

ПРОГРАММА PROFILE

Программа PROFILE предназначена для обработки профиля рентгеновской линии, полученного в режиме шагового сканирования с постоянным временем счета в точке. Программа составлена из нескольких подпрограмм, вызываемых нажатием функциональных клавиш F1-F10. Нажатие F1 приводит к выводу на экран меню, т.е. комментария к назначению клавиш. Нажатие клавиш Alt-X приводит к немедленному выходу из программы. При выборе режима работы большинство вопросов сопровождается списком допустимых вариантов ответов.

Начальная обработка профиля заключается прежде всего в отделении фона МНК-аппроксимацией его полиномом степени NB по NBL точкам слева и NBR точкам справа. Значение NB, NBL, NBR запрашиваются у пользователя (при NB=0 фон постоянный, при NB=1 линейный, при NB=2 параболический и т.д.). Если

$$x_i = 2\vartheta_i^\circ - 2 \bar{\vartheta}^\circ,$$

где i – номер фоновой точки, $2\vartheta_i^\circ$ – соответствующий ей угол 2ϑ в градусах, $2 \bar{\vartheta}^\circ$ – середина интервала съемки, N_i – число набираемых в точке импульсов, B_k – коэффициенты полинома фона, NB=n, то минимизируется по вектору коэффициентов \mathbf{B} квадратичная форма

$$U(\mathbf{B}) = \sum_i \frac{\left(N_i - \sum_{k=0}^n B_k \cdot x_i^k \right)^2}{N_i}.$$

Здесь учтено, что случайные величины N_i независимы друг от друга и имеют пуассоновое (при больших \bar{N}_i – нормальное, или гауссово) распределение, у которого дисперсия DN_i равна математическому ожиданию, или среднему $EN_i \equiv \bar{N}_i$, т.е. $DN_i = \bar{N}_i$. Ковариационная матрица $E(N_i - \bar{N}_i)(N_j - \bar{N}_j) = N_i \cdot \delta_{ij}$. Условие минимума квадратичной формы $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{B}} = 0$ приводит к

системе линейных уравнений $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{b}$, где элементы матрицы $A_{km} = \sum_i \frac{x_i^{k+m}}{N_i}$ и столбцы

свободных членов $b_k = \sum_i x_i^k$. Ковариационная матрица коэффициентов \mathbf{B} есть

$E(B_k - \bar{B}_k)(B_m - \bar{B}_m) = A^{-1}$. Обращение симметричной матрицы МНК (матрицы скалярных произведений некоторых векторов) \mathbf{A} производится методом ортогонализации базиса. После начального отделения фона запрашивается режим прямого счета («эталон» или «образец») и рассчитываются интегральная интенсивность линии с фоном и без фона, интегральная ширина синглета (в режиме «эталон» – измеренного профиля, в режиме «образец» – физического), центр тяжести дублета и межплоскостное расстояние.

Все величины в программе рассчитываются вместе со своими статистическими ошибками, т.е. ошибками, вызванными независимым нормальным распределением исходных данных – измеряемых импульсов N_i . Если произвести несколько съемок профиля в одних и тех же условиях, то экспериментально определенная дисперсия величины должна примерно совпадать с квадратом статистической ошибки этой величины, которая рассчитывается по одной съемке. Таким образом, разброс значений величины от съемки к съемке должен быть в пределах утроенной статистической ошибки этой величины. Если некоторая величина y является функцией вектора переменных \mathbf{x} , т.е. $y = f(\mathbf{x})$, то дисперсия y рассчитывается в линеаризованном приближении (распределение y в этом приближении нормальное):

$$Dy = E(y - \bar{y}) \cdot (y - \bar{y}) = E \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot (x_i - \bar{x}_i) \cdot \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot (x_j - \bar{x}_j) =$$

$$\sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot E(x_i - \bar{x}_i) \cdot (x_j - \bar{x}_j) = \sum_{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot C_{ij}^{(x)},$$

где $C_{ij}^{(x)}$ – ковариационная матрица вектора переменных x . В более общем случае, если y – не скалярная одномерная функция x , а вектор-функция, т.е. $y = y(x)$, причем $R_{ki} = \frac{\partial y_k}{\partial x_i}$, то ковариационная матрица

$$C_{km}^{(y)} = E(y_k - \bar{y}_k) \cdot (y_m - \bar{y}_m) = E \sum_i R_{ki} \cdot (x_i - \bar{x}_i) \cdot \sum_j R_{mj} \cdot (x_j - \bar{x}_j) = \sum_{i,j} R_{ki} \cdot C_{ij}^{(x)} \cdot R_{jm}^{(T)},$$

где $C_{ij}^{(x)} = E(x_i - \bar{x}_i) \cdot (x_j - \bar{x}_j)$, T – транспонирование, или в матричном виде $C^{(y)} = R \cdot C^{(x)} \cdot R^T$. Например, интегральная интенсивность профиля с отрезанным фоном

$$S = \frac{\Delta 2\theta^\circ}{t} \cdot \sum_i \left[N_i - \sum_{k=0}^n B_k \cdot x_i^k \right],$$

где $\Delta 2\theta^\circ$ – шаг съемки в градусах, t – экспозиция на точку съемки в секундах, индекс i пробегает по всем точкам профиля. При упрощающем предположении взаимной независимости N_i и B_k дисперсия

$$DS = \left(\frac{\Delta 2\theta^\circ}{t} \right)^2 \cdot \left[\sum_i N_i + \sum_{k,k'=0}^n A_{kk'}^{-1} \sum_i x_i^{k+k'} \right],$$

а статистическая ошибка $\delta S = \sqrt{DS}$.

Если $x_0 = 2\vartheta_0$ – центр тяжести дублетного профиля, то центры синглетов расположены при

$x_{01} = x_0 - \Delta x$ и $x_{02} = x_0 + 2\Delta x$, где $3\Delta x = \frac{360}{\pi} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot \text{tg } \vartheta_0$ – дублетное расщепление, $\lambda = \lambda_{\text{кэср}}$,

$\Delta \lambda = \lambda_{\text{кэс2}} - \lambda_{\text{кэс1}}$. Если H_1 и H_2 – высоты профиля без фона (интенсивности) в точках x_1 и x_2 , то высота симметричного синглета по методу А.Н.Иванова $H = 2H_1 - H_2$, а интегральная ширина синглета $b = S/H$. В режиме "эталон" b принимается за геометрическое (инструментальное) уширение линии. В режиме "образец" аналогичная интегральная ширина синглета B корректируется на уширение эталона b . Назовем лоренцианом кратности n симметричный

синглет вида $\varphi_n(y) = \frac{1}{(1+y^2)^n}$. Коррекция производится для случая, когда геометрический профиль имеет вид $\varphi_1(x)$, а физический $\varphi_2(x)$ и когда оба профиля имеют вид $\varphi_2(x)$. В первом случае физическое уширение

$$\beta = \frac{B}{2} \cdot \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}} \right)$$

печатается с маркировкой «свертка 1*2», во втором случае β находится из уравнения

$$B = \frac{\beta + b}{1 + \frac{\beta b}{(\beta + b)^2}}$$

и печатается с маркировкой «свертка 2*2».

На этом начальная обработка профиля заканчивается и пользователю предлагается уточненная обработка профиля методом аппроксимации (режимы: «проба», «эталон», «образец»). В этом методе профиль $N(x)$ аппроксимируется функцией

$$F(x) = \sum_{k=0}^n B_k \cdot x^k + \sum_{n=1}^n A_n \cdot \psi_n(x),$$

где x – угол 2ϑ в градусах, отсчитанный от середины интервала съемки, B_k – коэффициенты полинома фона степени n_ϕ , $\Psi_n(x)$ – дублетный профиль, составленный из двух лоренцианов $\varphi_n(y)$, т.е.

$$\Psi_n(x) = \frac{2}{3} \cdot \Psi_n\left(\frac{x - x_{01}}{\sigma}\right) + \frac{1}{3} \cdot \varphi_n\left(\frac{x - x_{02}}{\sigma}\right)$$

σ – параметр ширины синглетов, общий для всех кратностей n , A_n – высота соответствующего синглета в импульсах, n_l – максимальная кратность лоренциана, или число лоренцианов. Степень полинома фона здесь может отличаться от аналогичной степени, задаваемой при начальной обработке профиля, максимальная степень - 14. Число лоренцианов n_l в режиме «проба» не должно превышать $17 - n_\phi$ (эта верхняя граница выпечатывается при запросе n), а в режимах «эталон» и «образец» не должно превышать 3.

Заметим, что фон в этом методе является свободным, или плавающим, уровень его подбирается оптимизацией по всему интервалу съемки и не привязан жестко к краям интервала, как на этапе начальной обработки. Разница может оказаться особенно значительной в случае доминирования синглетов $\varphi_1(y)$, когда профиль имеет протяженные, медленно убывающие «хвосты» и проведение линии фона по краям интервала завышает его уровень. Кроме того, этот метод позволяет в необходимых случаях сузить интервал съемки и допустить частичное напользание на измеряемый профиль соседней дифракционной линии, вклад от которой может быть описан полиномом степени 3-5. Конечно, подобная процедура приводит к увеличению ошибок в измеряемых величинах, и не только статистических, но и, главным образом, систематических аппроксимационных.

Для синглета $\varphi_n\left(\frac{x - x_1}{\sigma}\right)$ интегральная ширина $b_n = \pi \cdot \sigma \cdot K_n$, где

$$K_1 = 1, \quad K_2 = \frac{1}{2}, \quad K_3 = \frac{3}{8}, \dots, \quad K_n = \prod_{m=1}^{n-1} \left(1 - \frac{0.5}{m}\right) \quad \text{при } n \geq 2.$$

Если b – измеренная интегральная ширина, то в качестве начального приближения в режиме аппроксимации «эталон» (или «проба») берется $\sigma_0 = b \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)$, т.е. среднее значение между σ для $\varphi_1(y)$ и $\varphi_2(y)$. Минимизируемая квадратичная форма на первом шаге оптимизации параметров профиля имеет вид

$$U(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \sum_i \frac{[N_i - F(x_i)]^2}{N_i}.$$

Из условия $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{A}} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{B}} = 0$ находятся начальные значения векторов коэффициентов \mathbf{A} и \mathbf{B} . На последующих шагах оптимизации в нее включаются, кроме коэффициентов \mathbf{A} , \mathbf{B} , еще и параметры σ и x_0 ($x_2 = x_0 - \Delta x$, $x_2 = x_0 + 2 \cdot \Delta x$, $\Delta x = \text{const}$). По параметрам σ и x_0 квадратичная форма линеаризуется и принимает вид:

$$U(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \delta\sigma, \delta x_0) = \sum_i \frac{1}{N_i} \cdot \left[N_i - F(x_i) - \frac{\partial F(\mathbf{A}_\square, \mathbf{B}_\square, \sigma_\square, x_{0\square})}{\partial \sigma} \cdot \delta\sigma - \frac{\partial F(\mathbf{A}_\square, \mathbf{B}_\square, \sigma_\square, x_{0\square})}{\partial x_0} \cdot \delta x_0 \right]$$

Здесь A_τ , B_τ , σ_τ , $x_{0\tau}$ – текущие значения параметров, \mathbf{A} , \mathbf{B} , $\delta\sigma$, δx_0 – оптимизируемые по МНК новые значения параметров ($\delta\sigma$ и δx_0 – приращения σ и x_0). Оптимальные значения параметров присваиваются текущим ($\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}_\tau$, $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}_\tau$, $\sigma_\tau + \delta\sigma \rightarrow \sigma_\tau$, $x_0 + \delta x_0 \rightarrow x_0$) и итерационная процедура минимизации повторяется до тех пор пока не выполнится условие малости относительных приращений σ и x_0 :

$$\frac{|\delta\sigma|}{\sqrt{D\sigma_\tau}} < 0.1 \quad \text{и} \quad \frac{|\delta x_0|}{\sqrt{Dx_{0\tau}}} < 0.3,$$

где $\sqrt{D\sigma_T}$ и $\sqrt{Dx_{0T}}$ – статистические ошибки σ_T и x_{0T} .

В том случае, если число лоренцианов $n_L > 1$, для повышения устойчивости решения (меньшей чувствительности к статистическим ошибкам счета при съемке профиля) требуется вводить регуляризующий довесок к минимизируемой квадратичной форме

$$\Delta U_{\text{рег}}(\mathbf{A}) = R^2 \cdot \frac{n_L}{H^2} \cdot \sum_{n=1}^{n_L} (1 + K_n^2) \cdot A_n^2,$$

где, как и раньше $H = 2H_1 - H_2$ – высота синглета (но домноженная на t , в виде набранных импульсов, а не интенсивности), R – параметр регуляризации, задаваемый пользователем при $n_L > 1$ (при $n_L = 1$ $R=0$ по умолчанию). Смысл введения $\Delta U_{\text{рег}}(\mathbf{A})$ – в подавлении не имеющих физического смысла отрицательных коэффициентов A_n при лоренцианах $\varphi_n(y)$.

В ходе минимизации на экране печатаются текущие значения параметров и обусловленность системы линейных уравнений МНК, т.е. детерминант нормированной матрицы МНК (матрицы МНК, в которой все элементы каждой строки поделены на корень из суммы квадратов элементов данной строки), максимально возможное значение которого при ортогональности нормированной матрицы и, соответственно, идеальной разрешимости системы уравнений равно 1. Значение обусловленности печатается в зависимости от размерности базиса, т.е. от числа включаемых в оптимизацию параметров в порядке $B_0, B_1, B_2, \dots, B_{n_\phi}, A_1, A_2, \dots, A_{n_L}, \sigma, x_0$. Последнее значение при полном числе параметров $n_\phi + n_L + 3$ – фактически реализуемое. Остальные значения дают представление о том, какой параметр является «лишним» – линейно зависимым от предыдущих (это имеет место в том случае, если введение данного параметра на несколько порядков уменьшает детерминант).

Например, при $n_L > 1$ несущественным оказывается параметр уширения синглетов σ – его введение иногда уменьшает детерминант на 10 порядков. Точнее говоря, речь идет о несущественности малых изменений $\delta\sigma$ вблизи текущего значения σ_T , т.к. вызываемые этим изменения суммарного профиля вполне могут быть достигнуты варьированием коэффициентов при лоренцианах A_n . Значение оптимального параметра σ может отличаться от истинного на десятки процентов (как это видно при работе с математическими профилями – см. ниже), тем не менее суммарный огибающий профиль практически точно воспроизводит истинный, что достигается компенсирующим изменением коэффициентов A_n с тем большей легкостью, чем больше этих коэффициентов, т.е. степеней свободы. В то же время параметр центра тяжести профиля x оказывается крайне существенным и незаменимым – его введение уменьшает детерминант лишь на несколько процентов. С ростом числа лоренцианов n_L (еще до введения параметра σ) также происходит резкое, на несколько порядков, падение обусловленности системы уравнений, т.к. лоренцианы кратности 2 и выше плохо различимы между собой в пределах статистической точности задания профиля.

Практически нет смысла брать n_L больше 2. Высокая степень вырождения системы уравнений при $n \geq 2$ приводит к значительной зависимости решения от небольших экспериментальных ошибок, в частности, к отрицательности ряда коэффициентов A_n . Однако эти коэффициенты сильно коррелированы между собой и при всех их изменениях суммарный профиль остается

прежним. В частности, остаются неизменными его высота в максимуме $H \cong \sum_{n=1}^{n_L} A_n$; и площадь

$$S \cong \sigma \cdot \pi \cdot \sum_{n=1}^{n_L} K_n \cdot A_n.$$

С учетом того, что $S/\pi\sigma \cong H \cdot \alpha$, где $\alpha \sim 1$, можно записать

$$\sum_n \frac{A_n}{H} \cong 1 \text{ и } \sum_n K_n \cdot \frac{A_n}{H} \cong \text{const} \sim 1.$$

Если среди коэффициентов A_n встречаются отрицательные, то из-за наличия этих двух связей сумма квадратов $\sum_n A_n^2$ возрастает, как и регуляризатор

$$\Delta U_{\text{р\u0438\kern-0.25ex\textcircled{c}}}(\mathbf{A}) = R^2 \cdot n_i \cdot \sum_n \left[\left(\frac{A_n}{H} \right)^2 + \left(K_n \cdot \frac{A_n}{H} \right)^2 \right]$$

Регуляризатор, с одной стороны, должен быть достаточно большим, чтобы стимулировать положительность оптимальных коэффициентов A и повысить обусловленность системы уравнений за счет добавления к матрице МНК диагональных членов. С другой стороны, он должен быть настолько мал, чтобы искажение им истинной матрицы МНК уводило в сторону от правильных значений параметров профиля не более, чем на величину их статистических ошибок. Эти требования выполняются при значении параметра регуляризации $R \cong 3$ для $n_l = 2$ и $R \cong 5$ при $n_l = 3$. (Подбор значений R может быть осуществлен при работе с математическими профилями).

Если функция $F(x)$ адекватно описывает экспериментальный профиль, т.е. совпадает с ним в пределах статистических ошибок счета, то минимизируемая квадратичная форма (без регуляризатора) $U(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \sigma, x_0)$ имеет, как случайная величина, $\chi_{n_t - n_n}^2$ распределение, где n_t – число точек съемки, а $n_n = n_\phi + n_l + 3$ – число подгоночных параметров. Отсюда математическое ожидание минимума квадратичной формы $Eu_{\min} = n_t - n_n$, и его дисперсия $Du_{\min} = 2 \cdot (n_t - n_n)$. Значение U_{\min} (в импульсах) выпечатывается на экране. Для сравнения печатается значение минимума квадратичной формы при адекватности моделирующего экспериментальный профиль профиля $F(x)$, т.е. $Eu_{\min} \pm \sqrt{DU_{\min}}$. Неадекватность может возникнуть, например, если синглеты экспериментального профиля асимметричны, хотя бы вследствие значительной вертикальной расходимости прямого и дифрагированного пучков при съемке на жестком излучении при углах $2\theta \leq 20^\circ$ (геометрическое уширение профиля здесь преобладает над физическим).

По окончании аппроксимации выдаются на печать, как и при начальной обработке профиля, интегральная интенсивность профиля с фоном и без фона в пределах окна съемки.

Интегральная интенсивность с фоном $\frac{\Delta 2\theta^\circ}{t} \cdot \sum_i N_i$ пропорциональна сумме импульсов во всех точках съемки и остается прежней (крайние точки берутся, как и все прочие, с весом 1, а не $\frac{1}{2}$).

Кроме того, рассчитываются характеристики аппроксимирующего профиля (АП) – интегральная интенсивность АП (площадь всего купола АП с бесконечно протяженными хвостами, поделенная на t) $\frac{\pi\sigma}{t} \cdot \sum_n A_n \cdot K_n$ и интегральная ширина АП

$\frac{\pi\sigma \cdot \sum_n A_n \cdot K_n}{\sum_n A_n}$. Печатаются также оптимизированный центр тяжести дублета x_0 и соответствующее ему межплоскостное расстояние. В режиме «образец» процедура аппроксимации имеет отличия, т.к. оптимизируется непосредственно физический профиль, а не измеренный.

Измеренный профиль является сверткой эталонного (геометрического) и физического профилей. Свертка двух лоренцианов с параметрами ширины σ_1 и σ_2 является линейной комбинацией лоренцианов с общим параметром ширины $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n \left(\frac{y}{\sigma_1} \right) \cdot \varphi_m \left(\frac{x-y}{\sigma_2} \right) \cdot dy = \pi\sigma \cdot \sum_{k=\min(n,m)}^{n+m-1} A_k^{m*n} \cdot \varphi_k \left(\frac{x}{\sigma} \right)$$

или в краткой условной записи

$$(n) * (m) = \pi\sigma \cdot \sum_{k=\min(n,m)}^{n+m-1} A_k^{m*n} \cdot (k).$$

Коэффициенты A_k^{n*m} являются функциями σ_1/σ и приведены в таблице для $n, m \leq 3$ ($t_1 = \sigma_1/\sigma$, $t_2 = \sigma_2/\sigma$, $t_1 + t_2 = 1$, $t_0 = t_1 \cdot t_2 = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \leq \frac{1}{4}$)

$(n) * (m)$ \ (k)	①	②	③	④	⑤
① * ①	t_0				
① * ②	$\frac{1}{2} \cdot t_1 \cdot t_0$	$t_0 \cdot t_2$			
② * ②		$\frac{1}{2} \cdot t_0(1-3t_0)$	$2 t_0^2$		
① * ③	$\frac{3}{8} \cdot t_1 \cdot t_0$	$\frac{3}{4} \cdot t_0^2$	$t_0 \cdot t_2^2$		
② * ③		$\frac{3}{8} \cdot t_1^3 \cdot t_0$	$\frac{1}{2} \cdot t_2 \cdot t_0(1+2t_1-6t_0)$	$3t_0^2 \cdot t_2$	
③ * ③			$\frac{3}{8} \cdot t_0(1-5t_0+5t_0^2)$	$\frac{3}{4} t_0^2 \cdot (3-10t_0)$	$6t_0^3$

Если предварительно оптимизированный синглет эталонного профиля имеет вид $\sum_{n=1}^{n_1} A_n \cdot \varphi_n \left(\frac{y}{\sigma_1} \right)$, то его площадь $S = \pi\sigma \cdot \sum_n A_n \cdot K_n$. Так как при $\sigma_1 \rightarrow 0$ правильно отнормированный синглет должен стремиться к дельта-функции $\delta(y)$, что обеспечивает тождественность измеренного и физического синглета образца, нормировка должна заключаться в делении на S , т.е.

$$\psi_{\square}(y) = \frac{1}{S} \cdot \sum_{n=1}^{n_1} A_n \varphi_n \left(\frac{y}{\sigma_1} \right)$$

При свертке площади профилей перемножаются, и эта нормировка обеспечивает равенство интегральных интенсивностей измеренного и физического профилей. Физический синглет ищется в виде

$$\psi_{\text{тм}\square k}(x) = \sum_{m=1}^{n_2} Z_m \varphi_m \left(\frac{x}{\sigma_2} \right),$$

где Z_m и σ_2 – подлежащие определению параметры, причем Z_m – высоты лоренцианов в импульсах, а σ_2 – параметр физического уширения. Как и в режиме «эталон», оптимизируется здесь и центр тяжести дублета x_0 , одинаковый для физического и измеренного профилей. Синглет измеренного профиля выразится в виде

$$\psi_{\square k}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\square}(y) \cdot \psi_{\text{тм}\square k}(x-y) \cdot dy = \sum_{m,k} Z_m \cdot C_{mk} \cdot \varphi_k \left(\frac{x}{\sigma} \right),$$

где коэффициенты

$$C_{mk} = \frac{\sum_n A_n \cdot A_k^{n*m}}{t_1 \cdot \sum_n A_n \cdot K_n}$$

Аппроксимирующий профиль в режиме «образец» имеет вид

$$F(x) = \sum_{k=0}^{n_\phi} B_k \cdot (x - \bar{x}) + \frac{2}{3} \cdot \Psi_{\text{изм.}}(x - x_{01}) + \frac{1}{3} \cdot \Psi_{\text{изм.}}(x - x_{02}).$$

Оптимизируемые параметры: $\mathbf{B}, \mathbf{z}, \sigma_2, x_0$ ($\sigma_2 = \sigma - \sigma_1$). Поскольку A_k^{n*m} зависят от σ_2 ($t_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}$, $t_1 = 1 - t_2$, $\sigma_1 = \text{const}$ – параметр уширения эталона), то и коэффициенты C_{mk} зависят от σ_2 , что существенно усложняет аналитическое выражение для производной $\frac{\partial F}{\partial \sigma_2}$. В остальном процедура минимизации аналогична вышеописанной. В качестве начального приближения для σ_2 берется $\frac{B}{\frac{3}{4}\pi} - \sigma_1$, где B – интегральная ширина измеренного профиля. Числа лоренцианов

в эталонном и физическом профилях независимы, т.е. $n_{л1}$ и $n_{л2}$ – любые от 1 до 3.

Анализ профиля может быть повторен с изменением условий (например, числа лоренцианов), для чего следует нажать клавишу **F6**. После аппроксимации можно просмотреть графики экспериментального профиля, фона, аппроксимирующего профиля, а в режиме «образец» еще и физического профиля. Графики вызываются нажатием клавиши **F10** (четыре графических и текстовый режимы).

Поскольку линейной комбинацией нескольких лоренцианов с разными кратностями можно практически точно описать симметричный профиль любой формы, метод аппроксимации позволяет с большой точностью восстановить симметричный физический профиль.

В режим расчета фурье-коэффициентов можно перейти либо сразу после начальной обработки профиля, отказавшись от аппроксимации, либо по завершении аппроксимации (в последнем случае иначе проводится линия фона). Переход к режиму фурье-анализа осуществляется нажатием клавиши **F9**. Профиль при расчете фурье-коэффициентов приводится к зависимости

от стандартной координаты $y = (q - q_0) \cdot d$, где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \vartheta$ – дифракционный вектор, $q_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \vartheta_0$, d – межплоскостное расстояние (при анализе двух порядков отражения – для первого порядка), т.е. $d = \frac{L \cdot \lambda}{2 \sin \vartheta_0}$, где L – порядок отражения. Таким образом, $y = 2\pi L \cdot \left(\frac{\sin \vartheta}{\sin \vartheta_0} - 1 \right)$. Поскольку

$\sin \vartheta \cong \sin \vartheta_0 + \cos \vartheta_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$, то $y \cong 2\pi \cdot L \cdot \text{ctg} \vartheta_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$, где $\vartheta = \frac{2\vartheta_0}{360} \cdot \pi$. Связь шагов съемки по углу $2\vartheta^\circ$ и по y задается соотношением

$$\Delta y = \frac{\pi^2 \cdot L}{180 \cdot \text{tg} \vartheta_0}$$

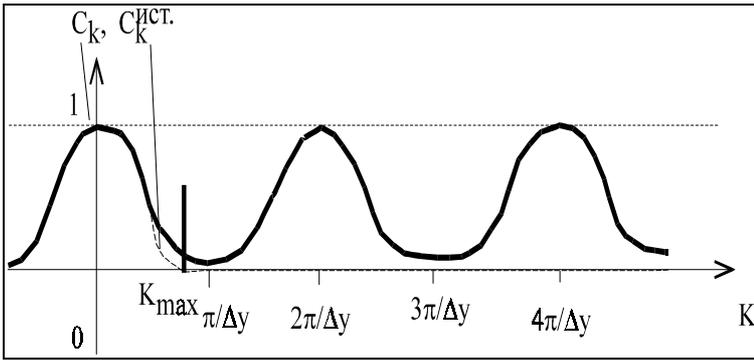
Ненормированные коэффициенты Фурье рассчитываются в виде

$$C_k = A_k + iB_k = \sum_i (N_i - N_{\text{тм}i}) \cdot e^{iky_i}$$

где $N_{\phi i} = \sum_{m=0}^{n_\phi} B_m \cdot x_i^m$ – значение импульсов фона в i -той точке, $y_i = \frac{\pi^2 \cdot L}{180 \cdot \text{tg} \vartheta_0} \cdot (x_i - x_0)$. Отсюда

$$A_k = \sum_i (N_i - N_{\text{тм}i}) \cdot \cos ky_i, \quad B_k = \sum_i (N_i - N_{\text{тм}i}) \cdot \sin ky_i,$$

Следует заметить, что истинные коэффициенты Фурье выражаются в виде интеграла



$$C_k^{II-Q} = \int_{-\infty}^{+\infty} [N(x) - N_{TM}(x)] \cdot e^{iky} \cdot dy,$$

где $y = \frac{\pi^2 \cdot L}{180 \cdot \text{tg } \vartheta_0} \cdot (x - x_0)$. Замена интеграла суммой по равноотстоящим друг от друга точкам y_i приводит к тому, что $C_{k+\Gamma} = C_k$, где период $\Gamma = \frac{2\pi}{\Delta y}$.

Нормированные фурье-коэффициенты симметричного синглета (действительные величины) зависят от k как это показано на рисунке.

Число независимых гармоник равно $\frac{\pi}{\Delta y}$. В программе максимальный номер рассчитываемой

гармоники $K_{\max} = 0.8 \cdot \frac{\pi}{\Delta y} = 0.8 \cdot \frac{180 \cdot \text{tg } \vartheta_0}{\pi \cdot L \cdot \Delta 2\vartheta}$ (~ 1000). Значение K_{\max} вы печатывается на экране.

Шаг по номеру гармоник ΔK при их расчете задается пользователем (обычно ΔK от 5 до 20). Всего может быть рассчитано не более 250 гармоник с шагом ΔK , т.е. максимальный номер гармоники не более $250 \cdot \Delta K$.

Основной способ прерывания расчета – по максимально допустимой относительной статистической ошибке гармоники $r_k = \frac{\delta |C_k|}{|C_k|}$, $|C_k| = \sqrt{A_k^2 + B_k^2}$. Величина r_{\max} задается пользователем, их расчет останавливается как только у какой-либо гармоники $r_k > r_{\max}$. Общепринятое значение $r_{\max} = 1$, но для увеличения числа гармоник при плохой статистической точности профиля можно задавать $r_{\max} \sim 2+3$. Расчет статистических ошибок δA_k , δB_k , $\delta |C_k|$ может выполняться в двух режимах: первый – точный, второй – грубый.

При грубом расчете

$$DA_k = \sum_i \left(N_i + \sum_{m,m'=0}^{n_{mm'}} A_{mm'}^{-1} \cdot x_i^{m+m'} \right) \cdot \cos^2 kx_i$$

где $A_{mm'}^{-1}$ – элементы обратной матрицы МНК (при $m, m' \leq n_\phi$ они образуют ковариационную матрицу коэффициентов полинома фона). В этом режиме также принимается, что $\langle \cos^2 kx \rangle = \langle \sin^2 kx \rangle = \frac{1}{2}$, в связи с чем

$$DA_k = DB_k = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \left(N_i + \sum_{m,m'}^{n_{mm'}} A_{mm'}^{-1} \cdot x_i^{m+m'} \right).$$

Кроме того, пренебрегаем коррелированностью A_k и B_k , т.е. принимаем, что ковариация $EA_k B_k = 0$. В этом случае

$$D|C_k| = D\sqrt{A_k^2 + B_k^2} = \frac{1}{A_k^2 + B_k^2} \cdot (A_k^2 \cdot DA_k + 2A_k B_k \cdot EA_k B_k + B_k^2 \cdot DB_k) = DA_k = DB_k = \text{const}(k)$$

Как в грубом, так и в точном режиме, коэффициенты Фурье нормируются на $C_0 = A_0 = \sum_i (N_i - N_{\phi i})$ – интегральную интенсивность профиля (без множителя $\frac{\Delta 2\vartheta^\circ}{t}$), т.е.

рассчитывается $C_k = \frac{C_k}{C_0} = a_k + ib_k$, где $a_k = A_k/A_0$, $b_k = B_k/A_0$. Очевидно, что из-за коррелированности A_k и A_0 при $k \rightarrow 0$ должно выполняться $\delta a_k \rightarrow 0$. В грубом режиме это

обстоятельство не принимается во внимание, A_k и A_0 полагаются независимыми случайными величинами, в связи с чем

$$\delta a_k = a_k \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta A_k}{A_k}\right)^2 + \left(\frac{\delta A_0}{A_0}\right)^2}.$$

Аналогично,

$$\delta b_k = b_k \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta B_k}{B_k}\right)^2 + \left(\frac{\delta A_0}{A_0}\right)^2}.$$

Расчет в точном режиме занимает приблизительно вдвое больше времени, чем в грубом. Поскольку

$$a_k = \frac{\sum_i \left(N_i - \sum_m B_m \cdot x_i^m \right) \cdot \cos ky_i}{\sum_i \left(N_i - \sum_m B_m \cdot x_i^m \right)},$$

то

$$\frac{\partial a_k}{\partial N_i} = \frac{\cos ky_i - a_k}{A_0}, \quad \frac{\partial a_k}{\partial B_m} = \frac{\sum_i x_i^m \cdot (a_k - \cos ky_i)}{A_0}.$$

Т.к. при $k \rightarrow 0$ $a_k \rightarrow 1$ и $\cos ky_i \rightarrow 1$, то $\frac{\partial a_k}{\partial N_i} \rightarrow 0$ и $\frac{\partial a_k}{\partial B_m} \rightarrow 0$, а, следовательно, и $\delta a_k = \sqrt{\delta A_k} \rightarrow 0$.

Поскольку

$$Da_k = \sum_i \left(\frac{\partial a_k}{\partial N_i} \right)^2 \cdot N_i + \sum_{m,m'} \frac{\partial a_k}{\partial B_m} \cdot \frac{\partial a_k}{\partial B_{m'}} \cdot A_{mm'}^{-1},$$

то

$$Da_k = \frac{1}{A_0^2} \cdot \left[\sum_i (a_k - \cos ky_i)^2 \cdot N_i + \sum_{m,m'} A_{mm'}^{-1} \cdot \sum_i x_i^m \cdot (a_k - \cos ky_i) \cdot \sum_j x_j^{m'} \cdot (a_k - \cos ky_j) \right].$$

Аналогично:

$$Db_k = \frac{1}{A_0^2} \cdot \left[\sum_i (b_k - \sin ky_i)^2 \cdot N_i + \sum_{m,m'} A_{mm'}^{-1} \cdot \sum_i x_i^m \cdot (b_k - \sin ky_i) \cdot \sum_j x_j^{m'} \cdot (b_k - \sin ky_j) \right],$$

$$Ea_k b_k = \frac{1}{A_0^2} \cdot \left[\sum_i (a_k - \cos ky_i)(b_k - \sin ky_i) \cdot N_i + \sum_{m,m'} A_{mm'}^{-1} \cdot \sum_i x_i^m \cdot (a_k - \cos ky_i) \cdot \sum_j x_j^{m'} \cdot (b_k - \sin ky_j) \right].$$

Как и раньше,

$$D|C_k| = \frac{1}{c_k^2} \cdot (a_k^2 \cdot Da_k + 2a_k b_k \cdot Ea_k b_k + b_k^2 \cdot Db_k).$$

Фурье-анализ проводится в двух режимах: 1 – «эталон», 2 – «образец». Запрос к пользователю о порядке отражения L , шаге по номеру гармоник Δk , грубом или точном расчете ошибок, предельно допустимой относительной ошибке гармоник γ поступает лишь в режиме «эталон». В режиме «образец» сохраняются те же условия расчета. Как в режиме «эталон», так и в режиме «образец» на печать выдаются фурье-коэффициенты синглета, а не дублета, хотя в режиме «эталон» производится запоминание (для последующей обработки «образца») дублетных коэффициентов a_k , b_k и их ошибок Da_k , Db_k , $Ea_k b_k$. В режиме «эталон» для вывода на печать коэффициенты дублета $c_k = a_k + ib_k$ делятся на коэффициенты профиля

$$\frac{2}{3} \cdot (x - x_{01}) + \frac{1}{3} \cdot (x - x_{02}),$$

которые равны

$$w_k = u_k + iv_k = \frac{2}{3} \cdot \exp(iky_{01}) + \frac{1}{3} \cdot \exp(iky_{02}),$$

т.е.

$$u_k = \frac{2}{3} \cdot \cos ky_{01} + \frac{1}{3} \cdot \cos ky_{02}, \quad v_k = \frac{2}{3} \cdot \sin ky_{01} + \frac{1}{3} \cdot \sin ky_{02}$$

где y_{01} и y_{02} соответствуют по координате y центрам тяжести синглетов x_{01} и x_{02} . Фурье-коэффициенты синглета $\tilde{c} = c_k/w_k = \tilde{a} + i\tilde{b}$, откуда

$$\tilde{a} = \frac{a_k \cdot u_k + b_k \cdot v_k}{u_k^2 + v_k^2}, \quad \tilde{b} = \frac{b_k \cdot u_k - a_k \cdot v_k}{u_k^2 + v_k^2}.$$

Соответствующим образом модифицируются и ошибки ($\delta\tilde{a}$ и $\delta\tilde{b}$ возрастают при таких k , когда $u_k^2 + v_k^2$ имеет минимум).

В режиме «образец» аналогичным образом производится деление нормированных фурье-коэффициентов образца $\hat{c}_k = \hat{a}_k + i\hat{b}$ на нормированные фурье-коэффициенты эталона $c_k = a_k + ib_k$. Результирующие фурье-коэффициенты синглета физического профиля $\bar{a}_k^2 + \bar{b}_k^2$

$$\bar{c}_k = \hat{c}_k / c_k = \bar{a}_k + i \bar{b}_k,$$

т.е.

$$\bar{a}_k = \frac{\hat{a}_k \cdot a_k + \hat{b}_k \cdot b_k}{a_k^2 + b_k^2}, \quad \bar{b}_k = \frac{\hat{b}_k \cdot a_k - \hat{a}_k \cdot b_k}{a_k^2 + b_k^2}.$$

Рассчитываются также ошибки $\delta \bar{a}_k, \delta \bar{b}_k, \delta |\bar{c}_k|$.

Как было замечено выше, замена интеграла суммой в равноотстоящих точках искажает коэффициенты Фурье и делает их периодическими функциями k . Коэффициенты Фурье могут также искажаться из-за того, что хвосты профиля выходят за пределы интервала съемки. Если выполнялась аппроксимация профиля лоренцианами, то при последующем фурье-анализе для сравнения с фурье-коэффициентами, полученными непосредственно, рассчитываются и выводятся на печать также гладкие аналитические фурье-коэффициенты аппроксимирующего профиля c'_k . Поскольку синглет этого профиля симметричен, c'_k – действительные величины. Отметим здесь, что режимы «эталон» и «образец» в подпрограммах аппроксимации и фурье-анализа (как и при начальной обработке профиля) полностью развязаны между собой и независимы, т.е. в одном месте профиль может обсчитываться в качестве эталона, а в другом – в качестве образца. Тем не менее, при фурье-анализе всегда коэффициенты c'_k соответствуют непосредственно рассчитанным коэффициентам c_k .

Фурье-коэффициенты лоренциана кратности n равны

$$c_k^{(n)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{iky}}{[1 + (y/\sigma)^2]^n} \cdot dy = \pi\sigma \cdot P_n(z) \cdot e^{-z},$$

где $z = |k| \cdot \sigma$, $P_n(z)$ – полином степени $n-1$:

$$P_1(z) = 1; \quad P_2(z) = \frac{1}{2} \cdot (z+1); \quad P_3(z) = \frac{3}{8} \cdot (z^2 + 3z + 3);$$

$$P_{n+2}(z) = \frac{z^2}{4 \cdot n(n+1)} \cdot P_n(z) + \frac{2n+1}{2n+2} \cdot P_n(z).$$

Нулевой коэффициент Фурье равен площади лоренциана:

$$c_0^{(n)} = \pi\sigma \cdot P_n(0) = \pi\sigma \cdot K_n,$$

где $K_n = \prod_{m=1}^{n-1} \left(1 - \frac{0.5}{m}\right)$ при $n \geq 2$ ($K_1 = 1$). Если аппроксимирующий профиль имел вид $\sum_{\delta=1}^{\delta_n} A_n \varphi_n\left(\frac{x}{\sigma}\right)$, то его нормированные аналитические фурье-коэффициенты

$$C'_k = \frac{\sum_{n=1}^n A_n P_n(z) \cdot e^{-z}}{\sum_{n=1}^n A_n \cdot K_n},$$

где $z = |k| \cdot \sigma \cdot \frac{\pi^2 \cdot L}{180 \cdot \text{tg } \vartheta_0}$.

Если в режимах «образец» и «эталон» фурье-анализа оба профиля предварительно аппроксимировались как эталонные, их коэффициенты C'_k делятся друг на друга. В режиме фурье-анализа «образец» рассчитывается также интегральная ширина симметричного физического синглета

$$\beta = \frac{180 \cdot \text{tg } \vartheta_0}{\pi^2 \cdot L} \cdot \frac{1}{\Delta k \cdot \left(\frac{1}{2} + \sum_k \bar{a}_k\right)}$$

и ее статистическая ошибка.

Отметим, что в модели цилиндрического блока (поперечное сечение – произвольная фигура, образующие цилиндра направлены по нормали к отражающим плоскостям) коэффициенты \bar{a}_k физического синглета связаны с размером блока и среднеквадратичной микродеформацией $\varepsilon_0 = \sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ соотношением

$$\bar{a}_k = 1 - \frac{|k|}{N} \cdot \exp(-2\pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot L^2 \cdot k^2),$$

где $N = D/d$, D – длина образующей цилиндра (т.е. N – число отражающих плоскостей в блоке).

Если выполнен фурье-анализ в режиме «образец», можно нажатием кнопки F6 перейти к фурье-синтезу – расчету по коэффициентам \bar{a}_k и \bar{b}_k физического профиля, синглетного или дублетного. График синтезированного профиля может быть выведен на экран в графическом и текстовом режимах. Для сглаживания осцилляций в синтезированном профиле необходимо включать в расчет большое число гармоник.

Нажатием клавиш **Alt/F5** можно перейти в режим построения математического профиля вида

$$F(x) = \sum_{k=0}^{n_m} B_k \cdot x_k + \sum_{n=1}^n A_n \cdot \psi_n(x),$$

где

$$\psi_n(x) = \frac{2}{3} \varphi_n\left(\frac{x - x_{01}}{\sigma}\right) + \frac{1}{3} \varphi_n\left(\frac{x - x_{01}}{\sigma}\right),$$

т.е. того же вида, что и аппроксимирующий профиль. Напомним, что $x = 2\vartheta - 2\vartheta_0$, т.е. угол 2ϑ в градусах, отсчитанный от середины интервала съемки. Степень полинома фона n_ϕ и число лоренцианов n_L должны удовлетворять условию $n_\phi + n_L \leq 17$. Коэффициенты $A_n > 0$ задают высоты лоренцианов в импульсах (типичные значения $A \sim 1000$). Коэффициент полинома фона $B_0 > 0$ задает уровень постоянного фона в импульсах (например, $B_0 = 200$). Коэффициенты B_k при $k \leq 1$ могут быть как положительными, так и отрицательными, но следует позаботиться о

том, чтобы суммарное значение фона $\sum_{k=0}^{n_{\text{ф}}} B_k \cdot x^k$ было больше нуля при всех x в пределах

интервала съемки. Например, при ширине интервала съемки 4 ($-2 \leq x \leq 2$) полином с $B_0 = 200$ и $B_1 = 20$, т.е. $200 + 20 \cdot x$, задает линейный фон, меняющийся от 160 имп. на левом краю интервала до 240 имп. на правом. Полином с $B_0 = 2000$, $B_1 = 0$, $B_2 = -400$, т.е. $2000 - 400 \cdot x^2$ задает параболический фон: парабола обращена выпуклостью вверх, имеет высоту в максимуме посередине интервала съемки равную 2000 имп., уровень фона на краях интервала 400 имп. Увеличивая A_n по сравнению с B_0 , можно улучшать соотношение линия/фон. Увеличение A_n повышает статистическую точность «съемки», т.е. уменьшает относительные статистические ошибки параметров аппроксимирующего профиля при последующем анализе математического профиля. Предусмотрена (по желанию пользователя) имитация статистических ошибок в самом математическом профиле. В этом случае $\bar{N}_i = F(x_i)$ принимается за математическое ожидание, или среднее значение случайной величины N – набираемых в i -той точке импульсов. По закону больших чисел (25 рандомизаций в каждой точке профиля) имитируется приблизительно нормальное распределение N_i . Интервал значений генератора случайных чисел преобразуется так, чтобы выполнялось $DN_i = \bar{N}_i$. После анализа математического профиля нажатие клавиши F8 вызывает наложение на прежде заданный математический профиль $F(x)$ новой случайной «ряби», т.е. имитирует повторение съемки в тех же условиях.

Генерация математического профиля позволяет установить соответствуют ли рассчитываемые статистические ошибки действительному разбросу параметров съемки от съемки к съемке. Кроме того, построение математического профиля, похожего на экспериментальный по форме и по высоте в импульсах, дает возможность оценить величину аппроксимационных ошибок и безопасное значение параметра регуляризации. Математический профиль позволяет судить о том, в какой степени неразличимы лоренцианы разных кратностей, или может ли профиль, составленный из лоренцианов одной кратности или с одним параметром ширины σ , адекватно описываться линейной комбинацией лоренцианов другой кратности (например, с меньшим их числом n_L) или с другим σ ; есть ли смысл вообще брать $n_L > 2 \div 3$.

Функциональная клавиша F4 вызывает подпрограмму расчета среднего диаметра блока $\langle D \rangle$ и среднеквадратичной микродеформации $\epsilon_0 = \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ по физическим ширинам синглетов двух порядков отражения. Уширение линии по дифракционному вектору q связано с уширением по углу $2\vartheta^\circ$ в градусах соотношением

$$\Delta q = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \vartheta^\circ \cdot \frac{\Delta 2\vartheta^\circ}{180} \cdot \pi = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\pi^2}{90} \cdot \cos \vartheta^\circ \cdot \Delta 2\vartheta^\circ.$$

Пусть b_L – интегральная ширина по q блочного профиля, который описывается лоренцианом кратности 1, а b_T – интегральная ширина по q деформационного профиля, который при нормальном распределении микродеформаций в блоках описывается гауссианом.

Если блоки имеют сферическую форму, то средний (в смысле объемной доли) диаметр блока

$$\langle D \rangle = \int_0^{+\infty} D \cdot p(D) \cdot dD, \quad \text{где } p(D) \cdot dD \text{ – объемная доля блоков с диаметром } D, \text{ связан с } b_L$$

соотношением $\langle D \rangle = \frac{8}{3}\pi/b_L$. В свою очередь, среднеквадратичная микродеформация

выражается через b_T в виде $\epsilon_0 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \cdot d_{\text{HKL}}^{(1)} \cdot d_{\Gamma}^{(1)}$, где $d_{\text{HKL}}^{(1)}$ – межплоскостное расстояние для 1-го порядка отражения. Пусть имеется также уширение физического синглета для m -го порядка отражения с межплоскостным расстоянием $d_{\text{HKL}}^{(m)}$, так что $d_{\text{HKL}}^{(1)} / d_{\text{HKL}}^{(m)} = m$. В предположении изотропии деформаций (размер блока уже принят изотропным) вместо двух порядков отражения могут быть использованы две произвольных, далеко отстоящих друг от друга дифракционных линии.

Физический профиль представляет собой свертку блочного и деформационного профилей. Интегральная ширина свертки лоренциана первой кратности и гауссиана

$$B = b_{\zeta} \cdot \frac{e^{-a^2}}{1 - \operatorname{erf}(a)},$$

где $a = \frac{b_{\perp}}{\sqrt{\pi \cdot b_{\Gamma}}}$. С точностью не хуже 0.7% по Е.Ф.Смыслову это соотношение

аппроксимируется параболической зависимостью $B = \frac{2}{3} \cdot b_{\perp} + \sqrt{\left(\frac{b_{\perp}}{3}\right)^2 + b_{\Gamma}^2}$.

Поскольку $b_{\perp} = \frac{8}{3}\pi \langle D \rangle$, то b_{\perp} не зависит от порядка отражения. С другой стороны, $\varepsilon_0 = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot d_{\text{HKL}}^{(1)} \cdot b_{\Gamma}^{(1)} = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot d_{\text{HKL}}^{(m)} \cdot b_{\Gamma}^{(m)}$, откуда $b_{\Gamma}^{(m)} = m \cdot b_{\Gamma}^{(1)}$. Приняв $b_{\Gamma} = b_{\Gamma}^{(1)}$, получим систему уравнений

$$\begin{cases} B_1 = \frac{2}{3} b_{\cdot} + \sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + b_{\zeta}} \\ B_m = \frac{2}{3} b_{\cdot} + \sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + m^2 b_{\zeta}} \end{cases}$$

где B_1 и B_m – интегральные ширины физических синглетов для двух порядков отражения. Отсюда

$$\begin{cases} b_{\cdot} = \frac{2m^2 B_1 - 2B_m - \sqrt{(3m^2 + 1)B_m^2 + m^2(m^2 + 3)B_1^2 - 8m^2 B_1 B_m}}{m^2 - 1} \\ b_{\zeta} = \sqrt{(B_1 - b_{\cdot}) \left(B_1 - \frac{b_{\cdot}}{3} \right)} \end{cases}$$

Далее по вышеприведенным формулам: $\langle D \rangle = \frac{8}{3}\pi / b_{\perp}$, $\varepsilon_0 = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot d_{\text{HKL}}^{(1)} \cdot b_{\Gamma}^{(1)}$.

Из исходной системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_1}{\partial b_{\cdot}} &= \frac{2}{3} + \frac{b_{\cdot}/9}{\sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + b_{\zeta}^2}} = A_{11}, & \frac{\partial B_1}{\partial b_{\zeta}} &= \frac{b_{\zeta}}{\sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + b_{\zeta}^2}} = A_{12}, \\ \frac{\partial B_m}{\partial b_{\cdot}} &= \frac{2}{3} + \frac{b_{\cdot}/9}{\sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + m^2 b_{\zeta}^2}} = A_{21}, & \frac{\partial B_m}{\partial b_{\zeta}} &= \frac{m^2 b_{\zeta}^2}{\sqrt{\left(\frac{b_{\cdot}}{3}\right)^2 + m^2 b_{\zeta}^2}} = A_{22}. \end{aligned}$$

Приращения Δb_{\perp} и Δb_{Γ} связаны с приращениями ΔB_1 и ΔB_m соотношением:

$$A \cdot \begin{pmatrix} \Delta b_{\cdot} \\ \Delta b_{\zeta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_m \end{pmatrix}, \text{ откуда } \begin{pmatrix} \Delta b_{\cdot} \\ \Delta b_{\zeta} \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_m \end{pmatrix}.$$

Иными словами,

$$\frac{\partial b_{\perp}}{\partial B_1} = A_{11}^{-1}, \quad \frac{\partial b_{\perp}}{\partial B_m} = A_{12}^{-1}, \quad \frac{\partial b_{\Gamma}}{\partial B_1} = A_{21}^{-1}, \quad \frac{\partial b_{\Gamma}}{\partial B_m} = A_{22}^{-1}.$$

Отсюда статистические ошибки

$$\delta b_{\perp} = \frac{1}{\Delta} \cdot \sqrt{(A_{22} \cdot \delta B_1)^2 + (A_{12} \cdot \delta B_m)^2}, \quad \delta b_{\Gamma} = \frac{1}{\Delta} \cdot \sqrt{(A_{21} \cdot \delta B_1)^2 + (A_{11} \cdot \delta B_m)^2},$$

где $\Delta = A_{11} \cdot A_{22} - A_{12} \cdot A_{21}$, δB_1 и δB_m – статистические ошибки B_1 и B_m . Далее $\delta \langle D \rangle = \langle D \rangle \cdot \frac{\delta b_{\text{бл}}}{b_{\text{бл}}}$,
 $\delta \epsilon_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{\delta b_{\Gamma}}{b_{\Gamma}}$.

Форма блочного профиля зависит от конкретного вида распределения объемной доли блоков по их диаметру $p(D) \cdot dD$. Для гамма-распределения

$$p_n(D) \cdot dD = \frac{1}{n!} \cdot \left(\frac{D}{D_0}\right)^n \cdot e^{-D/D_0} \cdot d(D/D_0)$$

получим при $n = 3$ блочный профиль

$$\psi_{\text{бл}}^{(3)}(s) = \frac{1}{3} \cdot \varphi_1(s \cdot D_0) + \frac{2}{3} \cdot \varphi_2(s \cdot D_0),$$

а при $n=4$

$$\psi_{\text{бл}}^{(4)}(s) = \frac{3}{15} \cdot \varphi_1(s \cdot D_0) + \frac{4}{15} \cdot \varphi_2(s \cdot D_0) + \frac{8}{15} \cdot \varphi_3(s \cdot D_0),$$

где $s = q - q_0$ (q – дифракционный вектор). Вообще при $n \geq 3$

$$\psi_{\text{бл}}^{(n)}(s) = \sum_{m=1}^{n-1} a_m \cdot \varphi_m(s \cdot D_0).$$

С ростом кратности m лоренциан $\varphi_m(x)$ стремится к гауссиану, крутизна блочного профиля увеличивается. Лоренциан $\varphi_1(x)$ представляет один полюс крутизны блочного профиля, гауссиан – противоположный.

Для выявления пределов влияния формы блочного профиля на результат разделения уширений линий на блоки и микродеформацию расчет проводится также для свертки гауссианов. Заменяя в этом случае b_1 и b_{Γ} на $b_{\text{бл}}$ и $b_{\text{деф}}$, получим

$$\begin{cases} B_1^2 = b_{\text{бл}}^2 + b_{\text{деф}}^2 \\ B_m^2 = b_{\text{бл}}^2 + m^2 \cdot b_{\text{деф}}^2 \end{cases}, \quad \text{откуда} \quad \begin{cases} b_{\text{бл}} = \sqrt{\frac{m^2 \cdot B_1^2 - B_m^2}{m^2 - 1}} \\ b_{\text{деф}} = \sqrt{\frac{B_m^2 - B_1^2}{m^2 - 1}} \end{cases}$$

$$\delta b_{\text{бл}} = \frac{\sqrt{(m^2 B_1 \cdot \delta B_1)^2 + (B_m \cdot \delta B_m)^2}}{(m^2 - 1) \cdot b_{\text{бл}}}, \quad \delta b_{\text{деф}} = \frac{\sqrt{(B_m \cdot \delta B_m)^2 + (B_1 \cdot \delta B_1)^2}}{(m^2 - 1) \cdot b_{\text{деф}}}$$

откуда, как и раньше,

$$\langle D \rangle = \frac{8}{3} \pi / b_{\text{бл}}, \quad \epsilon_0 = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \cdot d_{\text{HKL}}^{(1)} \cdot b_{\text{деф}}, \quad \delta \langle D \rangle = \langle D \rangle \cdot \frac{\delta b_{\text{бл}}}{b_{\text{бл}}}, \quad \delta \epsilon_0 = \epsilon_0 \cdot \frac{\delta b_{\text{деф}}}{b_{\text{деф}}}$$

Результаты двух способов разделения выпечтываются под именами «свертка $1 * G$ » и «свертка $G * G$ ».

Функциональная клавиша **Alt/F4** вызывает вспомогательную подпрограмму выделения физического уширения β на основе формул

$$\beta = \frac{B}{2} \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}} \right) \quad \text{и} \quad B = (b + \beta) / \left[1 + \frac{b\beta}{(b + \beta)^2} \right]$$

т.е. для случаев, когда геометрический профиль есть $\varphi_1(x)$ или $\varphi_2(x)$, а физический – $\varphi_2(y)$. Здесь B – интегральная ширина результирующего профиля их свертки.

Анализ макронапряжений (F8).

Нормальные компоненты тензоров напряжений σ_{ii} и деформаций ϵ_{ii} в приближении изотропного упругого тела связаны законом Гука

$$\varepsilon_{ii} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_{ii} - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma,$$

где $\sigma = \sum_i \sigma_{ii}$ – след тензора напряжений, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Пусть

\mathbf{n} – единичный вектор вдоль дифракционного вектора, т.е. $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$, а исходный декартов базис таков, что ось Z направлена по внешней нормали к образцу. Из-за ненагруженности поверхности образца $\sigma_{zz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = 0$ вблизи поверхности и схема напряженного состояния плоская. Оси x и y можно направить вдоль главных осей тензора напряжений. По закону преобразования тензоров 2-го ранга нормальная деформация $\varepsilon_{nn} = \sum_i \varepsilon_{ii} n_i^2$ и, аналогично,

$$\sigma_{nn} = \sum_i \sigma_{ii} n_i^2. \text{ Поскольку } \sum_i n_i^2 = 1, \text{ имеем } \varepsilon_{nn} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_{nn} - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma. \text{ Если образец наклонен в}$$

текстурной приставке на угол ψ , а азимутальный угол вектора \mathbf{n} во внешнем базисе равен φ , то

$$n_1 = \sin \psi \cdot \cos \varphi, n_2 = \sin \psi \cdot \sin \varphi, n_3 = \cos \psi.$$

Поскольку $\sigma_{33} \equiv \sigma_{zz} = 0$, то

$$\varepsilon_{nn} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sin^2 \psi \cdot \sigma_\varphi - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma,$$

где $\sigma_\varphi = \sigma_{11} \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_{22} \cdot \sin^2 \varphi$, $\sigma = \sigma_{11} + \sigma_{22}$.

Вектор \mathbf{n} перпендикулярен к отражающим плоскостям (HKL), так что

$$\varepsilon_{nn} = \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \vartheta \cdot \Delta \vartheta,$$

где $d = d_{\text{HKL}}$ – межплоскостное расстояние, $\Delta \vartheta$ – сдвиг центра тяжести линии из-за напряжений. Отсюда

$$\Delta 2\vartheta^\circ = -114.6 \cdot \text{tg } \vartheta \cdot \left[\frac{1+\nu}{E} \cdot \sin^2 \psi \cdot \sigma_\varphi - \frac{\nu}{E} \cdot \sigma \right].$$

При съемке с быстрым вращением кюветы $\langle \sigma_\varphi \rangle = \frac{\sigma}{2}$, поскольку $\langle \sin^2 \varphi \rangle = \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2}$. Если при нескольких углах ψ_i измеряется центр тяжести линии $2\vartheta_i^\circ$, то, обозначив $\sin^2 \psi_i = x_i$, получим $2\vartheta_i^\circ = A \cdot x_i + B$, где $A = -114.6 \cdot \text{tg } \vartheta \cdot \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_\varphi$, B – некоторая постоянная. Пусть $\delta 2\vartheta_i^\circ$ – статистическая ошибка центра тяжести линии (возможно, вместе с люфтом гониометра). Минимизация квадратичной формы

$$U(A, B) = \sum_i \left[\frac{2\vartheta_i^\circ - Ax_i - B}{\delta 2\vartheta_i^\circ} \right]^2$$

приводит к условиям $\frac{\partial U}{\partial A} = \frac{\partial U}{\partial B} = 0$, т.е. к системе уравнений

$$\sum_{m=0}^1 A_{km} \cdot A_m = b_k$$

где

$$A_{km} = \sum_i \frac{x_i^{k+m}}{(\delta 2\vartheta_i^\circ)^2}, \quad b_k = \sum_i \frac{2\vartheta_i^\circ \cdot x_i^k}{(\delta 2\vartheta_i^\circ)^2}, \quad A_1 = A, \quad A_0 = B$$

Отсюда $A_1 = (A_{00} \cdot b_1 - A_{01} \cdot b_0) / (A_{00} \cdot A_{11} - A_{01}^2)$, $(\delta A)^2 = A_{00} / (A_{00} \cdot A_{11} - A_{01}^2)$; $\sigma_\varphi = c \cdot A$, статистическая ошибка $\delta \sigma_\varphi = |c| \cdot \delta A$, где $c = -\frac{E}{114.6 \cdot (1+\nu) \cdot \text{tg } \vartheta}$. При адекватности модели U_{min} ,

как случайная величина, имеет χ_{N-2}^2 распределение, где N – число углов ψ_i , т.е. $U_{\min} \cong N - 2 \pm \sqrt{2(N-2)}$. Неадекватность может возникать из-за того, что даже кубические кристаллы упруго неанізотропны и, например, для α -Fe отношение модулей Юнга вдоль направлений [111] и [100] $E_{111}/E_{110} \cong 2$. Упругая же анизотропия приводит к тому, что для соседних различным образом ориентированных кристаллов одинаковые тензора напряжений и деформаций во внешнем базисе оказываются несовместимыми. Упругая аккомодация таких кристаллов друг к другу приводит к возникновению локальных микронапряжений. Величины E и ν зависят, таким образом, не только от индексов отражения (HKL), но и от взаимной ориентации кристаллов, т.е. от текстуры и в различных участках образца могут быть разными. Для кубических кристаллов, даже если в формуле для $\Delta 2\vartheta^\circ$ брать величину E_{HKL} , т.е. модуль Юнга по нормальям к плоскостям (HKL), то коэффициент Пуассона для поперечного направления ν_{HKL} в том случае, если нормаль (HKL) не является осью симметрии 4-го и 3-го порядка, т.е. (HKL) \neq (00L) и (HKL) \neq (HNN), анизотропен и его среднее значение $\langle \nu_{HKL} \rangle$ в плоскости (HKL) зависит от функции распределения ориентировок (ФРО) кристаллов, т.е. от текстуры.

При наклоне приставки меняется освещаемая падающим пучком на образце площадь, в связи с чем может меняться и усредненное по этой площади напряженное состояние.

Кроме того, наклон текстурной приставки на угол $\psi = 60^\circ$ приводит к уменьшению глубины проникновения рентгеновских лучей в образец в $\cos \psi = \frac{1}{2}$ раз, т.е. вдвое. В случае наличия распределения по глубине для напряжений исходная зависимость может искажаться. Для материалов с большой глубиной проникновения необходимо учитывать и появление по мере удаления от поверхности ненулевой компоненты s_{33} . Наконец, на результат могут влиять геометрические погрешности, такие как смещение t поверхности образца с оси наклона текстурной приставки.

Эта величина может включаться в оптимизацию в качестве еще одного подгоночного параметра, вызывающего сдвиг центра тяжести линии $\Delta 2\vartheta = 114.6 \cdot \cos \vartheta \cdot (1/\cos \psi - 1) \cdot \frac{t}{R_r}$, где R_r – радиус гониометра. Однако, если снимается одна линия (HKL) при фиксированном ϑ , а углы ψ малы, то $(1/\cos \psi - 1) \sim \psi$ и $\sin \psi \sim \psi$ и эффекты выдвига t и напряжений плохо разделяются. Качество спрямления зависимости 2ϑ от $\sin^2 \psi$ можно оценивать по выводимому графику с отмеченной полосой ошибок $\delta 2\vartheta^\circ$.

Прецизионное определение параметров решетки (Alt/F2).

Подпрограмма осуществляет минимизацию квадратичной формы

$$U(\mathbf{G}, \mathbf{A}) = \sum_{m=1}^M \left[\frac{d_m^{-2} - \sum_{i,j=1}^3 G_{ij} H_i^{(m)} H_j^{(m)} - d_m^{-2} \operatorname{ctg} \theta_m \left(\frac{A}{\operatorname{tg} 2\theta_m} + \frac{B}{\sin 2\theta_m} + C + D \cos \theta_m + E \sin 2\theta_m + F \operatorname{ctg} \theta_m + H f(\theta_m) \right)}{\delta(d_m^{-2})} \right]^2$$

где m – номер экспериментальной линии, M – их число; d_m – межплоскостное расстояние m -той линии, определяемое по ее центру тяжести 2ϑ , т.е. $d_m^{-2} = \left(\frac{2 \sin \vartheta_m}{\lambda} \right)^2$, λ – длина волны; $\delta(d_m^{-2}) = d_m^{-2} \cdot \operatorname{ctg}(\vartheta_m) \cdot \delta(2\vartheta_m)$ – статистическая ошибка d_m^{-2} , тогда как $\delta(2\vartheta_m)$ – статистическая

ошибка центра тяжести линии $2\vartheta_m$ в радианах; $H_i^{(m)}$ – индексы m -той линии; $\sum_{i,j=1}^3 G_{ij} \cdot H_i^{(m)} \cdot H_j^{(m)}$

– квадратичная форма для d_m^{-2} , число неизвестных коэффициентов которой G_{ij} , или G_k , равно числу параметров решетки (для кубической сингонии $d_{HKL}^{-2} = a^{-2} \cdot (H^2 + K^2 + L^2)$, так что $G_1 = a^{-2}$;

для гексагональной сингонии $d^{-2} = \frac{4}{3} \cdot a^{-2} \cdot (H^2 + HK + K^2) + c^{-2} \cdot L^2$, так что $G_1 = \frac{4}{3} \cdot a^{-2}$, $G_2 = c^{-2}$; ...;

в общем случае триклинной сингонии $G_{ij} = \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*$ – скалярные произведения ортов обратной решетки, метрический тензор G_{ij} обратной решетки является матрицей, обратной метрическому тензору прямой решетки g_{ij} , компоненты которого $g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ – скалярные произведения ортов прямой решетки; имеется шесть независимых компонент симметричного тензора G_{ij} : $G_1 \equiv G_{11}$, $G_2 \equiv G_{12}$, $G_3 \equiv G_{33}$, $G_4 \equiv G_{13}$, $G_5 \equiv G_{23}$, $G_6 \equiv G_{33}$, если произвести замену индексов $(ij) \rightarrow k$).

Систематическая ошибка или сдвиг центра тяжести линии $\Delta 2\vartheta$ в радианах из-за геометрических искажений

$$\Delta 2\vartheta_m = \frac{A}{\operatorname{tg} 2\vartheta_m} + \frac{B}{\sin 2\vartheta_m} + C + D \cdot \cos \vartheta_m + E \cdot \sin 2\vartheta_m + F \cdot \operatorname{ctg} \vartheta_m + H \cdot f(\vartheta_m), \quad (1)$$

где A и B – константы вертикальной расходимости (при углах $10 < 2\vartheta_m^\circ < 170$); $C = -2\vartheta_0$, где $2\vartheta_0$ – центр тяжести прямого пучка на рабочих щелях, или нуль счетчика; $D = 2t/R_r$, где t – выдвиг поверхности образца с оси гониометра, R_r – радиус гониометра; $E = -\frac{\mu^{-1}}{2R_r}$, где

μ – линейный коэффициент поглощения излучения в образце (для порошка μ домножается на $1 - v$, где v – объемная доля пустот); $F = \beta_{\text{кр}}^2 \cdot \frac{\gamma^2}{6}$, где β – угол полного внешнего отражения, $\beta_{\text{кр}}^2 =$

$\frac{r_0 \cdot \lambda^2 \cdot n_0}{\pi}$, λ – длина волны излучения, $r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}$ – амплитуда рассеяния фотона на

электроне, n_0 – число электронов в единице объема, т.е. $n_0 = \rho_0 \cdot \langle Z \rangle$, где ρ_0 – средняя атомная плотность вещества образца (число атомов в единице объема, независимо от химического сорта этих атомов), $\langle Z \rangle$ – средний атомный номер вещества образца; γ – угол горизонтальной

расходимости, т.е. $\gamma = \frac{d_r}{R_r}$, где d_r – ширина щели, ближайшей к рентгеновской трубке и

лимитирующей горизонтальную расходимость (при наличии монохроматора на падающем луче – это щель перед ним), R_r – расстояние от фокуса трубки до этой щели (углы β и γ – в радианах; сдвиг центра тяжести линии $\Delta 2\vartheta_m = F \cdot \operatorname{ctg} \vartheta_m$ описывает поправку на преломление и

выдвиг поверхности образца из-за отклонения последней от фокусирующей окружности; предполагается симметричная съемка на отражение от гладкого шлифа); H – коэффициент при обобщенном подгоночном параметре Нельсона-Райли $f(\vartheta) = 2 \cdot \operatorname{tg} \vartheta \cdot \varphi(\vartheta)$, где

$\varphi(\vartheta) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right)$ – функция Нельсона-Райли; при $\Delta 2\vartheta = H \cdot f(\vartheta)$ имеем $\frac{\Delta d}{d} = -H \varphi(\vartheta)$ и

$$\frac{\Delta d^{-2}}{d^{-2}} = 2 \cdot H \cdot \varphi(\vartheta).$$

Константы A , B , C , D , E , F , H могут оптимизироваться наряду с коэффициентами G_k при индексах линий, образуя вектор дополнительных подгоночных параметров \mathbf{A} , и увеличивая тем самым общее число подгоночных параметров, которое, во всяком случае, не должно превышать число экспериментальных линий N . Для надежной МНК-минимизации необходимо выполнение условия $N \gg n_{\text{п}} + n_{\text{д}}$, где $n_{\text{п}}$ – число параметров решетки, $n_{\text{д}}$ – число дополнительных подгоночных параметров. Некоторые из дополнительных параметров, например, D и E из-за близкой угловой зависимости функций при них плохо совместимы друг с другом, т.е. их одновременное использование резко снижает обусловленность системы уравнений МНК, и, соответственно, значительно увеличивает ошибки определяемых параметров. Пользователь имеет возможность включать в оптимизацию или исключать из нее каждый из дополнительных подгоночных параметров в отдельности. При этом следует обращать внимание на адекватность данной модели систематических ошибок т.е. на значение минимума U_{min} квадратичной формы $U(\mathbf{G}, \mathbf{A})$. В случае адекватности должно выполняться $U_{\text{min}} \cong K \pm \sqrt{2K}$, где $K = N - (n_{\text{п}} + n_{\text{д}})$. Необходимо следить за значениями подгоночных параметров, получаемых в ходе оптимизации. Если их значения неприемлемо велики или

лишены физического смысла (например, при величине выдвига образца $t \cong 1$ мм, или при $\mu^{-1} < 0$), от соответствующих параметров следует отказаться и повторить оптимизацию. Вводимые пользователем центры тяжести линий помимо статистических ошибок могут иметь значительные систематические погрешности, например, из-за напользания соседних линий на края интервала или просто короткого интервала съемки или расчета, вследствие чего профиль линии не опускается до фоновых значений интенсивности и фон отделяется неадекватно.

Дополнительные подгоночные параметры, как и параметры решетки, могут в результате этого сильно искажаться. Если центры тяжести линий получены аппроксимацией профиля линейной комбинацией лоренцианов (программа PROFILE или подпрограмма расщепления мультиплета в OUTSET), на отсутствие систематических искажений центров тяжести линий можно рассчитывать только при адекватности принятой модели профиля, т.е. нужно следить за адекватностью при аппроксимации. В некоторых случаях аппроксимация лучше прямого расчета центров тяжести, т.к. она дает меньшие статистические ошибки, но из-за привносимых искажений истинного профиля линии возможна и обратная ситуация. В ряде случаев (но не всегда) фон при аппроксимации отделяется более надежно, т.к. принимается плавающим.

Кроме того, следует иметь в виду, что систематическим сдвигам центров тяжести линий в (1), связанным с вертикальной расходимостью и поглощением в образце, сопутствует искажение формы линий до несимметричной, так что адекватное описание формы линии лоренцианом при соизмеримости этих сдвигов с шириной линии становится невозможным. Аппроксимация в этом случае приводит к дополнительным ошибкам.

Пользователь имеет также возможность вводить данные о геометрии съемки и веществе образца, после чего параметры A, B, E, F рассчитываются и соответствующие им члены в $\Delta 2\vartheta_m$ и квадратичной форме (**Ошибка! Закладка не определена.**) вычитаются как поправки. Параметр C может быть непосредственно измерен и введен с клавиатуры. Следует иметь в виду, что использование подгоночного параметра H автоматически исключает из оптимизации все прочие подгоночные параметры, но оставляет возможность расчета или ввода A, B, C, E, F. Для фазы кубической сингонии использование параметра H равносильно методу экстраполяции.

В действительности не все функции угла ϑ при дополнительных подгоночных параметрах являются линейно независимыми, что приводит к дополнительным ограничениям на свободу выбора параметров. Обозначив $s = \sin \vartheta$, $c = \cos \vartheta = \sqrt{1-s^2}$, получим без учета параметра H (служащего для грубой аппроксимации всех прочих параметров)

$$\text{ctg } \vartheta \cdot \Delta 2\vartheta = A \cdot \frac{0.5}{s^2} + B \cdot \left(\frac{0.5}{s^2} - 1 \right) + C \cdot \frac{c}{s} + D \cdot \frac{c^2}{s} + E \cdot 2c^2 + F \cdot \left(\frac{1}{s^2} - 1 \right)$$

Поскольку $F \cdot \left(\frac{1}{s^2} - 1 \right) = F \cdot \frac{0.5}{s^2} + F \cdot \left(\frac{0.5}{s^2} - 1 \right)$, то член с F просто изменяет константы вертикальной расходимости A и B:

$$A \cdot \frac{0.5}{s^2} + B \cdot \left(\frac{0.5}{s^2} - 1 \right) + F \cdot \left(\frac{1}{s^2} - 1 \right) = A' \cdot \frac{0.5}{s^2} + B' \cdot \left(\frac{0.5}{s^2} - 1 \right)$$

где $A' = A + F$, $B' = B + F$. В результате

$$\text{ctg } \vartheta \cdot \Delta 2\vartheta = \frac{A'+B'}{2} \cdot \frac{1}{s^2} - B' + C \cdot \sqrt{\frac{1}{s^2} - 1} + D \cdot \left(\frac{1}{s} - s \right) + E \cdot 2 \cdot (1 - s^2).$$

Использование при минимизации квадратичной формы (**Ошибка! Закладка не определена.**) независимого параметра B' невозможно, т.к. условие $G_k = 0$ (при всех k), $C = B = E = 0$, $A' = 1$, $B' = -1$ обращает квадратичную форму в нуль, т.е. доставляет ей глобальный минимум. Поэтому при оптимизации используется только независимый параметр A' , отношение же B'/A' задается пользователем или рассчитывается.

Константы вертикальной расходимости $A = \left\langle \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2} \right\rangle$, $B = \langle \alpha \cdot \beta \rangle$, где α – угол вертикального отклонения падающего луча вверх от горизонтальной плоскости рассеяния, β –

то же для дифрагированного луча, $\langle \dots \rangle$ – усреднение по всем лучевым траекториям, допускаемым вертикальными щелями. Поскольку $|\alpha \cdot \beta| \leq \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2}$, то $|B| \leq A$. Т.к. при симметричной в среднем относительно горизонтальной плоскости схеме рассеяния в случае $\alpha > 0$ доминировать будут траектории с $\beta < 0$ и наоборот, то $\langle \alpha \cdot \beta \rangle < 0$ и $B > 0$. В результате $0 < B/A < 1$. В большинстве случаев $\beta_{кр.}^2 > \gamma^2/6$, так что $F > 0$, откуда $0 < B'/A' < 1$. Как отмечалось выше, константы A и B , а также A' и B' , могут быть рассчитаны.

Пусть h_ϕ , h_1 , h_0 и h_2 – высоты фокуса трубки, щели перед образцом, образца и щели перед счетчиком (за монохроматором на дифрагированном луче, если таковой имеется и эта щель не выше приемной щели на окружности гониометра). Пусть R_1 и R_0 – длины пути падающего луча от фокуса до вертикальной щели перед образцом и самого образца (возможно наличие переднего монохроматора), R_2 – путь дифрагированного луча от образца до вертикальной щели перед счетчиком (возможно наличие заднего монохроматора). Если нет щелей Соллера и образец не лимитирует вертикальной расходимости, т.е. $h_0 \geq h_1 \cdot R_0/R_1 + h_\phi \cdot (R_0/R_1 - 1)$, то

$$A = \frac{1}{24} \left\{ \left(\frac{h_\phi}{R_1} \right)^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{R_0 - R_1}{R_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{h_1}{R_1} \right)^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{R_0}{R_2} \right)^2 \right] + \left(\frac{h_2}{R_2} \right)^2 \right\},$$

$$B = \frac{1}{12} \cdot \left[\left(\frac{h_\phi}{R_1} \right)^2 \cdot \frac{R_0 - R_1}{R_2} + \left(\frac{h_1}{R_1} \right)^2 \cdot \frac{R_0}{R_2} \right].$$

Если нет щелей Соллера и щель перед образцом не лимитирует вертикальной расходимости, т.е. $h_1 \geq h_\phi + (h_0 - h_\phi) \cdot R_1/R_0$, то

$$A = \frac{1}{24} \cdot \left[\left(\frac{h_0}{R_0} \right)^2 + \left(\frac{h_2}{R_2} \right)^2 + \left(\frac{h_\phi}{R_0} \right)^2 + \left(\frac{h_2}{R_2} \right)^2 \right],$$

$$B = \frac{1}{12} \cdot \frac{h_0^2}{R_0 \cdot R_2}.$$

В общем случае:

$$A = \frac{1}{8\gamma_0 \alpha_0 \beta_0} \cdot \int_{-\gamma_0}^{\gamma_0} d\gamma \int_{\alpha_1(\gamma)}^{\alpha_2(\gamma)} d\alpha \int_{\beta_1(\gamma, \alpha)}^{\beta_2(\gamma, \alpha)} d\beta \cdot \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2} \cdot f_1(\alpha) f_2(\beta),$$

V – аналогичный интеграл с заменой $(\alpha^2 + \beta^2)/2$ на $-\alpha \cdot \beta$. Здесь $\gamma_0 = h_\phi/(2R_1)$, $\alpha_0 = h_1/(2R_1)$, $\beta_0 = h_2/(2R_2)$. В отсутствии щели Соллера на падающем луче $f_1(\alpha) = 1$, иначе $f_1(\alpha) = 1 - |\alpha|/\alpha_s$ при $|\alpha| < \alpha_s$ и $f_1(\alpha) = 0$ при $|\alpha| \geq \alpha_s$, где α_s – предельный угол пропускания щели Соллера, т.е. $\alpha_s = h/L$, где h – зазор между соседними пластинками, L – их длина. Аналогичная функция $f_2(\beta) = 1 - |\beta|/\beta_s$ вводится для щели Соллера на дифрагированном луче. Пределы интегрирования:

$$\alpha_1(\gamma) = \max(-\alpha_s, -\alpha_0 - \gamma, -h_0/2R_0 - \gamma \cdot R_1/R_0),$$

$$\alpha_2(\gamma) = \min(\alpha_s, \alpha_0 - \gamma, -h_0/2R_0 - \gamma \cdot R_1/R_0),$$

$$\beta_1(\gamma, \alpha) = \max(-\beta_s, -\beta_0 - \gamma \cdot R_1/R_2 - \alpha \cdot R_0/R_2),$$

$$\beta_2(\gamma, \alpha) = \max(-\beta_s, -\beta_0 - \gamma \cdot R_1/R_2 - \alpha \cdot R_0/R_2).$$

В ходе МНК-оптимизации определяются не только параметры решетки, но и их статистические ошибки. Пусть $D_{ij\gamma}$ – ковариационная матрица компонент метрического тензора обратной решетки G_{ij} , $C_{ij\gamma}$ – то же самое для компонент метрического тензора прямой решетки g_{ij} , т.е.

$$D_{ij\gamma} = E(G_{ij} - \bar{G}_{ij}) \cdot (G_{i\gamma} - \bar{G}_{i\gamma}), \quad \bar{G}_{ij} = E G_{ij},$$

$$C_{ij\gamma} = E(g_{ij} - \bar{g}_{ij}) \cdot (g_{i\gamma} - \bar{g}_{i\gamma}), \quad \bar{g}_{ij} = E g_{ij},$$

E – математическое ожидание. Если произвести замену индексов $(ij) \rightarrow k$, т.е. $(11) \rightarrow 1$, $(12) \rightarrow 2$, $(22) \rightarrow 3$, $(13) \rightarrow 4$, $(23) \rightarrow 5$, $(33) \rightarrow 6$, получим:

$$D_{kk} = E(G_k - \bar{G}_k) \cdot (G_k - \bar{G}_k), \quad C_{kk'} = E(g_k - \bar{g}_k) \cdot (g_{k'} - \bar{g}_{k'}).$$

Ковариационная матрица $D_{kk'}$ известна – это верхний левый угол обратной матрицы МНК размерностью $n_{\Pi} \times n_{\Pi}$, где n_{Π} – число параметров решетки, т.е. 6 в общем случае триклинной сингонии.

Поскольку матрицы \bar{G}_{ij} и \bar{g}_{ij} являются взаимно обратными, т.е. $\bar{g} \cdot \bar{G} = \bar{G} \cdot \bar{g} = I$, где I – единичная матрица, и то же самое справедливо для матриц $G = \bar{G} + \Delta G$ и $g = \bar{g} + \Delta g$, т.е. $g \cdot G = G \cdot g = I$, то малые приращения этих матриц ΔG и Δg связаны соотношением

$$\Delta g \cdot \bar{G} + \bar{g} \cdot \Delta G = 0,$$

откуда

$$\Delta g = -\bar{g} \cdot \Delta G \cdot \bar{g},$$

т.е.

$$\Delta g_{ij} = -g_{ik} \cdot \Delta G_{km} \cdot g_{mj}$$

(по повторяющимся индексам – суммирование). Отсюда

$$C_{ijij'} = E \Delta g_{ij} \cdot \Delta g_{i'j'} = g_{ik} \cdot g_{mj} \cdot (E \Delta G_{km} \cdot \Delta G_{k'm'}) \cdot g_{i'k'} \cdot g_{m'j'} = g_{ik} \cdot g_{mj} \cdot g_{i'k'} \cdot g_{m'j'} \cdot D_{kkm'k'}.$$

Параметры решетки \mathbf{a} , т.е. $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – периоды и углы элементарной ячейки, являются функциями компонент метрического тензора прямой решетки $g_{ij} \equiv g_k$, т.е. вектора \mathbf{g} . Иначе говоря, $\mathbf{a} = \mathbf{a}(\mathbf{g})$. Отсюда, малое приращение $\Delta a_i = \frac{\partial a_i}{\partial g_k} \cdot \Delta g_k$ и ковариационная матрица параметров решетки

$$P_{ij} = E(a_i - \bar{a}_i) (a_j - \bar{a}_j) = E \Delta a_i \Delta a_j = \frac{\partial a_i}{\partial g_k} \cdot (E \Delta g_k \cdot \Delta g_{k'}) \cdot \frac{\partial a_j}{\partial g_{k'}} = \frac{\partial a_i}{\partial g_k} \cdot \frac{\partial a_j}{\partial g_{k'}} \cdot C_{kk'}.$$

Диагональные элементы матрицы P_{ij} являются дисперсиями параметров решетки, т.е. квадратами их статистических ошибок.

Например, период решетки $a = \sqrt{g_1}$, откуда его статистическая ошибка

$$\delta a = \frac{a}{2} \cdot \frac{\delta g_1}{g_1} = \frac{a}{2} \cdot \frac{\sqrt{C_{11}}}{g_1}.$$

Величина

$$t = \cos \beta = \frac{g_2}{\sqrt{g_1 \cdot g_3}},$$

откуда

$$\frac{\partial t}{\partial g_1} = -\frac{t}{2g_1}, \quad \frac{\partial t}{\partial g_2} = -\frac{t}{g_2}, \quad \frac{\partial t}{\partial g_3} = -\frac{t}{2g_3}$$

статистическая ошибка

$$\delta t = \sqrt{\sum_{i,j=1}^3 C_{ij} \cdot \frac{\partial t}{\partial g_i} \cdot \frac{\partial t}{\partial g_j}}.$$

Отсюда статистическая ошибка угла элементарной ячейки β в градусах

$$\delta \beta^\circ = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{\delta t}{\sin \beta}.$$

На печать выдаются значения периодов и углов ячейки в виде $a \pm \delta a, \dots, \beta^\circ \pm \delta \beta, \dots$. Разумеется, величины $\delta a, \delta \beta^\circ$ и т.п. характеризуют лишь ошибки воспроизводимости съемки в прежних условиях и не включают в себя систематических ошибок, признаком отсутствия которых является адекватность модели.

Анализ изменения уширения линии с глубиной слоя.

Предположим, что форма профиля синглетной рентгеновской линии не зависит от глубины слоя x и описывается функцией $\varphi(y)$, где $y \sim 2\vartheta$. Без ограничения общности можем принять, что

$\varphi(0)=1$ и $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(y)dy = 1$. В качестве примера можно взять лоренциан кратности n : $\varphi_n(y)$

$$\frac{1}{[1+(S_n \cdot y)^2]^n}, \text{ где } S_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(1+y^2)^n} dy, \text{ т.е. } S_1 = \pi \text{ и } S_n = \pi \cdot \prod_{k=1}^{n-1} \left(1 - \frac{0.5}{k}\right) \text{ при } n \geq 2. \text{ При } n \rightarrow \infty$$

$\varphi_n(y) \rightarrow e^{-\pi y^2}$. Никаких предположений о конкретном виде $\varphi(y)$ не делается. Пусть производится асимметричная съемка на отражение от гладкого шлифа с углом падения α и углом отражения β , так что $\alpha + \beta = 2\vartheta$. Сделаем еще несколько упрощающих предположений. Примем, во-первых, что линейный коэффициент поглощения $\mu(x)$, объемная доля исследуемой фазы $\eta(x)$ и текстурный коэффициент снимаемой дифракционной линии $K_T^{HKL}(\gamma, x)$ являются константами, т.е. не зависят от глубины слоя x и угла γ между нормалью к поверхности образца и дифракционным вектором. Предполагалось, что $\alpha = \vartheta + \gamma$ и $\beta = \vartheta - \gamma$, а съемка производится с быстрым вращением кюветы, так что зависимость K_T^{HKL} от азимутального угла отсутствует из-за усреднения по нему. В этом случае вклад слоя толщиной dx на глубине x в какое-либо интегральное свойство пропорционален $e^{-x/z} \cdot dx/z$, где $z = \mu^{-1} \cdot (1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)$ – глубина проникновения, μ – линейный коэффициент поглощения. Предположим также, что центр тяжести симметричного синглета $2\vartheta_0(x)$ не зависит от x , или, что его изменение $\Delta 2\vartheta_0(x) \ll B(x)$, где $B(x)$ – интегральная физическая (очищенная от геометрической) ширина синглета. Другими словами, примем уровень макронапряжений не зависящим от глубины слоя x .

Интегральный, т.е. усредненный по слоям, профиль синглета $\Phi(2\vartheta)$ имеет вид:

$$\Phi(2\vartheta) = \int_0^{+\infty} \frac{1}{B(x)} \cdot \varphi\left(\frac{2\vartheta - 2\vartheta_0}{B(x)}\right) \cdot e^{-x/z} \cdot \frac{dx}{z}$$

Как следует из этого выражения, вклад слоя (x, dx) в интегральную интенсивность суммарного профиля равен $e^{-x/z} \cdot \frac{dx}{z}$. Поскольку $2\vartheta_0(x) = \text{const}(x)$, то центр тяжести суммарного профиля

будет равен $2\vartheta_0$. Высота суммарного профиля в максимуме $H = \Phi(2\vartheta_0) = \int_0^{+\infty} \frac{1}{B(x)} \cdot e^{-x/z} \cdot \frac{dx}{z}$,

поскольку $\varphi(0) = 1$. Интегральная интенсивность или площадь суммарного профиля

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(2\vartheta) \cdot d2\vartheta = \int_0^{+\infty} e^{-x/z} \cdot \frac{dx}{z} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\left(\frac{2\vartheta - 2\vartheta_0}{B(x)}\right) \cdot d\left(\frac{2\vartheta - 2\vartheta_0}{B(x)}\right) = 1$$

поскольку $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(y)dy = 1$ и $\int_0^{\infty} e^{-t} \cdot dt = 1$. Отсюда обратная интегральная ширина суммарного (усредненного по слоям) профиля

$$\frac{1}{\overline{B}(z)} = \frac{H}{S} = \int_0^{+\infty} \frac{1}{B(x)} \cdot e^{-x/z} \cdot \frac{dx}{z}$$

Аппроксимируем функцию $B^{-1}(x)$ полиномом степени n (обычно $n=1+2$), т.е. запишем

$$B^{-1}(x) \cong \sum_{k=0}^n a_k \cdot x^k. \text{ Тогда}$$

$$\bar{B}^{-1}(z) \cong \int_0^{+\infty} \sum_{k=0}^n a_k x^k e^{-x/z} \frac{dx}{z} = \sum_{k=0}^n a_k \cdot k! z^k =$$

Здесь a_k – неизвестные и подлежащие определению коэффициенты. Пусть съемка линии и определение ее интегральной ширины $\bar{B}(z)$ производится при N различных парах углов $\{\alpha_i, \beta_i\}$, т.е. N различных значениях глубины проникновения z_i . Поскольку $\alpha_i + \beta_i = 2\vartheta_0$, пусть с ростом i α_i растет, β_i падает. Разумеется, число уравнений должно быть не меньше числа неизвестных, т.е. должно выполняться $N \geq n + 1$, а, желательно, $N \gg n + 1$. Относительно надежная информация о поведении $B(x)$ будет получена лишь в диапазоне изменения z_i , т.е. при $x \in [z_{\min}, z_{\max}]$, где $z_{\min} = \min\{z_i\} \cong \frac{z_{\max}}{10}$, $z_{\max} = \max\{z_i\} = \frac{\mu^{-1}}{2} \cdot \sin \vartheta_0$. Этот диапазон можно варьировать сменой излучения, т.е. μ^{-1} и индексов снимаемой линии (НКЛ), например, порядка отражения, т.е. $\sin \vartheta_0$. Коэффициенты a_k определяются МНК-минимизацией измеренных значений $\bar{B}^{-1}(z)$, т.е. минимизацией квадратичной формы

$$U(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\bar{B}^{-1}(z_i) - \sum_{k=0}^n a_k k! z_i^k}{\delta \bar{B}^{-1}(z_i)} \right]^2$$

Здесь $\delta \bar{B}^{-1}(z_i)$ – статистическая ошибка $\bar{B}^{-1}(z_i)$, т.е.

$$\delta \bar{B}^{-1}(z_i) = \delta \bar{B}(z_i) / \bar{B}^2(z_i),$$

где $\delta \bar{B}(z_i)$ – статистическая ошибка $\bar{B}(z_i)$.

Условие $\frac{\partial U}{\partial \mathbf{a}} = 0$ приводит к системе уравнений $\sum_{i=1}^N A_{km} \cdot a_m = b_k$, где

$$A_{km} = \sum_{i=1}^N \frac{k! m! z_i^{k+m}}{(\delta \bar{B}^{-1}(z_i))^2}, \quad b_k = \sum_{i=1}^N \frac{k! z_i^k \cdot \bar{B}^{-1}(z_i)}{[\delta \bar{B}^{-1}(z_i)]^2}.$$

После определения a_k рассчитывается в указанном пользователем интервале зависимость

$$B(x) = \frac{1}{\sum_{k=0}^n a_k x^k}$$

и статистическая ошибка

$$\delta B(x) = B^2(x) \cdot \sqrt{\sum_{k,m=0}^n A_{km}^{-1} \cdot x^{k+m}}$$

строится график $B(x)$ с полосой ошибок $\pm \delta B(x)$.

При съемке горизонтальная расходимость γ_0 прямого (падающего) пучка должна быть такова, чтобы дефокусировка из-за асимметрии съемки была существенно меньше физической ширины синглета, т.е. чтобы выполнялось условие

$$\gamma_0 \cdot \left[\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} - 1 \right] \ll \bar{B}(z).$$

С ростом степени аппроксимирующего полинома n ошибка $\delta B(x)$ быстро растет, поэтому, обычно, приходится ограничиваться полиномами первой и второй степеней.

Полученные значения $B(x)$ могут быть использованы (если сняты две разных линии, например, два порядка отражения) для определения зависимости от глубины слоя размера блока $D(x)$ и среднеквадратичной микродеформации $\epsilon^2(x)$.

По надежности метод значительно уступает методу стравливания слоя определенной толщины, но является неразрушающим, тогда как стравливание может изменить напряженное состояние образца, т.е. макронапряжения, а часть микронапряжений наведена макронапряжениями.