

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
(СПбГУ)

Кафедра ядерно-физических методов исследования
Направление «Физика»



**ОПТИМИЗАЦИЯ
Порошкового дифрактометра**

Выпускная квалификационная работа студента
Шмидта Ю.А.

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., доц. Москвин Е.В.

Рецензент:
к.ф.-м.н., Черненко Ю.П.

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	2
1 Литературный обзор	3
1.1 Устройство	3
1.2 Основы теории порошковых дифрактометров. Формулы Кальоти	4
1.3 Формула Хьюита, переменные U, V, W	6
1.4 Оптимальное значение α_3	8
1.5 Множественность выбора	9
1.6 Задача оптимизации. Компромисс между светосилой и разрешением. Фактор качества	10
1.7 Вертикальная фокусировка	12
1.8 Выбор монохроматора и длины волны	13
1.9 Интенсивные и высокоразрешающие приборы	14
1.10 Тенденции в построении приборов	15
2 Новый метод оптимизации	17
2.1 Физичность переменных	17
2.2 Выбор монохроматора	19
2.3 Проблема выбора переменных	19
2.4 Результаты, полученные от экспериментаторов	20
2.5 Статистический подход	20
2.6 Анализ статистики	21
2.7 Моделирование приборов по выбранным параметрам	26
3 Заключение	27
Литература	29

Введение

Нейтронная дифракция является мощным инструментом исследования, использующимся главным образом для определения структуры вещества. В 1994 году Клиффорд Шалл был удостоен Нобелевской премии по физике за разработку данного метода. Сегодня нейтронная дифракция востребована в кристаллохимии, материаловедении, геологии, макромолекулярной биологии и многих других областях. В связи с этим в мире имеется большое количество порошковых дифрактометров, каждый из которых настроен на решение конкретного типа задач.

В настоящее время в Петербургском Институте Ядерной Физике (ПИЯФ НИЦ КИ) завершается строительство мощнейшего источника нейтронов — реактора ПИК. В рамках оснащения его приборной базой планируется строительство ряда дифрактометров, в том числе трех порошковых дифрактометров. Существенными вопросами при этом являются оптимизация параметров приборов и компьютерное моделирование установок для проверки полученных результатов.

В данной работе были поставлены цели исследовать новые пути оптимизации порошкового дифрактометра, а так же описать возможность оценки качества дифрактометра с помощью математической абстракции. Конечной целью работы являются рекомендации к созданию порошковых дифрактометров на базе реактора ПИК.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав и заключения.

В первой главе содержится обзор существующих методик оптимизации, а так же существующим решениям по постройке порошковых дифрактометров.

Во второй главе содержится идея нового метода оптимизации, анализ кристаллографической базы, а так же дизайн высокоинтенсивного порошкового дифрактометра.

Положениями выносимыми на защиту являются:

- новый метод оптимизации
- новый метод оценки качества приборов
- дизайн высокоинтенсивного порошкового дифрактометра для реактора ПИК.

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: ФКС-2017 Рошино, Россия.

SETS-2017 Budapest, Hungary.

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Устройство

С оптической точки зрения порошковый дифрактометр состоит из четырёх элементов: двух линейных коллиматоров, радиального коллиматора и кристалла монохроматора. Данные компоненты дают пять параметризуемых величин: три расходимости коллиматоров, мозаичность и угол отражения монохроматора. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.1

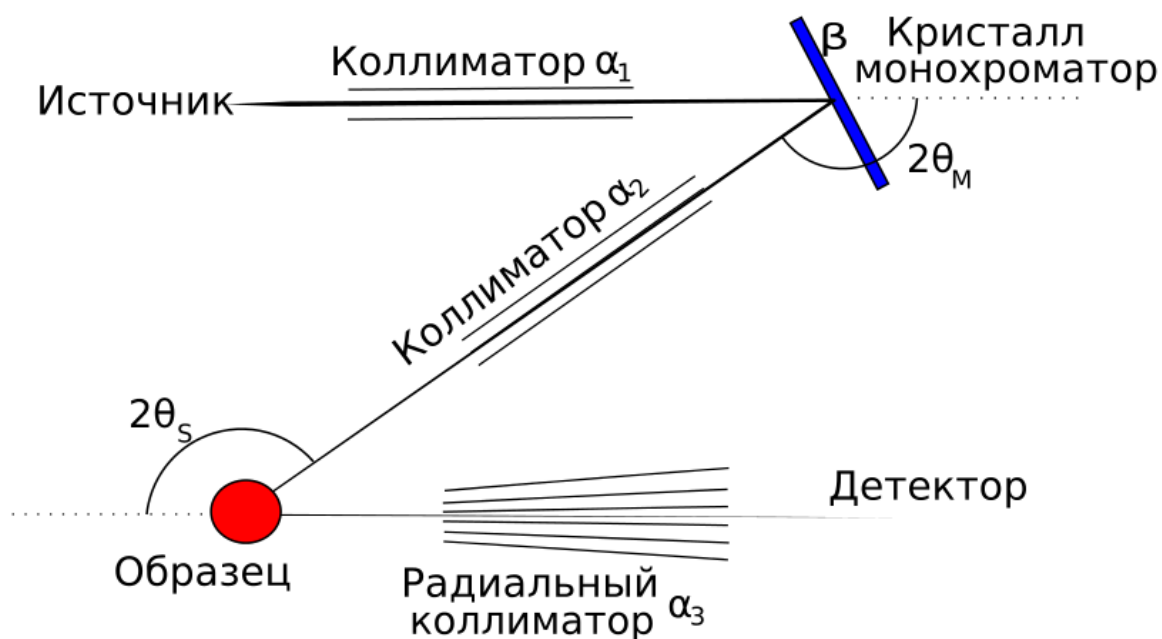


Рис. 1.1. Принципиальная схема порошкового дифрактометра.

1.2 Основы теории порошковых дифрактометров. Формулы Кальоти

Дифрактограмма, снимаемая с детектора, представляет из себя набор брэгговских пиков, порождаемых рассеянием на образце. Качество дифрактограммы определяется количеством нейтронов, падающих на детектор в единицу площади, а так же разрешением, которое определяет ширины брэгговских пиков дифрактограммы. Чтобы в дальнейшем возможно было проводить оптимизацию прибора, необходимо получить аналитические выражения для разрешения и светосилы, как функций от параметров установки [1].

В первом приближении геометрически задачу можно разбить на две независимых части: вертикальную и горизонтальную [2]. Так как традиционно измеряется рассеяние в горизонтальной плоскости, то далее будет подразумеваться, что все обозначения касаются только горизонтальной плоскости. Например, под расходимостью, если не сказано иного, мы будем иметь в виду горизонтальную расходимость.

Рассмотрим теперь последовательно оптические элементы дифрактометра.

Коллиматоры соллеровского типа, представляющие из себя набор щелей одинаковой ширины, ограничивают расходимость пучка значением α_i , где $i = 1, 2, 3$ — номер коллиматора по ходу пучка нейтронов (см. рис. 1.1). Расходимость α_i определяется геометрическим соотношением

$$\alpha_i = \frac{s_i}{l_i}, \quad (1.1)$$

где s_i — ширина одного канала (щели) коллиматора, а l_i — его длина.

Мы будем считать, что распределение нейтронов по углам после прохождения коллиматора имеет гауссов характер [3]. Пусть отдельный нейтрон летит под некоторым углом ϕ_i к оптической оси прибора. Тогда вероятность $A(\phi_i)$ того, что он пройдет через коллиматор, будет составлять:

$$A(\phi_i) = \exp - (\phi_i/\alpha'_i)^2, \quad (1.2)$$

где $\alpha'_i = \frac{\alpha_i}{2\sqrt{\ln(2)}}$ есть дисперсия данного распределения.

Аналогичным образом рассмотрим теперь пропускание мозаичного кристалла монохроматора.

Мозаичность является удобной моделью для описания блочного монокристалла. Она описывает разориентированность направлений отдельных совершенных блоков кристалла. Мы снова будем считать, что распределение блоков по углам отклонения от нормали $\Theta(\eta)$ имеет гауссов характер [4]:

$$\Theta(\eta) = K \exp - (\eta/\beta')^2, \quad (1.3)$$

где K — постоянная, зависящая от отражательной способности кристалла, в общем случае,

так же зависящая от длины волны, а $\beta' = \frac{\beta}{2\sqrt{\ln 2}}$ является дисперсией данного распределения. Поскольку от η зависит угол отражения нейтрона от кристалла, то можно считать данное выражение так же связывающим нейтронную траекторию и параметр установки мозаичность.

Основные выражения

Проследим теперь путь отдельного нейтрона по оптической схеме прибора.

Пусть нейтрон изначально летит под некоторым углом к оптической оси прибора ϕ_1 . Далее он отражается от монохроматора (точнее от одного из мозаичных блоков монохроматора) под углом θ_M , хотя плоскость монохроматора расположена под углом θ_{M0} к оптической оси. Тогда будет верно

$$\theta_M - \theta_{M0} \equiv \delta = \phi_1 + \eta \quad (1.4)$$

После отражения от кристалла нейтрон будет иметь угол ϕ_2 к оптической оси:

$$\phi_2 = \delta + \eta = \phi_1 + 2\eta \quad (1.5)$$

Аналогично можно записать выражение для ϕ_3 :

$$\phi_3 = 2a\delta - \phi_2. \quad (1.6)$$

Здесь a характеризует отличие структуры образца от структуры монохроматора:

$$a \equiv \frac{(d\lambda/d\theta)_M}{(d\lambda/d\theta)_S} = \frac{d_M \cos \theta_M}{d_S \cos \theta_S}, \quad (1.7)$$

где d_M — межплоскостное расстояние для кристалла-монокроматора, d_S и θ_S — межплоскостное расстояние и брэгговский угол для образца.

Выбор знака «-» в (1.6) обусловлен тем, что рассеяние от образца происходит в противоположную сторону по сравнению с рассеянием на монохроматоре.

Введем так же угловое отклонение детектора ρ от идеального положения.

Теперь мы можем записать вероятность прохождения всей оптической системы нейтроном с заданной длиной волны λ :

$$J(\rho, \phi_1, \delta) d\phi_1 d\delta d\rho = H \exp - \left(\frac{\phi_1}{\alpha'_1} \right)^2 \exp - \left(\frac{\eta}{\beta'} \right)^2 \exp - \left(\frac{\phi_2}{\alpha'_2} \right)^2 \exp - \left(\frac{\rho - \phi_3}{\alpha'_3} \right)^2 d\phi_1 d\delta d\rho, \quad (1.8)$$

где H — соответствующая константа.

Выражая η, ϕ_2, ϕ_3 из (1.4–1.7) и интегрируя по $d\rho$, получаем количество нейтронов, которые попадут на участок детектора, задающийся промежутком $(\rho, \rho + d\rho)$:

$$I(\rho)d\rho = Hd\rho \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\delta \times \quad (1.9)$$

$$\times \exp - \left[\left(\frac{\phi_1}{\alpha'_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta - \phi_1}{\beta'} \right)^2 + \left(\frac{2\delta - \phi_1}{\alpha'_2} \right)^2 + \left(\frac{\rho - \phi_1 + 2\delta(1-a)}{\alpha'_3} \right)^2 \right].$$

Для интегрирования выражения (1.10) воспользуемся известным значением для интеграла Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

После приведения подобных членов получаем:

$$I(\rho)d\rho = \quad (1.10)$$

$$Md\rho \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta}{\left[\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2) - 4a\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2) + 4a^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2) \right]^{1/2}} \times$$

$$\times \exp - \left[\rho^2 \frac{4 \ln 2 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)}{\left[\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2) - 4a\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2) + 4a^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2) \right]^{1/2}} \right],$$

где M — нормировочная константа.

Мы видим, что распределение интенсивности снова носит гауссов характер. Его дисперсия, $A_{\frac{1}{2}}$, определяет ширину каждого брегговского пика дифрактограммы и, соответственно, является разрешением прибора:

$$A_{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2) - 4a\alpha_2^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2) + 4a^2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Интегрируя выражение (1.11), получаем светосилу прибора L' с нормировочной константой P .

$$L' = P \frac{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)^{1/2}} \quad (1.12)$$

В дальнейшем, для простоты мы будем пользоваться значением L' , нормированным на P :

$$L \equiv \frac{L'}{P} \quad (1.13)$$

1.3 Формула Хьюита, переменные U, V, W .

Приведенные в предыдущем разделе формулы для разрешения (1.11) и светосилы (1.12) сложны для анализа. В эти выражения параметры входят симметричным образом и оценить влияние каждого из них невозможно, а можно сделать только общие выводы для некоторых предельных случаев [1]. А. Хьюит [5] перегруппировал выражение для

разрешения (1.11) относительно угла рассеяния на образце, θ_S , перейдя к трем новым переменным:

$$U = \frac{4}{\tan^2 \theta_M} \left(\frac{1}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\alpha_2^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 \beta^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2}, \quad (1.14)$$

$$V = \frac{4}{\tan \theta_M} \left(\frac{1}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 \beta^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2}, \quad (1.15)$$

$$W = \alpha_3^2 + \left(\frac{1}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 \beta^2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2}. \quad (1.16)$$

В результате выражение для разрешения $A_{\frac{1}{2}}$ можно переписать в виде квадратного уравнения относительно $\tan \theta_S$:

$$A_{\frac{1}{2}}^2 = U \tan^2 \theta_S + V \tan \theta_S + W \quad (1.17)$$

Такое описание сводит количество параметров в уравнении (1.11) к трём, не теряя при этом в информативности, что в значительной степени облегчает задачу оптимизации прибора.

Минимум такой функции соответствует

$$\tan \theta_S = \frac{-V}{2U} = \frac{4\alpha_2^2(\alpha_1^2 + \beta^2)}{8(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)} \tan \theta_M \simeq \tan \theta_M. \quad (1.18)$$

В случае, когда $\alpha_1 \ll \beta, \alpha_2$, из (1.18) следует, что $\theta_S = \theta_M$. Таким образом можно сделать вывод о том, что при изменении угла отражения монохроматора можно получать минимум кривой разрешения для разных углов рассеяния [5].

В новых переменных выражение для светосилы дифрактометра (1.12) запишется следующим образом:

$$L = \frac{\alpha_3}{4} \sqrt{4U(W - \alpha_3^2) - V^2}. \quad (1.19)$$

Важная проблема описания ПД с помощью переменных UVW

Как говорилось ранее, выбор U, V, W полностью задаёт кривую разрешения. И представляется удобным обсуждать дифрактометры именно в терминах этих переменных [6]. Возникающая при этом проблема состоит в том, что данные величины не характеризуют конкретные параметры прибора, а описывают только их комбинацию. К тому же выбор этих трёх величин даёт три уравнения для пяти переменных. В таком случае полученные решения для реальных параметров прибора представимы только в виде двумерных поверхностей, которые достаточно сложно поддаются анализу. Можно в достаточной степени упростить задачу выбора реальных параметров прибора исходя из следующего наблюдения:

1.4 Оптимальное значение α_3

Рассматривая формулу (1.19), и учитывая то что U, V, W фиксированы, легко заметить, что светосила — функция одной переменной, а именно расходимости коллиматора перед детектором. Тогда, дифференцируя (1.19) по α_3 , получаем, что

$$\alpha_{3Opt} = (\alpha_1^{-2} + \alpha_2^{-2} + \beta^{-2})^{-1/2} = \sqrt{\frac{4UW - V^2}{8U}}.$$

Поскольку (1.19) на краях области определения α_3 имеет нули, очевидно, что функция светосилы имеет максимум в этой точке.

Принимая во внимание всё вышесказанное.

$$L_{0max} = \frac{(4UW - V^2)}{16\sqrt{U}} \quad (1.20)$$

Таким образом, полученные решения уравнений имеют вид одномерных функций. Данное замечание не решает полностью поставленную проблему сложности выбора настоящих параметров прибора, в том случае, когда имеется только описание кривой разрешения. Но имея набор одномерных кривых становится гораздо проще их анализировать.

Так же из анализируя данные уравнения возможно получить теоретически минимально возможное разрешение дифрактометра.

$$A_{\frac{1}{2}=\alpha_3\sqrt{2}} \quad (1.21)$$

1.5 Множественность выбора

Выражая уравнения (1.14) (1.15) (1.16), и принимая во внимание значение α_{3Opt} получаем систему уравнений [7]:

$$\begin{cases} \frac{8U}{(4UW - V^2)} = \left(\frac{1}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\alpha_2^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \\ \frac{8V}{(4UW - V^2)} = \left(\frac{2}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \tan \theta_M \\ \frac{4(4UW + V^2)}{U(4UW - V^2)} = \left(\frac{4}{\alpha_1^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) (\tan \theta_M)^2 \end{cases} \quad (1.22)$$

Данные уравнения решаются в виде набора функций, как например $\alpha_1(\theta_M)$, $\alpha_2(\theta_M)$, $\beta(\theta_M)$. Отсюда, полученные решения дают нам возможность выбора различных коллиматоров и кристаллов монохроматоров для решения инженерных задач при постройке порошкового дифрактометра.

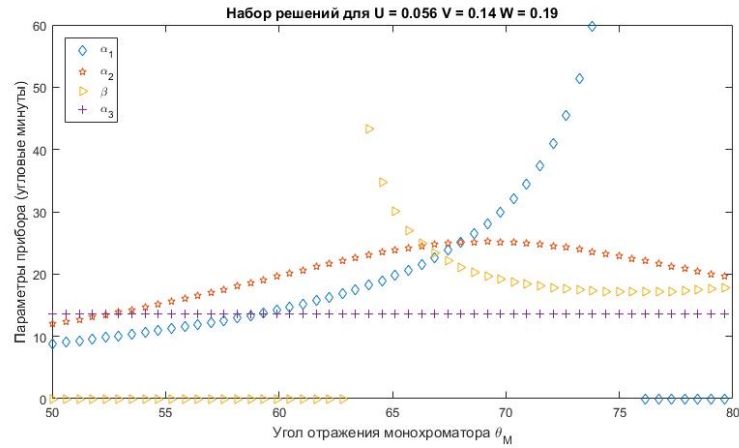


Рис. 1.2. Наборы параметров, приводящих к одинаковым характеристикам прибора

Решение легко представляется в графическом виде (рис 1.2). Так же можно ввести некоторые дополнительные ограничения на решения. Так логично, что расходимость коллиматора α_1 не должна превышать естественную расходимость пучка из окна реактора. Компания Mirrotron(BNS) способна сделать кристаллы-монохроматоры с мозаичностью β не больше 60° . Обычно используют кристаллы с мозаичностью не больше 30° . Расходимость коллиматора α_3 должна соответствовать угловому размеру детектора.

1.6 Задача оптимизации. Компромисс между светосилой и разрешением. Фактор качества

Принимая во внимание возможность использовать UVW для полного описания прибора, будем считать задачу оптимизации - задачей о поиске переменных UVW , подходящих заданных нами критериям. Интуитивно ясно, что хороший прибор должен иметь максимально возможную светосилу и максимально возможное разрешение. К сожалению, и в теории и на практике невозможно улучшить один параметр без ухудшения другого. Отсюда возникает вопрос о компромиссе между разрешением и светосилой.

Можно выделить три компромисса подобного типа.

Первым является компромисс между минимальным разрешением и светосилой $L \sim A_{\frac{1}{2}min}^3$. Важным выводом из данного соотношения является то, что прибор с всё лучшим разрешением будет увеличивать время эксперимента в n^3 раз.

Второй компромисс это выбор оптимальной пологости кривой. Пологость - стремление кривой разрешения к константе на некотором диапазоне. Можно ввести соотношение $L \sim A_{\frac{1}{2}min}^2 \sqrt{U}$, в котором переменная U и будет характеризовать данную величину. Важность переменной U представлена на рис 1.3

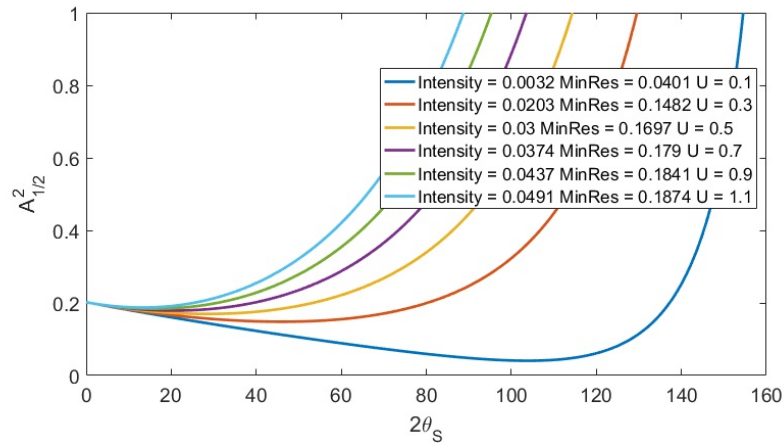


Рис. 1.3. Зависимость кривой разрешения от переменной U

Третьим компромиссом можно считать выбор границ, на которых мы хотим иметь заданное разрешение, исходя из длины волны падающих нейтронов λ , с помощью которой мы переходим от терминов разрешения $\Delta\theta_S$ к терминам разрешения пиков межплоскостного расстояния $\Delta d/d_S$. Рассмотрение в данных терминах будет являться ключевым для людей, проводящих эксперименты на установке. Для перехода возможно воспользоваться формулой 1.23

$$\frac{\Delta 2\theta_S \cot \theta_S}{2} = \frac{\Delta d}{d_S} = \frac{\sqrt{U + V \cot \theta_S + W \cot^2 \theta_S}}{2} \quad (1.23)$$

Поскольку рассматриваемые нами образцы имеют объём, то так же важным параметром будет разрешение по межплоскостным расстояниям в трёхмерном пространстве $\frac{\Delta d}{d^3}$.

Пример подобного перехода к новым переменным представлен на рисунке 1.4.

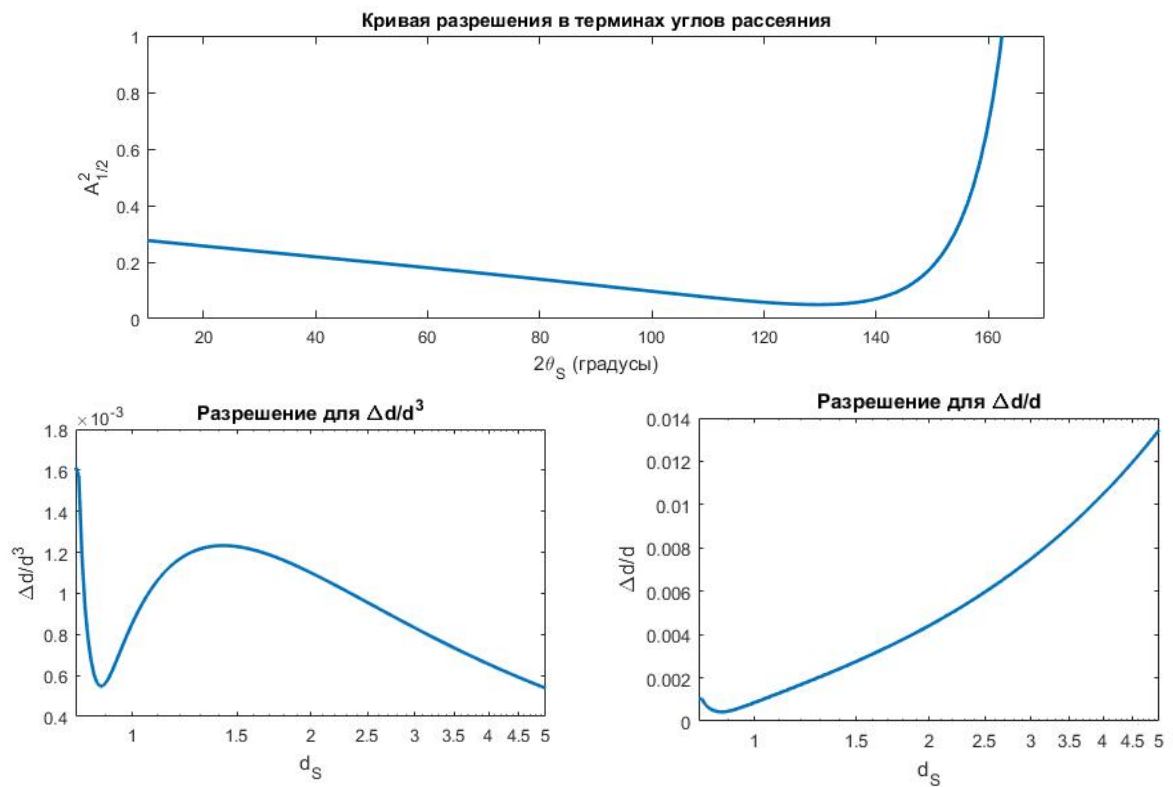


Рис. 1.4. Переход от углового разрешения к разрешению в терминах межплоскостного расстояния

1.7 Вертикальная фокусировка

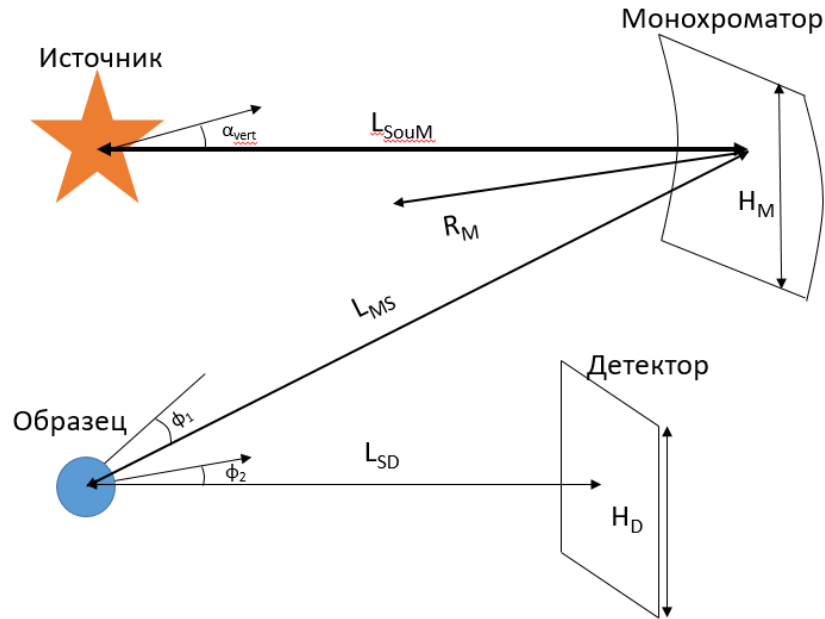


Рис. 1.5. Переменные влияющие на вертикальную геометрию прибора

Достаточно важным атрибутом нынешних порошковых дифрактометров является вертикальная фокусировка[8]. Данная характеристика вводится в основном с помощью установки изогнутого монохроматора, совпадающего с геометрическим условием фокусировки пучка (1.24).

$$\frac{1}{L_{SouM}} + \frac{1}{L_{MS}} = \frac{2 \sin \theta_M}{R_M} \quad (1.24)$$

Таким образом можно достичь увеличения потока на образце без больших потерь разрешения. Считая, что коллимация пучка ϕ_1 и ϕ_2 до и после рассеяния на образце близка по значению, можно ввести дополнительный член к угловому разрешению 1.26.

$$A_{1/2Total}^2 = A_{1/2VD}^2 + A_{1/2Elements}^2 \quad (1.25)$$

$$A_{1/2VD}^2 = \frac{1}{9} \phi^4 \left(\frac{7}{5} \cot^2 2\theta_S + 1/\sin^2 2\theta_S \right) \quad (1.26)$$

Величина ϕ на реальных установках имеет величину порядка 5° . Поэтому, переведя значение угла в радианы и возведя в четвёртую степень, мы получим величину по порядку много меньшую почти на всём диапазоне, чем вклад от элементов прибора. При этом увеличение потока будет ощутимо. Поэтому можно считать вертикальную фокусировку обязательным условием современного порошкового дифрактометра и все дальнейшие рассуждения и моделирования будут происходить с учётом данного эффекта.

Анализируя геометрию, представленную на рисунке 1.5 можно установить, что высота монохроматора не должна превышать $\alpha_1 * L_{SouM}$ так же можно считать, что нету смысла иметь высоту детектора больше, чем $\phi_2 * L_{SD}$.

С помощью моделирования в McStas было установлено, что у всех имеющихся примеров высокоразрешающих приборов наличие вертикальной фокусировки увеличивает поток на образце примерно на порядок, ухудшая разрешение в горизонтальной плоскости на в среднем на 3-5% на диапазоне. Из этого можно установить, что вертикальная фокусировка необходима любому современному прибору.

1.8 Выбор монохроматора и длины волны

Имея одинаковую кривую разрешения возможно получить разное разрешение в терминах межплоскостного расстояния d .

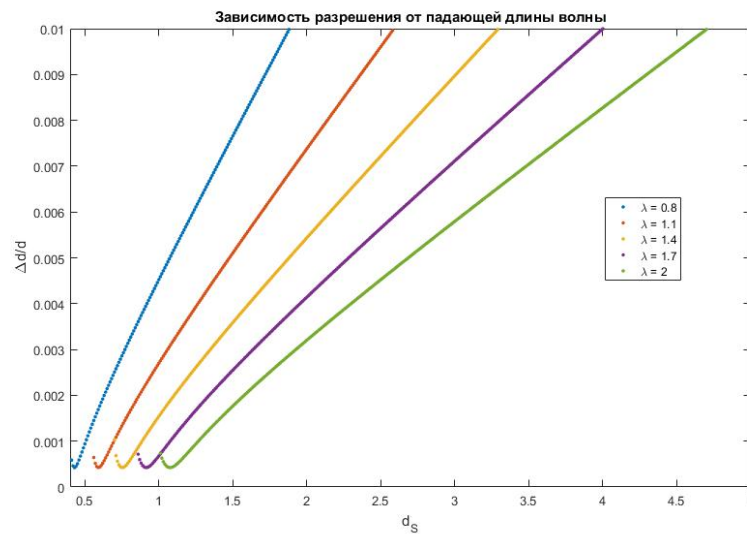


Рис. 1.6. Зависимость разрешения от длины волны

Из рисунка 1.6 видно, что с увеличением длины волны нейтронов, падающих на образец улучшается разрешение на большом диапазоне, но так же уменьшается охват межплоскостных расстояний от которых мы можем наблюдать дифракцию.

Мы имеем ограниченный набор монохроматоров и используемых плоскостей отражения, представленный в таблице 1.1. Так же острая нехватка места в реакторных залах жёстко фиксирует угол отражения монохроматора. Исходя из этого приходится накладывать гораздо более жёсткие условия на введённый ранее третий компромисс.

Таблица 1.1. Различные виды монохроматоров

PG	002	$d=3.355 \text{ \AA}$	Si	111	$d=3.135 \text{ \AA}$
PG	004	$d=1.677 \text{ \AA}$	Cu	111	$d=2.087 \text{ \AA}$
Ge	111	$d=3.266 \text{ \AA}$	Cu	002	$d=1.807 \text{ \AA}$
Ge	311	$d=1.714 \text{ \AA}$	Cu	220	$d=1.278 \text{ \AA}$
Ge	511	$d=1.089 \text{ \AA}$	Cu	111	$d=2.095 \text{ \AA}$
Ge	533	$d=0.863 \text{ \AA}$			

1.9 Интенсивные и высокоразрешающие приборы

Существуют два принципиально разных подхода к эксперименту в порошковой дифракции: расшифровка структуры образца, для которой требуется точное позиционирование максимального количества пиков, и снятие дифрактограммы в динамике, для чего необходимо провести большое количество экспериментов, но при этом ведётся наблюдение за поведением небольшого участка дифрактограммы.

Данный подход так же делит приборы на два типа: высокоразрешающий и высокоинтенсивный. Невозможно провести точно границу где заканчивается один тип и начинается другой. Различие должно выявляться именно в задачах, который порошковый дифрактометр должен решать.

В пример можно привести два широко используемых прибора, установленных на источнике ILL во Франции: D2B и D20, где один - высокоразрешающий, а второй высокоинтенсивный приборы соответственно. На рисунке 1.7 показана зависимость разрешения данных дифрактометров от угла рассеяния на образце, если сопоставить эти кривые с величинами углов отражения монохроматора, которые для них равны соответственно: 67.5° и 20.6° , то видно, что кривые имеют минимумы около тех же значений по углу θ_S . Это замечание являлось первым отличительным признаком высокоразрешающего и высокоинтенсивного приборов.

Так же можно выделить плоскостность кривой и среднее значение разрешения на выбранном диапазоне.

На данный момент считается недопустимым строить приборы, у которых кривые разрешения схожи с D20, поскольку невозможно изначально точно ответить на каком диапазоне углов мы будем наблюдать динамику в образце. В таком случае интуитивным решением данного вопроса, используемым на данный момент считается то, что разница между двумя типами приборов должна заключаться в среднем разрешении, при это кривые разрешения должны быть подобны.

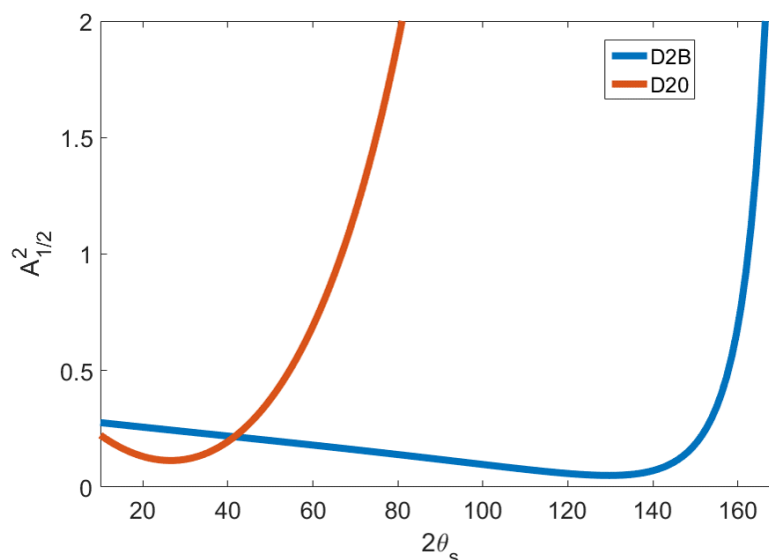


Рис. 1.7. Кривые разрешения для приборов D2B и D20.

1.10 Тенденции в построении приборов

В настоящее время можно выделить некоторые направления по которым строятся порошковые дифрактометры. Так, за счёт возможности выбора разных коллиматоров, достигают высокоинтенсивного и высокоразрешающего режимов приборов, при котором один из режимов оказывается неоптимальным. Так же все кривые разрешения имеют похожий вид, который заключается в достаточно большой плоскостности кривой разрешения.

На рисунке 1.8 представлен набор из некоторых кривых разрешения, которые используются в данный момент в мире [9, 10, 11, 12]. Учитывая, что D20 сейчас так же перестроен с тем условием, чтобы иметь более плоскую кривую разрешения. Отсюда можно подтвердить наше утверждение о разнице между высокоинтенсивным и высокоразрешающим приборами. Но нету никакого качественного способа оценить какой из приборов лучше не прибегая к оценке за счёт занятости прибора и его продуктивности. А поскольку такие параметры могут зависеть от таких не вполне физических качеств, как реклама института и его доступность, то невозможно однозначно и обоснованно выбрать один из предоставленных вариантов, считая его за стандарт для того или иного типа приборов.

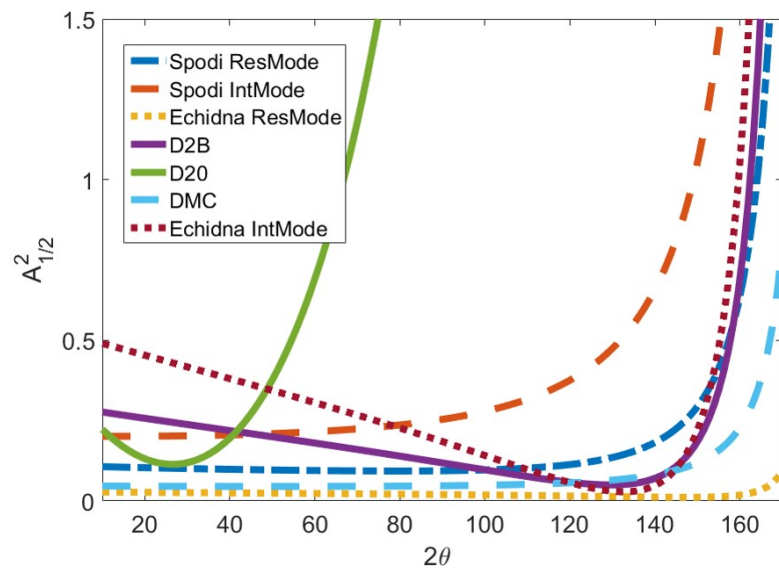


Рис. 1.8. Кривые разрешения для некоторых приборов используемых в данный момент в мире

Глава 2

Новый метод оптимизации

Столкнувшись со всеми вышеперечисленными проблемами, нами была сформулирована первоначальная задача оптимизации: как обоснованно считать прибор качественно решающим поставленную перед ним задачу или как иметь математическую модель оптимизации, которая будет способна однозначно предоставить число, которое будет описывать качество прибора.

В связи с этим был предложен новый критерий оптимизации: прибор должен иметь на заданном диапазоне углов разрешение не хуже заданного при этом достигать максимума светосилы. Данное условие возможно гибко подстраивать под разные эксперименты. Рассматривая данные переменные с точки зрения межплоскостных расстояний возможно получать достаточно точные оценки для входных данных для каждого конкретного эксперимента. Данный алгоритм очень прост в реализации, что можно видеть из блок-схемы, представленной на 2.1

После окончательного выбора условий по которым будет строиться дифрактометр, логичным будет проверить выбранный набор параметров смоделировав прибор.

2.1 Физичность переменных

Как уже было сказано ранее, введённые начальные переменные легко преобразуются под терминологию любого эксперимента, который может быть произведён на порошковом дифрактометре. Так, для расшифровки структуры, требуется получить хорошо разрешённую дифрактограмму на большом диапазоне углов, позволяющим различить максимальное число пиков. Для решения магнитных структур, необходимо рассмотреть небольшой диапазон углов с большими параметрами межплоскостного расстояния, при этом иметь качество дифрактограммы в этой области лучше, нежели для задачи решения структуры вещества, при этом не важно качество получаемого изображения в остальном диапазоне углов. Рассматривая образец в динамике, так же необходимо рассмотреть дифрактограмму на большом диапазоне углов, но при этом возможно проводить эксперимент не имея максимально хорошего разрешения. И для решения задачи о напряжениях в металлах необходимо



Рис. 2.1. Блок-схема алгоритма оптимизации

получить максимально хорошее разрешение для снятия только одного пика.

С помощью программы Vesta были получены примеры дифрактограмм, которые получаются от органического и неорганического образца. Полученные данные представлены на рисунка 2.3 и 2.2. Эти результаты наглядно представляют насколько велика может быть разница в задачах, решаемых порошковыми дифрактометрами.

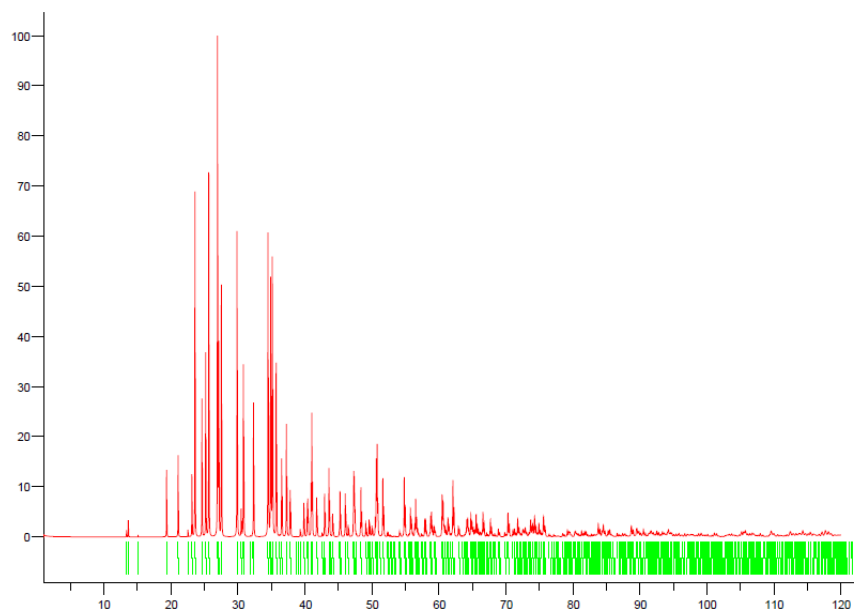


Рис. 2.2. Пример дифрактограммы неорганического соединения $Al_{1.02}KO_8Si_{2.98}$

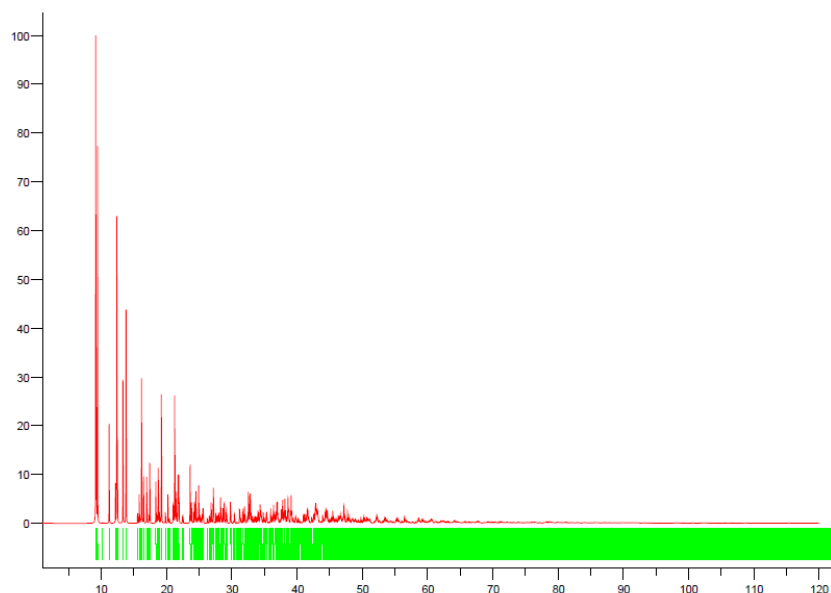


Рис. 2.3. Пример дифрактограммы органического соединения $C_{48}H_{56}O_2S_2Yb_4$

2.2 Выбор монохроматора

Используя данный алгоритм, мы получаем решение задачи в виде набора UVW, после чего, с помощью введённой ранее системы уравнений получаем набор решений для параметров прибора. Нерешённым вопросом в таком случае остаётся только возможность выбора монохроматора. На данный момент на приборах используется конечный набор монохроматоров, на которых выбирают конечное число плоскостей отражения, представленных в таблице 1.1

2.3 Проблема выбора переменных

Выбрав набор экспериментов под который строится тот или иной дифрактометр, необходимо точно выбрать входные данные для алгоритма. Здесь возникает основная трудность, поскольку люди проводящие эксперименты, могут предоставить только достаточно плавающий диапазон, который их интересует, то опираясь на эмпирическом опыте, невозможно однозначно установить какую из величин мы считаем объективно оптимальной для решения выбранной задачи.

Принимая во внимание, что изменяя минимальное снимаемое значение d_{min} , а так же задаваемое разрешение A_{Cond}^2 , теряется достаточно большое количество светосилы, и учитывая что нейтронные источники гораздо менее светосильные, нежели синхротронные, а так же имеют большую стоимость пучкового времени, то расточительным будет строить прибор основываясь на достаточно неточном диапазоне предоставленных значений.

Эти пункты так же приводят нас к мотивировке задачи. Получив возможность объективно оценивать прибор, мы сможем провести оптимизацию прибора под каждую конкретную

задачу и тем самым выбрать лучшую конфигурацию, подходящую под анализ тех или иных образцов.

2.4 Результаты, полученные от экспериментаторов

Рассмотрим некоторые из задач, решаемые дифрактометрами и проанализируем требования, которые нам, в целом интуитивно, предоставили экспериментаторы, работающие на уже существующих установках.

- **Расшифровка структур** На данный момент существует множество структур, содержащих в себе несколько подрешёток и соответственно большое количество пиков. То данные структуры должны иметь максимально возможное разрешение. Максимальное снимаемое межплоскостное расстояние можно определить исходя из соотношения $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.8$
- **Анализ структур в динамике** Подобное соотношение $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1$. Так же необходимость в высокой светосиле, возможность выбора больших длин волн и снятия дифрактограммы на меньшем диапазоне углов.
- **Расшифровка магнитных структур** Парные пики на больших значениях d , при этом необходимо детектировать небольшое количество пиков с достаточным разрешением.
- **Расшифровка биологических структур** Сложные структуры с большим количеством пиков. Необходимо максимально хорошо описать пики с большими d и иметь возможность применить метод Ритвельда для дальнейшего диапазона
- **Проверка возникающих напряжений в металлах** Важна форма пика, а не его положение, поэтому необходимо максимально возможное разрешение под одним выбранным углом. Угол возможно выбирать за счёт разных падающих длин волн.

2.5 Статистический подход

Решая задачу о нахождении входных данных для предложенного алгоритма, нами была проанализирована открытая кристаллографическая база данных (Open Crystallographic Database [13]). Идея анализа заключалась в том, чтобы быть способными оценить качество дифрактограммы исходя из возможности дифрактометра расшифровывать случайно сгенерированную дифрактограмму. В анализе мы остановились только на неорганических структурах, поскольку органические структуры всегда представляют собой достаточно сложные соединения, содержащие большое количество пиков на всём протяжении снятия дифрактограммы, что лишает нас возможности чёткого анализа.

Открытая кристаллографическая база данных представляет из себя набор .cif файлов. По данным файлам возможно построить полную дифрактограмму, но на данный момент не существует готового программного решения для автоматического получения дифрактограмм с большим количеством файлов. Написанные нами алгоритмы позволяют только находить положения пиков от образца. Поэтому анализ нынешних результатов идёт без опоры на распределение по интенсивностям пиков. Улучшив наши алгоритмы возможно использовать интенсивности в качестве весов, по которым рассматривать возможность расшифровки дифрактограммы.

2.6 Анализ статистики

Первым результатом, который можно получить из анализа является определение максимального значения межплоскостного расстояния, которое необходимо снимать. Рассматривая распределение по параметрам решётки для неорганических соединений (рис 2.4) легко заметить, что в области больших 10 ангстрем наблюдается достаточно малое количество соединений, следовательно в этой области можно будет наблюдать небольшое количество разреженных пиков. Данные пики будут находится на небольших значениях по углу. Опираясь на то, что кривая разрешения должна быть достаточно пологой и соответственно при приближении к маленьким углам разрешение не будет выходить за разумные пределы, можно установить, что на данные малые углы не должно распространяться условие на разрешение.

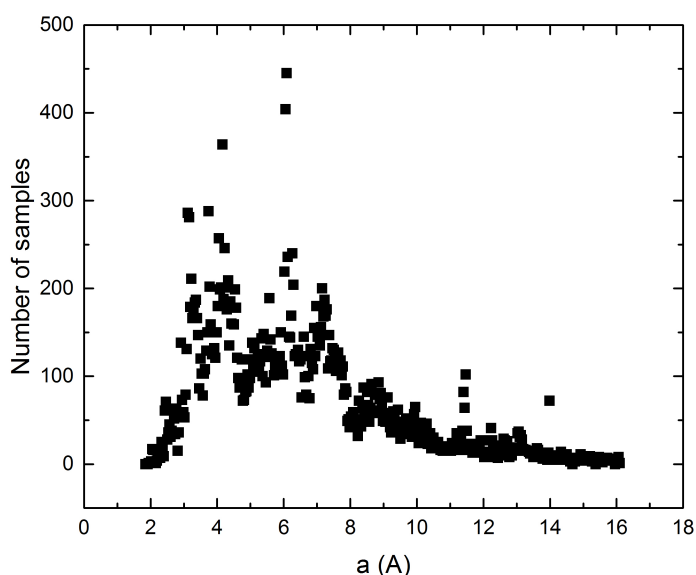


Рис. 2.4. Распределение параметра решётки по количеству образцов

Поскольку с увеличением количества генерируемых пиков, положение максимума распределения сдвигается в область межплоскостных расстояний, которые не могут быть сняты с помощью порошковых дифрактометров, у которых минимальная длина волны падающих нейтронов 0.8Å . Так же сложным является получение хорошего разрешения на углах больших 170° по 2θ , учитывая большую плотность пиков на этих углах, можно увеличить границу детектируемых пиков. Отсюда мы накладываем ограничение на расчёт пиков до 0.5Å . Максимум плотности пиков очевидно будет на этом же значении, и анализ полученных результатов будет заключаться только в полуширине полученного распределения.

В настоящее время данные длины волн используются только на высокоразрешающих приборах. Для высокоинтенсивных обычно используют длины волн не меньше 1.6Å . Опираясь на это расчёт статистики пиков для высокоинтенсивного прибора будет идти до межплоскостных расстояний 0.8Å . В дальнейшем будем подразделять получившиеся статистики на высокоразрешающую и высокоинтенсивную, соответственно.

Полученные распределения предоставлены на рисунках 2.5 и 2.6. Данные графики представлены в разных масштабах, чтобы показать то, что распределение Лоренца не совсем точно описывает полученное распределение. Но нами не была найдена функция, которая будет точно описывать полученные данные.

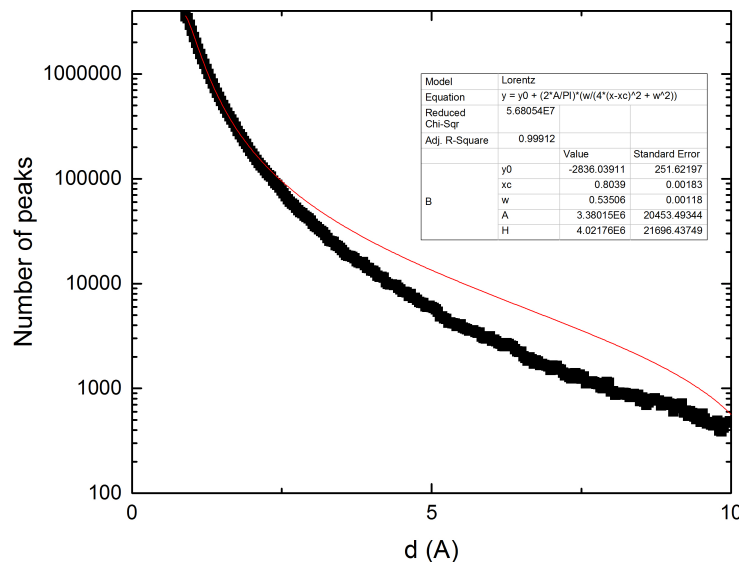


Рис. 2.5. Распределение пиков до 0.8Å

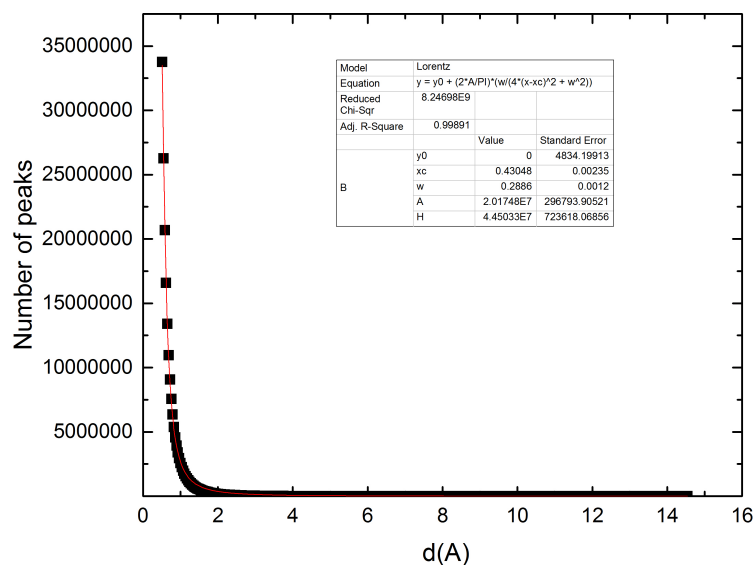


Рис. 2.6. Распределение пиков до 0.5 \AA

Аппроксимируя данные результаты кривыми Лоренца $\frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma}{(d-d_0)^2 + \gamma^2} \right]$, были получены следующие результаты. Данное распределение было выбрано, как распределение, дающее лучшее значение R^2 Среднее количество сгенерированных пиков для высокоразрешающей и высокоинтенсивной статистики соответственно 1253 и 430 пиков.

Для дальнейшего анализа необходимо ввести некоторые величины:

- Возможность расшифровать i пик — $\min[(\theta_i - \theta_{i-1}), (\theta_{i+1} - \theta_i)] > R \max[A_{1/2}(i + 1), A_{1/2}(i - 1)]$, где R некоторая величина, подобная критерию Релея, отвечающая возможности отличить перекрывающиеся пики и разная для разных задач.

Возможно ввести данное понятие относительно межплоскостного разрешения $\Delta d/d$ и объёмного межплоскостного разрешения $\Delta d/d^3$

- Относительное количество расшифрованных пиков — $De = \frac{\text{Количество расшифрованных пиков}}{\text{Количество сгенерированных пиков}}$, где количество сгенерированных пиков так же может зависеть от выбранной задачи.
- Фактор качества прибора — $Q = I * De$

Проведём следующий анализ:

Методом перебора по входным данным предложенного алгоритма будем находить кривые разрешения, каждую из которых будем накладывать на сгенерированную M раз из полученного распределения дифрактограмму с N пиками. На выходе мы будем получать относительное количество расшифрованных пиков De , интенсивность I и фактор качества прибора Q .

Проведя перебор по всем входным данным можно увидеть что оценка по фактору качества снова не даёт видимых результатов. Примером являются рисунки 2.8, 2.8, 2.9.

Видно, что вклад в интенсивность перевешивает вклад в разрешающую способность. Но можно ввести критерий: максимальная интенсивность при возможности разрешить 70 % пиков для высокоинтенсивного прибора. Тогда полученная кривая разрешения имеет вид, представленный на рисунке 2.10, а параметры приборов выбираются исходя из решения данных кривой 2.11.

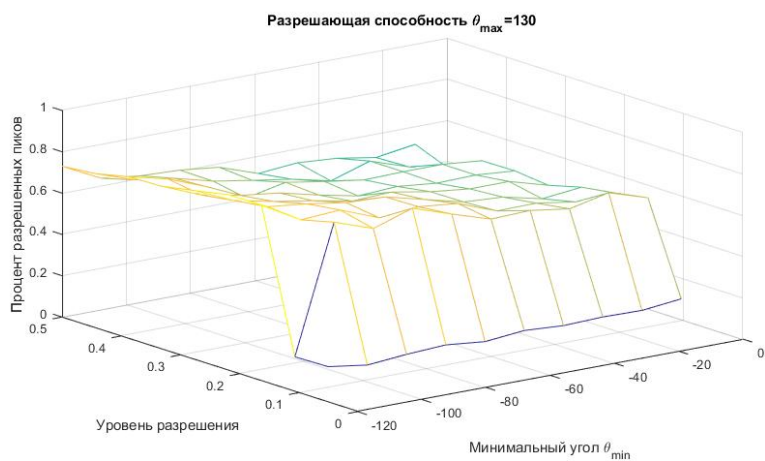


Рис. 2.7. Разрешающая способность от входных данных

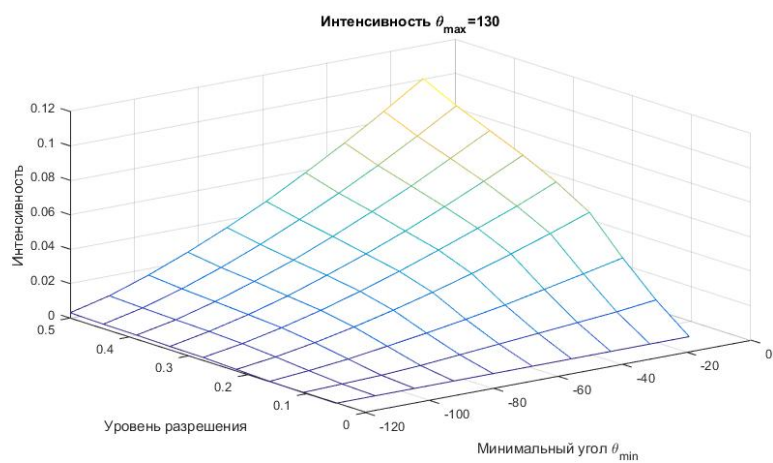


Рис. 2.8. Интенсивность от входных данных

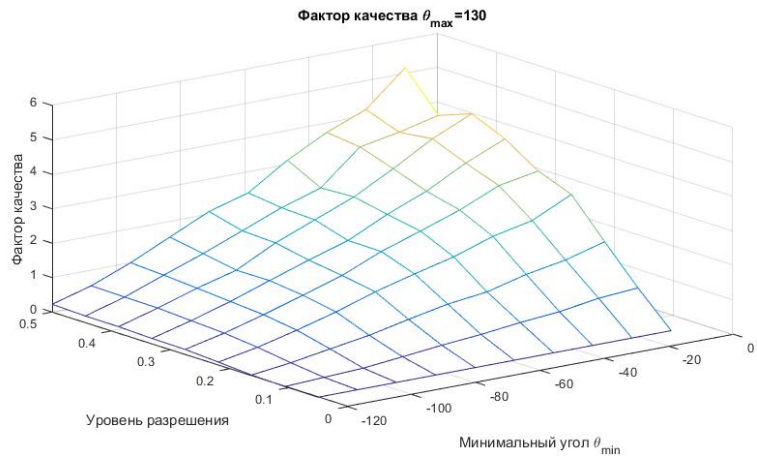


Рис. 2.9. Фактор качества от входных данных

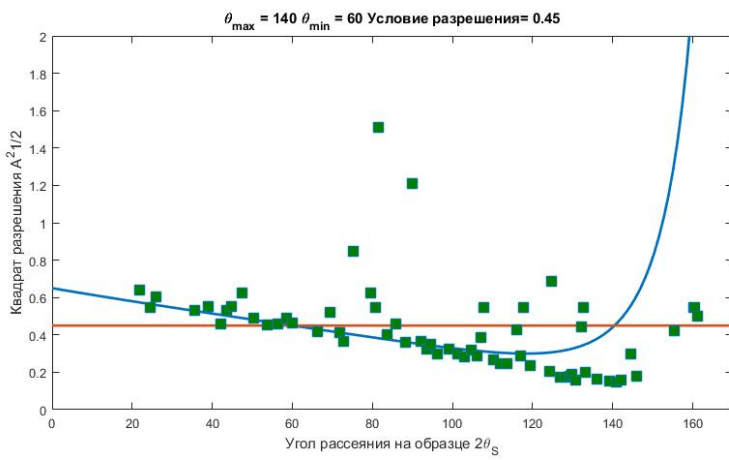


Рис. 2.10. Полученная кривая разрешения с проверкой с помощью в McStas

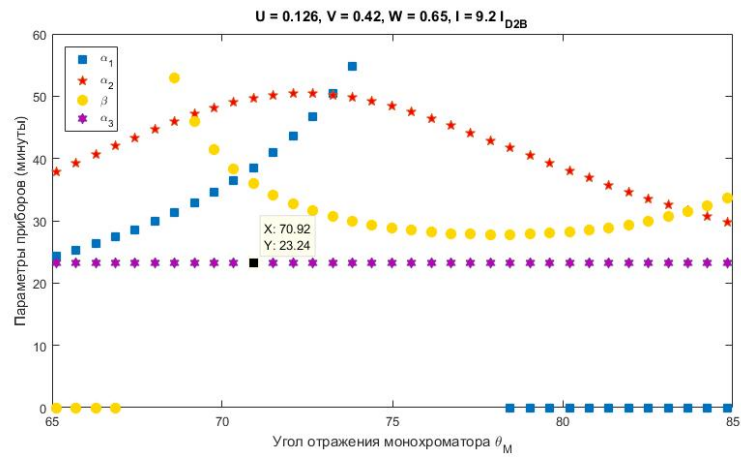


Рис. 2.11. Решение данной кривой

2.7 Моделирование приборов по выбранным параметрам

Программный пакет McStas, основанный на моделировании методом Монте-Карло, является широко используемым инструментом для проверки различных нейтронных установок.

Было проведено моделирование полученного решения для высокоинтенсивного прибора с помощью McStas. Выбранные параметры: $\alpha_1 = 36'$, $\alpha_2 = 49.67'$, $\alpha_3 = 23.24$, $\beta = 36'$, $\theta_M = 70.92^\circ$. В качестве монохроматора возможно использовать Ge 511 с $d = 1.089\text{\AA}$. Для получения каждой из данных дифрактограмм было сгенерировано 10^8 нейтронов. Можно считать, что на реакторе ПИК данная дифрактограмма будет получена за несколько секунд.

На рисунке 2.10 показаны полуширины пиков от рассеяния на образце Al_2O_3 . Так же была проведено моделирование с образцами $\alpha - Sn$ и $\beta - Sn$ результаты представлены на рис 2.12.

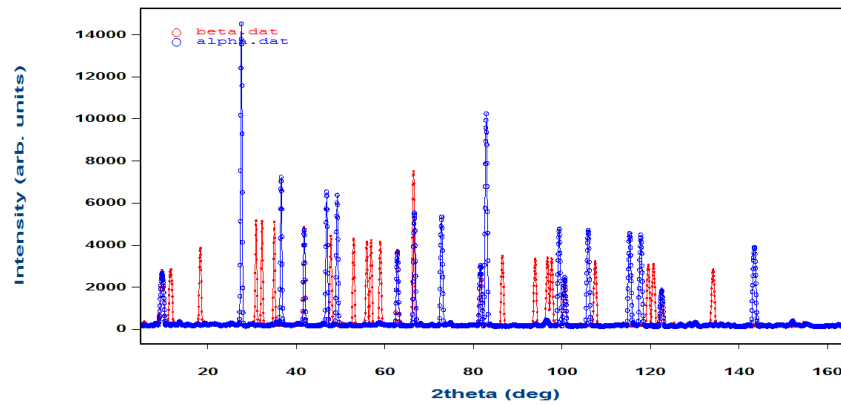


Рис. 2.12. Дифрактограммы полученные с помощью McStas от $\alpha - Sn$ и $\beta - Sn$

Следующим шагом в анализе должна стать проверка полученных результатов с помощью Ритвельд анализа. Данные результаты ещё не были получены, но по дифрактограмме видно, что все пики возможно разрешить с достаточной точностью. Из этого можно сделать вывод, что задачу о фазовом переходе структуры образца, прибор с данным дизайном сможет качественно решать.

Глава 3

Заключение

Ключевым вопросом данной работы должно стать предложение дизайна для порошкового диффрактометра для реактора ПИК. Одной из важных проблем, рассмотренной в этой работе стала возможность обоснованно оценивать тот или иной прибор. Предложенный для этого алгоритм оптимизации хорошо работает, как с данными, которые могут предоставить учёные, работающие с образцами, так и с достаточно абстрактными объектами. Так, полученные исходя из статистического анализа образцов входные данные предоставили хорошее решение для высокоинтенсивного порошкового диффрактометра.

Результатами данной работы стали:

- Метод оптимизации, позволяющий выбирать дизайн порошкового диффрактометра исходя из поставленной задачи.
- Был предложен новый фактор качества прибора, основанный на возможности диффрактометра описывать тот или иной образец.
- Был проведён анализ кристаллографической базы данных, который позволил генерировать диффрактограммы и аналитически получать величину качества прибора, исходя из его параметров.
- Основываясь на этом был предложен дизайн высокоинтенсивного порошкового диффрактометра для реактора ПИК.

Выражаю благодарности научному руководителю, к.ф.-м.н., доценту Москвину Е.В. за развитие концепции предложенных методов, Конику П.И. за многочисленные плодотворные дискуссии, позволившие сделать методы более точными, Довженко Г.Д. за помощь в технической части реализации статистического анализа, Павлову К.А. за важные замечания об идеях работы, Гукасову А.Г. за предложенные замечания, позволившие нам быть более обоснованными в вопросах связи с экспериментаторами и Rosta L. за многие критические замечания.

Литература

- [1] G Caglioti, A t Paoletti, and FP Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4):223–228, 1958.
- [2] MJ t Cooper and R Nathans. The resolution function in neutron diffractometry. i. the resolution function of a neutron diffractometer and its application to phonon measurements. *Acta Crystallographica*, 23(3):357–367, 1967.
- [3] H Meister and B Weckermann. Neutron collimators with plates of self-contracting foils. *Nuclear Instruments and Methods*, 108(1):107–111, 1973.
- [4] VL Sailor, HL Foote Jr, HH Landon, and RE Wood. High resolution crystal spectrometer for neutrons. *Review of Scientific Instruments*, 27(1):26–34, 1956.
- [5] AW Hewat. Design for a conventional high-resolution neutron powder diffractometer. *Nuclear Instruments and Methods*, 127(3):361–370, 1975.
- [6] LD Cussen. Better powder diffractometers. ii—optimal choice of u, v and w. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 583(2):394–406, 2007.
- [7] LD Cussen. Better powder diffractometers—choice of beam elements and trade-offs in design. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 554(1):406–414, 2005.
- [8] LD Cussen. Vertical focusing on neutron powder diffractometers—how much is useful? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 587(2):363–370, 2008.
- [9] E Suard and A Hewat. The super-d2b project at the ill. *Neutron News*, 12(4):30–33, 2001.
- [10] Thomas C Hansen, Paul F Henry, Henry E Fischer, Jacques Torregrossa, and Pierre Convert. The d20 instrument at the ill: a versatile high-intensity two-axis neutron diffractometer. *Measurement Science and Technology*, 19(3):034001, 2008.
- [11] Klaus-Dieter Liss, Brett Hunter, Mark Hagen, Terrence Noakes, and Shane Kennedy. Echidna—the new high-resolution powder diffractometer being built at opal. *Physica B: Condensed Matter*, 385:1010–1012, 2006.

[12] Spodi characteristics. <http://www.mlz-garching.de/spodi>.

[13] Crystallographic open database. <http://www.crystallography.net/cod/>.