j = k_j W_i + d_j$$

Обычно $d_j = 0$, а коэффициенты k_j находятся как отношение ширин, рассчитанных по f_6 .

Вклад угловой дисперсии D_θ в полную дисперсию пика определяется после обработки модельного пика путем вычитания из его полной дисперсии временных членов D_t и γ^2 .

Основными выходными данными обработки являются значения параметров P , S и W и их ошибки, χ_n^2 - и R - факторы

$$R_1 = \sum |I_j - I_p| / \sum I_j, \quad R_2 = \left(\sum \left(\frac{I_j - I_p}{\sigma} \right)^2 / \sum (I_j / \sigma)^2 \right)^{1/2}$$

Программы UPEAK и DIFFPAT написаны на языке ФОРТРАН-4 и адаптированы к ЭВМ БЭСМ-6 и CDC-6500. Время обработки одного пика составляет 9 с на БЭСМ-6 и 1 с на CDC-6500.

Предложенный вариант обработки спектров использовался в нескольких экспериментах по методу времени пролета, проведенных в ЛНФ; в частности, на основе полученных значений интегральных интенсивностей проведено уточнение координат легких атомов в структуре LMN^{10,11}

В дальнейшем предполагается на основе имеющихся программ организовать обработку трехмерных дифракционных спектров, измеряемых многоклеточным нейтронным детектором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rietveld H.M. *J. Appl. Cryst.*, 1969, 2, p.65-71.
2. Levy J.H. e.a. *Report RCN-234*, 261-294, Petten, 1975.
3. Windsor C.G. *Report RCN-234*, 209-234, Petten, 1975.
4. Zloказов V.B. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1975, 130, p.543-549.
5. Злоказов В.Б. ОИЯИ, P10-10350, Дубна, 1976.
6. Злоказов В.Б. ОИЯИ, P11-10186, Дубна, 1976.
7. Carpenter J.M. e.a. *Report RCN-234*, 193-208, Petten, 1975.
8. Popovici M., Stoica A.D., Bajorek A. *Acta Cryst.*, 1974, A30, p.1559.
9. Франк И.М. ЭЧАЯ, 1972, 2, с.807-860.
10. Балагуров А.М. и др. *Кристаллография*, 1977, 22, с.718-725.
11. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P14-10383, Дубна, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 ноября 1977 года.