

Podwyższenie wiarygodności rentgeno- graficznych badań materiałowych przez zastosowanie metody regularyzacji

1.. WPROWADZENIE

Ograniczymy się do interpretacji dyfraktogramów rentgenowskich opartych na równaniach całkowych

$$\int_a^b g(x,y) f(y) dy = h(x), \quad x \in [c,d] \quad /1.1a/$$

względnie

$$\int_a^b f(u) g(x-u) du = h(x), \quad /splot/, \quad x \in [c,d] \quad /1.1b/$$

O niektórych właściwościach powyższych równań można się dowiedzieć np. z pracy [4].

Równanie /1.1b/ stanowi podstawę analizy profilu prążka interferencyjnego, przy czym:

$h(x)$ - widmo kątowe natężenia promieniowania ugiętego na preparacie badanym,

$g(x)$ - jak wyżej, lecz na próbce wzorcowej,

$f(x)$ - "czysty" profil dyfrakcyjny /"funkcja poszerzająca"/, nie naruszony czynnikami instrumentalnymi.

Oczekujemy, że:

1^o - zagadnienie 1.1 ma rozwiązanie,

2^o - rozwiązanie jest jednoznaczne,

3^o - małe zmiany h i g powodują małe zmiany f /zależność f od g i h jest ciągła/.

W matematyce zagadnienie spełniające warunki 1^o, 2^o, 3^o /postulaty Hadamarda/ nosi nazwę poprawnie postawionego /zob. np. [1], [3]/.

Niestety, zagadnienie /1.1/ do takich nie należy, co powoduje m.in. znaczne trudności w wyliczeniu rozkładu wymiarów krystalitów z poszerzenia profilu prążka interferencyjnego metodą Warrena i Averbacha [22]. Efekty kwantowe związane z emisją i detekcją promieniowania X

powodują bowiem silne fluktuacje natężenia rozproszonego, co wskutek niespełnienia postulatów 3^o powoduje oscylacyjny przebieg zmodyfikowanych /np. przez numeryczne różniczkowanie/ widm kątowych natężenia rozproszonego /patrz np. rys. 5/. Wobec tego wątpliwe jest wszelkiego rodzaju "przybliżone" rozwiązywanie /1.1/, jeżeli wymagamy pewnego stopnia wiarygodności i ewentualne rozwiązanie może istnieć jedynie w sensie przybliżenia najmniejszych kwadratów.

Według naszego rozeznania najsolidniej podbudowanym sposobem rozwiązywania zagadnień niepoprawnie postawionych w rodzaju /1.1/ jest metoda regularyzacji A. Tichonowa, którą tu w największym skrócie omówimy odsyłając po szczegóły do prac [1,3].

Numeryczne rozwiązywanie zagadnienia /1.1/ wymaga zastąpienia równania całkowego przez układ równań liniowych, całkowania - przez kwadraturę; czyli /1.1/ przybiera postać /wężyki oznaczają wektory/:

$$\tilde{g} \cdot \tilde{f} = \tilde{h} \quad \text{czyli} \quad \sum_{j=1}^n g_{ij} f_j = h_i, \quad i=1, \dots, n \quad /1.2/$$

Poszukuje się wektora \tilde{f}^x spełniającego warunek:

$$\|\tilde{g}\tilde{f}^x - \tilde{h}\| = \min \|\tilde{g}\tilde{f} - \tilde{h}\| \quad /1.3/$$

gdzie $\|u\| = \left(\sum_{i=1}^n u_i^2 \right)^{1/2}$ oznacza euklidesową normę u .

Ze względu na niestabilność funkcjonału $\|\tilde{g}\tilde{f} - \tilde{h}\|$ można, w celu poprawnego znalezienia rozwiązania zagadnienia /1.3/, dodać do niego funkcjonał stabilizujący /oznaczony przez S w /1.4/ i znaleźć rozwiązanie /1.3/ metodą Lagrange'a:

$$\tilde{f}^\alpha : \|\tilde{g}\tilde{f}^\alpha - \tilde{h}\|^2 + \alpha \|\tilde{f}^\alpha\|^2 = \min (\|\tilde{g}\tilde{f} - \tilde{h}\|^2 + \underbrace{\alpha \|\tilde{f}\|^2}_S) \quad /1.4/$$

Tak znalezione rozwiązanie równania /1.2/ jest przybliżeniem pseudo-rozwiązania tego równania /czyli rozwiązania uogólnionego/. Szukamy więc takiego spośród rozwiązań zagadnienia /1.3/, którego norma euklidesowa jest najmniejsza.

Istota korzyści ze stosowania metody regularyzacji Tichonowa polega na rozwiązywaniu zagadnienia wariacyjnego /1.4/ zamiast /1.2/, przy czym rozwiązanie równania /1.4/ znajduje się zazwyczaj w postaci rozwiązania równania Eulera dla /1.4/, mianowicie:

$$\tilde{g}^T \tilde{g} \tilde{f}^\alpha + \alpha \tilde{f} = \tilde{g}^T \tilde{h} \Rightarrow \tilde{f}^\alpha = (\tilde{g}^T \tilde{g} + \alpha E)^{-1} \tilde{g}^T \tilde{h} \quad /1.5/$$

gdzie α - tzw. parametr regularyzacji.

Jak wiadomo z prac [1,3], jeśli błędy określania g i h , $\delta = \|\tilde{h}_0 - \tilde{h}\|$ oraz $\eta = \|\tilde{g}_0 - \tilde{g}\|$ dążą do zera ($\delta \rightarrow 0, \eta \rightarrow 0$) oraz $\alpha \rightarrow 0$ tak, że

$\frac{(\delta + \eta)}{\alpha} \rightarrow 0$, to rozwiązanie zregularyzowane zbliża się do dokładnego:

$\|\tilde{f}^\alpha - \tilde{f}_0\| \rightarrow 0$ /zakłada się, że $\tilde{g}_0 \tilde{f}_0 = \tilde{h}_0$ /.

Istnieją sposoby wyznaczania optymalnych wartości α , dla których błąd $\|f_{\alpha} - f_0\|$ jest najmniejszy /zob. [1,3]/.

2. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA METODY REGULARYZACJI A. TICHONOWA W RĘNTGENOGRAFICZNYCH BADANIACH MATERIAŁOWYCH

2.1. Wyznaczanie funkcji rozkładu średnic cząstek Ag_2S w zawieszynie koloidalnej metodą małokątowego rozpraszania promieni X /MRX/

Badano koloidalną zawieszinę Ag_2S w żelatynie stosując dyfraktometr małokątowy z wiązką padającą o "nieskończonej" wysokości /wiązkę schodkową/ [5]. Wyniki pomiaru widma kąтового natężenia promieniowania były interpretowane na podstawie wzoru z pracy [6]:

$$I(m) = I_e \langle (\delta \rho)^2 \rangle 4\pi^3 \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \frac{8}{15} mR \cdot \underbrace{{}_1F_2 \left[\frac{1}{2}; 2, \frac{7}{2}; (mR)^2 \right]}_A \right\} R^4 F(R) dR \quad /2.1/$$

gdzie: $I(m)$ - zarejestrowane widmo kątowe natężenia promieniowania,
 I_e - natężenie promieniowania rozproszonego przez pojedynczy elektron,

A - uogólniony szereg hipergeometryczny,

$\langle (\delta \rho)^2 \rangle$ - dyspersja rozkładu gęstości elektronowej,

R - promień cząstki rozpraszającej,

$m = \frac{2\pi}{\lambda} \sin 2\theta$, θ - kąt rozpraszania, λ - długość fali.

Podstawiając

$$P(m) = \frac{I(m)}{I_e \langle (\delta \rho)^2 \rangle 4\pi^3} \quad /2.2/$$

oraz

$$I(m, R) = 1 - \frac{8}{15} mR \cdot {}_1F_2 \left[\frac{1}{2}; 2, \frac{7}{2}; -(mR)^2 \right] \quad /2.3/$$

otrzymujemy

$$P(m) = \int_0^{\infty} I(m, R) R^4 \cdot F(R) dR \quad /2.4/$$

Równanie /2.4/ zostało zastąpione układem równań liniowych

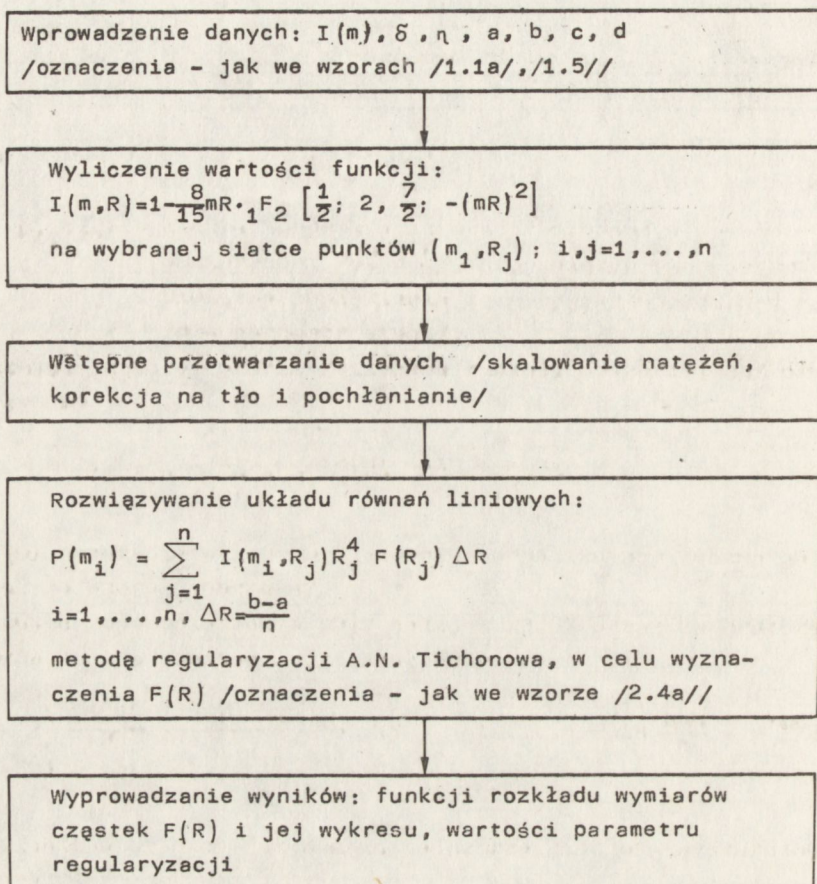
$$P(m_1) = \sum_{j=1}^n I(m_i R_j) \cdot R_j^4 F(R_j) \Delta R; \quad i=1, \dots, n; \Delta R = \frac{b-a}{n} \quad /2.4a/$$

gdzie:

a, b - granice całkowania w zmienionym wzorze 2.4 / b - wystarczająco duże/

i rozwiązane z wykorzystaniem programów w języku FORTRAN zamieszczonych w pracy [3]. Programy te, po uzupełnieniu wyspecjalizowanymi procedurami /skalowanie natężeń, obliczanie wartości szeregu hipergeometrycznego, korekcja na tło i pochłanianie i inne/, były realizowane przez komputer ODRA-1305 w systemie GEORGE-3.

Na schemacie 1 przedstawiono uproszczony przebieg obliczeń funkcji $F(R)$ rozkładu średnic cząsteczek. Szczegóły zamieścimy w pracach [7,8].



Schemat 1. Uproszczony przebieg wyznaczania funkcji rozkładu średnic cząstek $F(R)$ na podstawie analizy małokątowego rozpraszania promieni X

Na rys. 1 pokazano obliczony rozkład wymiarów cząstek $F(R)$ układu modelowego. Jak widać jest on prawie homodispersyjny, co potwierdza poprawność otrzymanych inną metodą wyników [5]. Operowanie funkcją $F(R)$ wymaga jednakże komentarza. Opisuje ona jedynie modelowy poli-dispersyjny układ kul równoważny i n t e r f e r e n c y j n i e układowi badanemu. Ta abstrakcja matematyczna została wprowadzona przez R. Świłkę [6], w celu nadania poglądowości wynikom badań metodą MRX. Do wykorzystania wyników z metody MRX /np. w badaniach nad katalizą/ najodpowiedniejsza jest funkcja $\gamma(r)$ korelacji rozkładu

gęstości elektronowej w badanym preparacie. Funkcja ta ma postać:

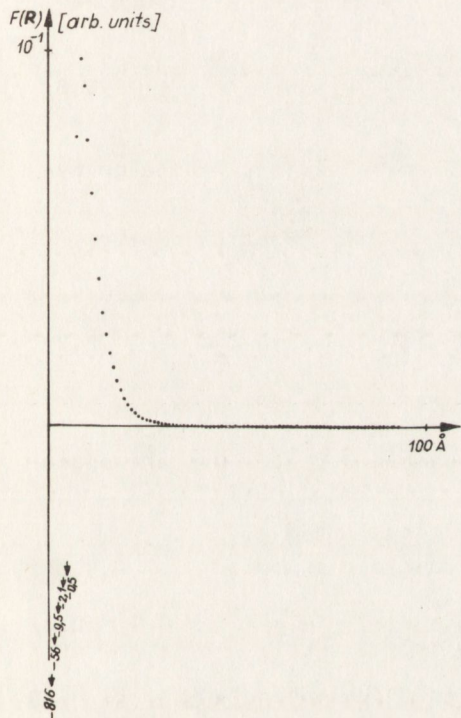
$$\gamma(r) = \int_{\frac{r}{2}}^{\infty} \frac{4\pi}{3} R^3 \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{2R} \right)^3 \right] F(R) dR$$

i zawiera w sobie całość informacji dostarczonej przez analizę natężeniowego obrazu dyfrakcyjnego. Wykorzystując funkcję $\gamma(r)$ można wyliczyć np. wewnętrzną powierzchnię właściwą [m^2/cm^3] preparatu wg wzoru:

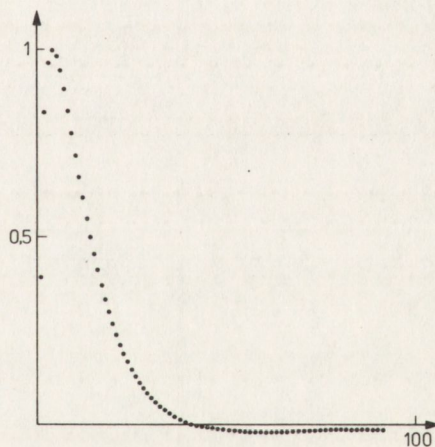
$$\gamma'(0) = \gamma'/_{r=0} = \beta \cdot \frac{S}{V} \quad / \beta - \text{ pewna stała} /$$

/szczegóły patrz [5,6]/.

Przebieg funkcji $\gamma(r)$ dla koloidalnej zawiesiny Ag_2S w żelatynie przedstawia rys. 2.



Rys. 1. Funkcja rozkładu wymiarów $F(R)$ cząstek koloidalnego siarczku srebra, wyznaczona metodą małokątowego rozpraszania promieni x /MRX/



Rys. 2. Funkcja korelacji $\gamma(r)$ rozkładu gęstości elektronowej, obliczona na podstawie funkcji $F(R)$ z rys. 1

2.2. Wyznaczenie funkcji rozkładu $P(N)$ wymiarów kryształitów w proszku MgO metodą analizy profilu prążka interferencyjnego

Użyto MgO otrzymanego przez prażenie MgOH w $600^{\circ}C$ przez 2 godziny. Na dyfraktometrze HZG-2 zarejestrowano prążek (002) oznaczony $h(x)$

w równaniu /1.1b/. Z tej samej partii sporządzono wzorec przez wygrzewanie MgO w temperaturze 1800°C w ciągu 4 godzin /dla spowodowania rozrostu krystalitów/. Przątek ten oznaczono symbolem g(u) w /1.1b/.

Do interpretacji wyników użyto wzoru słusznego dla dowolnej struktury kryształu:

$$I(x) = \text{const} \iiint \frac{\sin^2(A \cdot N(\xi_1, \xi_2) \cdot x)}{(Ax)^2} d\xi_1 d\xi_2 \quad /2.5/$$

gdzie: $x = 2(\theta - \theta_0)$, $A = \pi d \cos \theta_0 / \lambda$ λ - długość fali prom. X

$N(\xi_1, \xi_2)$ - liczba komórek w słupek prostopadłym do elementu powierzchni $d\xi_1 d\xi_2$, stanowiącym miarę prawdopodobieństwa znalezienia kolumny o długości $N \cdot d$ / d - parametr sieci/.

Oznaczając "czysty" profil /fizyczną funkcję poszerzającą/ przez $f(x)$ otrzymamy

$$f(x) = \frac{I(x)}{I(0)} = \int_0^\infty \frac{P(N)}{\bar{N}^2} \frac{\sin^2(A \cdot N x)}{(Ax)^2} dN \quad /2.6/$$

gdzie: $I(0)$ natężenie w $x=0$, \bar{N} - czynnik normalizujący /można go wyliczyć np. ze wzoru Scherrera/.

Zastępując /podobnie jak w [9]/ całkę w /2.6/ przez kwadraturę prostokątów, można napisać wzór ostateczny:

$$f(x_j) = \sum_{k=1}^n \frac{P(N_k)}{\bar{N}^2} \frac{\sin^2(A \cdot N_k \cdot x_j)}{(A \cdot x_j)^2} \Delta N ; j=1, \dots, n ; \Delta N = \frac{b-a}{n} \quad /2.7/$$

gdzie:

b, a - zmienione granice całkowania we wzorze 2.6 / b - wystarczająco duże/.

Uproszczony schemat obliczania $P(N)$ przedstawia rys. 2.

Do wyliczenia $f(x)$ jest stosowane twierdzenie o splocie

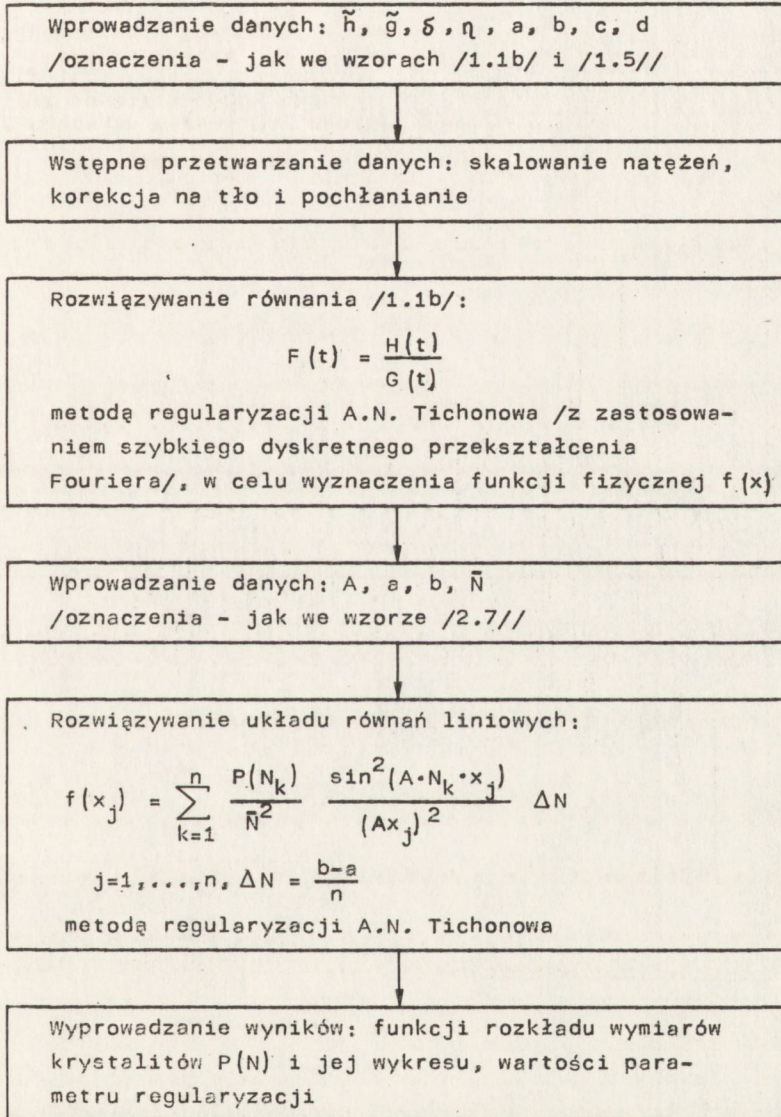
$$F(t) = \frac{H(t)}{G(t)} \quad /2.8/$$

gdzie F, H i G - przekształcenia Fouriera odpowiednio funkcji f, h, g ze wzoru /1.1b/.

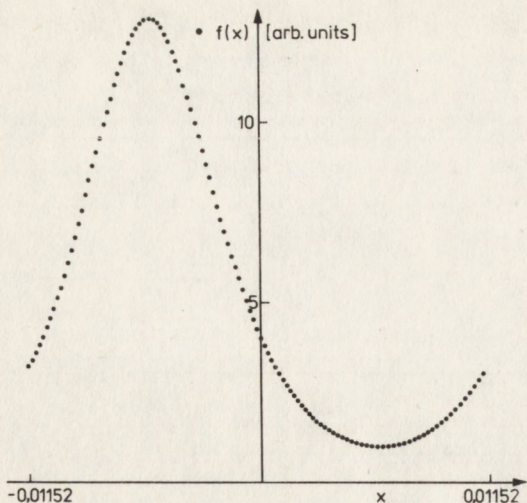
Uproszczone przebieg obliczeń funkcji $P(N)$ rozkładu wymiarów krystalitów na podstawie analizy profilu prążka interferencyjnego pokazano na schemacie 2. Jak widać procedura regularyzacji jest stosowana w trakcie obliczeń dwukrotnie.

Zastosowanie szybkiego przekształcenia Fouriera /prostego i odwrotnego/ i metody regularyzacji pozwala wg równania /2.8/ znaleźć "czysty" /pozbawiony wpływu czynników aparaturowych/ profil dyfrakcyjny $f(x)$ w postaci gładkiej /rys. 3/ funkcji, która pojawia się we wzorze /2.7/. Gdy parametr regularyzacji $\alpha=0$ /rozwiązanie niezregularyzowane/

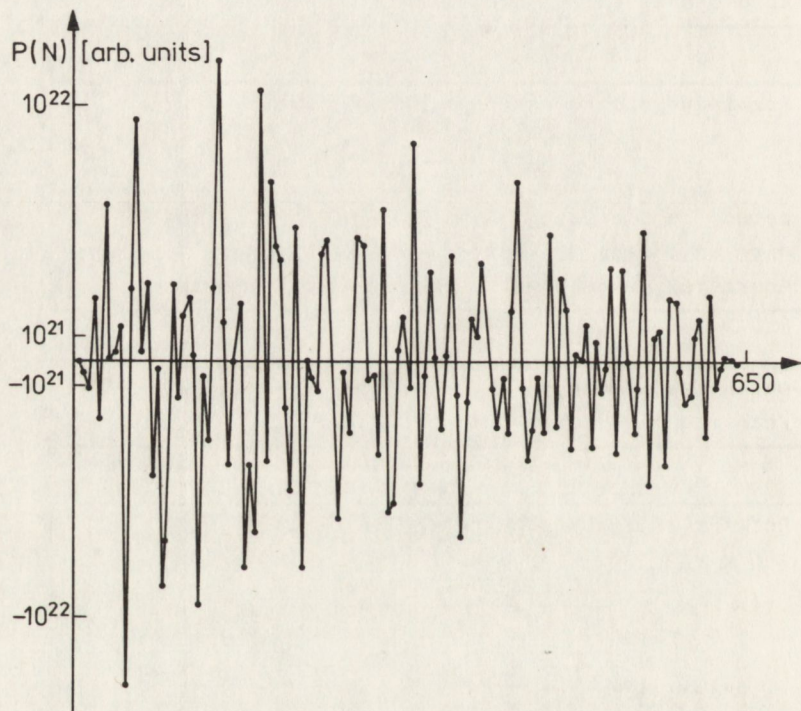
funkcja $P(N)$ /patrz rys. 4/ ma znany rentgenografom-praktykom przebieg wynikający z niestabilności numerycznej zagadnienia. W tym przypadku rozwiązanie równania /2.7/ jest pozbawione sensu. Stosując powtórnie procedurę regularyzacji ($\alpha=0,0063$, $n=128$, $\zeta=0,035$, $\eta=0,051$, $\|\tilde{h}\|=1$, $\|\tilde{g}\|=1$, $a=10$, $b=1280$, $c=-0,01133$, $d=0,01110$, $A=2,383$, parametr sieci= $1,485 \text{ \AA}$) obliczyliśmy rozkład $P(N)$ wymiarów kryształitów w MgO . Wynik ilustruje rys. 5.



Schemat 2. Uproszczony przebieg wyznaczenia funkcji rozkładu wymiarów kryształitów na podstawie analizy profilu prążka interferencyjnego

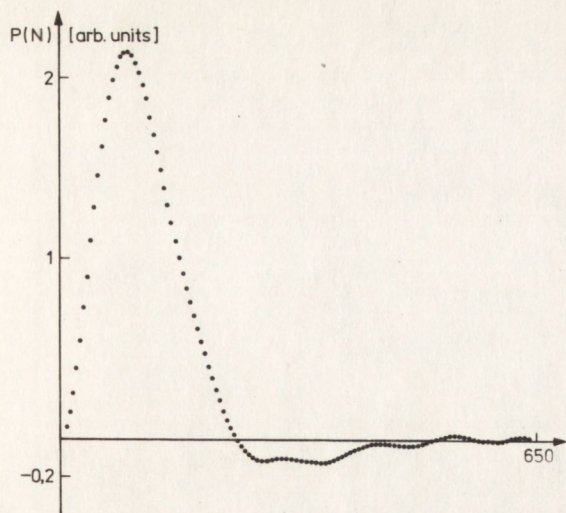


Rys. 3. Funkcja poszerzająca /"czysty" profil prążka interferencyjnego/ $f(x)$ dla proszku MgO , obliczona ze wzoru 2.8 według schematu 2

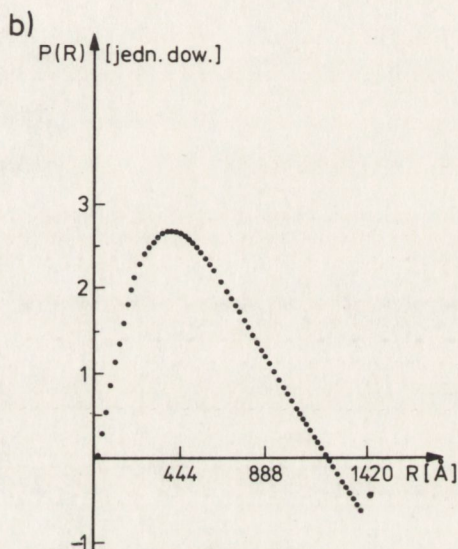
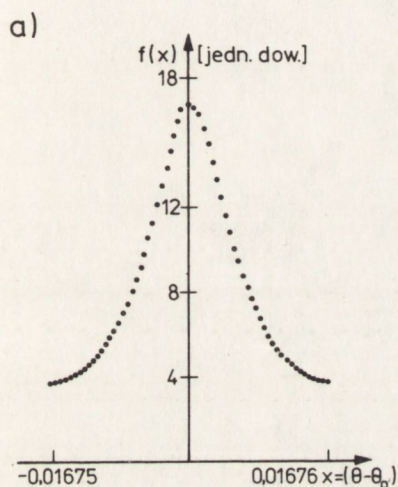


Rys. 4. Funkcja jak na rys. 3, ale wyliczona przy $\alpha = 0$ /bez regularyzacji/

Funkcję rozkładu wymiarów krystalitów wyliczyliśmy także dla proszku wolframowego. W charakterze profilu $h(x)$ został wzięty prążek (110) od wolframu, jako profil $g(x)$ /funkcja aparaturowa/ posłużył prążek (111) od monokrystalicznego glinu. Wyniki przedstawia rys. 6a,b.



Rys. 5. Funkcja $P(N)$ ($R=N*d$, gdzie d - parametr sieci) dla proszku MgO, otrzymana metodą analizy profilu prążka interferencyjnego wg schematu 2



Rys. 6. Wyniki analizy profilu prążka interferencyjnego od proszku wolframu /obliczenia wg schematu 2/
 a/ funkcja $f(x)$ poszerzenia prążka,
 b/ funkcja $P(R)$ rozkładu wymiarów kryształitów / $R=N*d$, d - parametr sieci/

UWAGI

Na podstawie dotychczasowych wyników uważamy, że ośrodki stosujące zagadnienia odwrotne /nie tylko w rentgenografii/ i wyposażone w średniej wielkości komputery mogą znacznie podwyższyć wiarygodność przeprowadzanych badań przez wprowadzenie regularyzacji do interpretacji wyników pomiarów. Jądra w równaniach /2.4/ i /2.5/ są zadane analitycznie. Trzeba jednak pamiętać, że zostają one w trakcie obliczeń numerycznych przybliżone i należy brać błędy tych przybliżeń pod uwagę. Bardziej szczegółowa dyskusja błędów związanych z tymi obliczeniami zostanie zamieszczona w pracach [7,8].

LITERATURA

1. A.N. Tichonow, V.Ja. Arsenin, Metody rešenija nekorrektnych zadač, Moskwa, 1979.
2. B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys., vol. 23, s. 497 /1952/.
3. A.N. Tichonow, A.V. Gončarskij, V.V. Stepanov, A.G. Jagoła, Regularizirujuščije algoritmy i apriornaja informacija, Moskwa, 1983.
4. A. Piskorek, Równania całkowe. Elementy teorii i zastosowania, Warszawa, 1980.
5. J. Frydrychowicz, R. Świłło, Biul. WAT, nr 12 /1981/ i nr 12 /1982/.
6. R. Świłło, Rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 1978.
7. J. Frydrychowicz, M. Kojdecki /w przyg. do druku/.
8. J. Frydrychowicz, M. Kojdecki, R. Świłło /w przyg. do druku/.
9. F. Hossfeld, H.I. Oel, Z. Angew. Physik, Bd. 20, H6, /1966/.

/Tekst dostarczono 1986.07.09./