

## ПРОГРАММА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА PHAN%.

Программа предназначена для проведения количественного фазового анализа, то есть определения объемных или весовых долей фаз, входящих в поликристаллический образец, по дифракционному спектру, снятому на автоматизированном дифрактометре по точкам. Для осуществления количественного фазового анализа (КФА) можно использовать два метода. В качестве простейшего и быстрого метода анализа предлагается метод фазового анализа по интегральным интенсивностям интервалов с дифракционными линиями фаз – **метод интервалов**. В программе предусмотрен альтернативный метод КФА – **метод подгонки спектра** – аппроксимацией экспериментального спектра линейной комбинацией теоретических спектров фаз и фона с автоматической оптимизацией периодов решеток и модельных параметров уширения линий фаз – диаметра блока и среднеквадратичной микродеформации. Для фаз с широкой областью гомогенности возможна ручная вариация периодов в интерактивном режиме.

Перед проведением количественного фазового анализа необходимо выполнить качественный анализ. Его можно осуществить в программе качественного анализа PHAN, использующей большой банк. Программа количественного фазового анализа PHAN% работает со своим банком данных, то есть с банком, записанном в другом формате. Поэтому перед началом работы с программой PHAN% необходимо создать специальный банк для количественного анализа.

### Банк для количественного фазового анализа.

Оптимальное количество фаз в банке для КФА – несколько десятков ( до нескольких сотен ). Для образцов с новым химическим составом разумнее создавать новый банк, чем пополнять старый.

Для правильного КФА значение абсолютной интенсивности сильнейшей линии фазы является абсолютно необходимым, так как рассчитываемые объемные доли фаз обратно пропорциональны этим интенсивностям. Поэтому **в банк необходимо включать фазы, содержащие абсолютные интенсивности**. Рекомендуется руководствоваться следующим приоритетом при выборе способа пополнения банка для КФА.

1) При известной структуре фазы банк пополняется расчетом по программе SPECTRUM для экспериментального излучения и монохроматора, так как при этом получают наиболее точные абсолютные интенсивности линий.

2) При отсутствии программы SPECTRUM возможно осуществить перезапись расчетной фазы из банка качественного анализа (подпрограмма **Str/F1** программы PHAN). Но если экспериментальное излучение не соответствует излучению, использованному при расчете, то абсолютные интенсивности линий могут иногда искажаться в 1.5-2 раза из-за большой величины дисперсионных поправок к атомным факторам (поправок на аномальное рассеяние вблизи краев поглощения), если в составе образца имеется значительное количество элемента, край поглощения которого близок к длине волны экспериментального или банковского излучения.

Если эти два излучения различны, программа "PHAN%" производит домножение относительных интенсивностей линий в банке на  $L(\theta_1)/L(\theta_2)$ , где  $L(\theta) = (1 + \cos 2\alpha \cdot \cos 2\theta) / \sin 2\theta \cdot \cos \theta$  – угловой фактор интегральной интенсивности при съемке на дифрактометре,  $\alpha$  – брегговский угол монохроматора ( при его отсутствии вместо  $\cos 2\alpha$  в факторе поляризации стоит 1; монохроматор указан в банковской карточке; для эксперимента предполагается, что на излучениях  $\text{CrK}_\alpha$ ,  $\text{FeK}_\alpha$ ,  $\text{CoK}_\alpha$ ,  $\text{NiK}_\alpha$ ,  $\text{CuK}_\alpha$  применяется графит, а на  $\text{MoK}_\alpha$  и  $\text{AgK}_\alpha$  –  $\text{LiF}$  ),  $\sin \theta_1 = \lambda_1 / 2d$ ,  $\sin \theta = \lambda_2 / 2d$ ,  $d$  – межплоскостное расстояние линии,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – длины волн рабочего и банковского излучений. Другими словами, производится коррекция относительных интенсивностей на угловой фактор. Дисперсионные поправки обычно слабо влияют на относительные интенсивности линий, в связи с чем предусмотрена коррекция абсолютных интенсивностей линий фаз на квадрат модуля среднего атомного фактора, исходя из предположения, что для сильнейшей линии все атомы элементарной ячейки рассеивают синфазно ( что, правда, для фаз со сложной структурой и большим числом атомов в ячейке может быть и неверным ).

Иначе говоря, абсолютная интенсивность сильнейшей линии фазы на банковском излучении при несовпадении экспериментального и банковского излучений домножается на  $|\langle f_1 \rangle|^2 / |\langle f_2 \rangle|^2$ , где

$$\langle f_k \rangle^2 = \left[ \sum_i c_i \cdot (f_i(q) + \Delta f'_{ik}) \right]^2 + \left[ \sum_i c_i \cdot \Delta f''_{ik} \right]^2,$$

$k=1,2$  – номера рабочего и банковского излучений,  $i$  – номер элемента;  $c_i$  – его атомная доля (химический состав и атомные пропорции указаны в банковской карточке фазы),  $q = 2\pi/d$  – модуль дифракционного вектора,  $f_i(q)$  – атомные факторы элементов,  $\Delta f'_{ik}$  и  $\Delta f''_{ik}$  – дисперсионные поправки на двух излучениях. Атомные факторы и дисперсионные поправки считываются из файла "ASF.DAT".

3) При отсутствии требуемой фазы среди расчетных фаз можно произвести перезапись фазы из картотеки JCPDS, в которой указана абсолютная интенсивность сильнейшей линии фазы в форме корундового числа  $C$  – экспериментально измеренного отношения интегральных (фактически же, возможно, иногда и пиковых) интенсивностей сильнейших линий порошковых образцов чистой фазы и  $Al_2O_3$  – корунда.

Экспериментально измеряемая интенсивность линии (HKL) чистой фазы  $I_{\vartheta}^{HKL}$  пропорциональна ее теоретической абсолютной интенсивности  $I_T^{HKL}$  (программа "SPECTRUM"), поделенной на линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения для фазы  $\mu$ , то есть

$$I_{\vartheta}^{HKL} \sim I_T^{HKL} / \mu$$

В свою очередь,

$$I_T^{HKL} = P_{HKL} \cdot \left| \frac{F_{я}^{HKL}}{V_{я}} \right|^2 \cdot e^{-\langle \xi_{II}^2 \rangle \cdot q^2} \cdot L(\vartheta),$$

где  $P_{HKL}$  – множитель повторяемости,  $F_{я}^{HKL}$  – структурная амплитуда ячейки с учетом атомных факторов и дисперсионных поправок,  $V_{я}$  – объем элементарной ячейки фазы,  $q = 2\pi/d = 4\pi \sin\theta / \lambda$  – модуль дифракционного вектора,  $\langle \xi_{II}^2 \rangle$  – средний квадрат тепловых и статических смещений атомов вдоль дифракционного вектора (на самом деле он зависит от типа узла, т.е. различен для разных правильных систем точек, а для фаз более сложных чем кубическая сингоний и неизотропен, то есть зависит от (HKL)),  $L(\vartheta)$  – описанный выше угловой фактор.

В пренебрежении дисперсионными поправками  $F$  зависит только от  $q$ , то есть от  $d$ , и не зависит от излучения.

Если банковское излучение не совпадает с рабочим, то по определению корундового числа для сильнейшей линии (HKL) фазы справедливо

$$I_{T2}^{HKL} = C_2 \cdot \frac{\mu_2}{\mu_2^{cor}} \cdot I_{T2}^{cor},$$

где 2 – номер банковского излучения (1 – рабочего),  $cor$  – corundum,  $I$  – интенсивность сильнейшей линии корунда на излучении 2. При несовпадении излучений и в пренебрежении дисперсионными поправками

$$I_{T1}^{HKL} \approx I_{T2}^{HKL} \cdot L_1(\vartheta_1) / L_2(\vartheta_2).$$

Поскольку коррекция на  $L_1/L_2$  производится для всех линий, достаточно рассчитать  $I_{T2}^{HKL}$ . Корундовые числа  $C$  меняются в значительно более узких пределах (обычно  $0.1 < C < 10$ ), чем отношения

абсолютных интенсивностей сильнейших линий  $\frac{I_T^{HKL}}{I_T^{cor}}$ . В связи с этим, а также для унификации,

абсолютные интенсивности сильнейших линий фаз, рассчитываемые для пополнения банка по программе "SPECTRUM", также выводятся в форме корундовых чисел.

Значения  $\mu_{cor}$  и  $I_T^{cor}$  для различных излучений протабулированы и имеются в распоряжении программ "PHAN%", "PHAN", "SPECTRUM" (структура корунда известна и его интенсивности могут быть рассчитаны по программе "SPECTRUM"; в данном случае существенен расчет с ионными атомными факторами, а не факторами нейтральных атомов).

Линейный коэффициент поглощения фазы в  $см^{-1}$  выражается в виде

$$\mu = 1.66 \cdot \rho_0 \cdot \sum_i c_i \cdot \tau_i \cdot A_i,$$

где  $\rho_0 = N_{\text{я}} / V_{\text{я}}$  – средняя атомная плотность (  $\text{анг}^{-3}$  ),  $N$  – число атомов в элементарной ячейке фазы,  $c$  – атомные доли элементов ( $\sum c_i = 1$ ),  $\tau_i = (\mu / \rho)$  – массовые коэффициенты поглощения элементов на данном излучении в  $\text{см}^2/\text{г}$ ,  $A_i$  – атомные веса элементов в граммах. Величины  $A_i$  и  $\tau_i$  для всех элементов занесены во вспомогательный файл "ELEM.DAT".

Если в банковской карточке фазы отсутствуют данные о  $N_{\text{я}}$  и  $V_{\text{я}}$  (сингония и периоды решетки), то  $\rho_0$  полагается равным  $0.075 \text{анг}^{-3}$ . В этом случае невозможен и правильный пересчет объемных долей фаз в весовые, так как весовая плотность фазы (плотность массы, или удельный вес) в  $\text{г}/\text{см}^3$  рассчитывается в виде  $\rho = 1.66 \cdot \rho_0 \cdot \sum c_i A_i$ .

4) Если фаза переписывается из банка фаз качественного анализа и корундовое число отсутствует, оно имитируется, т.е. полагается равным 1 на банковском излучении (если и это излучение не указано, то на рабочем). При использовании таких фаз не следует обращать внимание на результаты КФА (объемные и весовые доли фаз, получаемые в результате расчета, могут отличаться от истинных во много раз), однако, на расчете модельного спектра оптимальной комбинацией фаз отсутствие абсолютной интенсивностей не сказывается, имеет значение лишь правильность  $d/n$  и относительных интенсивностей.

Основной формой представления информации о линиях фаз в банке для КФА является индексная, то есть для каждой дифракционной линии в банк заносятся (HKL)+I – индексы и относительная интенсивность (из программы расчета теоретических рентгенограмм "SPECTRUM" или из программы "PHAN" при перезаписи фаз из большого банка с индцированием линий), а не  $d/n+I$  – межплоскостное расстояние и относительная интенсивность, как было принято в банке для качественного анализа. Последняя форма представления, т.е.  $d/n+I$ , тоже допустима (для фаз, переписываемых из большого банка программы "PHAN"), но предпочтение отдается форме (HKL)+I, так как она позволяет рассчитывать по индексам линии (HKL) межплоскостное расстояние  $d/n$ , варьируя параметры решетки, для фаз любой сингонии, тогда как при формате представления  $d/n+I$  адекватная подвижка периодов линий возможна лишь для фаз кубической сингонии (в других случаях изменение периодов решетки будет изотропным, то есть, например, для фазы триклинной сингонии периоды  $a, b, c$  будут меняться пропорционально друг другу, а углы  $\alpha, \beta, \gamma$  – сохраняться).

### Количественный фазовый анализ.

При проведении количественного фазового анализ нужно придерживаться примерно следующей схемы работы:

1. Ввод экспериментального спектра – подпрограмма **F3**.
2. Предварительный отбор фаз из банка количественного анализа, при котором указываются фазы, которые будут принимать участие в КФА – подпрограмма **F7**.
3. Собственно количественный фазовый анализ, выполняемый в подпрограмме **F8** либо **методом интервалов**, либо **подгонкой спектра**.

### Ввод спектра – F3.

Программа работает с экспериментальными спектрами, снятыми на автоматизированных дифрактометрах. При отсутствии такого спектра можно использовать имитированный спектр (см. описание к программе PHAN).

Ввод осуществляется при заходе в подпрограмму **F3**. В подпрограмме **ввод файла – F3** указывается имя вводимого файла в виде:

A:SPECTR1.TXT или B:SPECTR1.TXT  
или A:\\*.TXT  
или C:\SPECTRS\SAMPLE.TXT и т.п.

При этом действуют все допустимые DOS правила и ограничения. Например, при указании имени файла в виде **\*\*** будет приведен список всех файлов активной директории. Расширение имени файлы **обязательно** должно иметь первую букву **T**, например filename.txt, filename.tim.

### Предварительный отбор фаз – F7.

Предварительный отбор фаз начинается со считывания фаз требуемого состава из созданного ранее (см. выше) банка количественного анализа. Для этого после указания имени банка указывается химический состав сплава (для считывания всех фаз из банка можно указать "\*"). При необходимости список фаз, записанных в банке можно просмотреть в подпрограмме F2.

При считывании фаз на экран помимо их названий, источника и условий съемки печатается также вид данных по фазе. Если фаза имеет метку "(HKL)", то для нее возможна адекватная подвижка периодов в отличие от метки "d/n" (см. описание банка). Кроме этого для каждой фазы указывается величина M, характеризующая качество данных по абсолютной интенсивности или корундовому числу. Например, значение M=5 означает, что интенсивности фазы получены расчетом на экспериментальном излучении, M=2 означает, что в карточке JCPDS приводится корундовое число, а интенсивности даются для излучения, отличного от экспериментального, M=0 ставится, если корундовое число неизвестно и имитируется. (Вся эта информация выводится в соответствующем месте программы).

Отбор фаз возможен как в прямом, так и визуализированном режиме.

При отборе в прямом режиме пользователь нажатием клавиши **Ins** указывает включаемые в КФА фазы.

При визуализированном режиме отбор осуществляется по совпадению штрих-диаграмм фаз с экспериментальным спектром нажатием на клавиши **Y** (Yes) или **N** (No) (подобно тому, как это делается в программе PHAN). В этом режиме возможна подвижка периодов фазы.

Для фаз с широкой областью гомогенности возможность сделать параметры решетки плавающими имеет существенное значение, т.к. результат количественного фазового анализа (КФА) в сильной степени зависит от точности МНК-подгонки спектров. Для перехода в режим подвижки используется клавиша **V** (Variation). В режиме подвижки пользователь стрелками курсора "**←**" и "**→**", **Ctrl**+стрелки курсора и сочетанием клавиш **Ctrl+L** (Left) и **Ctrl+R** (Right) может перемещать подвижный репер. Подвижный репер устанавливается вблизи сдвигаемой линии и захватывает линию по нажатию на клавишу "\*", после чего линия может сместиться в требуемое положение. Для фазы кубической сингонии перемещается одна линия, для триклинной – шесть, т.е. столько линий, сколько параметров решетки. В случае вырождения системы уравнений, например, если обе передвигаемые линии в гексагональной сингонии имеют индексы (HK0) или (00L), необходимо передвигать дополнительную третью, четвертую и т.д. линии до разрешимости системы уравнений для периодов a и c.

В этом случае подгонка указанных линий осуществляется не точно, а в МНК-смысле. Неизвестными являются скалярные произведения ортов решетки  $G_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ , поэтому при очень больших перемещениях линий, особенно для низших сингоний, возможен также случай отсутствия решения, когда квадрат вектора  $G_{ii} \leq 0$ , или косинус угла по модулю больше 1, т.е.  $|G_{ij}| > \sqrt{G_{ii} \cdot G_{jj}}$ .

После перемещения всех требуемых линий периоды фазы пересчитываются и на экран выводится новое положение штрихов от фазы. Новые периоды ( и d/n ) можно запомнить в ОЗУ или записать в банк, а также распечатать в окне в центре графического экрана. Запись в банк производится поверх старой фазы.

После завершения предварительного отбора выполняется количественный фазовый анализ.

### Количественный фазовый анализ – F8.

#### Метод интервалов.

Первым этапом метода интервалов является **отбор интервалов** с дифракционными линиями. Каждый интервал включает одну изолированную от соседей линию или несколько тесно перекрывающихся линий экспериментального спектра. По краям интервалов могут быть

участки фона или другие интервалы, соседние интервалы не должны перекрываться, но могут иметь общую границу. Число интервалов должно быть не меньше числа фаз, то есть  $N_{\text{интервалов}} \geq N_{\text{фаз}}$ .

Чем больше общее число интервалов с линиями  $N_{\text{ли}}\text{н}$ , тем выше обусловленность системы уравнений МНК при количественном анализе и, соответственно, лучше ее разрешимость. Однако, и выполнение условия  $N_{\text{интервалов}} \geq N_{\text{фаз}}$  не гарантирует того, что система уравнений окажется невырожденной (если, например, две фазы имеют в области углов  $2\theta$  экспериментального спектра лишь по одной линии и обе эти линии ложатся в один интервал).

В случае вырождения системы уравнений следует или увеличить число интервалов, разбиением некоторых интервалов на части, или уменьшить число фаз, или изменить фазовый состав (состав фаз – участников КФА), или переснять экспериментальный спектр в большей области углов или на более жестком излучении. Разумеется, разбиение какого-то интервала на части (подинтервалы) в случае тесного перекрытия линий в пределах интервала связано с увеличением ошибок при последующем расчете интегральных интенсивностей экспериментальных линий внутри подинтервалов, и, по возможности, этого следует избегать.

Второй метод КФА – аппроксимация экспериментального спектра – позволит извлекать из эксперимента больше информации и работать в более тяжелых условиях (см. ниже).

По сервису отбор интервалов с линиями организован подобно отбору линий для качественного анализа в программе "OUTSET", то есть каждой экспериментальной точке съемки соответствует точка (пиксель) по горизонтали экрана, видимая область спектра передвигается вправо и влево клавишей табуляции, имеется возможность изменения вертикального масштаба (клавиша **S**), выбор интервала осуществляется при помощи активной рамки, ширина которой меняется клавишами **B**, **N**, **Ctrl/B**, **Ctrl/N**, **Ins**, **Del**, отбор интервалов осуществляется нажатием на клавишу "\*", отобранные интервалы меняют закраску и обводятся пунктирной рамкой, допустимы исправления в отборе интервалов (клавиша **BackSpace** отменяет отобранный интервал) и ввод/вывод интервалов на дискету. После отбора интервалов выполняется **отделение фона**. Фон проводится по всем участкам, расположенным вне интервалов с линиями. Количество и расположение участков фона должно быть достаточным для адекватного проведения линии фона во всей области углов, иначе при неправильном отрезании фона будут привнесены дополнительные ошибки в интегральные интенсивности интервалов.

В случае сложной формы фона и необходимости его аппроксимации полиномами высоких степеней крайне желательно, чтобы по краям экспериментального спектра были протяженные фоновые поля.

После отбора интервалов осуществляется МНК-аппроксимация фона полиномом указанной степени  $n$  во всем интервале съемки по участкам фона между интервалами с линиями.

Вся область съемки принимается за интервал  $[-1, 1]$  по координате  $x$ , т.е.

$$x_i = \frac{2}{2\vartheta_{\text{кон}} - 2\vartheta_{\text{нач}}} \cdot \left( 2\vartheta_i - \frac{2\vartheta_{\text{кон}} + 2\vartheta_{\text{нач}}}{2} \right)$$

где  $i$  – номер точки съемки,  $[2\vartheta_{\text{нач}}, 2\vartheta_{\text{кон}}]$  – интервал съемки по  $2\theta$ . Фон  $B(x)$  раскладывается по ортогональным на отрезке  $[-1, 1]$  полиномам Лежандра  $P(x)$ , то есть

$$B(x) = \sum_{k=0}^n b_k P_k(x),$$

где  $b_k$  – подлежащие определению коэффициенты разложения,

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2},$$

$$P_3(x) = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x, \dots,$$

$$P_n(x) = \frac{2n-1}{2}x \cdot P_{n-1}(x) - \frac{n-1}{n} \cdot P_{n-2}(x),$$

$$\int_{-1}^1 P_k(x) \cdot P_m(x) dx = \frac{2}{2m+1} \cdot \delta_{km},$$

где  $\delta_{km}$  – символ Кронекера ( $\delta_{km} = 1$  при  $k=m$  и  $\delta_{km} = 0$  при  $k \neq m$ ). Полиномы  $P_k(x)$  равномерно ограничены на отрезке  $[-1, 1]$ , т.е.  $-1 \leq P(x) \leq +1$  при  $-1 \leq x \leq +1$ . Последнее обстоятельство делает удобным сравнение коэффициентов  $b_k$  между собою по величине и оценку статистической значимости  $b_k$ : если начиная с некоторого  $k=k_0$  все  $b_k$  в пределах статистической ошибки  $\delta b_k$  равны нулю, то можно ограничить  $n=k_0$ . Если  $B(x)$  имеет размерность импульсов (т.е. безразмерен), то и  $b_k$  имеют ту же размерность. Внутри фоновых интервалов  $B(x)=N(x)$ , т.е.  $B(x)=N_i$ , где  $N_i$  – число импульсов, набранных в  $i$ -той точке съемки и имеющее, как случайная величина, нормальное и независимое от других точек съемки распределение с дисперсией равной собственному среднему значению, т.е. статистической ошибкой  $\delta N_i \approx \sqrt{N_i}$ . Коэффициенты  $b$  находятся при минимизации квадратичной формы

$$U(\mathbf{b}) = \sum_i \left[ \frac{N_i - \sum_{k=0}^n b_k \cdot P_k(x_i)}{\sqrt{N_i}} \right]^2,$$

где суммирование по  $i$  включает все точки фоновых областей. Условие минимума

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{b}} \equiv \text{grad } U = 0$$

приводит к системе линейных уравнений МНК

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{f},$$

или

$$\sum_{m=0}^n A_{km} \cdot b_m = f_k$$

где

$$A_{km} = \sum_i \frac{P_k(x_i) \cdot P_m(x_i)}{N_i},$$

$$f_k = \sum_i P_k(x_i).$$

Из-за исходной ортогональности полиномов  $P(x)$  матрица МНК  $A_{km}$  оказывается хорошо обусловленной. Обратная матрица МНК  $A^{-1}$  является ковариационной матрицей коэффициентов  $b_k$ , т.е.

$$E(b_k - \bar{b}_k)(b_m - \bar{b}_m) = A_{km}^{-1}$$

где  $E b_k = \bar{b}_k$ ,  $E$  – математическое ожидание. В частности, дисперсия коэффициента  $b_k$   $Db_k = E(b_k - \bar{b}_k)^2 = A_{kk}^{-1}$ , то есть статистическая ошибка  $\delta b = \sqrt{A_{kk}^{-1}}$ . При адекватности модели фона квадратичная форма  $U(\mathbf{b})$  в точке минимума, рассматриваемая как случайная величина (вследствие того, что импульсы  $N_i$  – независимые нормально распределенные величины со среднеквадратичным отклонением  $\approx \sqrt{N_i}$ ), имеет  $\chi_M^2$ -распределение, где  $M = N_{\text{фон}} - (n + 1)$ , то есть число степеней свободы  $M$  равно разности суммарного числа фоновых точек и числа подгоночных параметров (коэффициентов полинома). Отсюда следует, что если фон правильно описывается данным полиномом, то

$$U_{\min} = U(\mathbf{b}_{\text{онмум}}) \cong M \pm \sqrt{2M},$$

так как случайная величина с  $\chi_M^2$ -распределением имеет математическое ожидание  $M$  и дисперсию  $2M$ . Если фон имеет сложную форму и приходится брать высокие степени полинома  $n > 10$ , то, поскольку  $P_k(x)$  имеет  $k-1$  экстремум на отрезке  $[-1, 1]$  и при больших  $k$  ведет себя как часто осциллирующая

синусоида или как высокочастотная гармоника при Фурье-анализе и синтезе, фон  $B(x) = \sum_{k=0}^n b_k P_k(x)$

также испытывает осцилляции с коротким периодом. Для их подавления к  $U(\mathbf{b})$  может добавляться регуляризирующая составляющая

$$U_{\text{reg}}(\mathbf{b}) = r \cdot \sum_i |B''(x_i)|^2 = \sum_{k,m=0}^n A_{km}^{(\text{reg})} b_k b_m,$$

где

$$A_{km}^{(\text{reg})} = r \cdot \sum_i P_k''(x_i) P_m''(x_i) \cong \frac{r}{\Delta x} \int_{-1}^1 P_k''(x) \cdot P_m''(x) dx.$$

Суммирование по  $i$  здесь охватывает все точки съемки (и фоновые, и нефоновые),  $\Delta x = x_{i+1} - x_i$  – шаг съемки по  $x$ ,  $r$  – подбираемый коэффициент. Смысл этой функции – накладывание штрафа

(положительного доведка к минимизируемой функции  $U(\mathbf{b})$ ) при высоких по абсолютной величине значениях второй производной  $V''(x)$ , т.е. при "рысканье" фона. Величины  $R_{km} = \int_{-1}^1 P_k'' P_m'' dx$  отличны от нуля лишь при одинаковой четности  $k$  и  $m$  и  $k, m \geq 2$ . Они могут быть рассчитаны аналитически:

$$R_{km} = 2 \cdot \sum_{l=0}^l (4l + \Delta) \cdot (2l + 2k' + \Delta) \cdot (k' - l) \cdot (2l + 2m' + \Delta) \cdot (m' - l),$$

где  $\Delta = 1 + 2 \cdot [k, 2]$ ,  $[k, 2]$  – остаток от деления  $k$  на 2,  $k' = k \setminus 2$  и  $m' = m \setminus 2$  – деление нацело,  $L = \min(k', m') - 1$ . Таким образом,  $R_{km}$  – целые положительные числа, причем  $\max(R_{km}) \sim n^5$ , поскольку  $k, m \leq n$ . К матрице  $A_{km}$  добавляется матрица  $A_{km}^{(reg)} = \frac{r}{\Delta x} R_{km}$ . Коэффициенты  $r$  выбираются в виде  $r = R^3 / (n+1)^5$ , где  $0 \leq R \leq 10$  – задаваемая пользователем степень регуляризации. В результате применения регуляризатора происходит значительное сглаживание фона. Однако, если нормальная регуляризация повышает обусловленность матрицы  $A_{km} + A_{km}^{(reg)}$ , данная процедура ее снижает (особенно, при  $n > 30$  и  $R > 5$ ), по-видимому, из-за того что нарушается исходная близость матрицы  $A_{km}$  к ортогональной. Детерминант нормированной (сумма квадратов элементов любой строки или столбца равна 1) матрицы  $A_{km} + A_{km}^{(reg)}$  быстро убывает при больших  $n$  и  $R$ , что и налагает пределы на использование данного регуляризатора. Следует заметить, что время расчета матрицы  $A_{km}$   $T \sim N_{фон} \cdot (n+1)^2$ , где  $N$  – суммарное число фоновых точек.

Для ускорения расчета  $A_{km}$  предусмотрена возможность усреднения фона по  $2M+1$  точке и занесения результата в среднюю по углу  $2\vartheta$  точку, которая одна и участвует в расчете  $A_{km}$  с увеличенным в  $2M+1$  статистическим весом. Число  $M$  меняется в пределах  $0 \leq M \leq 50$ . При  $M=0$  матрица  $A_{km}$  считается во всех точках фона. Величину  $M$  следует выбирать из таких соображений, чтобы на протяжении  $2M+1$  точки съемки фон менялся приблизительно линейно. При любом  $M$  по 20 фоновых точек по краям всего интервала съемки (если таковые имеются) считаются без усреднения.

Для ускорения расчета синтез фона  $V(x) = \sum_{k=0}^n b_k P_k(x)$  при  $n \geq 2$  производится не во всех точках  $x$ , а в

$20 \cdot n+1$  равноотстоящих друг от друга точках в интервале  $[-1, 1]$ , т.е. с шагом  $\Delta x = \frac{1}{10 \cdot n}$ . Внутри каждого интервала длиной  $\Delta x$  производится линейная интерполяция фона  $V(x)$  по крайним точкам интервала.

После расчета фона определяются **интегральные интенсивности интервалов** с линиями  $R_m$ , где  $m$  – номер интервала:

$$R_m = \sum_i (N_i - B(x_i)),$$

причем индекс  $i$  пробегает по всем точкам съемки интервала с номером  $m$ . Статистическая ошибка

$$\delta R_m = \sqrt{\sum_i N_i + \sum_{k,m=0} A_{km}^{-1} \cdot t_k t_m},$$

где  $A^{-1}$  – обратная матрица МНК,

$$t_k = \sum_i P_k(x_i) \cong \frac{1}{\Delta x} \cdot \int_{x_{1m}}^{x_{2m}} P_k(x) dx.$$

При  $k=0$   $t_k \cong (x_{2m} - x_{1m}) / \Delta x$ , где  $x_{1m}, x_{2m}$  границы  $m$ -го интервала. При  $k > 0$

$$t_k \cong \frac{(x_{2m}^2 - 1) \cdot P_k'(x_{2m}) - (x_{1m}^2 - 1) \cdot P_k'(x_{1m})}{k \cdot (k + 1) \cdot \Delta x},$$

где производные  $P'(x)$  рассчитываются по рекуррентным формулам

$$P_k' = P_{k-2}' + (2k - 1) \cdot P_{k-1}'.$$

После расчета  $R_m$  и  $\delta R_m$  производится собственно **количественный фазовый анализ**.

Пусть  $F_{m\alpha}$  – вклад фазы с номером  $\alpha$  в интегральную интенсивность  $m$ -го интервала в теоретических единицах интенсивности, то есть  $F_{m\alpha} = \sum_{HKL} I_{T\alpha}^{HKL}$ , где суммирование

охватывает все линии (HKL) фазы с номером  $\alpha$ , попадающие в  $m$ -ый интервал. Тогда

$R_m = \sum_{\alpha} F_{m\alpha} \cdot x_{\alpha}$ , где  $x_{\alpha}$  – коэффициенты, пропорциональные объемным долям фаз  $v_{\alpha}$  и переводящие теоретические единицы интенсивности в экспериментальные. В случае дисперсной смеси фаз ( $\mu_{\alpha} \cdot d_{\alpha} \ll 1$ , где  $m$  – линейный коэффициент поглощения излучения в фазе,  $d_{\alpha}$  – размер включения фазы)

$$x_{\alpha} = C \cdot v_{\alpha},$$

где  $C$  – коэффициент, не зависящий от  $\alpha$ . В противоположном предельном случае смеси фаз "грубого помола" ( $\mu_{\alpha} \cdot d_{\alpha} \gg 1$ , или  $d_{\alpha} \gg \mu_{\alpha}$ )

$$x_{\alpha} = C \cdot v_{\alpha} / \mu_{\alpha}.$$

Разница возникает из-за того, что в первом случае лучевая траектория падающего и дифрагированного лучей от поверхности образца к рассеивающему микрообъему фазы сорта  $\alpha$  в среднем, или, как правило, пролегает через множество включений различных фаз, так что при длине траектории  $2l$  путь лучей во включениях фазы  $\beta$  есть  $2l = 2l \cdot v_{\beta} (\sum v_{\beta} = 1)$ , и ослабление из-за поглощения равно

$$\exp \left( - 2 \sum_{\beta} l \cdot v_{\beta} \cdot \mu_{\beta} \right) = \exp (- 2 \bar{\mu} \cdot l)$$

где  $\bar{\mu} = \sum_{\beta} \mu_{\beta} \cdot v_{\beta}$  – средний линейный коэффициент поглощения. При суммировании по различным траекториям или при интегрировании по  $l$  абсорбционный фактор

$$Q_{\alpha} = \bar{Q} = \int_0^{\infty} e^{-2\bar{\mu}l} dl = \frac{1}{2\bar{\mu}} = \text{const} (\alpha).$$

Во втором случае очень крупных включений лучевая траектория к "среднему" микрообъему фазы сорта  $\alpha$  в среднем пролегает целиком в том же самом включении сорта  $\alpha$ , которому принадлежит микрообъем, т.е. в среде с линейным коэффициентом поглощения  $\mu_{\alpha}$ . Ослабление из-за поглощения равно  $\exp(-2\mu_{\alpha} \cdot l)$ , а абсорбционный фактор

$$Q_{\alpha} = \int_0^{\infty} e^{-2\mu_{\alpha}l} dl = \frac{1}{2\mu_{\alpha}}.$$

Нетрудно видеть, что при одних и тех же объемных долях фаз  $x_{\alpha}$  (истинных) результат фазового анализа может отличаться в  $\mu_{\alpha}/\mu_{\beta}$  раз в зависимости от дисперсности включений (для таких смесей, как Al с W отношение  $\mu_{\alpha}/\mu_{\beta}$  может составлять несколько десятков). Для фаз с близкими коэффициентами поглощения  $\mu_{\alpha}$  эта неопределенность снимается.

Первоначальный расчет по программе производится в предположении дисперсной смеси фаз.

Итак,  $x_{\alpha} = C v_{\alpha}$ , где  $C = \text{const}(\alpha)$ . Количественный фазовый анализ заключается в оптимизации по МНК коэффициентов  $x_{\alpha}$ , т.е. в минимизации квадратичной формы

$$U(x) = \sum_m \left[ \frac{R_m - \sum_{\alpha} F_{m\alpha} \cdot x_{\alpha}}{\delta R_m} \right]^2.$$

Условие минимума

$$\frac{\partial U}{\partial x} \equiv \text{grad}U = 0$$

приводит к системе линейных уравнений, или  $A \cdot x = g$ , или,  $\sum_{\alpha} A_{\alpha\beta} \cdot x_{\beta} = g_{\alpha}$ , где

$$A_{\alpha\beta} = \sum_m \frac{F_{m\alpha} \cdot F_{m\beta}}{(\delta R_m)^2}, \quad g_{\alpha} = \sum_m \frac{R_m \cdot F_{m\alpha}}{(\delta R_m)^2}.$$

Обратная матрица МНК  $A^{-1}$  является ковариационной матрицей коэффициентов  $x_{\alpha}$ , рассматриваемых как случайные величины с взаимно зависимым, или коррелированным, распределением.

Рассчитываются также статистические ошибки объемных и весовых долей фаз.



Пусть случайная величина  $y=F(x)$ . В линеаризованном приближении дисперсия  $y$ , или квадрат статистической ошибки – среднеквадратичного отклонения,

$$(\delta y)^2 = Dy \cong \sum_{\alpha\beta} A^{-1} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_\beta}.$$

Поскольку  $x_\alpha = CV_\alpha$  и  $\sum_{\alpha} v_\alpha = 1$ , то  $v_\alpha = x_\alpha / X$ , где  $X = \sum_{\beta} v_\beta$ . Отсюда

$$\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta} - v_\beta}{X},$$

а, следовательно,

$$(\delta v_\alpha)^2 = \frac{1}{x^2} \cdot \left[ A_{\alpha\alpha}^{-1} - 2v_\alpha \cdot \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{-1} + v_\alpha^2 \cdot \sum_{\beta,\gamma} A_{\beta\gamma}^{-1} \right].$$

Весовые доли фаз  $w_\alpha = P \cdot \rho_\alpha \cdot v_\alpha$ , где  $\rho_\alpha$  – весовые плотности (удельные веса) фаз,  $P = \text{const}(\alpha)$  – постоянный коэффициент. Поскольку  $\sum_{\alpha} w_\alpha = 1$ , то  $w_\alpha = \frac{\rho_\alpha \cdot x_\alpha}{Z}$ , где  $Z = \sum_{\beta} \rho_\beta \cdot x_\beta$ . Отсюда

$$\frac{\partial w_\alpha}{\partial x_\beta} = \frac{\rho_\alpha \delta_{\alpha\beta} - \rho w_\alpha}{Z}$$

$$(\delta w_\alpha)^2 = \frac{1}{Z^2} \cdot \left[ A_{\alpha\alpha}^{-1} \cdot \rho_\alpha^2 - 2\rho_\alpha \cdot w_\alpha \cdot \sum_{\beta} A_{\alpha\beta}^{-1} \cdot \rho_\beta + w_\alpha^2 \cdot \sum_{\beta,\gamma} A_{\beta\gamma}^{-1} \right].$$

Статистические ошибки  $\delta v_\alpha$  и  $\delta w_\alpha$  обычно бывают около 1%. Эти ошибки являются ошибками воспроизводимости, показывающими в каких пределах может измениться результат КФА, если повторить рентгеновский эксперимент заново на том же самом образце, при прежних условиях съемки и стабильно работающей аппаратуре. Разброс значений  $v_\alpha$  не должен превышать  $3\delta v_\alpha$ .

Систематические же ошибки не поддаются учету и могут составлять десятки, сотни и даже тысячи процентов. Основные источники ошибок – несоответствие теоретических и экспериментальных интенсивностей линий фаз из-за текстуры или большого размера зерна, распределения объемных долей фаз по глубине слоя, значительных статических смещений атомов (неупорядоченные твердые растворы внедрения и замещения, высокие плотности дислокаций), различия коэффициентов поглощения фаз, рельефа поверхности порошковых и других образцов. Например, при грубом сферическом рельефе (порошок из крупных глобул,  $\mu d \gg 1$ ) появляется дополнительный множитель в интенсивности линий вида  $2\vartheta/180$ , где  $2\vartheta$  – угол  $2\vartheta$  в градусах, то есть рельеф искажает интенсивность прямо пропорционально углу  $2\vartheta$ , уменьшая ее в примерно 4 раза при  $2\vartheta=45^\circ$  по сравнению с гладкой поверхностью из того же самого материала. (Любой вид рельефа поверхности слабо сказывается на интенсивности большеугловых линий при  $2\vartheta \rightarrow 180$ ).

По завершении начального этапа КФА, то есть КФА в предположении дисперсной смеси фаз, может быть построен модельный спектр – сумма фона  $B(x)$  и линейной комбинации теоретических спектров фаз с положительными объемными долями (прочие фазы игнорируются), то есть

$$R(x) = B(x) + C \sum_{\alpha} v_{\alpha} I_{T\alpha}^{\max} \cdot \sum_j \frac{y_{j\alpha}}{\sigma(x_{j\alpha})} \left( \frac{2/3}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_{j\alpha} + \Delta}{\sigma(x_{j\alpha})} \right)^2 \right]^m} + \frac{1/3}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_{j\alpha} - 2\Delta}{\sigma(x_{j\alpha})} \right)^2 \right]^m} \right)$$

где  $C$  – подбираемый из условия равенства площадей под экспериментальным и модельным спектрами нормировочный коэффициент,  $I_{T\alpha}^{\text{HKL}}$  – теоретическая интенсивность сильнейшей линии фазы  $\alpha$ ,  $y_{j\alpha}$  – относительная интенсивность  $j$ -той линии фазы  $\alpha$ ,  $x_{j\alpha}$  – соответствующий ей угол  $2\vartheta$ ,  $\sigma = \sigma(x)$  – параметр уширения линий (общий для всех фаз и

зависящий только от  $2\vartheta$ ),  $3\Delta = 3\Delta(x)$  – дублетное расщепление  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  – дублета ( в углах  $2\vartheta$   $3\Delta = 114.6 \cdot \frac{\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{cp}} \cdot \operatorname{tg}\vartheta$ ),  $m$  – кратность лоренциана ( $m=1, 2, 4$  по выбору пользователя).

Полная ширина синглетной линии любой фазы на половине высоты этой линии

$S(x) = K_m \cdot \sigma(x)$ , где  $K_m = 2 \cdot \sqrt{\frac{m}{\sqrt{2}} - 1}$ , также задается пользователем в трех точках на краях углового интервала съемки и в его середине, то есть для трех углов  $2\vartheta$  указывается ширина линий  $S_i$  в градусах. Параметры деформационного, блочного и геометрического (из-за ширины приемной щели счетчика) уширения линий  $u, v, w$  определяются из системы трех уравнений

$$u \cdot \operatorname{tg}\vartheta_i + v/\cos\vartheta_i + w = s_i, \quad (i=1,2,3).$$

Параметр уширения линий  $\sigma(2\vartheta) = (u \cdot \operatorname{tg}\vartheta + v/\cos\vartheta + w)/K_m$ .

Как и фон  $B(x)$ , модельный спектр  $R(x)$  рассчитывается во всех точках съемки экспериментального спектра. И экспериментальный, и модельный спектры могут быть порознь или совместно построены на экране (подпрограмма **F10**). Модельный спектр можно вывести в файл. Для этого нужно выполнить перестановку активного и дополнительного спектра в подпрограмме **Alt/F2** (модельный спектр занесен на место дополнительного), а затем произвести вывод спектра в подпрограмме **F3**.

Для лучшего различения двух спектров можно умышленно завышать ширину линий модельного спектра по сравнению с линиями экспериментального спектра.

### Метод подгонки спектра.

Подгонка спектра может быть выполнена как для симметричной схемы съемки на отражение, так и при скользящей геометрии (при постоянном скользящем угле падающего или дифрагированного луча). Геометрия съемки указывается в начале подпрограммы.

В подгонке экспериментального спектра может участвовать до 15 кристаллических фаз и, кроме того, одна аморфная, спектр которой отнят экспериментально (это может быть и кристаллическая фаза, но тогда в ней будут зафиксированы ширина линий и их местоположение). При этом общее число подгоночных параметров не должно превышать 51. При подгонке минимизируется функция, являющаяся суммой квадратов разностей экспериментального и модельного спектров в каждой точке съемки. Модельный спектр является суммой модельных спектров отдельных фаз, вклад от каждой фазы пропорционален объемным долям фаз. При расчете модельного спектра от каждой фазы учитывается вклад блочного и деформационного уширения, а также возможен учет геометрического уширения, а также смещения линий, связанного с поглощением и юстировочными погрешностями. Форма линий описывается лоренцианом соответствующей кратности (см. ниже).

Варьируемые при оптимизации параметры, а также их начальные значения указываются в специальной таблице. Активными параметрами являются те, рядом с которыми стоит признак активности – "\*". Перемещение по таблице осуществляется с помощью клавиш курсора. Для отмены активности параметра, например, микродеформации, для всех фаз можно нажать комбинацию клавиш **Ctrl/E** (в общем случае **Ctrl+буква**, стоящая в заголовке соответствующего столбца таблицы), для включения активности этого же параметра по всем фазам нажимается клавиша **E** (в общем случае – буква, стоящая в заголовке соответствующего столбца таблицы). В колонке "n" – задается степень лоренциана, описывающего форму линий данной фазы. Обычно этот параметр берется равным 2. Для увеличения кратности лоренциана на 1 для всех фаз можно использовать клавишу **N**, для уменьшения – **Ctrl/N**.

Следует иметь в виду, что для одновременного определения параметров  $D_\alpha$  (диаметр блока фазы  $\alpha$ ) и  $\epsilon_\alpha$  (среднеквадратичная микродеформация фазы  $\alpha$ ) необходимо, чтобы в спектре присутствовали хотя бы две линии фазы  $\alpha$  под значительно различающимися углами  $2\vartheta$ , так как разделение эффектов блочного и деформационного уширений основано на различной

зависимости того и другого от угла  $2\vartheta$  ( $\sim 1/\cos\vartheta$  и  $\sim \operatorname{tg}\vartheta$ , соответственно), иначе система уравнений окажется вырожденной.

Под значительным различием углов  $2\vartheta$  имеется в виду присутствие в спектре различных порядков отражения от одной и той же линии, то есть протяженность интервала съемки  $\sim 100^\circ$ . В остальных случаях лучше по каждой фазе включать в оптимизацию один из параметров  $D_\alpha$  и  $\epsilon_\alpha$ , а не оба одновременно, памятуя об их взаимной несовместимости. Следует помнить, что назначение программы PHAN% – количественный фазовый анализ, а не разделение блочного и деформационного уширений, что лучше делать в программе "PROFILE" с корректным учетом геометрического уширения.

Параметры решетки  $a_{\text{ок}}$  нельзя включать в оптимизацию, то есть делать "размороженными", варьируемыми, если в интервале съемки присутствуют менее  $m_\alpha$  линий от данной фазы (зависит это и от степени перекрытия линий фазы  $\alpha$  с линиями других фаз), где  $m_\alpha$  – число параметров решетки. Вырождение системы уравнений может произойти даже и при удовлетворении этого условия, если линии не являются независимыми (например, несколько линий типа (00L) в гексагональной сингонии или все линии типа (HK0)) или при значительной перекрытости линий, когда некоторые линии хорошо "замаскированы".

Начальные значения параметров решетки фаз  $a_{\text{ок}}$  – либо банковские, либо измененные при ручной подвижке линий. Начальные значения  $D_\alpha$  и  $\epsilon_\alpha$ , задаются пользователем при редактировании таблицы. Диапазон изменения этих величин:  $10 \leq D \leq 10\,000$  анг.,  $0 \leq \epsilon \leq 5\%$  (разумное максимальное значение едва ли превышает 0.5 %).

После заполнения таблицы с указанием активных параметров задается вопрос о включении в оптимизацию текстурных параметров (см. ниже).

Затем следует вопрос о включении в оптимизацию аморфной фазы, если ее спектр был загружен, и если введенный затем анализируемый спектр отснят на том же излучении, в том же интервале и с тем же шагом, что и спектр аморфной фазы.

Затем задается вопрос об учете фона. Фон может отделяться двумя способами. Если предварительно делался фазовый анализ методом интервалов, то есть определены интервалы линий и фона и проведен сам фон, то подгонка спектра может выполняться внутри интервалов с линиями, используя готовый, ранее отделенный фон, то есть не включая его в процесс оптимизации. Основной же способ отделения фона – оптимизация с плавающим фоном во всем интервале съемки, что, конечно, увеличивает число подгоночных параметров и длину аппроксимируемого участка спектра, а, значит, и время счета. Для плавающего фона пользователь задает степень аппроксимирующего его полинома.

При анализе с участием аморфной фазы следует, видимо, ограничиваться простейшим постоянным фоном (то есть полиномом нулевой степени), уровень которого как раз и будет оптимизироваться. При съемке кристаллического образца монохроматором на дифрагированном луче фон обычно практически не меняется с углом  $2\vartheta$ . Постоянный фон обычно присутствует и в спектре аморфной фазы.

Более правильным было бы вычитать из спектра аморфной фазы фон этого же образца в полностью закристаллизованном состоянии (отснятого, естественно, в тех же условиях). Этот фон складывается из флюоресценции, которая зависит только от химического состава образца, собственного шума счетчика, воздушного фона, рассеяния кратных гармоник  $\lambda/n$  и пр. Флюоресценция нередко может, главным образом, вызываться фотонами сплошного спектра трубки и полностью или частично пропускаться задним монохроматором, особенно, графитовым – с широким спектральным окном пропускания. Монохроматор же, отличный от графитового, может исказить заложенное при аппроксимации спектра соотношение интенсивностей  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  синглетов 2:1. По смыслу оптимизируемый фон – разность фона образца и фона аморфной фазы с некоторым коэффициентом, пропорциональным объемной доле аморфной фазы. Если оптимизируемый фон отрицателен, что может быть связано с изменением спектра аморфной фазы при кристаллизации, от учета фона можно отказаться вообще, то есть предполагать нулевой фон.

После вопроса о фоне задаются вопросы об учете дополнительных подгоночных параметров – параметра геометрического уширения  $\sigma_0$ , нуля счетчика, или центра тяжести прямого

пучка на рабочих щелях  $x_0$ , выдвига поверхности образца с оси гониометра – юстировочной погрешности  $t$ , глубины проникновения излучения в образец  $z$ .

Разумеется, желательнее проводить съемку на хорошо отъюстированном аппарате с малым геометрическим уширением линий в сравнении с физическим ( $\sigma_0 \cong \frac{h_\phi + h_{ш}}{R_r} \cdot \frac{180}{\pi}$ , где  $h_\phi$  и  $h_{ш}$  – ширины проекции фокуса трубки и приемной щели счетчика), что позволяет не учитывать параметры  $\sigma_0$ ,  $x_0$ ,  $t$ . Параметр же  $z$ , вообще, существует лишь при съемке слабо поглощающих материалов, таких как Ве, когда из-за глубокого проникновения излучения в образец появляется вклад и в геометрическое уширение линий, а форма линий становится асимметричной.

Если имеется одна кристаллическая фаза, а в оптимизацию включены три параметра  $x_0$ ,  $t$ ,  $z$ , так же, как и параметры решетки, приводящие к сдвигу линий теоретического спектра, то для разрешимости системы уравнений необходимо иметь по меньшей мере  $m_\alpha + 3$  линий данной фазы в спектре.

Если имеется только одна кристаллическая фаза, а в оптимизацию включается и параметр геометрического уширения  $\sigma_0$ , то необходимо иметь, как минимум, три линии от этой фазы под значительно различающимися углами  $2\vartheta$  (3 неизвестных –  $D_\alpha$ ,  $\epsilon_\alpha$ ,  $\sigma_0$  требуют не менее трех уравнений при МНК-подгонке).

При задании активных параметров надо иметь в виду, что увеличение числа подгоночных параметров увеличивает время счета. Вообще, время счета приблизительно пропорционально числу точек в спектре и квадрату числа подгоночных параметров.

Перед началом оптимизации пользователь должен указать метод оптимизации – **метод Ньютона** или **градиентная минимизация**. В методе Ньютона после определения начального значения линейных параметров минимизация производится линеаризованным по приращениям всех параметров (линейных и нелинейных) МНК, то есть методом Ньютона с аналитически рассчитываемыми производными. В случае отсутствия сходимости итераций производится переход к методу сопряженных градиентов Флетчера-Ривса. Градиентная минимизация производится по нелинейным параметрам, линейные же при каждом расчете функции рассогласования спектров  $U$  оптимизируются вложенным МНК. По окончании круга градиентной минимизации (число расчетов градиента равно числу нелинейных параметров) производится возвращение в метод Ньютона.

Метод Ньютона обычно быстрее приводит функцию к минимуму, то есть к окончанию расчета. Однако он не работает, если функция далека от точки минимума. Поэтому если расчет выполняется первый раз, стоит попытаться провести оптимизацию методом Ньютона. Если из предыдущих расчетов известно, что метод Ньютона сразу не срабатывает, то в целях экономии времени счета следует сразу начинать оптимизацию градиентом.

При подгонке спектра минимизируется функция:

$$U(A_\alpha, D_\alpha, \epsilon_\alpha, a_{\alpha k}, A_{\epsilon}, B_k, \sigma_0, x_0, t, z) = \sum \frac{1}{N_i} \cdot \left[ N_i - \sum_\alpha A_\alpha \cdot \varphi_\alpha(x_i) - A_{\epsilon} \cdot R \cdot N_i^{\epsilon_\alpha} - \sum_k B_k \cdot P_k(x_i) \right]^2$$

где  $\alpha$  – номер кристаллической фазы,  $\varphi_\alpha$  – ее спектр в точке  $x$ ,  $A_\alpha$  и  $A_{ам}$  – коэффициенты, пропорциональные объемным долям фаз,  $N_i$  и  $N_i^{ам}$  – импульсы в  $i$ -той точке съемки для анализируемого спектра и спектра аморфной фазы,  $R$  – коэффициент пересчета экспериментальной интенсивности в теоретическую (см. ниже в пункте **подгонка с участием аморфной фазы**),  $B_k$  – коэффициенты фона,  $P_k$  – полиномы Лежандра при переводе всего интервала съемки к интервалу  $[-1, 1]$ ;  $D_\alpha$  и  $\epsilon_\alpha$  – размер (диаметр) блока и среднеквадратичная микродеформация для фазы  $\alpha$ ,  $a_{\alpha k}$  – ее параметры решетки ( $k=1$  для кубической фазы и  $1 \leq k \leq 6$  для триклинной);  $\sigma_0$  – постоянная (не зависящая от угла  $2\vartheta$ ) часть геометрического уширения линий, обусловленная конечной шириной приемной щели счетчика и шириной проекции фокуса трубки;  $x_0$  – нуль счетчика, или центр тяжести прямого пучка на рабочих щелях;  $t$  – выдвиг поверхности образца с оси гониометра (юстировочная

погрешность),  $z$  – глубина проникновения излучения в образец ( $z=1/\bar{\mu}$  где  $\bar{\mu}$  – средний для смеси фаз линейный коэффициент поглощения). Сдвиг, уширение и изменение формы линий (асимметрия синглетов), связанные с вертикальной расходимостью пока не учитываются. Например, сдвиг линий из-за этого в интервале углов  $10^\circ \leq 2\vartheta \leq 170^\circ$

$$\Delta 2\vartheta^\circ = \frac{A}{\sin 2\vartheta} + \frac{B}{\operatorname{tg} 2\vartheta},$$

где константы  $A$  и  $B$  пропорциональны квадратам углов вертикальной расходимости – квадратам высот щелей, зазоров в щелях Соллера и т.п. Правда, сдвиг  $\Delta 2\vartheta^\circ$  относится к центрам тяжести линий, а не к координатам их максимумов, которые не меняются. При исключении из оптимизации параметра  $\sigma_0$ , то есть при  $\sigma_0 = 0$ , предполагается, что доминирует физическое уширение линий.

Спектр кристаллической фазы имеет вид

$$\varphi_\alpha(x) = I_\alpha^0 \cdot \sum_j \frac{\eta_{\alpha j}}{S_n \cdot \sigma_j} \cdot \left\{ \frac{2/3}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_{0j} + \Delta x_j}{\sigma_j} \right)^2 \right]^n} + \frac{1/3}{\left[ 1 + \left( \frac{x - x_{0j} - 2\Delta x_j}{\sigma_j} \right)^2 \right]^n} \right\},$$

где  $I_\alpha^0$  – абсолютная интегральная интенсивность сильнейшей линии фазы  $\alpha$  в единицах программы "SPECTRUM", пересчитываемая по корундовому числу;  $\eta_{\alpha j}$  – относительная интегральная интенсивность  $j$ -той линии этой фазы;  $S_n$  – площадь под лоренцианом кратности  $n$ , то есть  $S_1 = \pi$ ,  $S_n = \pi \cdot \prod_{k=2}^n \left( 1 - \frac{0.5}{k-1} \right)$

при  $n \geq 2$ ;  $x_{0j}$  – теоретическое значение угла  $2\vartheta^\circ$  для  $j$ -той линии фазы на излучении с длиной волны  $\lambda = \lambda_{\text{кэср}}$ , то есть в случае симметричной съемки на отражение

$$x_{0j} = x_0 + \frac{360}{\pi} \cdot \arcsin \left( \frac{\lambda}{2d_j} \right) + \frac{360}{\pi} \cdot \frac{t}{R_r} \cdot \cos \vartheta_j - \frac{180}{\pi} \cdot \frac{z}{R_r} \cdot \cos \vartheta_j \cdot \sin \vartheta_j,$$

где  $\sin \vartheta_j = \frac{\lambda}{2d_j}$ ,  $d_j$  – межплоскостное расстояние, вычисляемое через параметр решетки  $a_{\alpha k}$ ,  $R_r$  – радиус гониометра (заложен  $R_r = 192$  мм; получаемые при оптимизации  $t$  и  $z$  надо домножать  $192/R_r$ );  $3 \cdot \Delta x_j$  – дублетное расщепление  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ , то есть  $3 \cdot \Delta x_j = \frac{360}{\pi} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot \operatorname{tg} \vartheta$ ,

где  $\Delta \lambda = \lambda_{K_{\alpha 1}} - \lambda_{K_{\alpha 2}}$ ; параметр уширения линии

$$\sigma_i = \frac{360}{\pi \cdot S_n} \cdot \sqrt{\left( \frac{4}{3} \cdot \frac{d_j}{D_\alpha} \right)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \vartheta_j + 2\pi \cdot \varepsilon_\alpha^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \vartheta_j + \sigma_0^2}.$$

Если звездочки (\*) в таблице отсутствуют, выполняется простейший линейный МНК – определяются только объемные доли фаз и фон (коэффициенты  $A_\alpha$ ,  $A_{\text{ам}}$ ,  $B_k$  – линейные параметры модели). Нелинейные параметры  $a_{\alpha k}$ ,  $D_\alpha$ ,  $\varepsilon_\alpha$ ,  $\sigma_0$ ,  $x_0$ ,  $t$ ,  $z$  сохраняют свои исходные значения, последние четыре дополнительных подгоночных параметра равны нулю. Такой расчет занимает минимальное время.

Минимизацию можно остановить прерыванием **Ctrl/Alt/Q**, после чего распечатать значения полученных параметров (запоминаются значения параметров, доставляющие наиболее глубокий минимум функции  $U$ ) и посмотреть сравнительный график спектров (подпрограмма **F10**). Теоретический спектр, соответствующий запоминаемым параметрам, восстанавливается, то есть заново рассчитывается, после распечатки этих параметров, так что перед заходом в подпрограмму **F10** сначала **обязательно** нужно распечатать параметры, иначе спектр может оказаться неоптимальным или вообще обнуленным при прерывании оптимизации в произвольный момент времени. Для этого нужно зайти в подпрограмму **F8** и выбрав подгонку спектра зайти сразу в **пункт печать результата**.

Просмотрев значения параметров и графики модельного и экспериментального спектров, оптимизацию можно продолжить, зайдя в соответствующую точку входа – **продолжение оптимизации**. Продолжение оптимизации производится от достигнутого, то есть от тех значений параметров, которые запоминались. Если оптимизацию не прерывать, она заканчивается, когда очередные приращения всех параметров в методе Ньютона достаточны

малы (0.1 % для объемных долей фаз, < 3 анг. для диаметра блока, < 0.0001 анг. для периодов решетки и т.п.) или когда первый шаг по заново вычисленному антиградиенту приводит к увеличению функции.

### Введение поправки на дисперсность.

По завершении КФА в предположении дисперсной смеси фаз предлагается ввести коррекцию на размеры частиц, что может оказаться существенным при  $\mu d \gg 1$  и значительно отличающихся между собой линейных коэффициентах поглощения фаз  $\mu$ .

Коррекция производится усовершенствованным методом Н. Hermann'a и М. Ermrich'a, исходный вариант которого предложен в статье "Microabsorption in powder diffraction", XIII-th Conference on Applied Crystallography (proceedings), Cieszyn, Poland, August 23-27, 1988, p.105-108. В этом подходе используются идеи статистической геометрии архимедовых тел (D.Stoyan, W.S.Kendall, J.Mecke, Stochastic geometry and its applications, Wiley, Chichester, 1987) для бинарной или квазибинарной смеси фаз. В частности, учитывается эффект слипания частиц одной (1-ой) фазы, т.е. увеличение средней хорды непрерывной области данной фазы с ростом ее объемной доли  $v_1$ :

$$d_{1,v_1} = d_{1,0} \cdot \frac{-v_1}{(1-v_1) \cdot \ln(1-v_1)},$$

где  $d_{1,0}$  – средняя хорда изолированной частицы ( $d_{1,v_1} \rightarrow d_{1,0}$  при  $v_1 \rightarrow 0$ ). В основе метода – выражение для парного коррелятора фазы 1, то есть вероятности того, что точка В на расстоянии  $r$  от точки А, принадлежащей фазе 1, также принадлежит фазе 1:

$$g_{11}(r) = \frac{2v_1 - 1 + (1-v_1)^{2-e^{-r/d_{1,0}}}}{v_1}.$$

При  $r \rightarrow 0$  ( $r \ll d_{1,0}$ )  $g_{11}(r) \rightarrow 1$ , тогда как при  $r \rightarrow \infty$  ( $r \gg d_{1,0}$ )  $g_{11}(r) \rightarrow v_1$ .

Коррелятор  $g_{11}(r)$  можно представить в виде ряда:

$$g_{11}(r) = \frac{2v_1 - 1}{v_1} + \frac{(1-v_1)^2}{v_1} \cdot \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{[-\ln(1-v_1)]^k}{k!} \cdot e^{-kr/d_{1,0}}.$$

В приближении Hermann'a – Ermrich'a для бинарной смеси фаз при расчете абсорбционного множителя 1-ой фазы  $Q_1$ , то есть когда рассеивателем падающего фотона служит микрообъем 1-ой фазы, путь падающего луча во включениях 1-ой фазы равен  $L_1 = L \cdot \bar{g}_{11}(L)$ , где  $L$  – общая длина падающего луча в образце,

$\bar{g}_{11}(L) = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L g_{11}(r) \cdot dr$ , и, соответственно, путь во включениях 2-ой фазы  $L_2 = L - L_1 = L \cdot [1 - \bar{g}_{11}(L)]$ . То же самое относится и к дифрагированному лучу, общая длина пути которого в образце при симметричной съемке на отражение также равна  $L$ .

Следовательно, для грубой смеси фаз ( $\mu_\alpha d_\alpha \gg 1$ ) в показателе абсорбционной экспоненты следует заменить  $2\bar{\mu}L$  на  $2\mu_1 L_1 + 2\mu_2 L_2$ . Вводя переменную  $y=L/d_{1,0}$  и используя разложение  $g_{11}(r)$  в ряд, получим:

$$\bar{g}_{11}(L) = \frac{2v_1 - 1}{v_1} + \frac{(1-v_1)^2}{v_1} \cdot \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{[-\ln(1-v_1)]^k}{k!} \cdot \frac{1 - e^{-k \cdot y}}{k \cdot y},$$

где  $y=L/d_{1,0}$ .

Отсюда абсорбционная поправка для 1-ой фазы:

$$K_1 = \frac{Q_1}{Q} = 2\bar{\mu} \cdot d_{1,0} \cdot \int_0^{+\infty} \exp(-2\mu_1 \cdot d_{1,0} \cdot y \cdot \bar{g}_{11}(y) - 2\mu_2 \cdot d_{1,0} \cdot y \cdot [1 - \bar{g}_{11}(y)]) \cdot dy.$$

Аналогично рассчитывается абсорбционная поправка для второй фазы  $K_2$ . Смеси с числом компонентов более двух рассматриваются как квазибинарные, то есть 1-ая фаза вычленяется (что, конечно, делается для всех фаз по очереди), а для ее окружения берется средний коэффициент поглощения

$$\bar{\mu}_2 = \sum_{\alpha=2}^n \mu_\alpha \cdot \frac{v_\alpha}{(1-v_1)},$$

где  $n$  – число фаз. Заметим, что для сферических частиц  $d_{1,0} = \frac{2}{3} \cdot D_1$ , где  $D_1$  – диаметр частицы. Таким образом,

если известны коэффициенты поглощения фаз  $\mu_\alpha$ , средние хорды включений фаз  $d_{\alpha 0}$  (их задает пользователь) и объемные доли фаз  $\mathbf{v} = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ , то могут быть рассчитаны абсорбционные поправки  $K_\alpha(\mathbf{v})$ . Необходимо решить систему уравнений

$$C \cdot v_\alpha \cdot K_\alpha(\mathbf{v}) = x_\alpha,$$

где  $x_\alpha$  – получаемые при количественном фазовом анализе множители при спектрах фаз, когда экспериментальный спектр аппроксимируется фоном и линейной комбинацией теоретических (банковских) спектров фаз,  $C$  – нормировочный коэффициент. В случае дисперсной смеси фаз ( $\mu_\alpha \cdot d_\alpha \ll 1$ , точнее  $\mu_\alpha \cdot d_\beta \ll 1$  при любых  $\alpha$  и  $\beta$  или равенства (близости) всех  $\mu_\alpha$  имеем  $K_\alpha(v) = 1$ , откуда

$$v_\alpha = \frac{x_\alpha}{\sum_{\beta=1}^{\eta} x_\beta},$$

поскольку должно выполняться  $\sum_{\alpha=1}^{\eta} v_\alpha = 1$ . Система уравнений решается итерационно. Начальное приближение

$v_{\alpha 0} = x_\alpha / \sum_{\beta=1}^{\eta} x_\beta$ . Если известно приближение  $v_{\alpha m}$ , то рассчитываются поправки  $K_{\alpha m} = K_\alpha(v_m)$ , находится приближение

$$v_{\alpha, m+1} = \frac{x_\alpha}{K_{\alpha m} \cdot \sum_{\beta=1}^{\eta} \frac{x_\beta}{K_{\beta m}}}$$

пока  $|v_{\alpha, m+1} - v_{\alpha, m}| < 0.0001$  при всех  $\alpha$ .

При введении поправки на дисперсность пользователь должен указать через запятую размеры частиц фаз – средние хорды включений в микронах. После этого будет произведен пересчет объемных долей фаз. Следует отметить, что пересчет объемных долей фаз при введении поправок на дисперсность частиц не изменяет оптимального модельного спектра  $R(x)$ , так как в правой части выражения для  $R(x)$  вместо  $C \cdot v_\alpha$  фактически стоит  $x_\alpha$ , то есть оптимальный множитель при теоретическом (банковском) спектре фазы  $\alpha$ .

### Подгонка с участием аморфной фазы.

Если анализ проводится с "аморфной" фазой, то сначала нужно ввести ее спектр (обычным образом, – на место основного спектра), затем соответствующей подпрограммой (**F4 – пересылка основного спектра в спектр аморфной фазы**) перевести его на место спектра аморфной фазы.

При пересылке будут запрошены интегральные интенсивности некоторой линии (HKL) порошкового кристаллического эталона, например, линии (111) дисперсного ( $\leq 5$  мкм) прессованного порошка Ni с правильными, то есть соответствующими кинематической теории интегральными интенсивностями линий, и теоретическая интегральная

интенсивность ( абсолютная, то есть  $P_{HKL} \cdot \left| \frac{F_{HKL}^{III}}{V_{III}} \right|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta \cdot \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot e^{-2M}$ ) линии (HKL)

эталона при расчете по программе "SPECTRUM" –  $\Gamma_{T\alpha}^{эт.эксп.}$ . Экспериментальная

интегральная  $\Gamma_{T\alpha}^{эт.эксп.}$  рассчитывается по подпрограмме начальной обработки "OUTSET" и имеет размерность имп. · град./сек.

Анализируемый спектр, спектр аморфной фазы и кинематический эталон должны быть сняты в одних и тех же условиях, то есть при совпадении излучения, режима трубки и щелей. Кроме того, у анализируемого спектра и спектра аморфной фазы должны совпадать интервал и шаг съемки (экспозиции могут различаться; вообще, лучше чистую аморфную фазу снять несколько раз и сложить эти спектры в "OUTSET" для улучшения статистики). Линия (HKL) кинематического эталона, естественно, может сниматься в своем собственном интервале, со своим шагом и экспозицией.

Запрашиваются также линейный коэффициент поглощения кинематического эталона  $\mu_{эт}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) на рабочем излучении (выдается программой "SPECTRUM"), средняя атомная плотность аморфной фазы  $\rho_0$  ( $\text{анг}^{-3}$ , или  $\text{ат./анг}^3$ ) и элементный (атомный) состав в виде Ni<sub>2</sub>Ti

и т.п. Линейный коэффициент поглощения аморфной фазы  $\mu_{ам.} = \rho_0 \cdot 1.66 \cdot \sum_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot A_i c_i$ , где

$c_i$  – атомные доли элементов в ней ( $\sum_i c_i = 1$ ,  $A_i$  – атомные веса (г.),  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  – массовые коэффициенты поглощения  $i$ -того элемента на рабочем излучении ( $\text{см}^2/\text{г}$ ). Для кристаллических фаз  $\rho_0 = N_{\text{я}}/V_{\text{я}}$ , где  $N_{\text{я}}$  – общее число атомов всех сортов в элементарной ячейке,  $V_{\text{я}}$  – объем ячейки в  $\text{анг}^{-3}$ . Обычно,  $0.05 \text{ анг}^{-3} \leq \rho_0 \leq 0.11 \text{ анг}^{-3}$ . Если известна весовая плотность аморфной матрицы  $\rho_{\text{в}}$  (в  $\text{г}/\text{см}^3$ ), то по ней можно найти  $\rho_0$ :  $\rho_0 = \rho_{\text{в}} \cdot 1.66 \cdot \sum_i A_i \cdot c_i$

(возможно, при этом следует учесть коэффициент пористости  $v$ ).

Для фольг толщиной  $\leq 20$  мкм  $\mu_{\text{ам}}$  можно измерить экспериментально, например, по ослаблению линии (002) монокристалла графита:

$$\mu_{\text{ам}} = \frac{I}{I - v} \cdot \frac{I}{t_{\text{ам}}} \cdot \ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

где  $v$  – объемная доля пустот (пузырей) в материале,  $t_{\text{ам}}$  – толщина фольги в см,  $N_0$  и  $N$  – число импульсов, зарегистрированных счетчиком за одну и ту же экспозицию без фольги и с фольгой, установленной перпендикулярно падающему или дифрагированному лучу. При этом напряжение на трубке должно быть меньше двух потенциалов возбуждения материала анода трубки  $U_0$  (для Cu  $U_0 = 8.9$  кВ), т.е.  $U_0 < U < 2U_0$ , чтобы исключить фотоны  $\lambda/2$  из сплошного спектра, а интенсивность не должна превосходить  $\sim 100\,000$  имп./сек., чтобы счетчик не захлебывался. Для более толстых фольг  $\rho_0$  может быть определена измерением  $\mu_{\text{ам}}$  на сильно проникающем излучении  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\text{AgK}_{\alpha}$ ,  $\text{AgK}_{\beta}$ .

Наконец,  $\rho_0$  может быть позаимствована у родственной кристаллической фазы.

Для приведения экспериментального спектра аморфной фазы в соответствие с теоретически рассчитанными спектрами кристаллических фаз при оптимизации он домножается на коэффициент

$$R = \frac{1}{T_{\text{ам}}} \cdot \frac{\mu_{\text{ам}}}{\mu_{\text{эт}}} \cdot \frac{I_{\text{HKL}}^{\text{эт.теор.}}}{I_{\text{HKL}}^{\text{эт.эксп}}},$$

где  $T_{\text{ам}}$  – экспозиция на точку съемки спектра аморфной фазы в сек. (при сложении по нескольким прогонам – суммарная).

Доля аморфной фазы может быть определена **только** в методе **подгонки спектра**, где после указания активных параметров в таблице задается вопрос об участии аморфной фазы в подгонке.

### Учет текстуры.

Программа PHAN% позволяет оптимизировать текстурные коэффициенты указанных пользователем фаз, то есть коэффициенты разложения их ФРО (функции распределения ориентировок) по обобщенным симметризованным сферическим гармоникам. Количество подгоночных коэффициентов, необходимых для адекватного описания текстуры, тем больше, чем острее текстура и чем ниже симметрия рассматриваемой фазы.

В настоящей версии программы анализ текстуры проводится по одному отснятому (в симметричной геометрии или скользящим пучком) спектру, то есть без серии наклонов и поворотов приставки, что снижает объем извлекаемой информации о текстуре. Число независимых текстурных коэффициентов фазы (приводящих к изменению относительных интенсивностей линий) не должно в данном случае превышать числа наблюдаемых в спектре линий-полюсов данной фазы. Из числа линий-полюсов исключаются старшие (вторые, третьи и т.д.) порядки отражения от одной и той же плоскости (HKL). Тесное перекрытие линий отдельных фаз может еще более снижать максимально допустимое число текстурных коэффициентов. Избыточное число текстурных подгоночных параметров приводит при оптимизации методом Ньютона к вырождению системы уравнений, а при градиентной оптимизации к "рысканью", то есть к блужданию в многомерном пространстве переменных без существенного снижения минимизируемой функции. Для размытых порошковых текстур



некубических или магнитных кубических фаз обычно бывает достаточно 1-3 текстурных коэффициентов, но для острых текстур шлифа их количество может быть существенно большим. Разумеется, невозможно анализировать крупнозернистый образец, где интенсивности линий имеют случайный характер (ФРО здесь не гладкая плавная функция, а разрывная и дискретная, набор  $\delta$ -функций).

Анализ текстуры выполняется в подпрограмме подгонки спектра. Включить в анализ можно любую фазу, линии которой представлены в банке в индексной форме. Предпочтение следует отдавать фазам, непосредственно занесенным в банк количественного анализа из программы SPECTRUM, а не фазам переписанным из банка качественного анализа.

Это связано с тем, что в ранних ("дотекстурных") версиях SPECTRUM-а при занесении в банк количественного анализа сливались вместе (объединялись) линии с точно совпадающими межплоскостными расстояниями  $d_{HKL}$ , то есть, например, линии (340) и (500) с одинаковой суммой квадратов индексов для фазы кубической сингонии, тогда как влияние текстуры на эти линии различно. При занесении в банк качественного анализа объединяются линии, у которых  $d_{HKL}$  совпадают при округлении с точностью 0.001 анг. (в том числе и в нынешней версии SPECTRUM-а), то есть первой линии (HKL) приписывается суммарная интенсивность нескольких линий с различными (H'K'L'). Кроме того, возможны ошибки при индицировании при перезаписи фаз из-за недостаточной точности хранения  $d_{HKL}$  и периодов решетки в банке (с учетом округления – 0.0005 анг.). Впрочем, вероятности описанных выше сбоях невелики, особенно для расчетных фаз.

Пусть  $\alpha, \beta, \gamma$  – эйлеровские углы разворота кристаллографического базиса фазы относительно лабораторной (связанной с образцом), или внешней системы координат,  $g(\alpha, \beta, \gamma)$  – ФРО, или вероятность найти кристаллографический базис в соответствующей ориентации;  $D_{km}^L(\alpha, \beta, \gamma) = e^{ik\alpha} \cdot d_{km}^L(\beta) \cdot e^{im\gamma}$  – обобщенные сферические гармоники; полярный угол  $\beta$  меняется от 0 до  $\pi$ , азимутальные углы  $\alpha$  и  $\gamma$  – от 0 до  $2\pi$ ; индексы  $k$  и  $m$  меняются от -1 до 1,  $0 \leq L \leq L_{\max}$  ( $L_{\max}$  – тем больше, чем острее текстура).

В силу полноты системы функций  $D_{km}^L(\alpha, \beta, \gamma)$  можно произвести разложение

$$g(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{L,k,m} g_{km}^L \cdot D_{km}^L(\alpha, \beta, \gamma) \quad (1)$$

Поскольку функции  $D_{km}^L(\alpha)$ , где  $\alpha = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ , ортогональны, то есть

$$\int D_{mk}^L(\alpha) \cdot D_{m'k'}^{L*}(\alpha) \cdot d\alpha = \frac{8\pi^2}{2L+1} \cdot \delta_{LL'} \cdot \delta_{mm'} \cdot \delta_{kk'}$$

то

$$G_{km}^L = \frac{8\pi^2}{\sqrt{2L+1}} \cdot g_{km}^L = \sqrt{2L+1} \cdot \int g(\alpha) \cdot D_{km}^{L*}(\alpha) \cdot d\alpha.$$

Здесь \* – комплексное сопряжение,  $d\alpha = d\alpha \cdot \sin\beta \cdot d\beta \cdot d\gamma$ . Так как  $D_{00}^0(\alpha) = 1$  и  $\int g(\alpha) \cdot d\alpha = 1$  (условие нормировки ФРО), то при  $l=k=m=0$  имеем  $G_{00}^0 = 1$ .

Плотность нормалей к плоскостям (HKL) в кристаллографическом базисе ( $z'$  – главная поворотная ось,  $\vartheta'$  – полярный угол с ней,  $\varphi'$  – азимутальный угол) имеет вид:

$$\rho'_{HKL}(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{P_{HKL}} \cdot \sum_{i=1}^{P_{HKL}} \frac{\delta(\vartheta' - \vartheta'_i) \cdot \delta(\varphi' - \varphi'_i)}{\sin\vartheta'_i},$$

где  $P_{\text{HKL}}$  – фактор повторяемости,  $\vartheta'_i, \varphi'_i$  – сферические координаты вектора  $\mathbf{r}_{\text{(HKL)}_i}^*$  в совокупности  $\{\text{HKL}\}$ , то есть суммирование производится по всем лучам звезды векторов обратной решетки  $\mathbf{r}_{\{\text{HKL}\}_i}^*$ . Нормировка такова, что

$$\int_0^\pi \sin \theta' \cdot d\theta' \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi' \cdot \rho'_{\text{HKL}}(\theta', \varphi') = 1,$$

то есть на весь телесный угол  $4\pi$  приходится одна нормаль.

Раскладывая  $\rho'_{\text{HKL}}(\vartheta', \varphi')$  по сферическим гармоникам  $Y_{Lm}(\vartheta', \varphi')$ , получим:

$$\rho'_{\text{HKL}}(\theta', \varphi') = \sum_{L,m} \rho_{Lm}^{\text{HKL}} \cdot Y_{Lm}(\theta', \varphi'),$$

где

$$\rho_{Lm}^{\text{HKL}} = \frac{1}{P_{\text{HKL}}} \cdot \sum_{i=1}^{P_{\text{HKL}}} Y_{Lm}^*(\theta'_i, \varphi'_i)$$

Пусть  $z$  – нормаль к образцу (главная ось внешней системы координат),  $\vartheta$  – полярный угол с ней,  $\varphi$  – азимутальный угол во внешнем базисе. При повороте системы координат сферические гармоники преобразуются по закону

$$Y_{Lk}(\theta, \varphi) = \sum_{m=-L}^L D_{km}^L(\alpha, \beta, \gamma) \cdot Y_{Lm}(\theta', \varphi').$$

Поскольку матрицы  $D_{km}^L$  унитарны, то плотность нормалей во внешнем базисе имеет вид:

$$\rho_{\text{HKL}}(\theta, \varphi) = \sum_{L,m,k} \frac{8\pi^2}{2L+1} \cdot \rho_{Lm}^{\text{HKL}} \cdot g_{km}^L \cdot Y_{Lk}(\theta, \varphi).$$

Условие нормировки, естественно, сохраняется (одна нормаль на весь телесный угол  $4\pi$ ).

Если дифракционный вектор  $\mathbf{q}$  имеет координаты  $\{\vartheta, \varphi\}$  (образует угол  $\vartheta$  с нормалью к образцу), то текстурный множитель в интенсивности линии (HKL)

$$K_{\text{T}}^{\text{HKL}}(\vartheta, \varphi) = \rho_{\text{HKL}}(\vartheta, \varphi) / \bar{\rho}_{\text{HKL}}.$$

При съемке с быстрым вращением кювета текстура принудительно аксиализируется, то есть происходит ее усреднение по азимутальному углу  $\varphi$ :

$$\bar{\rho}_{\text{HKL}}(\theta) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \rho_{\text{HKL}}(\theta, \varphi) \cdot d\varphi.$$

Поскольку  $Y_{Lk}(\vartheta, \varphi) \sim e^{ik\varphi}$ , то вклад в интеграл дадут только гармоники

$$Y_{L0}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \cdot P_L(\cos\vartheta),$$

где  $P_L(x)$  – полиномы Лежандра. Отсюда

$$K_{\text{T}}^{\text{HKL}}(\theta) = \frac{\bar{\rho}_{\text{HKL}}(\theta)}{\bar{\rho}_{\text{HKL}}} = \sum_{L,m} R_{Lm}^{\text{HKL}} \cdot G_{0m}^L \cdot P_L(\cos\theta), \quad (2)$$

где  $R_{Lm}^{\text{HKL}} = \sqrt{4\pi} \cdot \rho_{Lm}^{\text{HKL}}$ . Таким образом, при съемке с быстрым вращением (за счет частичного усреднения текстуры) число текстурных коэффициентов значительно уменьшается, так как остаются только коэффициенты с нулевым левым нижним индексом  $G_{0m}^L$ . Конечно, это приводит к потере части информации о текстуре, но при количественном фазовом анализе текстура является помехой, а не самоцелью.

Заметим, что при симметричной съемке на отражение угол  $\vartheta=0$ , а при нулевом полярном угле азимутальный угол  $\varphi$  не имеет значения, так что вращение в этом случае необязательно (но все равно желательно, так как оно увеличивает число зерен, участвующих в отражении). Поскольку  $P_L(1) = 1$ , то (2) в этом случае принимает вид

$$K_T^{HKL}(0) = \sum_{L,m} R_{Lm}^{HKL} \cdot G_{0m}^L \quad (3)$$

Из-за того, что звезда векторов  $\mathbf{r}_{HKL}^*$  в совокупности  $\{HKL\}$  центральносимметрична, а четность сферических гармоник  $Y_{Lm}(-\mathbf{n}) = (-1)^L \cdot Y_{Lm}(\mathbf{n})$ , отличны от нуля лишь коэффициенты  $R_{Lm}^{HKL}$  с четными  $L$ . Поэтому следует исключить из рассмотрения коэффициенты  $G_{0m}^L$  с нечетными  $L$ .

Поскольку ФРО не должна меняться при поворотах симметрии кристалла, то  $g(\boldsymbol{\alpha}) = g(\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\delta})$ , где  $\boldsymbol{\delta}$  – какой-либо поворот симметрии кристалла в кристаллографическом базисе. С учетом (3), это приводит к связкам между текстурными коэффициентами  $g_{mk}^L$  или, что то же самое,  $G_{mk}^L$ :

$$\sum_{k'=-L}^L D_{kk'}^L(\boldsymbol{\delta}) \cdot g_{mk'}^L = g_{mk}^L,$$

то есть уменьшает число независимых коэффициентов.

Среди некоторых свойств  $d_{mk}^L(\beta)$  отметим, что  $d_{mk}^L(0) = \delta_{mk}$ ,  $d_{mk}^L(\pi) = (-1)^{L-k} \cdot \delta_{k,-m}$ . В частности отсюда следует, что если главная ось кристаллографического базиса (ось  $z'$ )

имеет порядок  $n$ , то ненулевыми будут лишь коэффициенты  $g_{mk}^L$ ,  $n$ , то есть те, у которых правый нижний индекс кратен порядку оси.

Поскольку  $g(\boldsymbol{\alpha})$  действительна, всегда должно выполняться  $g_{0,-k}^L = (-1)^k \cdot g_{0,k}^L$ . При наличии поворотной оси 2-го порядка перпендикулярной главной оси в силу связок симметрии  $g_{0,-k}^L = (-1)^k \cdot g_{0,k}^L$ , откуда следует, что  $g_{0,k}^L$  действительны.

Можно показать, что число независимых коэффициентов  $g_{m,k}^L$  при фиксированных  $L$  и  $m$  равно (от  $m$  оно не зависит)

$$N_L = \frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M \frac{\sin \left[ (2L+1) \cdot \frac{\pi}{n_i} \right]}{\sin \left( \frac{\pi}{n_i} \right)}, \quad (4)$$

где  $M$  – порядок подгруппы поворотов дифракционного класса кристалла (в обратной решетке всегда есть центр инверсии, поэтому вместо точечной группы следует брать дифракционный класс),  $n_i$  – порядок  $i$ -того элемента группы, то есть порядок поворотной оси.

Так в высшем дифракционном классе кубической сингонии  $m\bar{3}m$  имеем один (тождественный) элемент порядка 1, 9 поворотов 2-го порядка, 8 поворотов 3-го порядка, 6 поворотов 4-го порядка ( $M=24$ ). Обозначив  $H_{Ln} = \frac{\sin[(2L+1) \cdot \pi/n]}{\sin(\pi/n)}$ , получим, что число независимых коэффициентов  $G_{0k}^L$  равно  $N_L = (H_{L1} + 9H_{L2} + 8H_{L3} + 9H_{L4})/24$ , то есть 0, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 2, 2, 3, 2, 3, 3, 3, 3, 4 при  $L=2, 4, 6, 8, \dots$ , 36 соответственно.

В частности, коэффициент  $G_{00}^2 \equiv 0$ . Поскольку порядок главной оси 4, то отличны от нуля только коэффициенты  $G_{0,4k}^L$ . Все связки между зависимыми и независимыми коэффициентами можно получить на основе одного

поворота симметрии вокруг наклонной оси 3-го порядка  $\boldsymbol{\delta}_{xyz} = \{0, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\}$ . Эти связки до  $L=24$  приведены в таблице 1 (зависимые коэффициенты выражены через независимые  $G_{00}^4, G_{00}^6, G_{00}^8, G_{00}^{10}, G_{00}^{12}, G_{0,12}^{12}, G_{00}^{14}, G_{00}^{16}, G_{0,12}^{16}$  и т.д.).

Таблица 1.

Связки между коэффициентами  $g_{0k}^L$  (или  $G_{0k}^L$ ) с одинаковым  $L$ , налагаемые требованиями инвариантности ФРО по отношению к поворотам симметрии кубического кристалла.

$g_{04}^4 = 0.597614 \cdot g_{00}^4$
$g_{04}^6 = -1.870829 \cdot g_{00}^6$
$g_{04}^8 = 0.376051 \cdot g_{00}^8$ $g_{08}^8 = 0.572960 \cdot g_{00}^8$
$g_{04}^{10} = -1.007663 \cdot g_{00}^{10}$ $g_{08}^{10} = -1.199359 \cdot g_{00}^{10}$
$g_{04}^{12} = -1.278327 \cdot g_{00}^{12} + 2.887529 \cdot g_{0,12}^{12}$ $g_{08}^{12} = 2.658764 \cdot g_{00}^{12} - 4.164950 \cdot g_{0,12}^{12}$
$g_{04}^{14} = -0.735361 \cdot g_{00}^{14}$ $g_{08}^{14} = -0.789107 \cdot g_{00}^{14}$ $g_{0,12}^{14} = -0.958158 \cdot g_{00}^{14}$
$g_{04}^{16} = 0.620503 \cdot g_{00}^{16} - 0.983128 \cdot g_{0,12}^{16}$ $g_{08}^{16} = 0.128345 \cdot g_{00}^{16} + 0.509259 \cdot g_{0,12}^{16}$ $g_{0,16}^{16} = 0.671366 \cdot g_{00}^{16} - 0.394654 \cdot g_{0,12}^{16}$
$g_{04}^{18} = -0.457864 \cdot g_{00}^{18} + 0.205612 \cdot g_{0,12}^{18}$ $g_{08}^{18} = -1.216501 \cdot g_{00}^{18} - 0.881666 \cdot g_{0,12}^{18}$ $g_{0,16}^{18} = -1.033040 \cdot g_{00}^{18} - 0.302686 \cdot g_{0,12}^{18}$
$g_{04}^{20} = 0.711887 \cdot g_{00}^{20} - 1.551286 \cdot g_{0,12}^{20}$ $g_{08}^{20} = 0.195077 \cdot g_{00}^{20} + 0.264288 \cdot g_{0,12}^{20}$ $g_{0,16}^{20} = -0.028372 \cdot g_{00}^{20} + 1.235666 \cdot g_{0,12}^{20}$ $g_{0,20}^{20} = 0.722283 \cdot g_{00}^{20} - 0.686675 \cdot g_{0,12}^{20}$
$g_{04}^{22} = 0.272109 \cdot g_{00}^{22} + 1.421139 \cdot g_{0,12}^{22}$ $g_{08}^{22} = -2.966468 \cdot g_{00}^{22} - 4.432198 \cdot g_{0,12}^{22}$ $g_{0,16}^{22} = 1.681457 \cdot g_{00}^{22} + 4.147966 \cdot g_{0,12}^{22}$ $g_{0,20}^{22} = -1.824164 \cdot g_{00}^{22} - 1.957568 \cdot g_{0,12}^{22}$
$g_{04}^{24} = -0.893166 \cdot g_{00}^{24} + 0.088389 \cdot g_{0,12}^{24} + 2.179054 \cdot g_{0,24}^{24}$ $g_{08}^{24} = 0.520648 \cdot g_{00}^{24} - 0.403467 \cdot g_{0,12}^{24} - 0.321506 \cdot g_{0,24}^{24}$ $g_{0,16}^{24} = 1.665965 \cdot g_{00}^{24} - 1.020912 \cdot g_{0,12}^{24} - 2.186683 \cdot g_{0,24}^{24}$ $g_{0,20}^{24} = 0.800708 \cdot g_{00}^{24} + 0.325651 \cdot g_{0,12}^{24} - 1.104472 \cdot g_{0,24}^{24}$

В PHAN% на печать в качестве результата оптимизации выводятся только независимые коэффициенты. В низшем дифракционном классе кубической сингонии  $m\bar{3}$  имеется один (тождественный) элемент 1-го порядка, 3 поворота 2-го порядка и 8 поворотов 3-го порядка ( $M=12$ ), откуда  $N_L = (H_{L1} + 3H_{L2} + 8H_{L3})/12$ , то есть 0, 1, 2, 1, 2, 3, 2, 3, 4, 3, 4, 5, 4, 5, 6, 5, 6, 7 при  $L=2, 4, 6, 8, \dots, 36$  соответственно.

По-прежнему, все связи между коэффициентами можно получить на основе одного поворота симметрии  $\delta_{3xyz}$ .

Сохраняются все коэффициенты  $G_{0,4k}^L$  (зависимые и независимые) высшего дифракционного класса и связи между ними. Поскольку порядок главной оси (оси  $z'$ ) теперь 2, а не 4, то появляются дополнительные коэффициенты вида  $G_{0,4k+2}^L$ . Эти коэффициенты не смешиваются с коэффициентами  $G_{0,4k}^L$  и образуют, как и последние, связи только между собой. Коэффициенты  $G_{00}^2, G_{02}^2, G_{02}^4, G_{02}^8, G_{06}^8$  равны 0. Связки между остальными зависимыми и независимыми коэффициентами вида  $G_{0,4k+2}^L$  приведены в таблице 2.

Таблица 2.

*Дополнительные (к высшему классу) независимые коэффициенты и связи для кристалла низшего дифракционного класса кубической сингонии.*

$g_{06}^6 = -0.6742 \cdot g_{02}^6$
$g_{06}^{10} = 0.196116 \cdot g_{02}^{10}$ $g_{0,10}^{10} = -0.718467 \cdot g_{02}^{10}$
$g_{06}^{12} = -3.929526 \cdot g_{02}^{12}$ $g_{0,10}^{12} = 2.479326 \cdot g_{02}^{12}$
$g_{06}^{14} = 0.319636 \cdot g_{02}^{14}$ $g_{0,10}^{14} = 0.025943 \cdot g_{02}^{14}$ $g_{0,14}^{14} = -0.742441 \cdot g_{02}^{14}$
$g_{06}^{16} = -2.589452 \cdot g_{02}^{16}$ $g_{0,10}^{16} = -1.008386 \cdot g_{02}^{16}$ $g_{0,14}^{16} = 2.052470 \cdot g_{02}^{16}$
$g_{0,10}^{18} = 0.900885 \cdot g_{02}^{18} - 2.021315 \cdot g_{06}^{18}$ $g_{0,14}^{18} = -0.513877 \cdot g_{02}^{18} + 1.248536 \cdot g_{06}^{18}$ $g_{0,18}^{18} = -0.689059 \cdot g_{02}^{18} - 0.187399 \cdot g_{06}^{18}$
$g_{06}^{20} = -1.960479 \cdot g_{02}^{20}$ $g_{0,10}^{20} = -1.296981 \cdot g_{02}^{20}$ $g_{0,14}^{20} = -0.180371 \cdot g_{02}^{20}$ $g_{0,18}^{20} = 1.807572 \cdot g_{02}^{20}$
$g_{0,10}^{22} = 0.656617 \cdot g_{02}^{22} - 1.124853 \cdot g_{06}^{22}$ $g_{0,14}^{22} = 0.351120 \cdot g_{02}^{22} - 0.701183 \cdot g_{06}^{22}$ $g_{0,18}^{22} = -0.537795 \cdot g_{02}^{22} + 1.106129 \cdot g_{06}^{22}$

$g_{0,22}^{22} = -0.680387 \cdot g_{02}^{22} - 0.225663 \cdot g_{06}^{22}$
$g_{0,10}^{24} = -8.758914 \cdot g_{02}^{24} - 4.709291 \cdot g_{06}^{24}$
$g_{0,14}^{24} = 10.802598 \cdot g_{02}^{24} + 7.199043 \cdot g_{06}^{24}$
$g_{0,18}^{24} = -6.817866 \cdot g_{02}^{24} - 4.381964 \cdot g_{06}^{24}$
$g_{0,22}^{24} = 3.008622 \cdot g_{02}^{24} + 0.855898 \cdot g_{06}^{24}$

Как в высшем, так и в низшем классе кубической сингонии справедливо  $G_{0,-k}^L = G_{0k}^L$  коэффициенты  $G_{0,k}^L$  действительны.

Для всех прочих сингоний (средних и низших) выражение (4) можно упростить:  $N_L = 1 + L/n$ , где  $n$  – порядок главной оси (6, 4, 3, 2, 2, 1 для гексагональной, тетрагональной, тригональной, орторомбической, моноклинной и триклинной сингоний, соответственно),  $L/n$  – деление нацело. В высших дифракционных классах средних сингоний и в орторомбической сингонии из-за наличия поперечной ( $k$  главной оси) оси 2-го порядка справедливо  $G_{0,-k}^L = G_{0k}^L$  и коэффициенты действительны. В низших дифракционных классах средних сингоний, в моноклинной и триклинной сингониях все коэффициенты, кроме  $G_{00}^L$ , комплексны. Из-за того, что

$g_{0,-k}^L = (-1)^k \cdot g_{0k}^{L*}$  (действительность ФРО) можно учитывать только  $G_{0k}^L$  при  $k \geq 0$ . У комплексных коэффициентов независимо изменяются действительные и мнимые части, а, значит, истинное число независимых текстурных коэффициентов удваивается. С учетом сказанного, количество текстурных подгоночных параметров в низших классах средних сингоний, в моноклинной и триклинной сингонии  $N_L = 1 + 2 \cdot (L/n)$ , где  $n=6, 4, 3, 2, 1$  соответственно.

Для всех сингоний, кроме кубической, скрытые зависимые коэффициенты отсутствуют и на печать выводятся все коэффициенты. В случае симметричной съемки на отражение текстурные множители при интенсивностях линий фаз рассчитываются по формуле (3), тогда как при съемке скользящим пучком – по формуле (2) в которой полярный угол  $\vartheta$  между дифракционным вектором и нормалью к образцу заменен на  $\gamma = \vartheta - \alpha$ , где  $\vartheta$  – брегговский угол (полный угол рассеяния  $2\vartheta$ ),  $\alpha$  – фиксированный угол скольжения (падающего или дифрагированного луча, все равно).

Оптимизируются независимые коэффициенты разложения ФРО по обобщенным сферическим гармоникам  $G_{0m}^L$ . В кубической сингонии множители  $R_{0m}^L$  перед ними пересчитываются с учетом связей, а суммирование в (2) и (3) производится только по независимым коэффициентам. По окончании оптимизации по формуле (2) могут быть рассчитаны прямые аксиализированные (усредненные по азимутальному углу) полюсные фигуры  $K_T^{\text{HKL}}(\vartheta)$  для любой линии (HKL) любой текстурованной фазы в интервале углов  $0 \leq \vartheta \leq 90$ .

Следует заметить, что решение имеет физический смысл лишь в том случае, если для всевозможных линий (HKL) во всем интервале углов  $K_T^{\text{HKL}}(\vartheta) \geq 0$ . Нарушение этого условия означает, что количество текстурных подгоночных параметров для данной фазы было необоснованно завышено и его следует сократить. Возможно, текстура имеет случайный, “рваный” характер (крупное зерно) или текстурой пытаются описать вариации интенсивности линий, вызванные какими-либо другими факторами (рельеф, распределение объемной доли фазы по глубине слоя, наличие в фазе дефектов упаковки или политипов и т.п.). Слишком острая текстура может не описываться адекватно просто из-за того, что нельзя взять достаточно большое число подгоночных параметров (мало экспериментальных линий данной фазы в спектре).

В настоящей версии программы обратные полюсные фигуры не строятся, но по текстурным коэффициентам их можно рассчитать следующим образом.

Если какое-то направление  $\mathbf{n}$  имеет во внешнем базисе координаты  $\{\vartheta_0, \varphi_0\}$ , то распределение в этом базисе есть

$$\frac{\delta(\vartheta - \vartheta_0) \cdot \delta(\varphi - \varphi_0)}{\sin \vartheta_0} = \sum_{L,m} R_{Lm} \cdot Y_{Lm}(\vartheta, \varphi),$$

где  $R_{Lm} = Y_{Lm}^*(\vartheta_0, \varphi_0)$ . Поскольку  $Y_{Lm}(\vartheta_0, \varphi_0) = \sum_k D_{mk}^L(\alpha) \cdot Y_{Lk}(\vartheta', \varphi')$ , а средняя плотность

распределения одного направления есть  $\frac{1}{4\pi}$ , то отношение плотности распределения данного направления к средней в кристаллографическом базисе

$$K_n(\theta', \varphi') = 4\pi \cdot \sum_{L,m,k} R_{Lm} \cdot \int D_{mk}^L(\alpha) \cdot Y_{Lk}(\theta', \varphi') \cdot g(\alpha) \cdot d\alpha.$$

Поскольку

$$g(\alpha) = g_{m'k'}^{L'} \cdot D_{m'k'}^{L'}(\alpha) = g_{m'k'}^{L' *} \cdot D_{m'k'}^{L' *}(\alpha)$$

(по повторяющимся индексам суммирование), то

$$K_n(\theta', \varphi') = 4\pi \cdot \sum_{L,m,k} \frac{8\pi^2}{2L+1} \cdot g_{mk}^{L *} \cdot Y_{Lm}^*(\theta_0, \varphi_0) \cdot Y_{Lk}(\theta', \varphi').$$

Если заданное направление – внешняя нормаль к образцу, то  $\vartheta_0 = 0$  и

$$Y_{Lm}^*(\theta_0, \varphi_0) = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \cdot P_L(1) \cdot \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \cdot \delta_{m0}.$$

Поскольку

$$\frac{8\pi^2}{\sqrt{2L+1}} \cdot g_{mk}^L = G_{mk}^L,$$

то

$$K_n(\theta', \varphi') = \sqrt{4\pi} \cdot \sum_{L,k} G_{0k}^{L *} \cdot Y_{Lk}(\theta', \varphi') = \sqrt{4\pi} \cdot \sum_{L,k} G_{0k}^L \cdot Y_{Lk}^*(\theta', \varphi').$$

Поскольку  $G_{00}^0 = 1$  и  $Y_{00}(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{4\pi}$ , то

$$K_n(\theta', \varphi') = 1 + \sqrt{4\pi} \cdot \sum_{L>0,k} G_{0k}^L \cdot Y_{Lk}^*(\theta', \varphi').$$

Для высшего дифракционного класса кубической сингонии (с учетом связей между  $G_{0k}^L$ ):

$$K_n(\theta', \varphi') = 1 + \sqrt{4\pi} \cdot \{G_{00}^4 \cdot [Y_{4,0} + 0.597614 \Re Y_{4,4}] + G_{00}^6 \cdot [Y_{6,0} - 1.870822 \Re Y_{6,4}] + \dots\}.$$

Для вершины (001) стандартного треугольника ( $\vartheta' = 0$ )

$$K_n(0,0) = 1 + \sum_{L>0} G_{00}^L \cdot \sqrt{2L+1} = 1 + 3 \cdot G_{00}^4 + \sqrt{13} \cdot G_{00}^6 + \dots$$

### Съемка скользящим пучком.

Метод подгонки спектра может быть применен не только в случае основной геометрической схемы съемки – симметричной (фокусирующей) съемки на отражение, но и при съемке скользящим пучком, падающим или дифрагированным. Предполагается, что угол скольжения постоянен по ходу всей съемки. Перед расчетным спектром появляется коэффициент асимметрии, учитывающий изменение фактора поглощения излучения в образце,

$$K_{\text{асимм.}} = \frac{2 \sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta},$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – углы входа и выхода. В случае скользящего падающего луча  $\alpha = \text{const}$  (обычно  $3 \div 10^\circ$ ),  $\beta = 2\vartheta - \alpha$ . В случае скользящего дифрагированного луча  $\beta = \text{const}$ ,  $\alpha = 2\vartheta - \beta$ .

Главная цель метода скользящего пучка – уменьшить глубину проникновения излучения в образец  $Z = \frac{\mu^{-1}}{1/\sin\alpha + 1/\sin\beta}$  и сделать ее практически постоянной по ходу всей съемки.

Более чистые условия съемки (меньшую освещаемую падающим пучком на образце площадь) и меньшую дефокусировку (геометрическое уширение линий) обеспечивает метод скользящего дифрагированного луча, но реализовать его можно лишь на гониометре с двумя шаговыми двигателями (независимые приводы счетчика и образца), тогда как в методе  $\alpha = \text{const}$  достаточно просто отцепить образец, то есть сделать его неподвижным.

Асимметричную съемку следует применять, если имеет место распределение объемных долей фаз или их текстуры по глубине слоя в пределах от 0 до  $0.5/\mu$ .

При съемке скользящим пучком происходит сильное ослабление интенсивности из-за рельефа, так что поверхность образца должна быть гладкой.

В случае скользящего падающего луча необходимо применение монохроматора на дифрагированном луче, весьма значительно уменьшающего дефокусировку и геометрическое уширение линий.

При асимметричной съемке изменяются (обобщаются, так как симметричному случаю отвечает  $\alpha = \beta = \vartheta$ ) формулы для систематических геометрических сдвигов расчетного спектра из-за выдвига поверхности образца с оси гониометра  $t$  и линейного коэффициента поглощения  $\mu^{-1}$ :

$$\Delta 2\vartheta^\circ = 57.3 \cdot \frac{t}{R_r} \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{\sin \alpha},$$

$$\Delta 2\vartheta^\circ = 57.3 \cdot \frac{\mu^{-1}}{R_r} \cdot \frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \cdot \sin 2\vartheta.$$

В случае скользящего падающего луча сдвиг спектра из-за выдвига может быть весьма значительным. При  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow 2\vartheta$  оба сдвига имеют одинаковую зависимость от угла  $2\vartheta$  ( $\sim \sin 2\vartheta$ ). При  $\beta \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 2\vartheta$  оба сдвига не зависят от угла  $2\vartheta$ , как и систематический сдвиг из-за нуля счетчика. Поэтому в случае асимметричной съемки наложены некоторые ограничения на выбираемые пользователем комбинации геометрических подгоночных параметров, приводящих к сдвигу спектра.

Монохроматор, однако, не позволяет дифрагированным лучам со всей освещаемой на образце площади (которая становится весьма широкой при  $\alpha \rightarrow 0$ ) проходить к счетчику, то есть искажает интенсивность спектра в зависимости от угла  $2\vartheta$ . Если ширина поперечного сечения падающего пучка у образца есть  $d_n$  ( $d_n \cong 3 \cdot d_{\text{тр}}$ ), где  $d_{\text{тр}}$  – ширина щели на трубке, ограничивающей горизонтальную расходимость прямого пучка), ширина приемной щели на окружности гониометра (перед монохроматором)  $d_{\text{сч}}$ , то до счетчика доходит лишь

$\min(1, \frac{d_{\text{сч}}}{d_n} \cdot \frac{\sin \alpha}{\sin \beta})$  часть отраженных образцом фотонов, так как ширина дифрагированного пучка есть  $d_n \cdot \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$ .

Поскольку  $\beta \geq \alpha$ , то в случае  $d_n \gg d_{\text{сч}}$  коэффициент  $K_{\text{асимм.}} = \frac{2\sin \alpha}{\sin \alpha + \sin \beta}$ . Таким образом, в числителе всегда стоит удвоенный синус скользящего угла, а в знаменателе сумма синусов углов входа и выхода.

При съемке скользящим пучком некоторые изменения претерпевает и анализ текстуры.