

Программа начальной обработки порошкового дифракционного спектра OUTSET.

Программа OUTSET позволяет выполнять:

- начальную обработку линий**, т.е. определять интегральную интенсивность, центр тяжести, межплоскостное расстояние, интегральную ширину для изолированного $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублета;
- расщепление мультиплета**, т.е. выделять компоненты из сложного профиля, представляющего собой несколько перекрывающихся $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублетов;
- расчет межплоскостных расстояний** и формирование файла с линиями для программы качественного фазового анализа;
- вывод спектра на принтер** в кодах EPSONa (аналог записи на диаграммную ленту);
- сглаживание спектра**;
- сложение нескольких спектров**;
- просмотр и сравнение двух спектров на экране**;
- преобразование спектра к другому излучению и/или другому шагу съемки**.

Работа программы начинается с вывода меню, которое можно просмотреть в любой момент по нажатию на клавишу F1. В меню кратко описаны все доступные пользователю возможности работы со спектром. В начале работы программы необходимо ввести экспериментальный спектр (п.1). Дальнейшие операции зависят от решаемой задачи.

1. Для ввода спектра вызвать подпрограмму F2 и указать имя вводимого файла (возможно использование обобщенных символов, принятых в DOS). Начальная буква расширения имен файлов имеет особое значение. Первая буква T (например, расширение TXT) указывает на то, что файл содержит экспериментальный спектр в текстовом формате (то есть импульсы, набранные в каждой точке съемке записываются как текст через пробел). Начальная буква C (например, COD) указывает на экспериментальный файл, записанный в сжатом (кодированном) формате. Использование этого способа записи файлов экономит место на диске (дискете), так как файлы имеют меньший размер, однако формат этих файлов сложен и их невозможно использовать в других приложениях (например, в пакете программ Microsoft Office). Текстовые файлы после незначительной корректировки можно ввести практически в любых приложениях, обрабатывающих числовые массивы. Первая буква L (например, расширение LIN) относится к файлам с линиями.

Формат текстовых экспериментальных файлов следующий:

- первая строка файла содержит маркировку, то есть любой необходимый комментарий к образцу в пределах 80 символов.
- во второй строке через пробел указываются излучение (1 – Cr, 2 – Fe, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Cu, 6 – Mo, 7 – Ag), экспозиция в секундах, начало интервала съемки по 2θ в градусах, конец интервала, шаг съемки, максимум и минимум спектра в импульсах. Например, вторая строка может иметь вид:

3 6 20 120 0.05 8200 12

и означает, что съемка велась на Co-излучении, в интервале углов 2θ $20^\circ \div 120^\circ$ с шагом 0.05° и экспозицией 6 секунд. Максимум спектра – 8200, минимум 12 импульсов.

-Начиная с третьей строки, через пробел указывается количество импульсов, набранное в каждой точке съемки, то есть далее файл со спектром выглядит как длинная строка

25 28 29 20 18 32 50 60 80 1200 1400 32500 ... и т.п.

2. Для просмотра спектра или его участка вызвать подпрограмму F10.

В комментарии к ней описаны "горячие" клавиши, облегчающие просмотр спектра:

- клавиши курсора (в комбинации с клавишей **Ctrl**) и клавиши **Tab** и **Shift-Tab** приводят к перемещению маркера по экрану, при этом для каждой точки спектра в верхней строке экрана выводятся соответствующие значения угла 2ϑ , межплоскостное расстояние и импульсы, набранные в данной точке;

- нажатие на клавишу **S** (**Scale**) приводит к переходу в режим изменения масштаба: появляется рамка, ширину которой можно менять с помощью клавиш **B**, **N**, **Ctrl-B**, **Ctrl-N** (**broadening, narrowing**), или клавишей **Ins**, а высоту - с помощью клавиш **PgUp**, **PgDn**, **Ctrl-PgUp**, **Ctrl-PgDn**; нажатие на **U**, **D** (**Up, Down**) и в комбинации с клавишами **Alt** и **Ctrl** приводит к поднятию рамки без изменения размеров. Режим изменения масштаба завершается при нажатии на **Esc** или **Enter**: вырезанное рамкой поле зрения растягивается во весь экран. (**Внимание!** Вопреки общепринятым правилам, действие этих клавиш эквивалентно, т.е. нажатие **Esc** и **Enter** приводят к одному и тому же результату). Исходный масштаб восстанавливается по нажатии на клавишу **I** (**Initial**).

Вырезанный участок спектра можно обработать подпрограммами начальной обработки (**F6**) или расщепления мультиплета (**F7**).

3. Для проведения начальной обработки нужно вызвать подпрограмму **F6**. После задания интервала с линией на экран выводится участок спектра и подвижная рамка. Изменяя ширину рамки, нужно разделить спектр на две части: собственно линию (внутри рамки) и фоновые поля по краям интервала (вне рамки). В комментарии к подпрограмме описаны "горячие" клавиши, изменяющие ширину рамки (**B**, **N**, **Ctrl-B**, **Ctrl-N**, **Alt-B**, **Alt-N**, **Ins** и **Del**) и ее положение (клавиша **Tab**, **R**, **L**, стрелки курсора и сочетание этих клавиш с клавишей **Ctrl**). Для перехода к расчету нужно нажать клавиши **Esc** или **Enter**. Затем в верхней строке экрана необходимо задать форму фона в виде степени аппроксимирующего его полинома. Для случаев простого линейного фона берется степень 1, сложный фон описывается более высокими степенями. После задания формы фона программа вычисляет его по точкам вне подвижной рамки и рисует график фона на экране. Если фон проведен удовлетворительно (что подтверждается нажатием на клавиши **Y**), программа производит расчет параметров линии, в противном случае (была нажата клавиша **N**), можно задать другую степень полинома фона и рассчитать фон заново.

Подпрограмма начальной обработки после отделения фона рассчитывает интегральную интенсивность линии, центр тяжести и межплоскостное расстояние, интегральную ширину (отношение площадь/высота) дублета и синглета. Последняя рассчитывается методом А.Н. Иванова только в случае адекватности профиля, то есть если измеренный $K_{\alpha 1}$ синглет симметричен и статистическая точность съемки удовлетворительна. Невыполнение этих условий может приводить к тому, что расчетная ширина синглета окажется больше, чем у дублета, что физически неприемлемо.

Метод заключается в том, что при известном центре тяжести дублета x_0 и дублетном расщеплении $\Delta x = 114.6 \cdot \operatorname{tg} \vartheta \cdot (\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}) / \lambda_{\text{ср.}}$, где $x = 2\vartheta^\circ$, известны и центры тяжести $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ синглетов $x_1 = x_0 - \Delta x/3$ и $x_2 = x_0 + 2\Delta x/3$. Если высота первого синглета в максимуме равна Y , то второго – $Y/2$. Пусть высота второго синглета в точке x_1 равна Z , тогда высота первого синглета в точке x_2 в силу симметричности синглетов и отношения их интенсивностей как 2 : 1 равна $2Z$. Отсюда, определяя высоту суммарного огибающего профиля в точках x_1 и x_2 как H_1 и H_2 (это экспериментально измеряемые величины), а полную площадь под дублетом как S (интегральная интенсивность), получим для интегральной ширины синглета $K_{\alpha 1}$, на долю которого приходится $2/3$ общей площади S , выражение $V_s = \frac{2}{3} \cdot \frac{S}{Y}$, при выполнении условий $H_1 = Y + Z$, $H_2 = Y/2 + 2Z$. Из последних двух уравнений следует $Y = 2/3 \cdot (2H_1 - H_2)$, откуда $V_s = S / (2H_1 - H_2)$. Высоты H_1 и H_2 профиля в

точках x_1 и x_2 рассчитываются кубической интерполяцией по точкам съемки. Интегральная же ширина дублета $V_d = S / H_{\max}$, где H_{\max} – максимальная высота профиля. Печать V_s производится только в том случае, если $H_1 > H_2$ и $V_d > V_s$, в противном случае выдается сообщение о неадекватности профиля. Все определяемые в подпрограмме F6 характеристики профиля рассчитываются вместе со своими статистическими ошибками. В принципе, по подпрограмме F6 может быть рассчитана интегральная интенсивность и более сложного профиля, чем рентгеновский дублет, но на остальные определяемые характеристики профиля в этом случае не следует обращать внимания.

4. Для расщепления мультиплета используется подпрограмма F7.

На экран выводится заданный участок спектра и активный крест, предназначенный для задания начального приближения. Крестами отмечаются приблизительные центры тяжести и ширины на половине высоты всех $K_{\alpha 1}$ -синглетов (максимально возможное число синглетов – 9). Инструментальный дублет $K_{\alpha 2}$ автоматически добавляется к каждому синглету в процессе оптимизации. (Предполагается использование несовершенного кинематического монохроматора типа графита или отсутствие монохроматора, так как в программу заложено фиксированное отношение интенсивностей $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ синглетов 2:1). Высота синглета $K_{\alpha 1}$ и уровень фона для начального приближения значения не имеет, существенны только центры тяжести и ширины на половине высоты. Клавиши, изменяющие положение креста описаны в комментарии к подпрограмме. Для запоминания синглета, отмеченного крестом, нажимается клавиша *, удаление отмеченного синглета осуществляется клавишей **BackSpace**.

Окончание режима отбора синглетов происходит по нажатию клавиш **Esc** или **Enter**. Далее в верхней строке экрана вводятся параметры, описывающие форму синглетов (оптимальная кратность лоренциана в большинстве случаев равна 2, бесконечной кратности соответствует гауссиан) и фона (аналогично пункту 3). После этого рассчитывается начальное приближение, причем результат расчета может быть выведен в виде графика на экран. При удовлетворительном совпадении начального приближения и экспериментального спектра программа переходит к решению задачи оптимизации.

Значение минимизируемой функции выводится на экран (Минимум квадратичной формы). Чем ближе ее значение к адекватному, тем надежнее полученный результат. В случае, если результат оптимизации не удовлетворяет пользователя, можно изменить начальное приближение или параметры, описывающие форму линий и фона и повторить всю процедуру.

Результат оптимизации выводится в виде таблицы, где указаны центры тяжести, высоты, полные ширины на половине высоты (FWHM), интегральные ширины синглетов и интегральные интенсивности линий, а также оптимальные параметры фона.

Пусть $\varphi_n(y) = 1/(1+y^2)$ – лоренциан кратности n , где $n=1, 2, 4, G$ (G – гауссиан, то есть $n \rightarrow \infty$). При дублетном расщеплении в градусах $2\vartheta \Delta = 114.6 \cdot \operatorname{tg} \vartheta \cdot (\lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2}) / \lambda_{\alpha \text{cp}}$ и центре тяжести $K_{\alpha 1}$ -синглета при $x=x_0$ рентгеновский $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублет имеет вид

$$\Psi_m(x, x_0, \sigma) = \varphi_{n_m} \left(\frac{x - x_0}{\sigma} \right) + \frac{1}{2} \varphi_{n_m} \left(\frac{x - x_0 - \Delta}{\sigma} \right),$$

где σ – параметр уширения синглета. Кратности лоренцианов n_m задаются пользователем. Весь видимый на экране и обрабатываемый интервал углов 2ϑ линейным преобразованием $x = \alpha \cdot 2\vartheta + \beta$ приводится к интервалу $[-1, +1]$ по координате x , так что $\Delta = \alpha \cdot \Delta^\circ$, $\sigma = \alpha \cdot \sigma$ и т.п. Фон $V(x)$ раскладывается по ортогональным на отрезке $[-1, +1]$ полиномам Лежандра $P_k(x)$, то есть

$$V(x) = \sum_{k=0}^L b_k \cdot P_k(x).$$

Фон не определяется заранее по краям интервала, а является плавающим, то есть его коэффициенты разложения b_k участвуют в оптимизации наравне с коэффициентами при дублетах a_m (это – высоты $K_{\alpha 1}$ -синглетов). Минимизируемая квадратичная форма имеет вид

$$U(\mathbf{b}, \mathbf{a}) = \sum_i \left[\frac{N_i - \sum_{k=0}^L b_k P_k(x_i) - \sum_{m=1}^M a_m \psi_m(x_i, x_{0m}, \sigma_m)}{\sqrt{N_i}} \right]^2,$$

где N_i – импульсы спектра в i -той точке, суммирование по i охватывает все точки видимого на экране интервала (этот интервал задается непосредственно или вырезается рамкой в подпрограмме F10).

На первом шаге оптимизации при заданных пользователем крестами на экране начальных значениях центров тяжести x_{0m} и параметрах ширины σ_m синглетов $K_{\alpha 1}$ линейным МНК определяются начальные значения коэффициентов b_k , a_m . Начальные значения параметров ширины σ_m вычисляются по установленным пользователем полным ширинам синглетов на половине высоты B_m (длинам горизонтальных перекладин крестов на экране, пересчитанным на координату x) по формулам

$$\sigma_m = \frac{B_m}{2\sqrt{n_m\sqrt{2}-1}}$$

Пусть $y_k = b_k$ при $0 \leq k \leq L$, где L – степень полинома фона; $y_{L+m} = a_m$ при $1 \leq m \leq M$, $F_k(x) = P_k(x)$ при $0 \leq k \leq L$, и $F_{L+m}(x) = \psi(x, x_{0m}, \sigma_m)$ при $0 \leq m \leq M$. Теперь минимизируемая квадратичная форма принимает вид:

$$U(\mathbf{y}) = \sum_i \left[\frac{N_i - \sum_k y_k F_k(x_i)}{\sqrt{N_i}} \right]^2.$$

Условие минимума $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{y}} = \text{grad } U = 0$ приводит к системе уравнений $A\mathbf{y} = \mathbf{c}$, или $\sum_m A_{km} \cdot Y_m$

$= c_k$, где $A_{km} = \sum_i \frac{F_k(x_i) \cdot F_m(x_i)}{N_i}$, $c_k = \sum_i F_k(x_i)$. После того, как определены начальные

значения коэффициентов \mathbf{a} и \mathbf{b} , то есть $\mathbf{y} = A^{-1} \cdot \mathbf{c}$, дальнейшая оптимизация ведется по схеме итерационного линейризованного МНК. Число переменных, равное на первом этапе $L + 1 + M$, увеличивается на $2M$ за счет подключения к оптимизации параметров x_{0m} и σ_m , то есть центров тяжести и ширин синглетов, выраженных через свои варьируемые приращения Δx_{0m} и $\Delta \sigma_m$:

$$Y_{L+M+m} = \Delta x_{0m}, \quad F_{L+M+m}(x) = a_m \frac{\partial \psi_m}{\partial x_{0m}}, \quad 1 \leq m \leq M.$$

$$Y_{L+M+m} = \Delta \sigma_m, \quad F_{L+M+m}(x) = a_m \frac{\partial \psi_m}{\partial \sigma_{0m}}, \quad 1 \leq m \leq M.$$

Снова составляются матрица МНК A_{km} и столбец свободных членов c_k (но уже возросшей размерности), вычисляются оптимальные на данном шаге параметры $\mathbf{y} = A^{-1} \cdot \mathbf{c}$. Первые $L+1+M$ компонент вектора \mathbf{y} – это коэффициенты b_k и a_k , уточняемые на каждом шаге оптимизации; следующие $2M$ компонент – это оптимальные приращения Δx_{0m} и $\Delta \sigma_m$, по которым производится пересчет параметров: $\sigma_m + \Delta \sigma_m \rightarrow \sigma_m$, $x_{0m} + \Delta x_{0m} \rightarrow x_{0m}$. На следующем шаге итераций величины $a_m \frac{\partial \psi_m}{\partial x_{0m}}$ и $a_m \frac{\partial \psi_m}{\partial \sigma_{0m}}$ вычисляются уже при новых значениях a_m , x_{0m} и σ_m . Процедура повторяется до тех пор, пока

$$\sum_{m=1}^M |\Delta x_{0m}| + \sum_{m=1}^M |\Delta \sigma_m| < 0.0005 \cdot 2M.$$

При адекватности модели фон + линейная комбинация дублетов в точке глобального минимума квадратичная форма $U(y)$ должна иметь χ_n^2 -распределение, где $n=N_e - N_v$, N_e – число экспериментальных точек съемки в выбранном интервале, $N_v = L + 1 + 3M$ – число переменных или подгоночных параметров. Поэтому минимум квадратичной формы $U(y)$ в случае адекватности модели должен иметь значение $U_{\min} \approx n \pm \sqrt{2n}$.

Оптимальные параметры b_k , a_m , x_{0m} , σ_m , а также ширины синглетов на половине высоты V_m и их интегральные ширины $V_m^{\text{ИНТ}}$ распечатываются вместе со своими статистическими ошибками, определяемые обратной матрицей МНК англ.⁻¹, которая является ковариационной матрицей этих параметров. Кроме того, печатаются центры тяжести $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублетов и площади (интегральные интенсивности) дублетов. Площадь дублета с номером m $S_m = 3/2 \cdot a_m \cdot \sigma_m \cdot D(n_m)$, где коэффициент $D(n_m)$ зависит от кратности m -го синглета n_m и имеет вид

$$D(1) = \pi, \quad D(n) = \pi \cdot \prod_{k=1}^{n-1} \left(1 + \frac{1}{2k}\right),$$

при $n > 1$, т.е. $D(2) = \pi/2$, $D(4) = 15 \cdot \pi/48$, $D(\infty) = \sqrt{\pi}$.

Статистическая ошибка S_m рассчитывается с учетом ошибок a_m и σ_m и коэффициента корреляции между ними.

При расхождении итераций в описанном выше методе Ньютона программа автоматически переходит к минимизации методом сопряженных градиентов (Флетчера-Ривса), и после одного круга, то есть n взятий градиента и одномерных минимизаций (n – число переменных; за один круг минимизируется истинная квадратичная форма) вновь возвращается к методу Ньютона и т.д. Метод Ньютона значительно более быстрый и быстрее сходится, но лишь вблизи глобального минимума, то есть чувствителен к начальному приближению. Добавление градиентного метода повышает устойчивость процедуры минимизации. Последняя может быть прервана в любой момент (клавишами прерывания счета **Ctrl/Alt/Q**). Запоминаются наилучшие значения переменных, доставляющие самый глубокий минимум функции в процессе минимизации, эти оптимальные параметры распечатываются, а сравнительные графики профилей могут быть построены, после чего оптимизация (в случае ее досрочного прерывания) может быть продолжена "от достигнутого".

5. Для расчета межплоскостных расстояний и формирования файла с линиями для программы качественного фазового анализа предназначена подпрограмма **F8**.

Данная подпрограмма осуществляет вывод всего спектра на экран поэтапно (если спектр содержит более 640 точек). Смещение спектра на экране осуществляется с помощью клавиш **Tab**, **Shift-Tab**, а также клавишами **O**(origin), **M**(middle), **E**(end). Масштаб задается с помощью клавиши **S**(Scale) и последующего манипулирования клавишами курсора, восстановление исходного масштаба происходит при нажатии на клавишу **I**.

С помощью активного креста необходимо отметить положение, ширину на половине высоты отбираемой линии, а также уровень фона (на него указывает основание креста). Клавиши, передвигающие крест, меняющие его ширину и высоту описаны в комментарии к подпрограмме. Для запоминания отобранной линии используется клавиша *****. Отменить отобранную линию можно, нажав клавишу **BackSpace**.

Отбор линий может проводиться в **а)** ручном режиме, где положение каждой линии отмечается пользователем; **б)** полуавтоматическом и **в)** автоматическом режиме. Полуавтоматический режим состоит из двух этапов: сначала включается автоматический

поиск следующей линии, находящейся справа от креста, затем, если положение креста удовлетворительно, пользователь подтверждает положение линии, нажав клавишу "*".

Полуавтоматический поиск включается по нажатию на клавиши **A**, **Alt-A** или **Ctrl-A**. В зависимости от нажатой клавиши, поиск проводится по одному из трех алгоритмов. **Алгоритм А** является самым быстрым (поиск прекращается в точке, в которой для трех ближайших точек слева и справа знаки приращения высоты спектра имеют вид +++---). При использовании этого метода основание креста должно быть установлено на фон. **Алгоритм Alt-A** является более сложным и, потому, более продолжительным. Как и предыдущий, он требует установки основания креста на уровень фона, при этом ширина креста должна примерно соответствовать ширине на половине высоты линий участка спектра. Самым продолжительным является третий алгоритм, вызываемый по нажатию на **Ctrl-A**. При его реализации уровень фона подбирается автоматически, необходимо лишь, чтобы ширина креста примерно соответствовала ширине линий спектра на половине высоты.

Режим автоматического отбора включается по нажатию на клавишу **“Q”**. В этом режиме происходит автоматический отбор всех линий, положения которых показываются на экране. Недостатком этого режима является то, что алгоритм не различает дублет $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ и при узких линиях на больших углах отмечает обе компоненты как отдельные линии.

По окончании отбора линий нажимается клавиша **Enter**, после чего на экран выводятся рассчитанные межплоскостные расстояния. Результат отбора может быть выведен в файл, используемый в дальнейшем программой качественного фазового анализа **Phan**.

В методах 2 (Alt-A) и 3 (Ctrl-A) в каждой точке спектра (исключая n точек слева и справа по краям спектра) производится минимизация квадратичной формы $U_i(A,B,C)$ по параметрам A, B, C :

$$U_i(A, B, C) = \sum_{j=i-n}^{i+n} \frac{1}{N_j} \cdot \left[N_j - A \cdot f\left(\frac{x_j - x_i}{\sigma}\right) + B + C \cdot \frac{x_j - x_i}{\sigma} \right]^2,$$

где N_j – импульсы в j-той точке спектра; $x \equiv 2\vartheta$; σ – параметр уширения искомым линий, определяемый по ширине активного креста, то есть размеру его горизонтальной перекладины B_0 перед запуском автоматического поиска (нажатием кнопок Alt/A или Ctrl/A

) по формуле $B_0 = 2 \cdot \sqrt{\sqrt{2}-1} \cdot \sigma$, то есть $\sigma \equiv \frac{B_0}{1.28}$. Иными словами, предполагается, что

форма синглетных линий спектра описывается лоренцианом второй кратности, а ширина активного креста B_0 должна примерно соответствовать полной ширине на половине высоты (FWHM) искомым линий. Таким образом, устанавливаемый вручную перед запуском поиска параметр B_0 срабатывает, как частотный фильтр, отбирая лишь всплески интенсивности нужной ширины (в параметре B_0 допустимо ошибаться в 1.5-2 раза, но не более). Ширина полосы аппроксимации в шагах или точках съемки равна $2n+1$, где $n = k \cdot \sigma/\Delta$, Δ – шаг съемки, $k=0.4$ для второго метода и $k=2$ для третьего метода ($n \geq 1$). Полоса аппроксимации

движется вместе с i-той точкой по всему спектру. Для второго метода $f\left(\frac{x_j - x_i}{\sigma}\right) = \left(\frac{x_j - x_i}{\sigma}\right)^2$, т.е.

в пределах полосы аппроксимации производится подгонка участка спектра параболой с коэффициентами A, B, C. В каждой i-той точке съемки по оптимальным коэффициентам A, B и C определяется местонахождение вершины параболы $x_{0i} = x_i + \sigma \cdot t_{0i}$ и высота вершины параболы $H_{0i} = A \cdot t_{0i}^2 + C \cdot t_{0i} + B$, где $t_{0i} = -C/2 \cdot A$. Отбираются лишь те точки, где вершина обращена вверх, то есть $A < 0$. Кроме того, вершина параболы должна лежать в пределах полосы аппроксимации, то есть $|\sigma \cdot t_{0i}| < n \cdot \Delta$, а высота спектра в вершине H_i должна значимо превышать фон N_ϕ , а именно: $H_i > N_\phi + 7.5 \cdot \sqrt{N_\phi}$ (N_ϕ – число импульсов в точках фона).

В первом и втором методах поиска уровень фона N_ϕ определяется по основанию активного креста, то есть крест должен быть правильно установлен перед запуском поиска. Если

активный крест опущен ниже действительного фона, а полоса аппроксимации узкая (п мало), случайные всплески интенсивности фона могут приниматься за линии. При переменном по высоте фоне приходится вручную регулировать N_{ϕ} во время отбора линий методами 1 и 2. Если в нескольких соседних i -тых точках $A < 0$ и H_i значимо превышает N_{ϕ} , имеется дополнительное условие отбраковки по плохому относительному совпадению x_{0i} и H_i при движении точки i . Ширина полосы аппроксимации, то есть значение коэффициента $k=0.4$ во втором методе определяется по ширине параболической области при вершине лоренциана второй кратности, то есть по расстоянию между точками перегиба. В третьем методе поиска (Ctrl/A)

$$f\left(\frac{x_j - x_i}{\sigma}\right) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x_j - x_i}{\sigma}\right)^2\right]^2} + \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x_j - x_i - \Delta_{0i}}{\sigma}\right)^2\right]^2},$$

где $\Delta_{0i} = 114.6 \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot \text{tg}\vartheta$, т.е. Δ_{0i} – дублетное расщепление в градусах 2ϑ в i -той точке съемки. Другими словами, в третьем методе производится аппроксимация линии инструментальным дублетом лоренцианов кратности 2 с параметром уширения σ (прежнему, $\sigma = \frac{B_0}{1.28}$) и центром тяжести синглета $K_{\alpha 1}$ в i -той точке при линейном фоне.

Оптимальный коэффициент A имеет смысл высоты синглета $K_{\alpha 1}$ в импульсах. Высота активного креста при нахождении линии устанавливается равной

$$A \cdot \left(1 + \frac{0.5}{\left[1 + \left(\frac{\Delta_{0i}}{\sigma}\right)^2\right]^2} \right)$$

с учетом перекрытия двух синглетов в дублете и крест ставится на место синглета $K_{\alpha 1}$. Оптимальный коэффициент B имеет смысл высоты линейного фона под центром тяжести синглета $K_{\alpha 1}$ в импульсах. При неправильной установке ширины активного креста перед запуском метода 3, то есть при неправильном параметре σ , несоответствующем истинной ширине находимых в спектре линий, значения A и B могут значительно искажаться, например, оптимальный параметр B , то есть высота фона, может становиться отрицательным и т.п. Более широкая полоса аппроксимации, чем в методе 2, т.е. значение коэффициента $k=2$, определяется необходимостью охвата хвостов лоренциана при подгонке. С этим, главным образом, связано и увеличение времени поиска. Установки основания активного креста на фон перед запуском метода 3 не требуется, т.к. высота фона B здесь определяется автоматически. Если $B < 0$, то фон полагается нулевым. Если, во-первых, $A \leq 0$ или, во-вторых, $A > 0$, но высота пика не превышает значимо фон, т.е. $A < \sqrt{|B|}$, то i -тая точка отбраковывается. Если пять последовательных точек не отбракованы и знаки приращений оптимальных параметров A в первых четырех точках имеют вид +++-, то линия считается обнаруженной и активный крест помещается в третью точку. При узких линиях и большом шаге съемки, когда на область линии приходится ≤ 5 точек съемки, автоматические методы поиска могут не срабатывать. В случае тесно перекрывающихся соседних линий третий метод работает неудовлетворительно, так как наплыв от соседнего пика плохо описывается линейной функцией в широкой полосе аппроксимации. В этом случае при отборе третьим методом пики или вообще не обнаруживаются, или их высоты и местоположение сильно искажаются. Всеми тремя методами поиска можно работать не только с исходным спектром, а и со сглаженным.

6. Для просмотра и сравнения двух спектров на экране используется подпрограмма **F10**, где возможен одновременный вывод на экран **основного** и **дополнительного** спектров. Спектр, вводимый с дискеты, всегда является основным. Все подпрограммы обработки (начальная обработка, расщепление мультиплета, отбор линий, распечатка импульсов – F4, печать шапки спектра – F3) работают с основным спектром. Для перевода основного спектра в дополнительный используется специальная подпрограмма **перестановка основного и дополнительного спектра**, вызываемая по нажатию клавиш **Alt/F4**. После перестановки на место основного вводится второй спектр (F2) и после этого подпрограмма F10 позволяет осуществить сравнение двух спектров на экране (голубым выводится основной спектр, розовым - дополнительный). Надо иметь в виду, что одновременный вывод двух спектров на экран осуществляется, если спектры сняты с одинаковым шагом при сканировании по углу. Если все же необходимо сравнить спектры, снятые с разным шагом съемки, можно использовать служебную подпрограмму **Alt/F2** для преобразования спектра (нужно сохранить рабочее излучение, но изменить шаг съемки).

7. **Преобразование спектра к другому излучению (Alt/F2)** имеет смысл использовать при сравнении спектров, снятых на разных излучениях. Уровень фона, часто зависящий от рабочего излучения, а также набранные в каждой точке импульсы не пересчитываются с учетом нового углового фактора. Преобразование выполняет только пересчет углового положения каждой точки линейной интерполяцией (спектр при этом незначительно искажается). Кроме того, возможно изменять шаг съемки (без изменения излучения) перед процедурой сложения двух спектров (если шаги не совпадали) или перед отбором линий для качественного анализа (уменьшение шага съемки растягивает спектр по горизонтали, что может оказаться полезным, если экспериментальные линии довольно узкие).

8. **Сложение нескольких спектров (Alt/F5)** выполняется при использовании подпрограммы сложения основного и дополнительного спектра. Возможны два режима сложения спектров. При первом способе сложения суммируются импульсы в каждой точке съемки (то есть фактически, происходит сложение экспозиций), при этом должны совпадать излучения, интервалы и шаги съемки. При втором способе происходит сложение перекрывающихся или продолжающих друг друга спектров (излучение, экспозиция и шаг съемки должны совпадать).

9. **Сглаживание спектра** осуществляет подпрограмма **F5**. При сглаживании возможно применение прямоугольного и гауссового окна. В случае прямоугольного окна сглаживание сводится к усреднению спектра по $2M+1$ точке (M – ширина окна) и занесению результата в среднюю по 2θ точку. В случае гауссового окна веса точек при усреднении имеют гауссово распределение, в остальном процедура аналогична прямоугольному окну.

10. **Вывод спектра на принтер** в кодах EPSONa, аналогичный выводу спектра на диаграммную ленту, выполняется подпрограммой **F9**. Выводимый интервал и плотность печати задаются пользователем (нормальной является плотность печати 2).