Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2009 2) 71-80
~ ~ ~

УДК 539.26; 519.65; 51-72; 543.44

Регуляризация метода ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллов

И.С. Якимов*, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина
Сибирский федеральный университет,
Россия 660025, Красноярск, пр.Красноярский рабочий, 95 [1]

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

Сообщается о регуляризации «по Тихонову» метода ссылочных интенсивностей (Reference Intensity Ratio, RIR), показывающей значительное повышение точности бесстандартного количественного рентгенофазового анализа (КРФА). Регуляризированный метод RIR (RRIR) основан на моделировании экспериментального дифракционного спектра многофазного поликристалла линейной комбинацией ссылочных эталонных спектров идентифицированных фаз из базы данных PDF ICDD, применении регуляризированного МНК для оптимизации модельного спектра и замены в методе RIR интенсивностей линий фаз на коэффициенты модельного спектра. При регуляризации возможно использование экспериментальных данных о количественном химическом элементном составе. Обсуждаются результаты КРФА по методу RRIR на дифракционных данных искусственных смесей, использованных в Round Robin on QPA комиссией CPD международного союза кристаллографов.

Ключевые слова: количественный рентгенофазовый анализ, метод ссылочных интенсивностей, регуляризация.

Введение

Рентгенофазовый анализ (РФА) широко используется в науке и технике для изучения фазового состава поликристаллов. Физической основой РФА служит явление дифракции монохроматического рентгеновского излучения на многофазных поликристаллах, при котором дифракционный спектр является суперпозицией дифракционных спектров фаз-компонентов с интенсивностью, пропорциональной концентрациям фаз в образце. На первом этапе РФА выполняется идентификация фазового состава, основанная на критериальном сравнении экспериментального дифракционного спектра многофазного поликристалла и ссылочных дифракционных спектров эталонных фаз, накапливаемых в дифракционных базах данных (БД), крупнейшая из которых PDF4 ICDD [1]. В PDF4 ссылочные спектры представлены в виде нормированных линейчатых спектров, т.е. в виде последовательностей пар («положение линии», «относительная интенсивность»). Естественно представление линейчатых спектров в виде векторов и моделирование вектора экспе-

* Corresponding author E-mail address: I-S-Yakimov@yandex.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

риментального дифракционного спектра поликристалла линейной комбинацией векторов ссылочных спектров в соответствии с принципом суперпозиции. Однако в базах данных имеется значительное количество ссылочных спектров различных фаз, подобных по положению и интенсивности линий, а экспериментальные спектры могут быть искажены относительно ссылочных из-за особенностей кристаллического строения изучаемых поликристаллов. В связи с этим система уравнений МНК для определения коэффициентов линейной комбинации может оказаться плохо обусловленной, а решение – некорректным. В [2], [3] описано использование метода регуляризации «по Тихонову» [4] для решения плохо обусловленных систем с целью автоматической программной генерации модельных спектров из ссылочных спектров фаз-претендентов в задаче фазовой идентификации.

На втором этапе РФА выполняется количественный рентгенофазовый анализ (КРФА) фазового состава. Наиболее распространенным бесстандартным методом КРФА считается метод ссылочных интенсивностей RIR (Reference Intensity Ratio) [5]. Суть метода заключается в приведении интенсивности ссылочных спектров разных фаз к интенсивности спектра эталонной фазы, в качестве которой, как правило, используется корунд (α-Al_2O_3). Для этой цели в PDF4 накоплены ссылочные коэффициенты – корундовые числа фаз, представляющие отношения интенсивностей максимальных дифракционных линий спектров фаз и корунда в их смесях 0,5:0,5. Корундовые числа определяются экспериментально либо рассчитываются из данных об атомных кристаллических структурах фаз. Основное уравнение КРФА [6], связывающее интенсивности и концентрации фаз:

$$I_{hkl_j} = k_j \frac{C_j}{\rho_j \cdot \mu^*} = k_j \frac{C_j}{\rho_j \sum_i^M C_i \cdot \mu_i^*}, \qquad (1)$$

где C_j – концентрация фазы j, $I_{hkl,j}$ – интенсивность дифракционной линии с индексами hkl фазы j, ρ_j – плотность фазы j, ρ – плотность смеси фаз, k_j – коэффициент приведения, μ^*_j – массовый коэффициент поглощения j-й фазы, μ^* – массовый коэффициент поглощения смеси из M фаз поликристалла.

Из определения корундового числа и уравнения (1) следуют выражения для расчета фазовых концентраций по двум вариантам классического метода RIR. Нормализованный вариант:

$$C_j = (I_j^{\max} / K_j) / (\sum_l^M I_l^{\max} / K_l). \qquad (2)$$

Вариант с известным содержанием одной из фаз (внутренним стандартом):

$$C_j = I_j^{\max} / I_{st}^{\max} \cdot K_{st} / K_j \cdot C_{st}, \qquad (3)$$

где I_j^{max} – максимальная интенсивность спектральных линий фазы j в экспериментальном спектре поликристалла, K_j – корундовое число фазы j, M – число фаз, C_{st} – концентрация фазы внутреннего стандарта.

Очевидно, в обоих вариантах могут использоваться как абсолютные, так и нормированные интенсивности.

Классический метод RIR имеет ряд недостатков, снижающих точность КРФА. Во-первых, часто происходят искажения наблюдаемой интенсивности линий, связанные с перекрытием линиями от других фаз, текстурами, структурными дефектами фаз поликристалла и другими факторами. В [7] описывается модификация RIR, частично компенсирующая погрешность анализа текстурированных поликристаллов за счет использования усредненной интенсивности от группы подходящих спектральных линий.

Во-вторых, метод не позволяет интеграцию зачастую хорошо известных данных о количественном элементном составе для уточнения данных КРФА. Предлагаемая ниже регуляризация метода ссылочных интенсивностей во многом устраняет указанные недостатки и повышает точность КРФА.

Регуляризированный метод ссылочных интенсивностей

Пусть $\boldsymbol{I_0} = (I_{01},\ldots,I_{0N})$ – вектор интенсивностей экспериментального спектра многофазного поликристалла размерности N, $\boldsymbol{J_j} = (J_{j1},\ldots,J_{jN_j})$ – вектор интенсивностей j-го идентифицированного ссылочного спектра размерности N_j. Пусть в результате фазовой идентификации установлены гомоморфные соответствия ψ_j линий ссылочных спектров с линиями экспериментального спектра:

$$\boldsymbol{I_j} = \psi_j \boldsymbol{J_j} = (I_{j1},\ldots,I_{jN}),$$

где интенсивность i-й линии определена как

$$I_{ij} = \begin{cases} \sum_{l=1}^{L_{ij}} J_{il}, при \quad L_{ij} > 0 \\ 0, при \quad L_{ij} = 0 \end{cases}, \quad i = 1,\ldots,N$$

L_{ij} – количество близлежащих линий J_{il}, гомоморфных линии I_{0i}.

Определим модель экспериментального спектра поликристалла как линейную комбинацию:

$$\boldsymbol{I^{mod}} = \Sigma\, S_j \boldsymbol{I}_j \sim \boldsymbol{I_0},\ j=1,\ldots,M, \tag{4}$$

где M – число ссылочных спектров, S_j – коэффициенты приведения, определяемые в результате минимизации функционала МНК

$$\Phi(\overline{S}) = \sum_i^N W_i \cdot [I_{0i} - \sum_j^M S_j \cdot I_{ij}]^2 \tag{5}$$

из системы уравнений МНК

$$\partial\Phi(\overline{S}) / \partial S_j = 0, \quad j = 1,\ldots,M, \tag{6}$$

где W_i – весовые коэффициенты.

Из (4) и (5) вытекают очевидные следствия:

1) для нормированных (аналогично PDF4) спектров: $0 < S_j <= 1$;

2) для ссылочных спектров, не имеющих между собой перекрытых линий:

$$S_i = (\boldsymbol{I_0}, \boldsymbol{I_j}) / (\boldsymbol{I_0}, \boldsymbol{I_0});$$

3) в случае полной идентичности модельного и экспериментального спектров и ссылочных спектров, не имеющих между собой перекрытых линий, для каждой i-й линии экспериментального спектра найдется такой j-й ссылочный спектр, что будет справедливо равенство:

$$I_{0i} = S_j I_{ij}. \tag{7}$$

Используем в (2) и (3) нормированные интенсивности линий и сделаем замену в соответствии с (7). Тогда, учитывая, что все $I_j^{max} = 1$ (или 100 %), получим формулы для определения фазовых концентраций по полному дифракционному спектру поликристалла:

$$C_j = (S_j / K_j) / (\sum_l^N S_l / K_l), \tag{8}$$

$$C_j = S_j / S_{st} \cdot K_{st} / K_j \cdot C_{st}. \tag{9}$$

Ограничения пункта 3 не являются существенными для применения (8) и (9). При частичном перекрытии линий коэффициенты S_j продолжают определяться по (5)-(6). Наличие текстур и других факторов, влияющих на перераспределение нормированной интегральной интенсивности по линиям, отражается на величине коэффициентов S_j, в целом, меньше, чем на интенсивности максимальных линий. Таким образом, формулы (8) и (9) более точные, чем (2) и (3).

Тем не менее, продолжает оставаться ряд факторов, ограничивающих точность

мульти-рефлексного метода RIR по (8) и (9), уже внедренного ранее в систему фазовой идентификации [8]. Во-первых, существенные перекрытия линий спектров разных фаз: случайные или систематические, т.е. определенные близостью параметров кристаллических решеток фаз, приводят к тому, что система уравнений МНК (6) может оказаться плохо обусловленной. Для ее более корректного решения используем регуляризацию «по Тихонову». В результате регуляризации функционал МНК (5) принимает вид

$$\Phi(\overline{S}) = \sum_i^N W_i \cdot [I_{0i} - \sum_j^M I_{ij}\ S_j]^2 + \alpha \cdot \sum_j^M S_j^2, \quad (10)$$

где α – параметр регуляризации, который может быть определен по методу невязки [9] из уравнения

$$D(\boldsymbol{S},\alpha)=D_0\,, \text{ где } D(\boldsymbol{S},\alpha) = \| \boldsymbol{I_0} - \boldsymbol{I}^{mod}(\boldsymbol{S},\alpha) \| \quad (11)$$

где D_0 – априорная оценка, отражающая точность данных $\boldsymbol{I_0}$ и $\boldsymbol{I}_j$.

Во-вторых, из-за вышеупомянутых искажений интенсивности линий экспериментального спектра относительно ссылочных спектров может потребоваться использование в (8) и (9) более адекватных корундовых чисел, как правило, неизвестных. В этом случае, а также в случае сильных текстур предлагается привлечь и ввести в (5) для уточнения коэффициентов S_j дополнительные данные о количественном элементном составе образца, которые часто являются доступными. Для этой цели добавим в функционал МНК член, составленный на основе системы уравнений элементного баланса с заменой в них фазовых концентраций по (8). Окончательно функционал МНК регуляризированного метода ссылочных интенсивностей (далее Regularized RIR или RRIR) для нормированного варианта RIR примет вид

$$\Phi(\overline{S}) = \sum_i^N W_i [I_{0i} - \sum_j^M I_{ij} S_j]^2 + \\ + \beta \sum_k^L w_k [\sum_j^m (P_{kj} - E_k) / K_i \cdot S_j]^2 + \alpha \sum_j^M S_j^2, \quad (12)$$

а для варианта RIR с внутренним стандартом

$$\Phi(\overline{S}) = \sum_i^N W_i [I_{0i} - \sum_j^M I_{ij} S_j]^2 + \beta \sum_k^L w_k [\sum_j^M P_{kj} / \\ / K_j \cdot S_j - E_k / (C_{st} K_{st}) \cdot S_{st})]^2 + \alpha \sum_j^M S_j^2,$$

где E_k – концентрация элемента k в образце , P_{kj} – атомная доля элемента k в фазе j, L – число элементов образца с известным количественным составом, $w_к$ – весовые коэффициенты, отражающие точность определения элементного состава, β – весовой коэффициент, регулирующий вклад в (12) дифракционных и химических данных. При этом нормальная система уравнений МНК RRIR формируется и решается аналогично (6) и (11).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Экспериментальная проверка регуляризированного метода RRIR проводилась на дифрактограммах 3-фазных искусственных смесей минералов CPD1, подготовленных комиссией CPD Международного союза кристаллографов для Round Robin on QPA [10]. Взвешенный (истинный) фазовый состав смесей указан в табл. 1. В строках «Δ mean RR» и «SD RR» приведены средние значения, соответственно, отклонений измеренного среднего от истинного фазового состава и стандартного отклонения измерений от измеренного среднего, рассчитанных в CPD IUCr по данным измерений смесей в 42 лабораториях мира. В строках «SD CPD» и «SD PCA» приведены усредненные стандартные отклонения от истинного фазового состава смесей для результатов КРФА, полученных органи-

Таблица 1. Состав тестовых смесей CPD IUCr

№ смеси	Фазовый состав смесей, % масс.			РСА CPD, % масс.	
CPD1	**флюорит CaF_2**	**цинкит ZnO**	**корунд Al_2O_3**	**F**	**O**
d	53,58	32,89	13,53	25,78	12,98
e	29,062	15,25	55,12	14,30	29,28
f	17,72	55,22	27,06	8,49	23,65
g	34,42	34,21	31,37	16,47	21,61
h	34,69	30,19	35,12	16,67	22,55
Δ mean RR	0,60	-1,33	0,86		
SD RR	2,98	3,06	2,80		
SD CPD	0,52	0,31	0,69		
SD PCA	0,49	0,22	0,43	0,24	0,20

заторами Round Robin, соответственно, по методу Ритвельда и по данным рентгеноспектрального анализа (РСА), демонстрирующие принципиальную возможность точного анализа тестовых смесей.

Сравнительный анализ точности полученных авторами результатов проводился для исходного RIR (2) и вариантов (5), (10), (12) нового метода RRIR. В варианте (12), чтобы исключить тривиальный случай однозначного определения фазового состава и оценить точность с учетом реальных измерительных ошибок, использовался количественный элементный состав только неметаллов (кислорода и фтора), определенный по данным РСА организаторов Round Robin и приведенный в правой части табл. 1. Все расчеты выполнены с помощью Mathcad 14.

На рис. 1 приведена типичная зависимость величины стандартного отклонения (SD) от истинного фазового состава для различных значений параметров α и β, полученная при анализе смеси «e» по (12).

Из рис. 1 можно сделать выводы о гладкости функции SD(α,β) и о наличии для каждого значения β оптимального значения $\alpha=\alpha_{оптим.}$, при котором достижима наилучшая точность. При этом с увеличением β оптимальное значение α несколько смещается, а минимум SD – уменьшается и становится менее 0,5 % масс. при β>1000 и α<-0,4. Таким образом, вышеописанная регуляризация создает возможность достижения точности КРФА на уровне SD CPD, однако необходим алгоритм определения оптимальных или близких к ним значений α и β. Прямое использование уравнения (11) для вычисления параметра регуляризации *α* по методу невязки затруднительно, т.к. точность определения экспериментальных и, тем более, ссылочных интенсивностей из БД неизвестна и зависит, помимо статистики счета, от многих факторов (например, текстур и структурных дефектов). Поэтому предлагается следующий полуэмпирический способ использования невязки для вычисления параметра регуляризации. На рис. 2 приведены зависимости величины значений функционала D(**S(**α, β)**,**α, β) /α при различных фиксированных значениях β.

Функционал имеет максимум в точке $\alpha_{мах}$ ~ -0,2 для любых β. Сравнивая на правой части рис. 1 значения SD(α, β) в точках α=0 (т.е. без регуляризации) и α=-0,2, можно отметить, что значения SD в последней точке достаточно близки к минимуму. Точные значения SD в аналогичных точках для всех

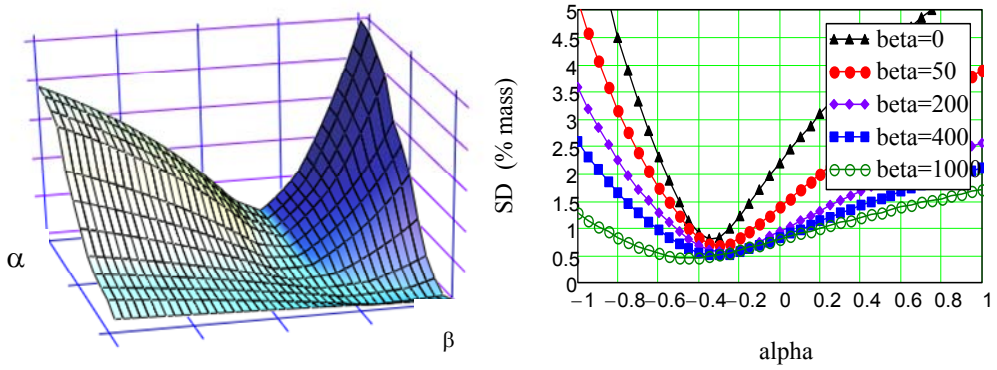

Рис. 1. Зависимость SD от α и β при КРФА смеси «е»: слева – поверхность SD(α,β), справа – SD(α) для β = 0, 50, 200, 400, 1000

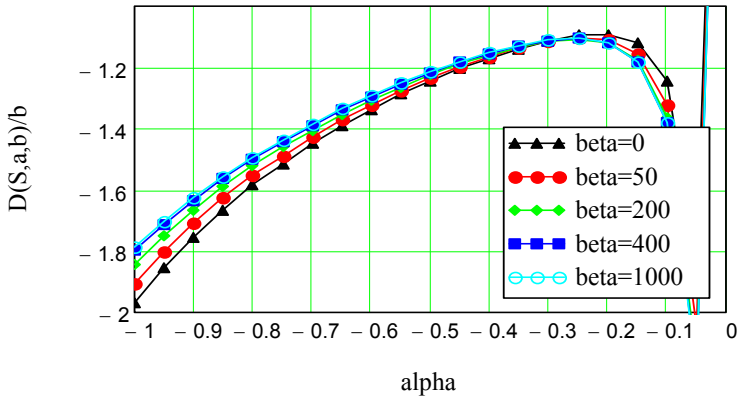

Рис. 2. Зависимость D(**S**,α, β) /α от α при β = 0, 50, 200, 400, 1000 для смеси «е»

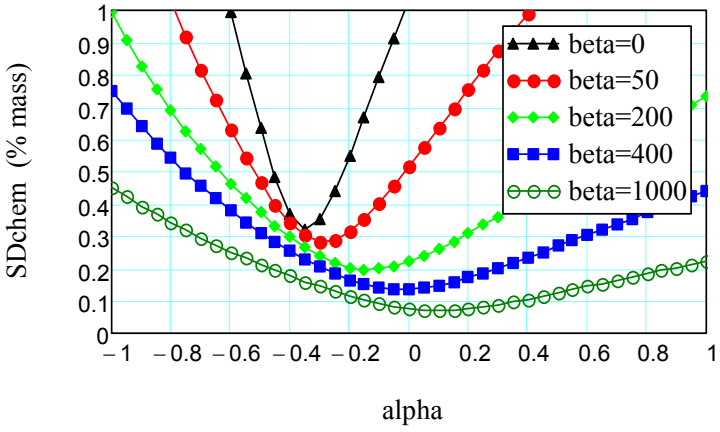

Рис. 3. Зависимости SD_{chem} от α при β = 0, 50, 200, 400, 1000 для смеси «е»

смесей представлены в табл. 4. Рассмотрим способ поиска значений β. Предполагая, что точность анализа химического элементного состава образца оценена, можно предложить следующее. На рис. 3 приведены зависимости стандартных отклонений $SD_{chem}(\alpha,\beta)$ элементного состава неметаллов, вычисленного из расчетных фазовых концентраций $C(\alpha,\beta)$, от истинных значений содержания неметаллов в смеси «e» для различных фиксированных значений β. Минимальное значение $SD_{chem.}$ в точке α=-0,2 при β~200 соответствует стандартному отклонению SD PCA, приведенному в табл. 1. При этом соответствующие значения кривой SD(-0.2,200) на рис. 1 существенно меньше значений кривой SD(-0.2,0) без использования элементного состава. Это дает способ вычисления достаточно оптимальных β по стандартному отклонению элементного анализа.

В итоге получаем следующий алгоритм RRIR с определением близких к оптимуму значений α и β.

1. Оцениваем стандартное отклонение $SD_{chem}^{эксп.}$ экспериментальных данных элементного анализа образца (если таковые имеются).
2. Задаем интервал и шаг изменения α.
3. Для каждого α по (10) вычисляем коэффициенты $S_j(\alpha)$.
4. Рассчитываем зависимость $D(\mathbf{S}(\alpha),\alpha)/\alpha$ от α и определяем точку ее максимума $\alpha_{мах}$.
5. Задаем интервал и шаг изменения β.
6. Для каждого β по (12) вычисляем коэффициенты $S_j(\alpha,\beta)$, по (8) рассчитываем фазовые концентрации $C_j(\alpha,\beta)$, и затем из них и данных элементного анализа – стандартные отклонения $SD_{chem}(\alpha,\beta)$.
7. Для каждого β вычисляем зависимости $SD_{chem}(\alpha,\beta)$ от α и по ним определяем β_{min}, для которого $\min(SD_{chem}(\alpha_{мах},\beta_{min})) \sim SD_{chem}^{эксп.}$.
8. По (8) рассчитываем искомые фазовые концентрации $C_j((\alpha_{мах},\beta_{min})$.

При отсутствии данных элементного анализа из алгоритма исключаются шаги, связанные с расчетом и использованием β. Заметим, что пункт 7 алгоритма обеспечивает межметодическое соответствие точности КРФА с данными элементного анализа в предположении более высокой точности последних. При этом возможен контроль сходимости расчета фазовых концентраций по неравенству

$$SD_{chem}(\alpha_{мах},\beta_{min}) < SD_{chem}(\alpha_{мах},0) < < SD_{chem}(0,0) < SD_{chem}^{RIR}, \qquad (13)$$

где SD_{chem}^{RIR} – стандартное отклонение элементного состава, вычисленного из фазовых концентраций C_j, рассчитанных по классическому методу RIR, т.е. по (2). В случае отсутствия сходимости оценивается правильность выбора исходных данных ($SD_{chem}^{эксп.}$, корундовых чисел и т.д.).

Результаты анализа фазового состава тестовых смесей CPD IUCr по предложенному алгоритму и различным вариантам метода RRIR приведены в табл. 2-4. В табл. 2 даны расчетные фазовые концентрации смесей, в правой части таблицы – отклонения расчетного состава от истинного, в нижней строке – стандартные отклонения.

В табл. 3 приведены стандартные отклонения SD_{chem} расчетного элементного состава от данных PCA табл. 1, демонстрирующие сходимость расчета фазовых концентраций в соответствии с неравенством (13). В неравенство (13) не укладывается только SD_{chem} смеси «g» для классического метода RIR, что объясняется случайным отсутствием существенных искажений экспериментальных интенсивностей относительно ссылочных для трех аналитических линий фаз смеси «g», использованных в расчете по (2).

Таблица 2. Результаты КРФА смесей CPD1 по алгоритму RRIR

№ смеси	Расчетные концентрации фаз, % масс.			Отклонения от истинного состава, % масс.		
CPD1	**флюорит CaF_2**	**цинкит ZnO**	**корунд Al_2O_3**	**флюорит CaF_2**	**цинкит ZnO**	**корунд Al_2O_3**
d	52,60	33,70	13,70	-0,98	0,81	0,17
e	28,99	15,39	55,63	-0,07	0,14	0,51
f	17,09	55,70	27,21	-0,63	0,48	0,15
g	33,59	34,78	31,63	-0,83	0,57	0,26
h	33,98	30,84	35,18	-0,71	0,65	0,06
SD RRIR				0,80	0,64	0,31

Таблица 3. Стандартные отклонения элементного состава при КРФА смесей CPD1 по алгоритму RRIR от данных РСА

	$SD_{chem.}$ (% масс.)			
№	Класси-ческий RIR	RRIR без регуля-ризации: α=0, β=0	RRIR при $\alpha=\alpha_{мах}$, β=0	RRIR при $\alpha=\alpha_{мах}$, $\beta=\beta_{min}$
d	0,68	0,60	0,57	0,21
e	1,49	1,03	0,50	0,21
f	0,85	0,68	0,49	0,20
g	**0,72**	0,84	0,60	0,20
h	1,01	0,9	0,62	0,20
SD сред.	0,95	0,81	0,56	0,20

Таблица 4. Стандартные отклонения фазового состава при КРФА смесей CPD1 по различным вариантам метода RRIR

	SD КРФА (% масс.)						
№	Класси-ческий RIR	RRIR без регуля-ризации: α=0, β=0	RRIR при $\alpha=\alpha_{мах}$, β=0	RRIR при $\alpha=\alpha_{оптим}$ β=0	RRIR при $\alpha=\alpha_{мах}$, $\beta=\beta_{min}$	RRIR при $\alpha=\alpha_{мах}$, $\beta=\beta_{оптим.}$	RRIR при $\alpha=\alpha_{оптим}$ $\beta=\beta_{оптим.}$
d	1,47	1,30	1,28 α= -0,1	1,27 α= -0,08	0,90 α= -0,1 β= 35	0,59 α= -0,1 β= 5000	0.43 α= 0,6 β= 5000
e	2,91	2,20	1,12 α= -0,22	0,78 α= -0,35	0,58 α= -0,22 β= 200	0,54 β= 470	0,43 α= -0,7 b= 2000
f	1,83	1,54	0,90 α= -0,15	0,85 α= -0,19	0,57 α= -0,15 β= 70	0,31 α= -0,15 β= 5000	0,20 α=0,65 β=5000
g	1,47	1,77	1,22 α= -0,15	1,12 α= -0,21	0,74 α= -0,15 β= 65	0,54 α= -0,15 β= 4000	0,37 α= 0,4 β=4000
h	1,78	1,66	1,11 α= -0,15	1,03 α= -0,20	0,68 α= -0,15 β= 70	0,5 α= -0,15 β= 5000	0,22 α=0,65 β=5000
SD сред.	1,89	1,69	1,13	1,01	0,69	0,47	0,31

В табл. 4 приведены стандартные отклонения расчетного фазового состава от истинных значений фазовых концентраций, указанных в табл. 1, вычисленные для различных вариантов метода RRIR. Вместе со стандартными отклонениями даны соответствующие значения параметров α и β, оптимальные значения $\alpha=\alpha_{оптим}$ и $\beta=\beta_{оптим.}$ подобраны эмпирически.

Заключение

Регуляризация применяется, как правило, для получения корректного решения плохо обусловленных задач. В развиваемом нами методе это будет наблюдаться при вхождении в модельный спектр подобных ссылочных спектров для разных фаз. Этому случаю, а также КРФА по методу RRIR при наличии текстур планируется посвятить отдельную статью. В рассмотренных же примерах спектры флюорита, цинкита и корунда не перекрыты и не текстурированы, а система уравнений МНК вполне обусловлена. Тем не менее, как видно из табл. 4, применение регуляризации по вышеописанному алгоритму, даже без использования элементного состава (при $\beta=0$), повысило точность КРФА более чем в полтора раза (и примерно втрое превысило среднюю точность в Round Ribin on QPA). Введение в регуляризационный функционал МНК члена для минимизации элементного баланса относительно данных РСА привело к дальнейшему повышению точности КРФА по алгоритму RRIR более чем в два с половиной раза. Заметим, что отдельно взятая система уравнений элементного баланса в нашем случае является неполной (2 уравнения баланса по неметаллам с 3 неизвестными) и не может дать однозначного решения. Достигнутые стандартные отклонения близки к значениям SD CPD табл. 1, полученным организаторами Round Robin в результате КРФА этих же смесей по методу Ритвельда. Однако в отличие от интерактивного и трудоемкого метода Ритвельда предложенный метод RRIR высоко автоматичен, органично совместим с процедурой фазовой идентификации и не требует знания и уточнения кристаллических структур фаз-компонентов.

Полученный от регуляризации эффект можно объяснить следующим образом. Практически всегда имеют место некоторые искажения интенсивности экспериментальных спектров относительно ссылочных. Подобные искажения могут быть обусловлены многими факторами: регистрацией спектров, пробоподготовкой, текстурами, микропоглощением, кристаллохимическими особенностями измеряемых и ссылочных фаз и т.п. Применительно к методу RRIR это означает также, что практически всегда имеет место некоторая неадекватность корундовых чисел. Очевидно, и то и другое интегрально влияет на форму зависимости невязки от параметра регуляризации, что позволяет определять его значение, минимизирующее ошибку КРФА. Таким образом, можно сделать вывод, что регуляризация обладает эффектом компенсации факторов, снижающих точность КРФА по методу RIR.

Следует отметить, что алгоритм RRIR вычисляет лишь приблизительные значения параметров α и β. При использовании же их оптимальных значений точность КРФА увеличивается еще вдвое и характеризуется стандартным отклонением от истинных фазовых концентраций ~0,3 % масс/фаза. Принципиальная возможность достижения столь высокой для КРФА точности является основанием для поиска способов дальнейшего усовершенствования алгоритма RRIR.

Список литературы

1. PDF4 ICDD database, 2008 // http://www.icdd.com/products/pdf4.htm
2. Бурова Е.М., Жидков Н.П., Зубенко В.В. и др. Алгоритмизация процесса обработки данных рентгеновского фазового анализа // ДАН СССР, 1977, т.232, №5, с.1066-1068.
3. E.M. Burova, B.M. Shchedrin. Regularized form of the X-ray powder phase analysis problem // Computational Mathematics and Modeling, Vol. 17, No. 1, 2006.
4. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979.
5. C. R. Hubbard, E. H. Evans, and D. K. Smith. The Reference Intensity Ratio for Computer Simulated Powder Patterns // J. Appl. Cryst. 9, 169 (1976).
6. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра, 1974. 182с.
7. Steve J. Chipera, David L. Bish. Multireflection RIR and intensity normalizations for quantitative analyses: Applications to feldspars and zeolites // Powder Diffraction, Volume 10, pp. 47-55 (1995).
8. I. S. Yakimov. System of X-Ray Identification of Substantially Multiphase Materials // Inorganic Materials, 2008, Vol. 44, No. 14, pp. 1531–1535.
9. Морозов В.А. Регулярные методы решения некорректно поставленных задач. – М.: Наука, 1987.
10. Ian C. Madsen, Nicola V. Y. Scarlett, Lachlan M. D. Cranswick, Thaung Lwinc. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis // J. Appl. Cryst. (2001). 34, 409-426.

Regularization of the Reference Intensity Ratio Method for X-Ray Quantitative Phase Analysis of Powders

Igor S. Yakimov, Peter S. Dubinin and Oksana E. Piksina

Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The application of Tikhonov's regularization theory to reference intensity ratio (RIR) method of standardless X-ray quantitative phase analysis of powder patterns has been developed. A mathematical model of the multi-peaks RIR with addition of element balance equations for chemical analysis data is constructed and common least square functional is regularized. Applications of new regularized reference intensity ratio (RRIR) method are demonstrated on CPD1 data of Round Robin on Quantitative Phase Analysis. The RRIR standard deviation without using of chemical data is 1.13 % mass per phase and with using of XRF CPD non-metals analysis data is 0.69 % mass per phase.

Keywords: X-ray quantitative phase analysis, reference intensity ratio method, regularization.