

М. А. ШТРЕМЕЛЬ

ГРАНИЦЫ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 14 VI 1971)

Количество информации о структуре во всякой дифракционной картине определяется уровнем помех от флуктуаций интенсивности, обусловленных квантовой природой излучения (¹⁻³). При нахождении координат атомов в ячейке (по положению и интенсивности дифракционных максимумов) предельную сложность структур, поддающихся расшифровке при существующей технике съемки, можно определить по оценкам, приведенным в (⁴). «Тонкая структура» (малые возмущения известной решетки от ее дефектов, флуктуаций концентрации, порядка и т. п.) меняет распределение интенсивности внутри дифракционного максимума — «профиль линий». Пределы разрешимости задач о тонкой структуре оцениваются в настоящем сообщении.

Линия $f(\theta)$ — всегда свертка некоторого «физического» профиля $\varphi(\theta)$ с инструментальным $\psi(\theta)$

$$f(\theta) = \int \psi(t - \theta) \varphi(t) dt. \quad (1)$$

Из-за того, что $f(\theta)$ содержит и помехи, восстановление $\varphi(\theta)$ есть некорректная (по А. Н. Тихонову) обратная задача, неразрешимая без априорной информации о $\varphi(\theta)$ (²). Границы разрешимости этой задачи и оптимальный путь решения найдены (⁵) для случая, когда ядро $\psi(t - \theta)$ интегрального уравнения (1) известно точно.

В рентгеновском и нейтроноструктурном анализе $\psi(\theta)$ есть свертка многих инструментальных функций, и некоторые из них (например, распределение интенсивности по сечению первичного пучка) наперед неизвестны. Поэтому $\psi(\theta)$ определяют съемкой «эталонов», который имеет тот же состав и решетку, но не содержит искомых особенностей тонкой структуры. Тогда ядро в (1) тоже зависит от случайных ошибок эксперимента. Для этого класса задач предложена схема решения (^{3, 6}). Она имеет лишь обычные для структурного анализа ограничения: $\psi(\theta)$ и $\varphi(\theta)$ есть сумма и (или) свертка нескольких профилей, спадающих не медленнее, чем $(a^2 + t^2)^{-1}$, а отсчеты f и ψ — нормально распределенные независимые случайные величины. При соответствующей технике съемки (⁷) условие нормальности выполнено. Тогда схема оптимальна (информация при обработке не теряется) (³), и с ее помощью можно исследовать общие условия разрешимости некоторых типичных задач анализа тонкой структуры.

При данном времени съемки T_n вся доступная информация о линии $f(\theta)$ содержится в интервале углов $|z| < L(T)$ и без потерь переводится в v пар коэффициентов a_k^n, b_k^n разложения $f(\theta)$ в ряд Фурье на отрезке $|z| \leq L$ — статистически независимых и имеющих равные дисперсии $\sigma_n^2 = 2\bar{I}_n / T_n$ (³). Здесь $\bar{I}_n$ — средняя интенсивность в интервале $|z| < L$ (вместе с «фоном» под линией), а v — определено условием $(c_k^n)^2 = (a_k^n)^2 + (b_k^n)^2 > 2\sigma_n^2$ для всех $k \leq v$ (³). Так же — через $a_k^n, b_k^n, \bar{I}_n, T_n$ — представляется инструментальный профиль $\psi(z)$. После его отделения всю доступную информацию о физическом профиле $\varphi(z)$ содержат

2v его коэффициентов Фурье

$$a_k = \frac{a_k^{\pi} b_k^{\pi} + b_k^{\pi} b_k^{\pi}}{c_k^{\pi^2}}; \quad b_k = \frac{a_k^{\pi} b_k^{\pi} - a_k^{\pi} b_k^{\pi}}{c_k^{\pi^2}}; \quad (c_k^2 = a_k^2 + b_k^2)$$

(поэтому, в частности, любые гипотезы о строении линии $\varphi(\theta)$ могут содержать не более 2v независимых параметров структуры α_j). Разрешимость задач определяется как типом гипотезы, так и значениями α_j .

Для структурного анализа наиболее часты гипотезы двух типов:

а) $\varphi(\theta)$ получена «размытием» острой линии без существенного смещения центра тяжести или асимметрии;

б) $\varphi(\theta)$ — сумма нескольких линий (мультиплет), размытие которых одинаково и симметрично (но неизвестно). В случае (а) всю информацию о $\varphi(\theta)$ несут v коэффициентов c_k . Они имеют дисперсию $s_{c_k}^2 = 2c_k^2 q_k$, где

$$q_k = \frac{\sigma_{\pi}^2}{(c_k^{\pi})^2} + \frac{\sigma_{\pi}^2}{(c_k^{\pi})^2} = \frac{2}{(c_k^{\pi})^2} \left(\frac{\bar{I}_{\pi}}{c_k^2 T_{\pi}} + \frac{\bar{I}_{\pi}}{T_{\pi}} \right).$$

Для типа (б) информацию о координатах и интенсивностях компонент мультиплета содержат только значения $r_k = -b_k/a_k$ с дисперсией $s_{r_k}^2 = (1 + r_k^2) q_k$ (6). В обоих случаях функция $\varphi(\theta)$ отображается точкой x в v-мерном пространстве сообщений (8) $\{x_k\}$; ($x_k = c_k/s_{c_k}$ или $x_k = r_k/s_{r_k}$). Хотя a_k и b_k были попарно связаны, и c_k и r_k статистически независимы, так что после перехода в пространство $\{x_k\}$ можно применить обычную для теории связи схему анализа (8), ранее пригодную лишь при точно известном ядре $\psi(\theta)$ (2, 5). Если размеры области существования x_k для совокупности возможных в данной задаче $\varphi(\theta)$ определены центрированными средними квадратами $\langle x_k^2 \rangle$, то число различных «физических профилей» в данной совокупности линий с точностью до мно-

жителя порядка единицы равно $H = \prod_{k=1}^v \langle x_k^2 \rangle^{1/2}$ (5). Пока гипотез о строении $\varphi(\theta)$ нет, условием оптимальной съемки будет максимум H (минимум $\prod_{k=1}^v s_{c_k}^2$) при фиксированном времени $T = NT_{\pi} + T_{\pi}$, где N — число

образцов, снимаемых с одним эталоном.

Если есть априорные гипотезы о строении $\varphi(\theta)$, то возникают задачи выбора между гипотезами и измерения (определения параметров гипотезы α_j). Разрешимость задачи различения линий φ_1 и φ_2 определяется расстоянием между функциями $R = |x_1 - x_2|$. При равном риске ошибки первого рода (когда находят $\varphi_1 = \varphi_2$ при $\varphi_1 \neq \varphi_2$) и второго рода (когда находят $\varphi_1 \neq \varphi_2$ при $\varphi_1 = \varphi_2$), суммарная вероятность ошибки различения * (8)

$$p = \frac{1}{2} - \Phi\left(\frac{R}{2^{1/2}}\right); \quad (2)$$

где

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^t e^{-x^2} dx.$$

Гипотезы различимы с достоверностью $(1 - p_{кр})$, если наименьшее возможное расстояние между функциями φ_1 и φ_2 таково, что $p(R) \leq p_{кр}$. Точно так же при фиксированной гипотезе о строении линий параметр

* Распределение случайной величины R , вообще говоря, отлично от нормального, но (2) не занижает p , поскольку из всех распределений с равной дисперсией нормальное приносит наименьшую информацию (1).

структуры h можно измерить с погрешностью Δh , если для расстояния R между $\varphi(h)$ и $\varphi(h + \Delta h)$ $p(R) \leq p_{кр}$.

Оптимизация съемки зависит еще и от того, разнятся ли φ_1 и φ_2 по всем параметрам α_j или только по данному параметру h . В первом случае гипотеза о строении $\varphi(\theta)$ не меняет условия оптимума $\min \left(\prod_{k=1}^v s_k^2 \right)$. Во втором R зависит только от приращения Δh :

$$x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \approx \frac{\partial x_k}{\partial h} \Delta h \text{ и } R^2 \approx (\Delta h)^2 \sum_{k=1}^v \left(\frac{\partial x_k}{\partial h} \right)^2. \quad (3)$$

В частности, при $p_{кр} = 0,1$ $R \approx 1$, и из (3) измеримое изменение $\Delta h > \left[\sum_{k=1}^v \left(\frac{\partial x_k}{\partial h} \right)^2 \right]^{1/2}$. Например, если проверяется гипотеза о том, что в данном мультиплете одна из составляющих с относительной интенсивностью α_0 и центром тяжести z_0 в свою очередь расщеплена на две компоненты с отношением интенсивностей $\alpha_m / \alpha_{m+1} = K$ и междублетным расстоянием h , то подтверждением гипотезы будет обнаружение $h > 0$. Здесь

$$z_m = z_0 - \xi h; \quad z_{m+1} = z_0 + \eta h; \quad \alpha_m = \alpha_0 \eta; \quad \alpha_{m+1} = \alpha_0 \xi; \\ (\xi = K / (1 + K); \quad \eta = 1 / (1 + K)).$$

Из общих для задач о мультиплете уравнений ⁽⁶⁾ $r_k = B_k / A_k$, где

$$B_k = \sum_j \alpha_j \sin kz_j; \quad A_k = \sum_j \alpha_j \cos kz_j;$$

$$\frac{\partial r_k}{\partial h} = 2\alpha_0 k \xi \eta \sin \frac{kh}{2} \cdot \frac{\sin \left[t_k + k \left(z_0 + \frac{\eta - \xi}{2} h \right) \right] (A_k^2 + B_k^2)^{1/2}}{A_k^2},$$

где $t_k = \arctg r_k$. Тогда при $h \ll 1$ из (3)

$$R^2 \approx h^4 (\alpha_0 \xi \eta)^2 \sum_{k=1}^v \psi_k P_k(I). \quad (4)$$

Здесь

$$\psi_k = \frac{k^4 \sin^2(t_k + kz_0) c_k^2}{A_k^2 + B_k^2} = k^4 \sin^2(t_k + kz_0) v_k^2$$

зависит только от $\varphi(\theta)$ (от положения z_0 , «сдвигов фаз» t_k и Фурье-компонент физического профиля отдельного синглета v_k), а $P_k(I) = (c_k^n)^2 / (s_n^2 + c_k^2 s_n^2)$ — также от профиля эталона и времени съемки.

Когда угловой интервал съемки захватывает всю линию $f(\theta)$, средние интенсивности $\bar{I}_n \approx \bar{I}_n$. Обозначив нормированные Фурье-коэффициенты эталона $\gamma_k = c_k^n / \bar{I}_n$, отношение времени съемки эталона и линии $y = T_n / T_n$ и суммарное число импульсов при съемке линии $\Sigma_n = \bar{I}_n T_n$, из (4) получим общее условие разрешимости дублета

$$R^2 = h^4 (\alpha_0 \xi \eta)^2 (\Sigma_n) \sum_{k=1}^v \frac{\gamma_k^2 \psi_k}{1 + c_k^2 / y}; \quad R \geq 1. \quad (5)$$

При фиксированном h из (5) можно найти оптимальное разбиение времени (y) и инструментальные условия съемки (соотношения γ_k , связанные с I), а из требования $R \geq 1$ установить объем измерений (Σ_n).

В качестве примера рассмотрим задачу обнаружения тетрагональности малоуглеродистого мартенсита. Линия $\{211\}$ стали 15, снятая в $\text{Cr } K_\alpha$ -излучении в интервале углов 2θ шириной 14° при $\bar{I}_n = 222$ имп/сек

и $T_n = 6$ час. имеет $v = 5$ значимых гармоник. Для нее $c_1^2 = 1,932$; $c_2^2 = 0,273$; $c_3^2 = 0,048$; $c_4^2 = 0,002$; $c_5^2 = 0,010$; $r_1 = -0,061$; $r_2 = -0,225$; $r_3 = -0,233$; $r_4 = -1,339$; $r_5 = -5,331$; $v_1^2 = 1,99$; $v_2^2 = 0,285$; $v_3^2 = 0,060$; $v_4^2 = 0,001$; $v_5^2 = 0,001$. Эталон (армко железо) снят при $\bar{I}_n = 204$ имп/сек, $T_n = 2$ час. и имеет $\gamma_1^2 = 0,043$; $\gamma_2^2 = 0,028$; $\gamma_3^2 = 0,018$; $\gamma_4^2 = 0,010$; $\gamma_5^2 = 0,005$. Центр тяжести дублета $z_0 = -0,155$ (масштаб такой, что интервал съемки $|z| \leq \pi$). Если распад в процессе закалки составил $(1 - a_0) = 25\%$, то при $\Sigma_n = 4,8 \cdot 10^6$ имп и $K = 2$ из (5) $h_{\min} = 0,102$, что соответствует междублетному расстоянию $\delta(2\theta) = 14'$. Следовательно, после 8 час. съемки по оптимальной программе возможно измерять тетрагональность, начиная от $0,07\%$ С в мартенсите.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
4 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Клепиков, С. Н. Соколов, Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия, «Наука», 1964. ² В. Ф. Турчин, В. П. Козлов, М. С. Малкевич, УФН, 102, в. 3, 345 (1970). ³ М. А. Штремель, Кристаллография, 14, в. 1, 34 (1969). ⁴ А. А. Левин, Кристаллография, 3, в. 6, 655 (1958). ⁵ В. П. Козлов, Изв. АН СССР, сер. физ. атмосферы и океана, 2, № 2, 137 (1966). ⁶ М. А. Штремель, Л. М. Капуткина, Кристаллография, 15, в. 3, 443 (1970). ⁷ М. А. Штремель, Л. М. Капуткина, А. И. Сабсай, Зав. лаб., № 8, 947 (1969). ⁸ А. А. Харкевич, Борьба с помехами, «Наука», 1965.