

ВЫДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ МЕТОДЕ

Н.С. Шеховцова, С.В. Романенко

В работе показаны возможности применения комплексного подхода к математической обработке дифрактограммы порошкообразного кварца, включающего стадии сглаживания, учета базовой линии, разрешения перекрывающихся сигналов и количественного определения параметров рефлексов. Разработана методика корректировки высоты и полуширины сигналов после сглаживания. Стадии сглаживания, учета базовой линии и определения параметров сигналов осуществлялись с помощью программы Assayer.

ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгеноструктурного анализа широко используется для определения фазового состава гетерогенных многофазных систем, для определения кристаллической структуры фаз, а также для определения параметров их кристаллической структуры, в том числе микроискажений кристаллической решетки, плотности дефектов, размеров ОКР (область когерентного рассеяния) и т.д. [1]. Для определения состава и параметров кристаллической структуры примесей его используют редко из-за трудностей при выделении маловыраженных перекрывающихся рефлексов и корректном учете фона рентгеновских дифрактограмм, который зачастую имеет сложный нелинейный вид. Поэтому, актуальным является разработка и применение методов математической обработки таких дифрактограмм с целью выявления слабых рефлексов (пиков) и количественной оценки их параметров.

Целью данной работы является применение комплексного подхода к математической обработке дифрактограммы на примере порошкообразного кварца, включающего стадии сглаживания, учета базовой линии, разрешения перекрывающихся сигналов, количественного определения таких параметров рефлексов, как высота, положение точки максимума, ширина на половине высоты («полуширина»).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифрактограмму порошкообразного кварца получали на дифрактометре Shimadzu XRD – 6000, использовали CuK_α излучение, мощность трубки: $U=40$ кВ, $I=30$ мА. Режим съемки: шаг – 0.002 градуса, экспозиция – 1 сек., геометрия съемки по Брегу-Брентано с фокусирующим монохроматором из пирогра-

фита на вторичном пучке. На рисунке 1 показан общий вид дифрактограммы.

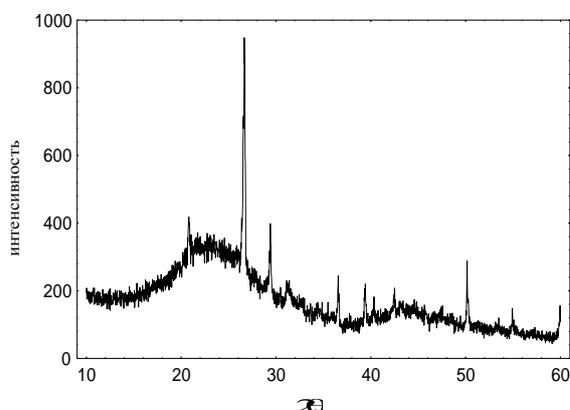


Рисунок 1. Общий вид дифрактограммы SiO_2

Математическую обработку дифрактограммы на стадии сглаживания, учета базовой линии, определения параметров рефлексов осуществляли с помощью программы Assayer. Для математического разрешения перекрывающихся рефлексов и корректировки высоты и полуширины сигналов были реализованы программы на языке Statistica 5.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления фазового состава и параметров кристаллической структуры присутствующих фаз рентгеноструктурным методом необходимо количественно определить такие параметры рефлексов как положение точки максимума, высоту и полуширину. Слабые рефлексы характеризуются малым соотношением сигнал/шум, вследствие чего необходимо использовать достаточно сильное сглаживание. Поэтому необходимо было выяснить влияние сглаживания на параметры сигналов. В работе для сглаживания использовался метод бегущего среднего, который можно представить следующим выражением [2]:

$$f^*(x) = \frac{1}{2k+1} \sum_{i=-k}^k f(x+i) \quad (1)$$

где $f^*(x)$ — сглаженное значение функции в точке x ; $k = \frac{n-1}{2}$, n — ширина окна фильтра.

Методы бегущего среднего являются наиболее распространенными алгоритмами сглаживания. Несмотря на их простоту, они эффективно уменьшают случайный шум, сохраняя при этом форму сигнала. Кроме того, уже при 4 проходах при сглаживании данными методами, ядро приобретает форму пика Гаусса [3], что является важным, так как в большинстве физико-химических методов анализа сигнал имеет форму близкую к Гауссовой.

Из литературы широко известно, что практически все алгоритмы сглаживания приводят к изменению высоты и полуширины сигнала, не влияя при этом на площадь под сигналом. Для определения истинных параметров рефлексов необходимо учесть их изменения в результате сглаживания. На рисунке 2 проиллюстрировано влияние сглаживания на высоту и полуширину модельного пика Гаусса.

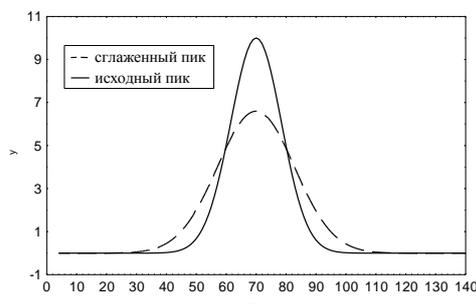


Рисунок 2. Изменение высоты и полуширины модельного пика при сглаживании методом взвешенного среднего при $n = 25$ и p (число проходов) = 60

Для исследования влияния параметров сглаживания методом взвешенного среднего на полуширину пика были получены зависимости изменения полуширины модельного пика Гаусса в процентах для выбранного диапазона ширины окна фильтра от количества проходов. Ширина на половине высоты модельного несглаженного пика задавалась равной 100 точкам.

Из рисунка 3 видно, что изменение параметра полуширины пика для каждого n с увеличением p имеет линейный характер (коэффициент корреляции не менее 0.99). Учитывая этот линейный характер зависимостей можно попытаться вывести общую аппроксимационную формулу для удовлетворительно-

го описания полученных зависимостей в интересующем нас диапазоне варьирования параметров сглаживания.

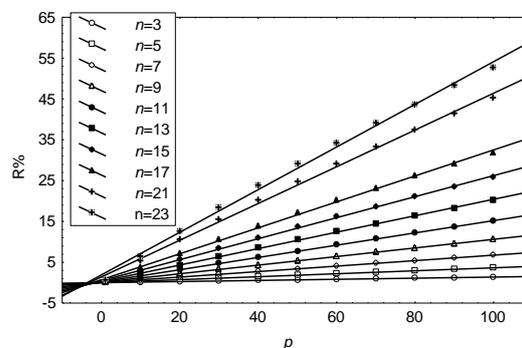


Рисунок 3. Изменение полуширины $R(\%)$ от числа проходов p и ширины окна $n(\%)$ относительно полуширины несглаженного модельного пика Гаусса

После некоторых преобразований была получена формула, выражающая зависимость изменения полуширины сигнала после сглаживания от числа проходов и ширины фильтра.

$$R = 0.00195 \cdot n^{1.72} \cdot p \quad (2)$$

где R — изменение полуширины %, n — ширина фильтра в % относительно полуширины несглаженного пика, p — число проходов.

Поскольку ширина фильтра n в выражении (2) рассчитана относительно полуширины несглаженного модельного пика, то использовать формулу (2) при оценке полуширины реальных сигналов некорректно. Для снятия этого ограничения был предложен итерационный алгоритм, заключающийся в расчете значения n относительно полуширины сглаженного пика и корректировке полуширины пика по формуле (2). Итерации осуществляются до тех пор, пока рассчитанные значения полуширины не будут отличаться менее чем на 0.01%.

Используя модельный пик Гаусса, были рассчитаны погрешности корректировки полуширины, показанные в таблице 1. Из неё видно, что погрешность определения полуширины модельного пика Гаусса почти во всем изученном диапазоне варьирования p и n не превышает 5%, кроме тех случаев, где в таблице стоит прочерк.

На основании полученной формулы (2) и исходя из того, что площадь и форма сигнала после сглаживания не изменяется, был предложен алгоритм корректировки высоты и полуширины сигналов после их сглаживания методом бегущего среднего.

**ВЫДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ В
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ МЕТОДЕ**

Таблица 1

Систематические погрешности корректировки полуширины модельного пика Гаусса

| $n \backslash p$ | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 21 | 23 |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 10 | 0.012 | 0.06 | 0.14 | 0.26 | 0.4 | 0.60 | 0.8 | 1.07 | 1.37 | 1.7 | 2.06 |
| 20 | 0.022 | 0.12 | 0.27 | 0.48 | 0.76 | 1.10 | 1.47 | 1.90 | 2.39 | 2.9 | 3.45 |
| 30 | 0.032 | 0.17 | 0.29 | 0.69 | 1.07 | 1.48 | 2.00 | 2.50 | 3.07 | 3.6 | 4.19 |
| 40 | 0.041 | 0.22 | 0.50 | 0.88 | 1.31 | 1.80 | 2.35 | 2.87 | 3.35 | 3.72 | 3.92 |
| 50 | 0.050 | 0.27 | 0.60 | 1.03 | 1.51 | 2.00 | 2.53 | 2.95 | 3.18 | 3.12 | 2.54 |
| 60 | 0.059 | 0.32 | 0.69 | 1.15 | 1.65 | 2.14 | 2.53 | 2.70 | 2.46 | 1.49 | 1.10 |
| 70 | 0.067 | 0.36 | 0.77 | 1.25 | 1.75 | 2.15 | 2.34 | 2.07 | 1.97 | 2.12 | — |
| 80 | 0.072 | 0.4 | 0.84 | 1.33 | 1.77 | 2.0 | 1.90 | 1.94 | 1.98 | — | — |
| 90 | 0.079 | 0.437 | 0.90 | 1.37 | 1.74 | 1.8 | 1.16 | 1.95 | — | — | — |
| 100 | 0.085 | 0.47 | 0.93 | 1.34 | 1.64 | 1.4 | 1.24 | 4.28 | — | — | — |

Таблица 2

Результаты количественного определения параметров рефлексов на дифрактограмме SiO_2 и результаты качественного фазового анализа.

| № | 2θ | SiO_2 | CaSiO_3 волостон. | CaCO_3 моноклин. | CaCO_3 тригональн. | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{OH}$ | h | W |
|----|-----------|----------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--|--------|-------|
| 1 | 20.80 | + | — | — | — | — | 114.61 | 0.183 |
| 2 | 21.38 | — | — | + | — | — | 13.87 | 0.102 |
| 3 | 21.55 | — | — | — | — | + | 26.04 | 0.178 |
| 4 | 21.77 | + | — | — | — | — | 30.47 | 0.153 |
| 5 | 22.01 | — | — | — | — | + | 17.32 | 0.166 |
| 6 | 26.64 | + | — | — | — | — | 597.2 | 0.250 |
| 7 | 27.52 | — | — | — | — | + | 23.14 | 0.170 |
| 8 | 27.78 | — | + | — | — | — | 34.40 | 0.131 |
| 9 | 27.96 | — | + | — | — | — | 22.95 | 0.104 |
| 10 | 28.33 | — | — | — | — | + | 11.38 | 0.102 |
| 11 | 29.40 | — | — | — | + | — | 170.33 | 0.207 |
| 12 | 31.29 | — | — | — | — | + | 52.78 | 0.577 |
| 13 | 32.07 | — | — | — | — | + | 16.28 | 0.530 |
| 14 | 32.70 | — | — | — | — | + | 21.45 | 0.524 |
| 15 | 34.13 | — | — | — | — | + | 10.30 | 0.153 |
| 16 | 34.46 | — | + | — | — | — | 22.15 | 0.284 |
| 17 | 34.72 | — | — | + | — | — | 14.98 | 0.187 |
| 18 | 36.56 | + | — | — | — | — | 107.43 | 0.185 |
| 19 | 39.40 | — | — | — | + | — | 96.74 | 0.201 |
| 20 | 40.28 | — | + | — | — | — | 28.95 | 0.296 |
| 21 | 42.46 | + | — | — | — | — | 51.45 | 0.312 |
| 22 | 43.18 | — | — | + | + | — | 21.84 | 0.452 |
| 23 | 50.18 | + | — | — | — | — | 133.71 | 0.215 |
| 24 | 54.94 | — | + | — | — | — | 48.13 | 0.214 |
| 25 | 55.33 | + | — | — | — | — | 14.10 | 0.184 |

- Алгоритм состоит из следующих шагов:
1. Сглаженный пик аппроксимируется модельной функцией Гаусса
 2. С помощью формулы 2 корректируется значение полуширины пика после сглаживания
 3. Скорректированное значение полуширины подставляется в аппроксимирующую

4. Рассчитывается площадь под модельным и экспериментальным сглаженным пиком.
5. Корректируется высота сигнала путем деления площади сглаженного экспериментального пика на площадь модельного сигнала.

В качестве модельной функции использовалась несимметричная модификация пика Гаусса [4]

$$y_{M_{s3}PG} = 2^{-4p^2} \frac{\ln\left(1 + \frac{4s(x-x_m)}{(1-s^2)W}\right)}{2 \ln \frac{1+s}{1-s}}$$

где, h – высота пика, W – значение ширины пика на высоте, равной половине от максимальной («полуширина пика»), x_m – положение пика по оси абсцисс, s – несимметричность, $s=(W_+/W_-) - 1$, W_+ и W_- – полуширина полупика, т.е. ширина на высоте полупика под правой и левой ветвями, соответственно.

На этапе учета базовой линии применялись алгоритмы линейного учета и моделирования базовой линии сплайнами степени 2.5 [5]. Перекрывающиеся рефлекссы разделяли методом деления сигналов [6]. Основная идея метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала. Метод деления сигналов обладает рядом преимуществ, в частности: алгоритмическая простота реализации, универсальность (может применяться во многих методах аналитической химии для разрешения сигналов), возможность определения концентраций веществ многокомпонентной смеси, находящихся в большом недостатке по сравнению с другими компонентами смеси.

На рисунке 4 показан участок дифрактограммы SiO_2 после математической обработки рефлекссов, включающей в себя стадии сглаживания, учета базовой линии, разделения налагающихся рефлекссов методом деления сигналов. На этом рисунке цифрами отмечены следующие фазы:

- 1 – неидентифицируемая фаза;
- 2 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{OH}$ (гидроксипатит);
- 3 – SiO_2 ;
- 4 – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{OH}$; 5 – CaCO_3 (моноклинный)

В таблице 2 представлены конечные результаты математической обработки порошкообразного кварца и результаты качественного фазового анализа. В таблице представлены фазы, для которых на экспериментальной рентгенограмме присутствуют не менее трех рефлекссов, что дает вероятность корректного определения фазы в веществе не менее 80%.

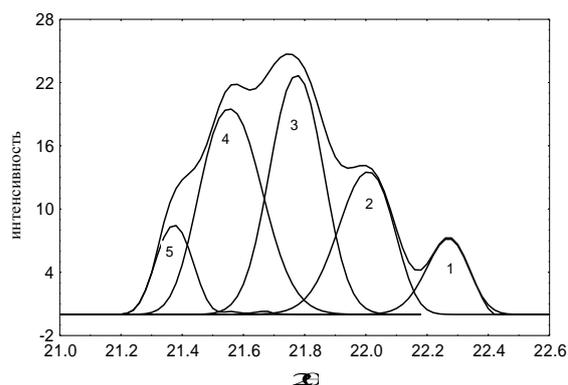


Рисунок 4. Участок дифрактограммы SiO_2 в диапазоне углов $2\theta = 21-22.6^\circ$

Из таблицы 2 видно, что образец порошкообразного кварца представляет собой гетерогенную многофазную систему, состоящую как минимум из пяти фаз. Отклонение определенных из рентгенограммы углов 2θ от стандартных значений для каждой отдельной фазы не превышает 0.07° , что указывает на достаточно хорошее качество обработки дифрактограммы на каждой стадии. Наблюдаемое отклонение от стандартных значений углов можно объяснить искажением кристаллической решетки, приводящей к уширению рефлексса. Аппаратное уширение рефлекссов на дифрактограмме кварца равно 0.1° . Как видно из таблицы, величины полуширин имеют значения не менее величины аппаратного уширения рефлекссов. Это также свидетельствует о корректном определении параметра полуширины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен алгоритм, позволяющий определить полуширину и высоту слабовыраженных зашумленных сигналов, путем корректировки этих параметров после сглаживания. Рассчитаны погрешности определения полуширины на модельном пике Гаусса.

Комплексный подход к обработке слабых сигналов, включающий стадии сглаживания, учета базовой линии, разрешения сложных сигналов вместе с применением алгоритма корректировки высоты и полуширины позволил провести качественный фазовый анализ порошкообразного кварца, в результате которого были обнаружены следующие фазы: SiO_2 , CaCO_3 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)\text{OH}$

Полученная в результате математической обработки дифрактограммы информа-

ВЫДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ МЕТОДЕ

ция о физическом уширении рефлексов, принадлежащих к разным кристаллографическим фазам позволяет получить дополнительную информацию о размерах областей когерентного рассеяния и внутренних упругих микронапряжений применительно к каждой отдельной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир. 1972. – 350 с.
2. В. Хардле. Прикладная непараметрическая регрессия. – М.: Мир. 1993. – 349 с.
3. Steven W. Smith. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. – San Diego.: California Technical Publishing. 1999. – 650 p.
4. Romanenko S.V., Stromberg A.G. // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 581. P. 341–354.
5. Романенко С. В., Романенко Э. С., Колпакова Н. А. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 1. С. 60–64.
6. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачков Д.М. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 3. С. 48-63.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ С-Н-N-O КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А.А. Трубников, Н.В. Козырев

Проведен анализ шести экспресс-методов расчета скорости детонации по Айзенштадту, Камлету и Джекобсу, Кривченко, Ротстейну, Ву Ксионгу и Пепекину. Анализ этих методов выявил, какие из них могут наиболее эффективно применяться при расчетах скорости детонации С-Н-N-O конденсированных взрывчатых веществ, и какие входные параметры используются для каждого из них. В статье подробно изложены алгоритмы, по которым производится методика расчета, а также определены значения относительных средне-квадратичных отклонений для каждого метода.

В настоящее время известно большое количество эмпирических методов расчета параметров детонации в плоскости Чепмена-Жуге, которая представляет наибольший интерес в рамках исследований по определению важнейших характеристик конденсированных взрывчатых веществ (КВВ), таких как детонационная скорость и давление, температура и удельная теплота взрыва. Экспресс-методы основываются на экспериментальных данных по детонационным параметрам. Эти методы обладают меньшей точностью, в отличие от термодинамических методов, использующих различные уравнения состояния, однако погрешность при их использовании не столь велика, чтобы отказываться от их практического применения. Главным достоинством таких методов является то, что они просты в отношении вычислений, не требуют большого количества времени, ограничиваются лишь небольшим количеством входных параметров: плотностью, элементным составом, удельной теплотой или энтальпией об-

разования конденсированного взрывчатого вещества. Эти параметры можно найти в справочниках или базах данных по КВВ. Однако, следует отметить, что каждый из эмпирических методов наиболее применим и дает наименьшее отклонение от экспериментально полученных данных только для тех КВВ, на основе которых данный метод был разработан.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ

Анализ существующих экспресс-методов показывает, что каждый из них, по своей сути, определяет важнейшую характеристику реакции взрывчатого превращения конденсированного взрывчатого вещества. Эта характеристика – скорость детонации D , равная скорости перемещения зоны химической реакции. Причем, следует отметить, что скорость детонации в предложенных методах линейно зависит от плотности КВВ. Каждый из авто-