

Laboratorní a výpočetní technika

POUŽITIE PROGRAMOVATEĽNÉHO KALKULÁTORA PRE KRESLENIE RTG DIFRAKČNÝCH ZÁZNAMOV

MILAN ŠKROBIAN, TOMÁŠ HAVLÍK

*Katedra kovohutníctva, Hutnícka fakulta, Vysoká škola technická
Švermova 9/A, 043 85 Košice*

Došlo 21. 9. 1984

V práci je navrhnutý algoritmus programu, umožňujúceho kreslenie teoreticky vypočítaných práškových difraktogramov jednotlivých fáz, alebo ich zmesí pomocou programovateľného kalkulátora EMG 666/B.

ÚVOD

Používanie teoreticky vypočítaných práškových difrakčných záznamov dáva veľké možnosti pri prácach spojených s rtg práškovou difraktometriou. Umožňuje totiž na základe dát o kryštálovej štruktúre [4] simulovať difrakčné záznamy čistých fáz, alebo ich zmesí, čo má veľké výhody v celom rade aplikácií, napr. predikcii difraktogramov zmesí fáz v rôznom pomere, výpočte difrakčných záznamov fáz, ktorých reálny výskyt v čistej forme je veľmi vzácny, simulovanie vplyvu izomorfného zastupovania atómov v štruktúre na difrakčný záznam a podobne. Takéto použitie teoretických difrakčných záznamov v kvalitatívnej, ale najmä v kvantitatívnej rtg difrakčnej fázovej analýze je veľmi cennou pomôckou.

Ako uvádzajú autori [1], existuje viacero programov pre výpočet teoretických difrakčných záznamov [2,3]. Vzhľadom na to, že veľké počítače často nemajú kresliace zariadenie, autori [1] uvádzajú systém malých programov, určených pre kreslenie teoreticky vypočítaných difrakčných záznamov na stolnom kalkulátore HP 9821 A, vybavenom plotterom. Pomocou tohto systému možno kresliť záznamy jednotlivých zložiek alebo zmesí, obsahujúcich najviac päť zložiek pri konštantne zvolenej polšírke difrakcií.

Vzhľadom na to, že v našich podmienkach je pomerne rozšírený stolný programovateľný kalkulátor EMG 666 (MLR), bol na základe lit. [1] napísaný pre kalkulátor EMG 666/B vybavený X—Y zapisovačom NE 2000.666 program MODIS (MDeľovanie DIFrakčných Spektier) určený pre kreslenie vypočítaných teoretických difraktogramov. Pre výpočet štandardných difraktogramov sa používa program DIFK [5] a získané medzirovinné vzdialenosti d_{teor} a absolútne intenzity I_{abs} slúžia ako vstupné údaje pre MODIS.

CHARAKTERISTIKA PROGRAMU

Niektoré špecifické vlastnosti použitého kalkulátora, napr. možnosť viacnásobnej hĺbky nepriameho adresovania, operačná rýchlosť, kapacita operačnej pamäte vyvolali nutnosť tieto špecifické vlastnosti využiť, resp. eliminovať. Preto

na rozdiel od systému programov [1] je MODIS kompaktný program s jedným servisným programom, ktorý zabezpečuje nahrávanie, doplňovanie, kontrolu a opravu datových súborov hodnôt štandardných difraktogramov. Hlavný program zabezpečuje vstup požadovaných údajov (parametrov) interaktívnym spôsobom. Jeho určením je práca s datovými súbormi štandardných difraktogramov, vyhľadávanie najväčšej hodnoty vrcholovej intenzity I_{PK} , preškáľovanie intenzít tak, že najväčšej hodnote vrcholovej intenzity je priradená hodnota 100, pričom rešpektuje uhlové rozšírenie difrakcií, kreslenie a popis osí a kreslenie samotnej funkčnej závislosti.

Pre profil difrakcie bola zvolená modifikovaná Lorentzova funkcia [6]

$$ML(\Theta_i, \Theta_K) = \frac{4 \cdot \sqrt{(\sqrt{2} - 1)}}{\pi H_K} \cdot \left[1 + \frac{\sqrt{2} - 1}{H_K^2} (\Theta_i - \Theta_K)^2 \right]^{-n} \quad (1)$$

kde H_K je polšírka difrakcie.

Pre čiastkovú intenzitu I_i v ľubovoľnom bode modelovaného difrakčného záznamu možno písať

$$I_i = S \sum_j \sum_k w_j I_{jk} ML(\Theta_i, \Theta_{jk}), \quad (2)$$

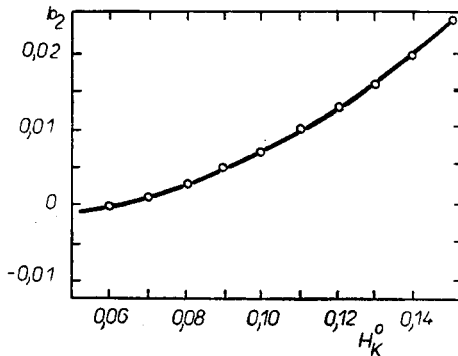
kde S je už spomínaný koeficient preškáľovania, w_j je objemový podiel j -tej zložky v zmesi, I_{jk} je absolútna intenzita k -tej difrakcie j -tej zložky zmesi a funkčná závislosť $ML(\Theta_i, \Theta_{jk})$ vypočítava podľa vzťahu (1) príspevok k -tej difrakcie j -tej zložky zmesi k čiastkovej intenzite I_i .

Pretože prvá verzia MODIS-u bola nielen veľmi pomalá, ale tiež nedávala uspokojivú zhodu modelovaného záznamu s reálnym záznamom práškových materiálov, pristúpilo sa v ďalšej verzii MODIS V-84 k niekoľkým zmenám, z ktorých najdôležitejšia je výpočet uhlovo závislého rozšírenia difrakcií. Matematický aparát i hodnoty príslušných konštánt boli prebraté z [3] a upravené pre potreby novej verzie nasledovne

$$H_K(\Theta) = H_K^0 + \sqrt{b_1 \cos^{-2} \Theta + b_2 \operatorname{tg}^2 \Theta} - \sqrt{b_1 \cos^{-2} 20^\circ + b_2 \operatorname{tg}^2 20^\circ} \quad (3)$$

kde H_K^0 je zvolená polšírka difrakcie v 40 stupňoch 2 theta. Ako vyplýva z tabuľky I, hodnota koeficientu b_1 ostáva konštantná, avšak koeficient b_2 závisí od hodnoty H_K^0 . Pre jeho aproximáciu bola zvolená funkcia

$$b_2 = 1,8 \cdot (H_K^0)^2 - 0,11 H_K^0 \quad (4)$$



Obr. 1. Priebeh aproximácie koeficientu b_2 .

ktorá poskytuje lepšie výsledky, než lineárna interpolácia. Priebeh funkcie (4) je zobrazený na obr. 1.

Program MODIS V-84 poskytuje podstatne lepšiu zhodu namodelovaných difrakčných záznamov s reálnymi záznamami. V dôsledku uhlovo závislého rozšírenia difrakcií totiž oproti predchádzajúcej verzii MODISU dosahovali rozdiely vo vrcholových intenzitách až 30 %.

Treba poznamenať, že uvedená forma výpočtu uhlovo závislého rozšírenia je málo pružná a v pripravovanej verzii bude nahradená flexibilnejšou formou, umožňujúcou simuláciu napäťových stavov materiálov, ako i vplyv veľkosti kryštálov.

ALGORITMUS PROGRAMU

Po zadaní požadovaných údajov je programovo zabezpečený prenos žiadaných datových súborov z magnetickej pásky do operačnej pamäte kalkulátora. Nepriame adresovanie umožňuje hospodárne uloženie datových súborov nerovnakej dĺžky do operačnej pamäte tak, že nasledujú bezprostredne za sebou bez použitia vyrovnávacích pamätí.

Po uložení dát nasleduje vyhľadanie najväčšej hodnoty I_{PK} , pričom je rešpektované uhlovo závislé rozšírenie difrakcií. Vyhľadávanie maximálnej hodnoty I_{PK} sa deje sumovaním príspevkov všetkých difrakcií každého štandardu podľa vzťahu (2). Nevyšetrujú sa však všetky body difrakčného záznamu (zadaným krokom), ale iba body, v ktorých sa nachádzajú maximá jednotlivých difrakcií danej látky.

Nasleduje kreslenie a popis osí, naznačenie polôh maxim difrakcií jednotlivých látok a kreslenie samotnej funkčnej závislosti podľa rovnice (2). Za účelom zrýchlenia procedúry výpočtu intenzity I_i nepočíta sa príspevok všetkých difrakcií, ale iba príspevok difrakčných línií, ktoré sú vzdialené maximálne päť stupňov 2 theta od polohy Θ_i . Táto hodnota bola určená empiricky, pretože pri použití tejto hodnoty sa netvorí na modelovanom difraktograme „schody“ v dôsledku ignorovania príspevku difrakcií, ktoré sú vzdialené viac, než päť stupňov 2 theta.

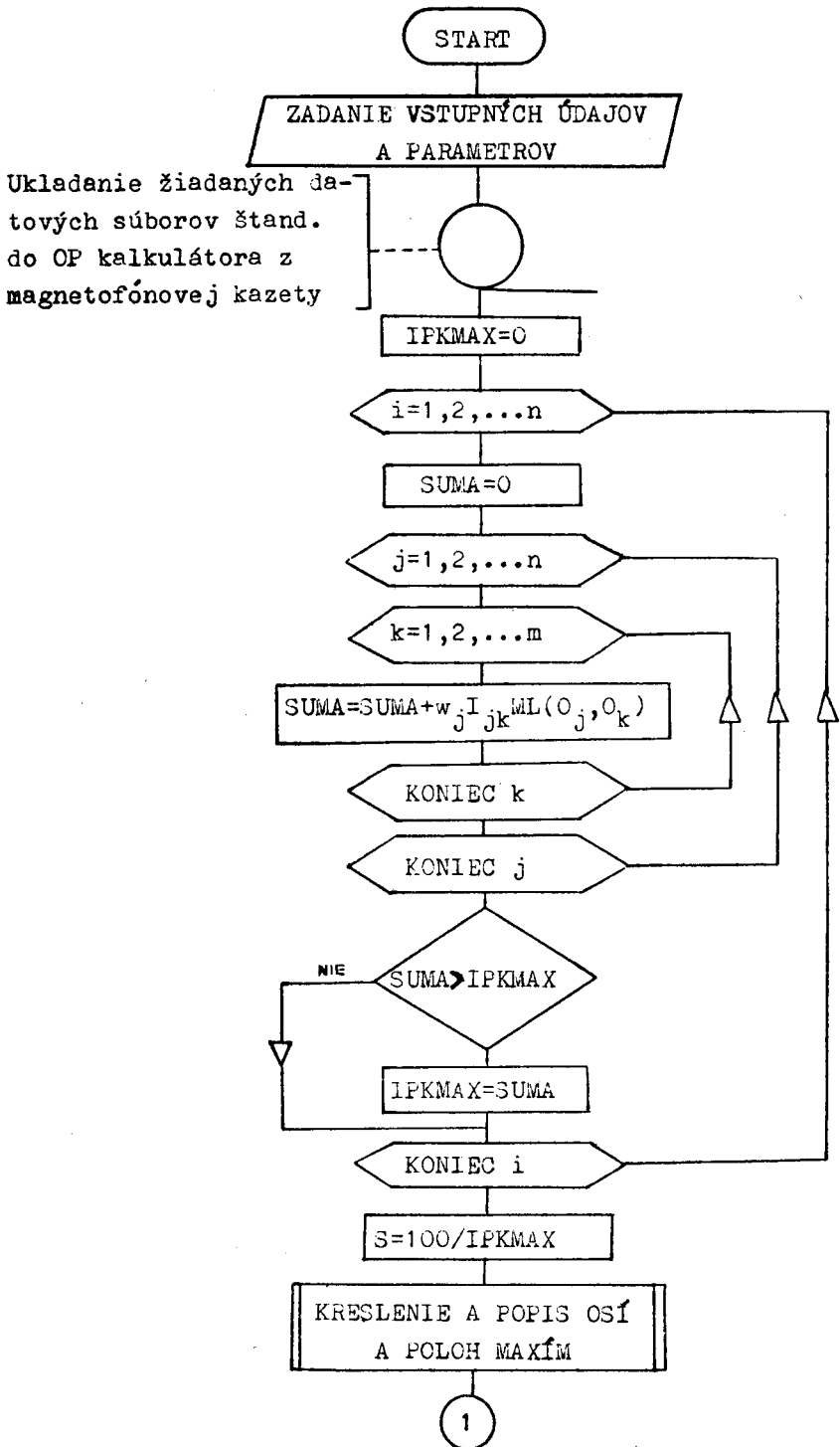
Program je vybudovaný tak, že umožňuje modelovanie maximálne sedemzložkovej zmesi, pretože pri ekvivalentnom zastúpení jednotlivých fáz sa tieto pohybujú na hranici rozpoznávania.

Schématický vývojový diagram je uvedený na obr. 2.

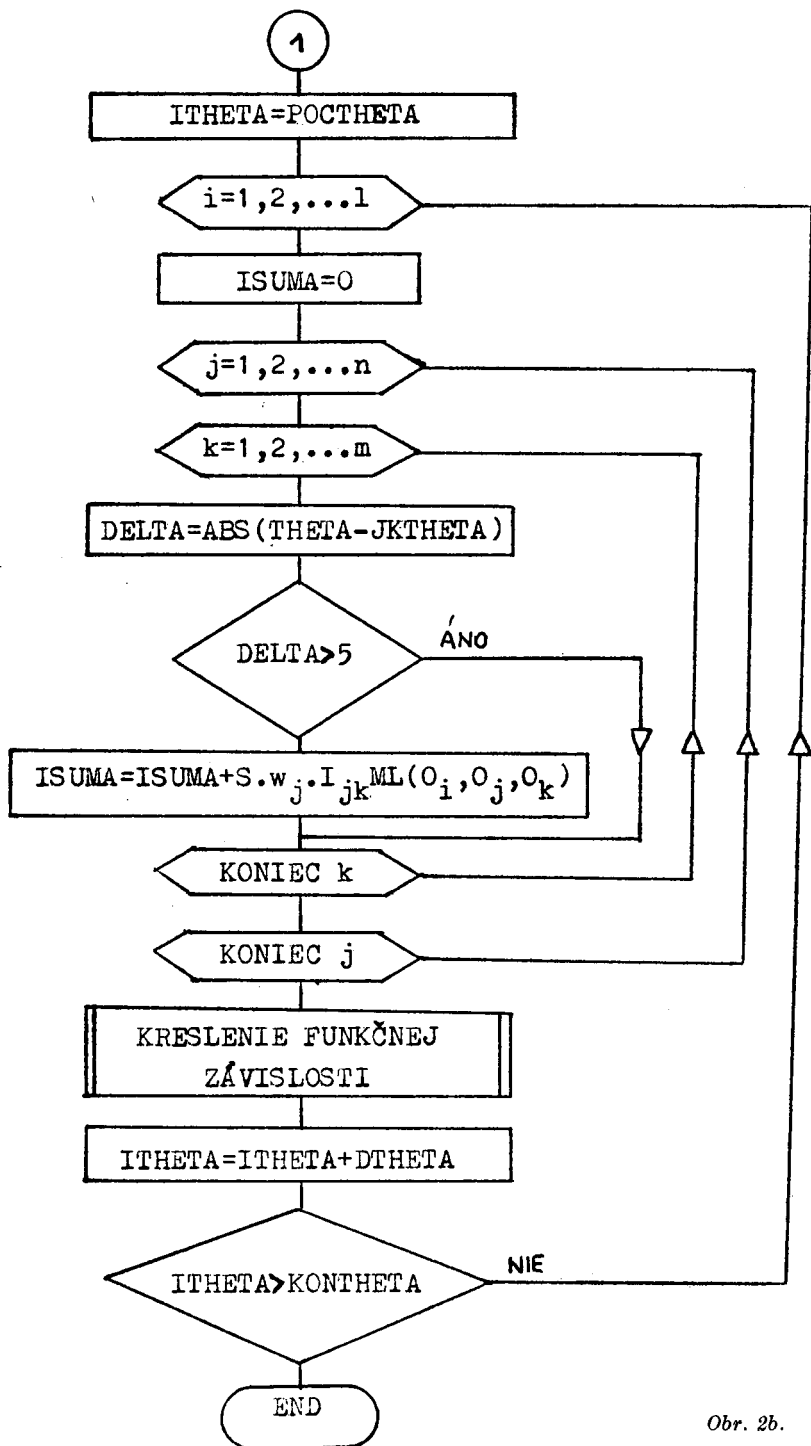
ZÁVER

Tak, ako bolo spomenuté, výsledky verzie programu MODIS V-84 sa približujú vo väčšej miere reálnym záznamom, i keď sú použité hodnoty I_{obs} v oboch prípadoch zhodné, ako to dokumentuje obr. 3, znázorňujúci zmes kalcitu a periklasu v zastúpení 50 % objemových. Obr. 3A znázorňuje teoretický difraktogram tejto zmesi nakreslený prvou verziou MODIS-u, obr. 3B je záznam reálnej zmesi kalcitu a periklasu, získaný na práškovom difraktometri DRON — 2,0. Obr. 3C je záznam, modelovaný verziou MODIS V-84. Je evidentné, že rozšírenie programu o podprogram, zabezpečujúci výpočet uhlovo závislého rozšírenia difrakcií dáva oveľa lepšiu zhodu modelovaných a reálnych záznamov, čo umožňuje jeho širšie uplatnenie v praxi.

Použitý kalkulátor EMG 666/B má kapacitu operačnej pamäte 8 kB. Program MODIS V-84 vyžaduje 3300 programových krokov (bytov). Doba výpočtu závisí



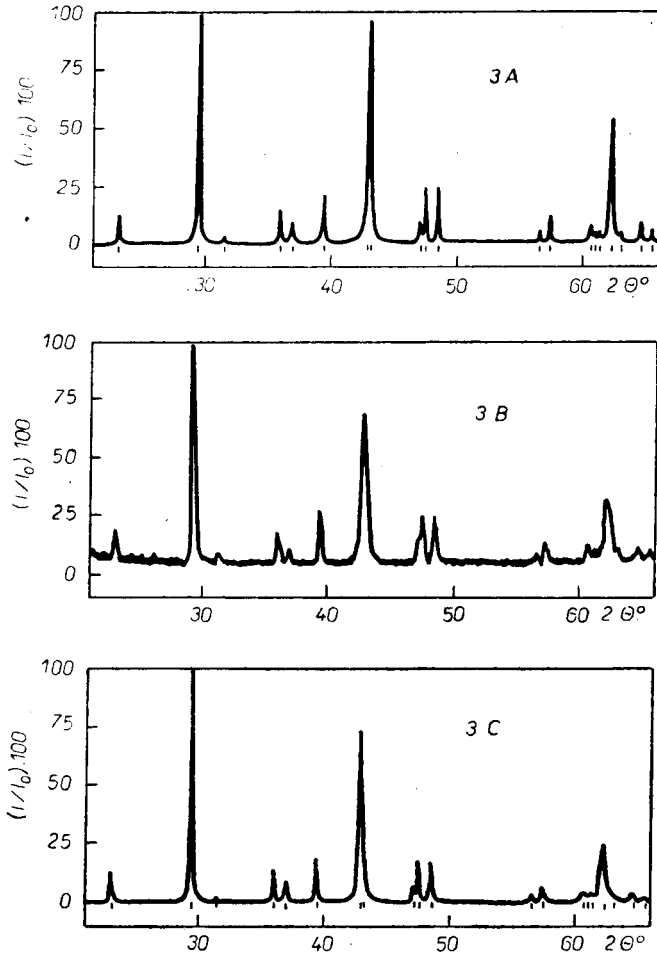
Obr. 2. Vývojový diagram programu MODIS V.84.



Obr. 2b.

od počtu difrakcií v počítanom obore uhlov 2 theta a pohybuje sa v rozmedzí do 50 minút.

Všetky informácie o predkladanej problematike, ako i všetky verzie programu MODIS sú plne k dispozícii každému záujemcovi u jeho autorov.



Obr. 3. A — Difraktogram zmesi kalcitu a periklasu, nakreslený verzou MODIS
B — Reálny difraktogram zmesi kalcitu a periklasu
C — Difraktogram zmesi kalcitu a periklasu, nakreslený verzou MODIS V-84

Literatúra

- [1] Smrček L., Mikloš D.: Silikáty 27, 281 (1983).
- [2] Yvon K., Jeitschko W., Parthé E.: J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).
- [3] Weiss Z., Krajčíček J.: Modelování rentgenových difrakčních spekter, VVUÚ Ostrava (1979).

- [4] Wyckoff R. W. G.: *Crystal structures*, 2nd. Ed. Interscience publishers, J. Wiley and Sons New York 1968.
 [5] Weiss Z., Krajčiček J.: DIFK version 1979, program VVUÚ Ostrava.
 [6] Sonneveld E. J., Visser J. W.: *J. Appl. Cryst.*, 10, 1 (1975).

Tabulka I

Кoefficienty určenia uhlového rozšírenia
 pre niektoré látky [3]

Látka	b_1	b_2	H_K
kremeň	0,004	0,001	0,07
karbonáty vrstevnaté silikáty	0,004	0,02	0,11—0,15

USE OF A PROGRAMMABLE CALCULATOR IN THE PLOTTING
 OF X-RAY DIFFRACTION PATTERNS

Milan Škrobjan, Tomáš Havlík

*Department of Non-ferrous Metallurgy, Metallurgical Faculty
 Technical University, 043 85 Košice*

The paper presents the description of the algorithm of the MODIS program designed for plotting the theoretically calculated diffractograms of at the most seven-component mixtures by means of the EMG 666/B programmable calculator supplemented with the NE 2000.666 X—Y recorder. The diffraction line profile is described mathematically by the modified Lorentz function while taking into account the angular expansion of the diffraction lines.

Fig. 1. The course of approximation of the b_2 coefficient.

Fig. 2. Flowchart of the MODIS V-84 program.

Fig. 3. A — diffraction pattern of a periclase-calcite mixture plotted by means of a MODIS version B — actual diffraction pattern of a periclase-calcite mixture B — diffraction pattern of a periclase-calcite mixture plotted by means of the MODIS V-84 version.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАСТОЛЬНОГО КАЛЬКУЛЯТОРА
 ДЛЯ РИСОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОГРАММ

Милан Шкробьян, Томаш Гавлик

*Кафедра цветных металлов металлургического факультета,
 Высшая техническая школа, 043 58 Кошице, ЧССР*

В предлагаемой работе описан алгоритм программы MODIS, с помощью которой можно рисовать теоретически рассчитанные порошковые дифрактограммы любой, но максимально семикомпонентной смеси. Для такой цели был использован настольный калькулятор EMG 666/B в сопряжении с графопостроителем NE 2000.666. Используемая математическая зависимость для профиля дифракционной линии представляет модифицированную линию Лоренца, в которой учитывается угловое расширение дифракционной линии.

Рис. 1. Аппроксимация коэффициента b_2 .

Рис. 2. Блок диаграмм программы MODIS V-84

Рис. 3. А — дифрактограмма смеси кальцита и перикласса, нарисованная версией MODIS, Б — реальная дифрактограмма смеси кальцита и перикласса, В — дифрактограмма, нарисованная версией MODIS V-84.