

Симулятор рентгеновского дифрактометра

© Т.Н. Романова, Б.Е. Винтайкин, А.М. Зинченко

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

В статье обоснованы эргономические, технические и физические причины необходимости создания симулятора рентгеновского дифрактометра и его значение для процесса обучения студентов в технических вузах. На основе результатов проведенных исследований всех особенностей работы с рентгеновским дифрактометром для изучения кристаллической решетки вещества разработана программная модель симулятора, который позволит проводить виртуальный дифракционный эксперимент с целью выполнения рентгеновского фазового анализа.

Ключевые слова: дифрактометр, дифракция, рентгеновское излучение, симулятор, кристаллическая решетка, кристалл.

Практически все твердые тела имеют кристаллическую решетку, состоящую из атомов одного или нескольких веществ. В кристаллической решетке можно выделить периодически повторяющиеся структуры, называемые элементарными ячейками кристаллической решетки. Изучение кристаллической решетки играет важную роль в физике твердого тела, поскольку практически все механические, тепловые, электрические и магнитные свойства твердых тел объясняются особенностями структуры элементарных ячеек: упругостью, прочностью, проводимостью, сверхпроводимостью, теплоемкостью и другими.

К настоящему времени не создано устройств, которые позволили бы наблюдать взаимное расположение атомов непосредственно в кристаллических телах. Наиболее передовые электронные микроскопы позволяют наблюдать только крупные атомы вещества, а подавляющее множество электронных микроскопов — увидеть лишь группы, состоящие из нескольких атомов.

В настоящее время самым эффективным способом изучения атомной структуры кристалла остается метод дифракции излучений и микрочастиц. Полученные с помощью него данные позволяют полностью описать структуру кристаллической решетки опытного образца кристалла.

Для исследования кристаллической решетки дифракционным методом используют специальную установку, называемую дифрактометром. Схема двукружного дифрактометра представлена на рис. 1.

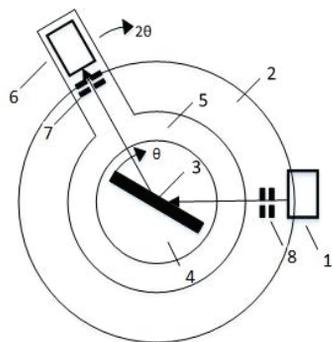


Рис. 1. Схема двукружного дифрактометра

Двукружный дифрактометр представляет собой физическую установку, состоящую из следующих основных частей: рентгеновская трубка 1, генерирующая электромагнитное излучение; гониометр 2, содержащий два соосно-вращающихся вокруг оси 3 стола, на первый из которых (4) помещается исследуемый образец, а на второй (5) — детектор 6, принимающий рассеянное электромагнитное излучение. Между детектором и образцом на пути рассеянных электромагнитных волн стоит коллиматор 7 с двумя щелями. Аналогичный коллиматор 8 располагается между рентгеновской трубкой и образцом.

Образец облучается выходящим из рентгеновской трубки электромагнитным излучением, вследствие чего на кристалле происходит дифракция падающих рентгеновских волн, а детектор принимает вырезанный коллиматором пучок рассеянных рентгеновских волн.

Детектор находится на столе, синхронно вращающимся с исследуемым образцом. Обычно используется схема работы (сканирования), при которой образец постоянно поворачивается с заданной угловой скоростью, а вместе с ним поворачивается и детектор, но со скоростью в два раза большей.

Вся установка соединена с обрабатывающим компьютером, на который посылаются данные о текущем угле поворота образца и детектора, а также зарегистрированной интенсивности электромагнитной волны. По этим данным на компьютере строится график зависимости интенсивности от угла поворота детектора. Всесторонний анализ и обработка этого графика является одной из задач рентгенографического анализа и дает информацию о структуре кристалла.

Предпосылки к созданию программной модели. Как было отмечено выше, с помощью рентгеновского дифрактометра можно получить уникальные данные о структуре исследуемых веществ. По этой причине в покупке дифрактометра и работе с ним могут быть заинтересованы многие научные организации, а также технические университеты в целях обучения студентов передовым технологиям. Однако существует ряд причин, по которым целесообразно создать программный симулятор реальной модели дифрактометра и сначала научиться работать с ним.

1. Поскольку расстояние между атомами кристаллической решетки необходимо измерять с относительной погрешностью $\sim 10^{-4} \dots 10^{-5}$, для получения достоверных данных о кристалле требуется сверхточная работа и настройка дифрактометра. Сложность изготовления подобных приборов, множество тонких настроек, необходимых для получения надежных результатов, обосновывают высокую конечную стоимость аппарата. Цена типовых дифрактометров обычно составляет несколько десятков тысяч долларов. Устройства обладают также и высокой стоимостью часа работы.

2. Рентгеновские дифрактометры при работе производят рентгеновское излучение и газ озон, вредные для здоровья человека, поэтому

для установки требуются специальное помещение, вентиляция, согласование проектов установки и другие условия, которые могут оказаться трудновыполнимыми для технических университетов.

3. Устройства требуют бережного отношения, а также знания оператором того, что нужно сделать для решения своих задач, т. е. необходимо предварительное обучение специалистов.

По этим причинам целесообразно разработать программную модель устройства, полностью симулирующую его работу. Постановке задачи создания такой программной модели работы дифрактометра посвящена данная статья.

Требования к программному симулятору. Симулятор рентгеновского дифрактометра должен позволять достичь следующих целей.

1. Обучение сотрудников и студентов порядку работы с технически сложным устройством — дифрактометром. Для этого в симуляторе будет использовано интерактивное изображение дифрактометра, меняющееся в процессе работы. В симуляторе будет контролироваться последовательность действий, выполняемых оператором, по подготовке к запуску установки и самой работы с ней. Если последовательность действий будет отклоняться от правильной, программа должна реагировать соответствующим образом, сообщив о сути ошибки и предложив ее исправить.

2. Замена настоящего дифрактометра при проведении лабораторных работ. Симулятор дифрактометра должен имитировать получение данных с настоящего устройства в режиме реального времени.

3. Решение самых распространенных задач рентгенографического анализа, т. е. анализа рентгенограммы, с целью получения сведений об исследуемом кристалле.

4. Накопление базы данных известных кристаллических структур и рентгенограмм.

5. Функционирование в рамках экспертной системы.

Интерфейс и параметры управления дифрактометром. Программная модель должна симулировать работу настоящего дифрактометра, поэтому все параметры управления им необходимо отобразить в настройках симулятора.

Любой типовой дифрактометр содержит панель управления, позволяющую задать следующие параметры:

- включить/отключить подачу холодной воды в систему охлаждения дифрактометра;
- включить/отключить подачу напряжения;
- задание напряжения и силы тока на рентгеновской трубке.

Панель управления также имеет информационную часть, на которую выводятся следующие значения текущих параметров дифрактометра:

- напряжения и силы тока на рентгеновской трубке;
- температуры трансформатора и охладителя.

Также любой типовой дифрактометр имеет следующие настройки сканирования:

- начальный и конечный углы;
- шаг по углу;
- скорость сканирования.

Программная модель должна контролировать выполнение строго определенного порядка работы оператора в целях его обучения работе с реальным дифрактометром. Примерный порядок действий оператора можно описать следующим образом:

1. Включить подачу холодной воды в систему охлаждения дифрактометра;
2. Подать напряжение на рентгеновскую трубку. Если при этом не выполнено условие пункта 1 — это ошибка оператора;
3. Выставить на панели управления необходимые силу тока и напряжение рентгеновской трубки. При этом изменять значения этих параметров следует синхронно, без больших шагов, как по силе тока, так и по напряжению. Если шаг большой — это ошибка оператора;
4. Установить образец исследуемого кристалла в гониометр;
5. Выбрать схему сканирования. Задать начальные углы вращения гониометра, называемые истинным нулем прибора;
6. Задать начальный и конечный углы вращения гониометра с кристаллом;
7. Задать угловой шаг регистрации детектора;
8. Задать скорость сканирования;
9. Нажать кнопку Пуск. При этом сначала запускается процедура проверки нуля прибора. Если процедура показала, что прибор не находится в нулевом состоянии — это ошибка оператора. Иначе запускается процедура сканирования, и в окне снятой рентгенограммы начинает появляться график.

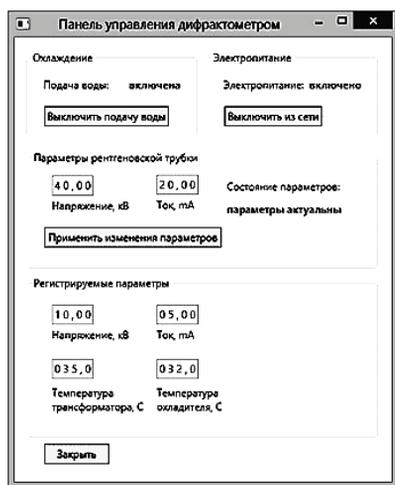


Рис. 2. Окно «Панель управления дифрактометром»

Интерфейс программной модели по настройке параметров изображен на рис. 2, 3.

Изображенные окна интерфейса позволяют настраивать все описанные выше параметры.

База данных кристаллов. Создание локальной базы данных, с которой будет работать симулятор, ставит перед собой две цели: во-первых, сбор и хранение в унифицированном виде данных о кристаллической решетке различных кристаллов, которые впоследствии могут быть собраны из любых источников; во-вторых, сохранение загруженных

пользователем рентгенограмм и результатов его работы с программой.

Источниками для наполнения базы данных кристаллических веществ могут быть различные существующие мировые базы данных. Например, всемирно известная база данных неорганических кристаллов Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) содержит информацию о более чем 140 тыс уже исследованных кристаллических структурах [4]. Существуют и аналогичные российские базы данных: например, «Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов» института экспериментальной минералогии Российской академии наук содержит более 8 тыс наименований [5]. Также источниками данных о кристаллах могут служить различные справочники по рентгеноструктурному анализу.

ER-диаграмма базы данных «Кристаллические вещества» изображена на рис. 4. Основными сущностями на этой диаграмме являются «Элементарная ячейка» и «Рентгенограмма». Сущность «Элементарная ячейка» представляет собой одну элементарную ячейку заданного кристалла. Описания атрибутов этой сущности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Описание атрибутов сущности «Элементарная ячейка»

Название атрибута	Описание
Номер	Номер элементарной ячейки
Название кристалла	Например, алмаз или алюминат кальция-магния
Формула	Формула обозначенного выше кристалла. Например, для алмаза это C, а для алюмината кальция-магния — $\text{CaMgAl}_6\text{O}_{12}$
Сингония	Сингония задает множество пространственных групп, имеющих одну координатную систему. Она дает представление о том, насколько проста будет форма элементарной ячейки. Например, сингония может быть кубической
Пространственная группа	Или кристаллографическая группа. Элементарная ячейка принадлежит к той или иной пространственной группе, если она обладает тем или иным набором пространственных симметрий. Всего существует 230 пространственных групп
Характеристики элементарной ячейки	К характеристикам можно отнести плотность кристалла, объем элементарной ячейки
Параметры элементарной ячейки	У элементарной ячейки в общем случае 6 параметров: длины трех ребер и значения трех углов между каждой парой этих ребер

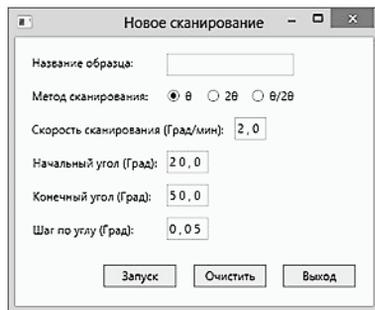


Рис. 3. Окно «Параметры сканирования»

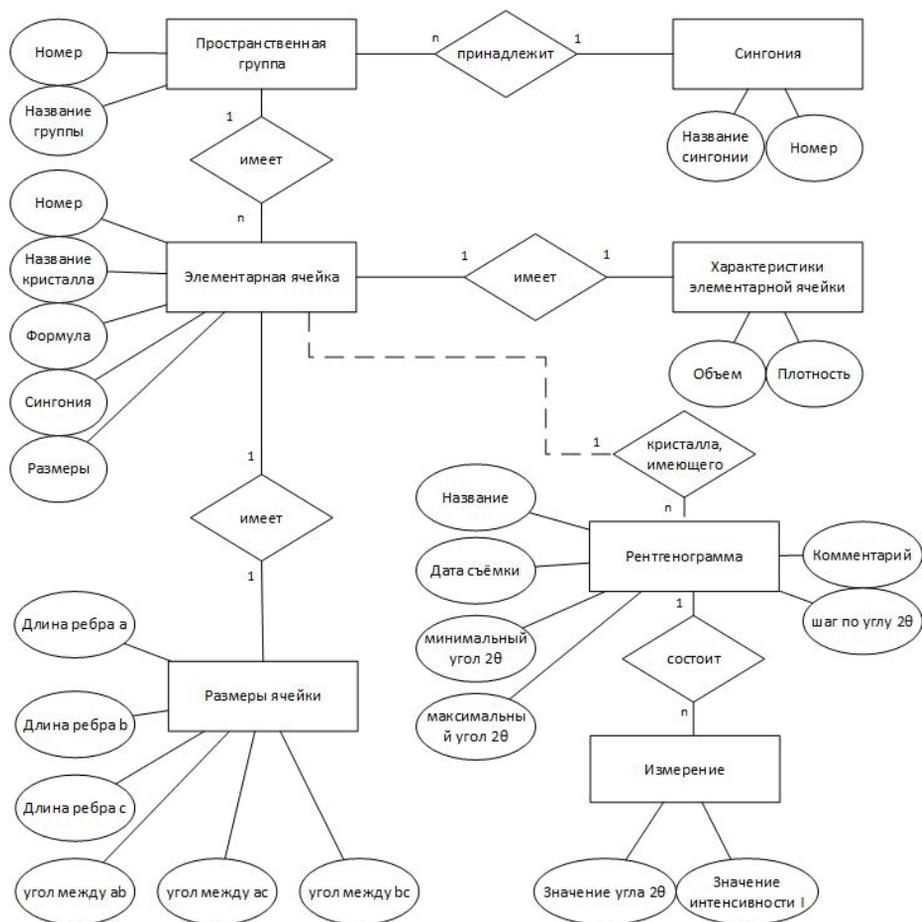


Рис. 4. ER-диаграмма базы данных программы

Второй сущностью является «Рентгенограмма». Она представляет собой рентгенограмму некоторого кристалла, снятую по показаниям дифрактометра. Описания атрибутов этой сущности представлены в табл. 2.

Таблица 2

Описание атрибутов сущности «Рентгенограмма»

Название атрибута	Описание
Название	Название рентгенограммы, заданное оператором
Дата съемки	Дата проведения эксперимента
Минимальный и максимальный углы	Крайние положения детектора при вращении во время работы дифрактометра
Шаг по углу	
Комментарий	Любое описание, заданное оператором
Множество измерений	Данные, из которых состоит рентгенограмма, а именно, множество точек, координата x которых — угол поворота детектора 2θ , а координата y — значение интенсивности

Экспертная система. Экспертная система представляет собой компьютерную систему, способную принимать решение по какой-либо проблеме на основании имеющихся у нее данных. В своей работе по принятию решения экспертная система оперирует множеством фактов — безусловных утверждений о предметной области и множеством правил — связей, позволяющих вывести из имеющихся фактов новые [6].

В программной модели должен быть автоматизирован процесс установления фаз известных кристаллов в исследуемом кристалле, который необходим для индикации рентгенограммы и дальнейшего анализа. В симуляторе будет использоваться экспертная система, которая вместе с экспертом, т. е. пользователем, будет принимать решение о том, какие фазы и в каком количестве содержатся в исследуемом веществе.

Базой знаний экспертной системы являются факты того, что некоторый набор межплоскостных расстояний описывает некоторый кристалл, т. е. факты соответствия названия кристалла и его набора межплоскостных расстояний. Эти факты должны быть взяты из описанной выше базы данных.

Также эксперт сам может добавить некоторые факты, облегчающие работу экспертной системы и делающие ее вывод более четким. Например, если эксперту известно, что в исследуемом веществе содержится только несколько химических элементов (сведения о которых были получены другими методами) или, например, фаза некоторого известного вещества, то он должен добавить эти факты в базу знаний.

Для данной экспертной системы оптимальным является нечеткий продукционный вывод, а значит, необходимо ввести некоторые лингвистические переменные из предметной области, а также правила нечеткого продукционного вывода. Лингвистическая переменная представляет собой заданное свойство некоторой сущности из предметной области, для которого определен диапазон возможных значений с отмеченными на нем четкими значениями данного свойства. Говорят, что значение лингвистической переменной, совпадающее с одним из отмеченных значений, принадлежит отмеченному значению с вероятностью 100%. Промежуточные значения лингвистической переменной, не совпадающие ни с одним из отмеченных значений, могут принадлежать одновременно сразу нескольким отмеченным значениям с различными вероятностями. Вероятности принадлежности к тому или иному отмеченному значению задаются специальными функциями принадлежности, а для наглядности строится график. На рис. 5 приведен один из возможных графиков лингвистической переменной «Скорость» с отмеченными значениями «очень низкая, низкая, средняя, высокая, очень высокая».

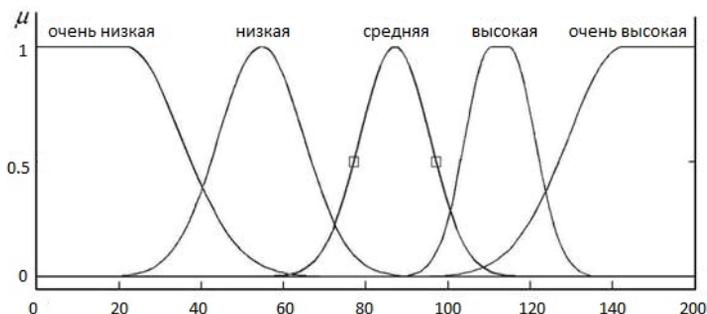


Рис. 5. Функции принадлежности переменной «Скорость»

Лингвистическая переменная нужна для этапа дефазификации нечеткого вывода, т. е. перехода от четких значений свойств сущностей к нечетким. Правила вывода служат для связи утверждений о тех или иных свойствах.

Зададим следующие лингвистические переменные и наборы их четких значений:

1. Яркость спектральной линии: {сильная, слабая, умеренная};
2. Пересечение спектральных линий исследуемого вещества и известного вещества: {сильное, умеренное, слабое, не пересекаются};
3. Отношение пиковых интенсивностей дифракционных линий исследуемого вещества и известного вещества: {много выше, выше, сопоставимы, ниже};
4. Содержание в исследуемом веществе фазы известного вещества: {точно, скорее всего, возможно, может быть, скорее нет}.

Определение экспертной системой фазового состава вещества можно разделить на два этапа. Первый этап заключается в определении множества кристаллов, которые потенциально могут присутствовать в составе исследуемого вещества. Вторым этапом является выбор наиболее подходящего множества веществ, из которых состоит исследуемое вещество.

Ниже приведены правила нечеткого продукционного вывода экспертной системы, используемые на первом этапе доказательства.

1. Если спектральная линия исследуемого вещества **сильной** яркости **сильно** или **умеренно** пересекается со спектральной линией известного вещества **сильной** яркости и линии имеют **сопоставимые** интенсивности, то исследуемое вещество, **возможно**, содержит фазу известного вещества.

2. Если спектральная линия исследуемого вещества **сильной** яркости **умеренно** пересекается со спектральной линией известного вещества **сильной** яркости и высота дифракционной линии исследуемого вещества **больше** высоты дифракционной линии известного вещества, то исследуемое вещество, **может быть**, содержит фазу известного вещества.

3. Если спектральная линия исследуемого вещества **сильной или умеренной** яркости **не пересекается** со спектральной линией известного вещества **сильной** яркости, то исследуемое вещество **скорее не** содержит фазу известного вещества.

Стоит отметить, что на первом этапе доказательства лингвистической переменной «Содержание» в исследуемом веществе фазы известного вещества приписываются наиболее низкие положительные характеристики «возможно» и «может быть», поскольку по совпадению одной линии трудно сказать сделать более точный прогноз.

Рентгенографический анализ. Рентгенографический анализ наиболее часто применяется для решения двух важных задач: проведения рентгеновского фазового и рентгеноструктурного анализа, который в прикладных исследованиях сводится к уточнению структуры фаз, например, их параметров элементарной ячейки.

В задачи рентгенофазового анализа входит определение наличия тех или иных фаз, входящих в кристалл исследуемого вещества, а также доля их присутствия в этом веществе. Рентгенофазовый анализ основан на следующем свойстве абсолютно всех кристаллов: каждый кристалл имеет уникальный набор межплоскостных расстояний, однозначно идентифицирующий данный кристалл. Набор межплоскостных расстояний — это своеобразный «паспорт» кристалла.

Вторая группа задач — рентгеноструктурный анализ. Он ставит перед собой задачу полного восстановления структуры элементарной ячейки кристаллической решетки, а также идентификацию всех атомов, входящих в нее. Эта задача является сравнительно сложной и имеет ряд ограничений как технического, так и фундаментального характера. К фундаментальным ограничениям относится тот факт, что ни один детектор отраженных рентгеновских лучей не может в принципе зафиксировать фазу отраженной волны, регистрируя интенсивность, по которой можно найти только амплитуду отраженной волны. Однако в настоящее время разработаны различные методики и упрощения, позволяющие решить эту задачу в начальном приближении, а потом последовательно уточнять структуру кристалла [1].

Наряду с тем, что проведение полного рентгеноструктурного анализа — задача очень сложная, ее первый этап — определение (или уточнение) параметров элементарной ячейки — задача сравнительно менее трудоемкая и просто решаемая.

С помощью симулятора решаются две обозначенные выше задачи: проведение рентгенофазового анализа и определение (или уточнение) параметров элементарной ячейки. Для решения поставленных задач требуется решить перечисленные далее подзадачи.

1. Необходимо выбрать и применить наиболее подходящий алгоритм аппроксимации точек рентгенограммы. Удобнее применять метод наименьших квадратов. При предварительной обработке для по-

давления шумов применима интерполяция сплайнами или многочленом Лагранжа.

2. Необходимо разбить весь отрезок рентгенограммы на такие отрезки, на каждом из которых исследуемая функция была бы унимодальной. Иными словами, необходимо выделить на рентгенограмме области, содержащие по одному максимуму интенсивности каждая. Эта задача не требует специального алгоритма. К каждой такой области применяют один из методов поиска точки экстремума унимодальной функции. Это может быть метод деления отрезка пополам, золотого сечения или поразрядного поиска.

3. Когда точка максимума известна, необходимо найти дифракционную линию, т. е. абсциссу 2θ , соответствующую максимуму дифракции. Из-за разного рода погрешностей при проведении эксперимента эта линия может не совпадать с максимумом интенсивности, поэтому для более точного ее нахождения используется один из следующих методов. Первый метод состоит в том, что через точки, лежащие по разные стороны от пика интенсивности, но на одной ординате, проводят горизонтальные линии. Далее положения по оси x этих линий усредняют, что и даст положение дифракционной линии [2].

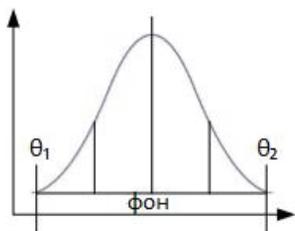


Рис. 6. Спектральная линия и ее границы

Второй, более распространенный, способ состоит в определении центра тяжести полученной спектральной линии, положение которого по оси x выбирается за положение дифракционной линии. Для этого необходимо определить две крайние точки по обе стороны от пика, составляющие «подножие» линии. Они будут определять высоту фона рентгенограммы и ширину линии. Спектральная линия изображена на рис. 6.

Зная ширину, можно найти центр тяжести, используя следующую формулу [3]:

$$\theta_c = \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta) \cdot \theta \cdot d\theta}{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta) d\theta},$$

где θ — угол поворота детектора; I — зарегистрированная в этом положении детектора интенсивность рентгеновского излучения за вычетом фона; θ_c — положение центра тяжести по оси x ; θ_1 , θ_2 — крайние точки, определяющие пределы спектральной линии.

4. По известному положению дифракционных линий необходимо найти межплоскостные расстояния исследуемого вещества, используя знаменитую формулу Брегга — Вульфа:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda,$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние между плоскостью с индексами Миллера hkl и соседней плоскостью; θ — угол скольжения рентгеновских лучей; λ — длина волны рентгеновского излучения.

По полученному набору межплоскостных расстояний, используя различные справочники по кристаллографии или всемирную базу данных структур кристаллических веществ, следует идентифицировать исследуемое вещество. На этом этапе рентгенофазового анализа используется база знаний и правила вывода, о которых рассказано выше.

Выводы. Проанализированы возможные режимы работы дифрактометра и определены формальные критерии для проведения рентгенофазового анализа исследуемого вещества.

По данным критериям сформулированы правила для базы знаний экспертной системы.

Выделены наиболее существенные параметры, которые оказывают влияние на процесс проведения рентгеноструктурного анализа исследуемого образца. Разработан дружественный интерфейс программного комплекса, который позволит в режиме реального времени варьировать эти параметры для выбора наиболее подходящей комбинации физических параметров при проведении эксперимента.

Спроектирован программный комплекс (симулятор), который позволит проводить виртуальные эксперименты с различными веществами, выдвигать гипотезы, планировать эксперимент и проверять правильность гипотез при сравнении полученных результатов с эталонными данными, приведенными в разработанной базе данных.

Проведено аналитическое исследование существующих математических методов, применяемых при рентгенографическом анализе, задачей которого является исследование кристалла по его рентгенограмме. Выбран подходящий набор методов и описаны алгоритмы проведения рентгенографического анализа, которые будут в ближайшее время реализованы в виде программных модулей в рамках построения симулятора с целью автоматизации данных функций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Порай-Кошиц М.А. *Основы структурного анализа химических соединений*. Москва, Металлургия, 1987, 205 с.
- [2] Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. *Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения*. Москва, Металлургия, 1970, 366 с.
- [3] Панова Т.В., Блинов В.И. *Определение параметров элементарной ячейки кристаллов: Учебно-методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ»*. Омск, 2004, 15 с.

- [4] «*Inorganic Crystal Structure Database*». URL: <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html> (дата обращения: 21.04.2013).
- [5] *Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов*. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php> (дата обращения: 21.04.2013).
- [6] Рутковский Л. *Методы и технологии искусственного интеллекта*. Москва, Телеком, 2010, 520 с.

Статья поступила в редакцию 10.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Романова Т.Н., Винтайкин Б.Е., Зинченко А.М.. Симулятор рентгеновского дифрактометра. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6 URL: <http://engjournal.ru/catalog/it/hidden/780.html>

Романова Татьяна Николаевна родилась в 1951 г., окончила Ивановский государственный педагогический институт по специальности математика и программирование в 1973 г. В 1984 г. на факультете ВМиК МГУ им. М.В. Ломоносова защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Доцент кафедры «Программное обеспечение ЭВМ и информационные технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 30 научных работ в области математического моделирования, оптимизации и проектирования информационных систем. e-mail: rtn@bmstu.ru

Винтайкин Борис Евгеньевич родился в 1961 г., в 1984 г. с отличием окончил физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, а в 1987 г. там же получил степень кандидата физико-математических наук. В 1991 г. получил степень доктора физико-математических наук по специальности «Физика твердого тела». С 1993 г. по настоящее время — профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 90 научных работ и изобретений в области физики. e-mail: vintaikb@mail.ru

Зинченко Александр Михайлович родился в 1991 г. Студент 5-го курса кафедры «Программное обеспечение ЭВМ и информационные технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана. В 2012 г. получил степень бакалавра по направлению «Информатика и вычислительная техника». e-mail: sasha-zin@mail.ru