

# WYKORZYSTANIE OPROGRAMOWANIA KOMPUTEROWEGO DO ANALIZY DANYCH DOŚWIADCZALNYCH W BADANIACH STRUKTURY SZKIEŁ

Edmund Paweł Gołis

*Institute of Physics, Jan Długosz University of Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15,  
42-200 Częstochowa, Poland*

## WPROWADZENIE

Bezpośrednio z danych zebranych w doświadczeniu często trudno ustalić fizyczny obraz badanego zjawiska. W fizyce potrzebne są numeryczne procedury do analizy danych doświadczalnych, szczególnie w badaniach struktury ciał amorficznych [1]. Oprogramowanie komputerowe wykorzystywane do tego celu, ze względu na analizę dużej liczby punktów pomiarowych, powinno zapewniać odpowiednią szybkość działania algorytmu wyznaczania transformaty Fouriera dla różnych funkcji.

W pracy omówiono podstawy matematyczne wyznaczania transformaty Fouriera jako metody stosowanej w analizie danych doświadczalnych oraz przedstawiono budowę programu do analizy wyników badania struktury szkła metodą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Zaprezentowano przykładowe wyniki obliczeń z użyciem programu dla badań strukturalnych próbki szkła tlenkowego o składzie:  $\text{PbO}(30 \text{ mol } \%) - \text{Bi}_2\text{O}_3(30 \text{ mol } \%) - \text{P}_2\text{O}_5(40 \text{ mol } \%)$ . Ich analiza pozwala na określenie prawdopodobnego ułożenia atomów w nieuporządkowanej strukturze szkła.

## METODY OBLICZENIOWE

Transformata Fouriera jest transformata w dziedzinę częstotliwości, której rezultatem działania jest funkcja, reprezentująca spektrum częstotliwościowe funkcji pierwotnej.

Postać zespoloną szeregów Fouriera można uogólnić na przypadek funkcji nieokresowych i określonych w przedziale  $x \in [a, b]$ , jeżeli istnieje zupełny układ bazowy funkcji ortonormalnych [2]:

$$\psi_k(x) = e^{ikx} / \sqrt{T}, x = \omega t \quad (1)$$

spełniających poniższy warunek:

$$\int_a^b \psi_k(x) \psi_m(x) dx = \delta_{km} \quad (2)$$

gdzie:  $\delta_{km} = \begin{cases} 1 & \text{dlak} = m \\ 0 & \text{dlak} \neq m \end{cases}$  (delta Kroneckera),  $\bar{\psi}_k(x)$  - sprzężenie zespolone funkcji  $\psi_k(x)$

Dla dowolnej funkcji  $f(x)$  zdefiniowanej w obszarze  $x \in [a, b]$  można zapisać:

$$f(x) = \sum_k c_k(x) \psi_k(x) \quad (3)$$

Jeżeli funkcja jest całkowalna z kwadratem, tzn.  $\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty$  oraz spełnia warunki brzegowe zgodne z funkcjami  $\psi_n(x)$ , czyli wartości  $f(a)$  i  $f(b)$  można wyznaczyć z szeregu (3). Sumowanie w szeregu tym należy przeprowadzić po wszystkich stanach. Współczynniki  $c_k$  opisane są wzorem:

$$c_k = \int_a^b f(x) \bar{\psi}_k(x) dx \quad (4)$$

Ograniczając szereg Fouriera do obszaru  $t \in [-T/2, T/2]$  i przechodząc stopniowo z okresem  $T$  do nieskończoności, można otrzymać ciągłą transformatę Fouriera. Zgodnie z warunkami należy przeddefiniować:

$$k\omega \rightarrow \omega \quad \text{oraz} \quad \sum_k \rightarrow d\omega / \sqrt{2\pi} \quad (5)$$

Po przejściu granicznym suma przechodzi w całkę:

$$f(t) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (6)$$

zwaną całką Fouriera.

Współczynnik Fouriera jest wówczas dany wzorem:

$$c(\omega) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (7)$$

Wzory (6) i (7) są nazywane odpowiednio transformatą Fouriera i odwrotną transformatą Fouriera. Są to równania spójne.

Transformatę można stosować do innych typów zmiennych i w większej liczbie wymiarów. Przykładem jest transformata funkcji  $f(\vec{r})$  zdefiniowanej w trzech wymiarach tzn.:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int c(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} \quad (8)$$

gdzie współczynniki Fouriera można przedstawić jako:

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (9)$$

Obie całki w powyższych wzorach są trójwymiarowymi. Natomiast przestrzeń określona przez wektor  $\vec{k}$  nazywa się zazwyczaj przestrzenią pędów.

Ze względu na dużą liczbę punktów występujących w pomiarach, ważna jest szybkość algorytmu wyznaczania transformaty Fouriera. W tym celu powszechnie stosowany jest tzw. algorytm szybkiej transformaty Fouriera. Podstawowym elementem tego algorytmu jest przestawienie wyrazów w szeregu tak aby sumowanie można było przeprowadzić hierarchicznie.

Algorytm szybkiej transformaty można uzyskać, dzieląc w transformacie Fouriera człony parzyste i nieparzyste:

$$f_k = \sum_{m=0}^{M/2-1} g_{2m} e^{-i2\pi(2m)k/M} + \sum_{m=0}^{M/2-1} g_{2m+1} e^{-2\pi(2m+1)k/M} = x_k + y_k e^{-i2\pi k/M} \quad (10)$$

gdzie:

$$x_k = \sum_{m=0}^{M/2-1} g_{2m} e^{-i2\pi mk/(M/2)} \quad (11)$$

$$y_k = \sum_{m=0}^{M/2-1} g_{2m+1} e^{-i2\pi mk/(M/2)} \quad (12)$$

W ten sposób sumę  $M$  członów rozdzielamy na dwie sumy każda po  $M/2$ .

Pominięty został jedynie czynnik  $1/\sqrt{M}$ , ale zawsze można go dodać w

programie wywołującym szybkiej transformaty Fouriera. Proces podziału można kontynuować, aż do momentu gdy otrzymamy tylko dwa człony w każdej sumie. Ważne jest, aby spełniona była równość  $M = 2^N$ , gdzie  $N$  jest liczbą całkowitą.

Algorytm szybkiej transformaty Fouriera znacznie skraca czas analizy danych doświadczalnych w fizyce. Czas potrzebny do obliczeń w algorytmie

szybkiej transformaty Fouriera jest proporcjonalny do  $M \log_2 M$ , a dyskretnej do  $M^2$ .

## PROGRAM KOMPUTEROWY

Program umożliwia zmianę natężenia wiązki promieni X rozproszonych na substancjach amorficznych na zredukowaną funkcję intensywności (funkcję interferencji)  $F(k)$ , a następnie, przez obliczenie transformaty Fouriera funkcji  $F(k)$ , na funkcję rozkładu radialnego  $G(r)$ . Algorytm programu został opisany w pracy autorów A. Renninger i R. Kaplow [3].

Definicje obu funkcji mają postać:

$$F(k) = k * (I - \langle f^2 \rangle) / \langle f \rangle^2 \quad (13)$$

gdzie:  $k = 4 * \pi * \sin \varphi / \lambda$ ,  $\varphi$  - kąt rozproszenia wiązki,  $\lambda$  - długość użytej fali,  
 $\langle f^2 \rangle$  - średnia z kwadratów czynników rozpraszania substancji,  
 $\langle f \rangle^2$  - kwadrat średniej czynników rozpraszania substancji.

$$G(r) = 4 * \pi * r (\rho(r) - \rho_0) \quad (14)$$

gdzie:  $\rho(r)$  - gęstość atomów w odl.  $r$  od centrum średniego atomu,

$\rho_0$  - średnia gęstość atomowa.

Obie funkcje związane są relacjami:

$$G(r) = -2/\pi \int_0^\infty F(k) \sin kr dk, \quad F(k) = \int_0^\infty G(r) \sin kr dr. \quad (15), (16)$$

Całość pakietu składa się z 4 niezależnych modułów wykonywanych przez operatora jeden po drugim, każdy następny moduł wykorzystuje wyniki uzyskane przez poprzedni i ewentualnie skorygowane przez operatora.

MODUŁ 1: obliczenie i uwzględnienie wstępnych poprawek do eksperymentalnie otrzymanej funkcji intensywności  $I(\varphi)$ , zmiana eksperymentalnie otrzymanej funkcji intensywności  $I(\varphi)$  na  $I(k)$ , uwzględnienie rozpraszania tła i podkładu, uwzględnienie szumu licznika, poprawka na wielokrotne rozpraszanie, poprawka na polaryzację, poprawka na absorpcję w materiale próbki. Wyjściem modułu jest skorygowana funkcja natężenia

MODUŁ 2: zamiana funkcji  $I(k)$  na znormalizowaną do jednostek elektronowych, a następnie zredukowaną funkcję intensywności  $F(k)$ . Normalizacja dokonywana jest jedną z trzech możliwych metod, a wskaźnikiem poprawnego znormalizowania jest brak (w praktyce nie wielkie) szybkich oscylacji wstępnie obliczonej funkcji  $G(r)$  w zakresie małych  $r$ . Jeżeli rozrzut wyników

doświadczalnych jest bardzo duży (widać to szczególnie w funkcji  $F(k)$ ) operator ma możliwość wygładzenia funkcji  $F(x)$  począwszy od pewnego punktu eksperymentalnego i do końca. Wyjściem modułu jest zredukowana funkcja intensywności znormalizowana do jednostek elektronowych i wygładzona.

MODUŁ 3: uwzględnienie skończonych granic całkowania w obliczaniu transformaty funkcji  $F(x)$ . Ponieważ  $F(x)$  jako funkcja eksperymentalna dostępna jest tylko w pewnych granicach ( $0, k_{\max}$ ) dlatego obliczanie całki tylko do  $k_{\max}$  spowoduje wystąpienie błędu („błąd obciążenia”). Błąd oceniany jest przez operatora na podstawie obserwacji tendencji zmian transformaty funkcji  $F(x)$  obliczanej dla różnych, zadanych przez operatora rosnących wartości  $k_{\max}$ , aż do wartości maksymalnej otrzymanej w eksperymencie. W rezultacie otrzymujemy 4 zbiory wartości funkcji  $H(r) = G(r) + 4 * \pi * r * \rho_0$  dla czterech różnych granic całkowania  $k_{\max}$ .

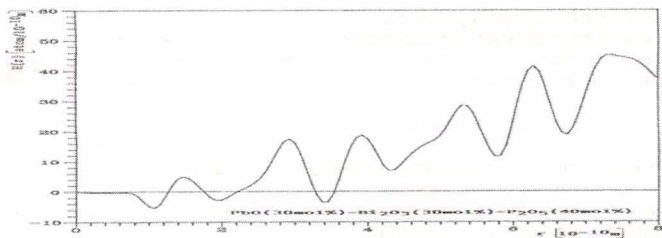
MODUŁ 4: pierwsza część tego modułu uwzględnia w  $G(r)$  błąd obciążenia obliczony na podstawie ocenionego przez operatora trendu zmian funkcji  $H(r)$  obliczonej w poprzednim module. Dalsza część programu pozwala na obliczenie i odjęcie wolnozmiennego (w przestrzeni  $K$ ) błędu wynikającego np. z błędów teoretycznych obliczonych wartości  $f$ . Ten błąd uwidacznia się oscylacjami w  $G(r)$  dla małych wartości  $r$ . Skorygowaną o błąd obciążenia  $G(r)$  używa się następnie do obliczenia funkcji interferencji z rozszerzonym ( $2 * k_{\max}$ ) zakresie wartości  $k$ .

Wyniki poszczególnych modułów potrzebne w następnych wykonywanych modułach przekazywane są w postaci plików danych zakładanych w trakcie wykonywania programu. Wreszcie wszystkie istotne wyniki programów (również cząstkowe) mogą być zapisywane w plikach wynikowych. Dalsza analiza otrzymanych wyników może polegać na wybraniu z plików wynikowych niektórych tablic (np. wartości błędu obciążenia, wartości wolnozmiennego błędu, obliczanych funkcji) i ich narysowania z wykorzystaniem dowolnego pakietu graficznego.

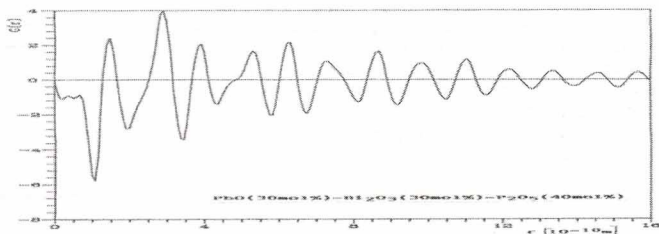
## WYNIKI I DYSKUSJA

Strukturę szkła badano metodą proszkową Debye'a – Scherrera natomiast analizę otrzymanych wyników przeprowadzono za pomocą opisanego programu. Badania wykonano dla próbki szkła tlenkowego o składzie: PbO (30 mol %) – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30mol %) – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (40 mol %) otrzymanego metodą konwencjonalnego topienia i chłodzenia stopów.

Na podstawie widm rozpraszania promieniowania rentgenowskiego i programu komputerowego otrzymano przebieg zmienności funkcji radialnego rozkładu atomów  $H(r)$  i zredukowane funkcje radialnego rozkładu atomów  $G(r)$ .



Rysunek 1. Funkcja radialnego rozkładu atomów  $H(r)$ .



Rysunek 2. Zredukowana funkcja rozkładu radialnego atomów  $G(r)$ .

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że pierwsze maksimum ma wartość  $r_1 = 1.45 \cdot 10^{-10}$  m i odpowiada, w odniesieniu do danych tablicowych  $(1.45 - 1.56) \cdot 10^{-10}$  m., odległości między P – O. Drugie maksimum wynosi  $r_2 = 2.30 \cdot 10^{-10}$  m i jest porównywalne z odległością międzyatomową między Pb – O, (wartość tablicowa wynosi  $2.30 \cdot 10^{-10}$  m). Następne maksima odnoszą się do odległości pomiędzy parami kationów  $Bi-Pb$  i  $Pb-Pb$ . Powyższe porównanie wskazuje na fakt, że wyniki otrzymane w wykonanym doświadczeniu mieszczą się w przedziałach tablicowych, a więc dobrze opisują struktury badanych materiałów.

## WNIOSKI

Badania strukturalne wykorzystujące odpowiednie oprogramowanie komputerowe do analizy danych doświadczalnych dostarczają dodatkowych informacji o budowie ciał stałych. Otrzymane w wyniku obliczeń funkcje dla badanych szkielec pozwalają na określenie prawdopodobnego ułożenia atomów w ich strukturze i sugerują architekturę więzby tych materiałów [4].

**LITERATURA**

1. J.Filipecki, E.Golis, I.V.Kityk, J.Wasyłak, M.Janewicz - „Glassy state and structural analysis of lead-bismuth oxide glasses”- Proceedings of XVII International Congress on Glass, Chinese Ceramic Society, Beijing, China, 2 (1995) 296-302;
2. Birkholc. A. – „ Analiza matematyczna”, PWN, Warszawa (1986).
3. A.Renninger, R.Kaplow – „Computer Programs for Radial Distribution Analyses of X-ray and Electron Diffraction Data”, Messachusetts Institute of Technology (1968).
4. E.P.Golis - „Analiza struktury szkła tlenkowych ołowiu-bizmutowych z zastosowaniem metody rozpraszania promieniowania rentgenowskiego” – Szkło i Ceramika 5/98 49(1998) 16-19,