

谱线叠加峰的分解及峰形表征函数的研究*

鄧云鹤 梁学海 林瑞洵 伍宣池**

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

用求函数极小值的达维多 (Davidon) 变尺度法, 建立了分解 X 射线衍射叠加峰的电子计算机程序。提出了我们称之为“广义柯西函数”的新函数表征非晶态高聚物的散射曲线, 得到比常用的 Hindelch 多项式函数更合理的结果。

在高聚物的 X 射线衍射谱图中, 晶相衍射峰往往很弥散而相互重叠, 它们又与非晶散射峰叠加在一起, 如能分解开来, 可得到许多高聚物结构的有用知识。但缺少令人满意的分解方法^[1-3]。电子计算技术的发展, 提出了用数学计算分解各种谱线的叠加峰^[4-8], 但所用的计算方法和非晶散射曲线表征函数及计算速度和计算误差都不够令人满意。

本文采用达维多 (Davidon) 变尺度法求函数极小值^[9], 建立了分解谱线叠加峰的电子计算机程序。还提出一种我们称之为“广义柯西函数”的新函数表征非晶高聚物的散射曲线, 比常用的 Hindelch 多项式函数更合理。得到较快的计算速度和较精确的结果。

高聚物非晶散射曲线的表征函数

在已提出的表征高聚物非晶态散射曲线的函数中较常用的是 Hindelch 提出的三次多项式函数^[4,7]

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (1)$$

式中 x 为散射角 (2θ), Y 为散射强度。该表征函数的缺点是待定系数 a 、 b 、 c 、 d 不具有物理意义, 且 Hindelch 等人用该函数求得的非晶散射曲线往往近似于直线, 但大多数高聚物的非晶散射曲线均为非对称的峰形曲线^[1,10]。因此该函数的计算结果误差较大 (3%以上)^[8,11]。

对此, 我们提出如下形式的新函数

$$Y = A / \{ 1 + [(x - P) / W_l \cdot W_r]^2 \cdot |[(W_l - W_r)x + (W_l - W_r - P)^2 - (P - W_l)(P + W_r)]| \} \quad (2)$$

式中 (参看图 1), Y 为散射角 x 处的散射强度; A 为散射强度峰值; P 为峰值处的散射角; W_l 为左边 (x 小于 P) 的半峰值宽度; W_r 为右边 (x 大于 P) 的半峰值宽度。

当 $W_l \approx W_r$ 时, 该函数表征非对称峰曲线; 当 $W_l = W_r = W$ 时, 该函数简化为柯西 (Cauchy) 函数, 表征对称峰曲线

* 本刊于 1979 年 7 月 20 日收到。

** 参加工作的还有石丽玲同志。

$$Y = A / \{1 + [(x - P)/W]^2\} \quad (3)$$

可见柯西函数(3)是式(2)的特殊情况。故(2)式称为“广义柯西函数”。该函数峰值两边随 x 值的改变而下降较缓慢,即有较长的“尾巴”,比较适宜于表征散得很开的高聚物非晶散射曲线。如果适当选择待定系数 A 、 P 、 W_l 、 W_r 的值可以很好地逼近某些非晶高聚物的散射曲线。例如:当 $P = 18^\circ$, $W_l = 6^\circ$, $W_r = 4.4^\circ$ 时,广义柯西函数和 Heritage 的无定形纤维素散射曲线^[10]很接近,并且 A 、 P 、 W_l 、 W_r 具有具体的物理意义,可以较准确地选择电子计算机程序输入的初始值。

计 算 方 法

令 Y 为散射强度, x 为散射角 (2θ), 可以写为

$$Y(x) = \sum_{i=1}^N C_i(x) + B(x) \quad (4)$$

式中 N 为叠加对称晶相峰的数目, $C_i(x)$ 为第 i 个晶相峰在散射角 x 处的强度, $B(x)$ 为非晶散射强度。晶相峰是采用 Hindeleh 的对称复合函数^[7]加以改进后表示*。

$$C_i(x) = \sin f_i \cdot A_i \cdot \exp \{-\ln 2 \cdot [2(x - P_i)/W_i]^2\} + (1 - \sin f_i) \cdot A_i / \{1 + [2(x - P_i)/W_i]^2\} \quad (5)$$

式中 $\sin f_i$ 、 A_i 、 P_i 、 W_i 分别为第 i 个晶相峰的峰形指数、峰高、峰位置和半峰值宽度。非晶散射曲线 $B(x)$ 则采用式(2)。

选择适当的待定系数 A 、 P 、 W_l 、 W_r 、 f_l 、 A_l 、 P_l 、 W_l , 使计算得到的曲线 $Y_{cal}(x)$ 与实验

曲线 $Y_{obs}(x)$ 相重合, 则下述评价函数

$$S = \sum_{i=1}^m [Y_{cal}(x_i) - Y_{obs}(x_i)]^2 \quad (6)$$

趋于 0, 即达到极小值。式中 m 为实验观测点数目。这样, 谱线叠加峰的分解, 即转变为评价函数 S 求极小值问题。计算结果的近似程度, 可用相对误差 ε 衡量。

$$\varepsilon = \sqrt{S / \sum_{i=1}^m Y_{obs}^2(x_i)} \quad (7)$$

我们用达维多尺度法^[9], 求评价函数 S 的极小值, 采用 Algol 语言编写程序, 在 DSJ-21 型电子计算机上运算, 根据达维多尺度法的特点, 将 A 和 A_i 等一次项的参数取平方根后改成二次项输入, 有效地提高了收敛速度, 所需的迭代次数及计算时间也相应地减少。

对程序的考验

为考察计算程序的可靠性和准确性, 我们用三个已知峰参数 f_l 、 A_l 、 P_l 、 N_l 的对称

* Hindeleh 的原式直接用 f_i 作为峰型指数, 为避免计算机运算中出现 $f_i > 1$ 的不合理情况, 根据我所八室吴文斌同志的建议, 我们用 $\sin f_i$ 代替 f_i 。为此对吴文斌同志表示谢意。

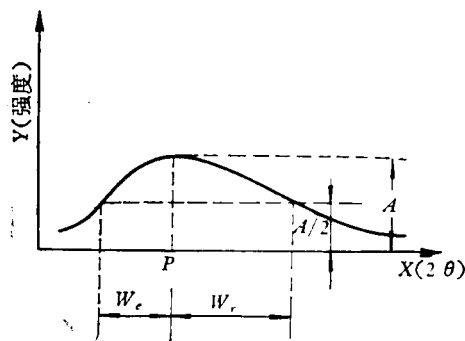


图1 广义柯西函数中的峰参数 A 、 P 、 W_l 、 W_r 示意图

峰和一个非对称峰叠加,得图 2 的曲线,然后用电子计算机分解。输入的各参数初始值有意地偏离真实值平均约 20%。计算结果,评价函数 S 收敛到接近于 0,得到的各峰参数与真实值几乎完全相同。计算曲线与原曲线完全重合。

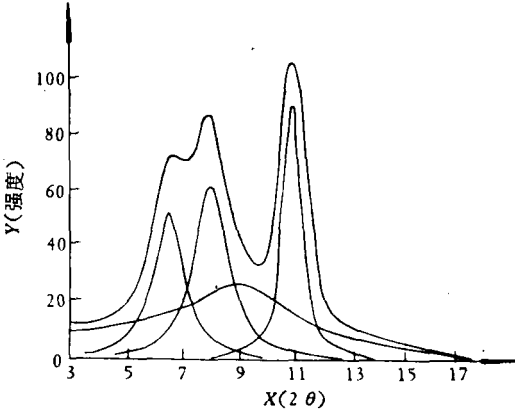


图 2 已知峰叠加曲线的分解结果

高聚物 X 衍射曲线的分解

选取经过脱胶的天然苧麻和粘胶帘子线为样品,作为应用实例。样品经充分剪碎以消除取向,用系统误差不大于 1% 的 X 射线衍射仪和闪烁计数管收集样品的衍射线。用 CuK_α 入射线经 Ni 滤光,并用脉冲高度分析器进一步单色化。衍射数据经过空气散射校正,极化因子校正,康普顿散射校正并归一化为电子单位。衍射曲线分解的结果如表 1 和图 3、4 所示。分解误差分别为 1.9% 和 1.7%。小于应用最小二乘法和 Hindeleh 多项式函数所得的结果^[8,11]。

表 1 电子计算机分解结果

样 品	衍 射 峰		A (对非晶峰)	P (对非晶峰)	W_L (对非晶峰)	W_H (对非晶峰)	积分强度	$s(\%)$ (相对误差)
	结晶形态	衍 射 面	或 f_c (对晶相峰)	或 A_c (对晶相峰)	或 P_c (对晶相峰)	或 W_{Lc} (对晶相峰)		
脱 胶 苧 麻	非 晶 态		12.25	21.6°	3.92°	5.59°	739.9	1.9
	纤 维 素 I	101	-0.68	21.53	14.28°	2.00°	381.1	
		10 $\bar{1}$	1.69	21.13	15.74°	2.60°	300.0	
		021	0.45	5.9	20.98°	2.66°	102.2	
		002	0.47	107.37	22.38°	1.38°	974.4	
粘 胶 帘 子 线	非 晶 态		17.26	24.53°	8.38°	14.81°	1522.3	1.7
	纤 维 素 II	101	0.29	14.58	11.93°	3.46°	333.6	
		10 $\bar{1}$ -021	-0.20	40.24	19.60°	3.39°	1048.5	
		002	-0.06	45.63	21.46°	2.48°	655.3	
	纤 维 素 IV	101-10 $\bar{1}$	0.66	18.67	15.84°	4.80°	536.2	
		002	-1.48	12.57	22.49	1.39°	172.8	

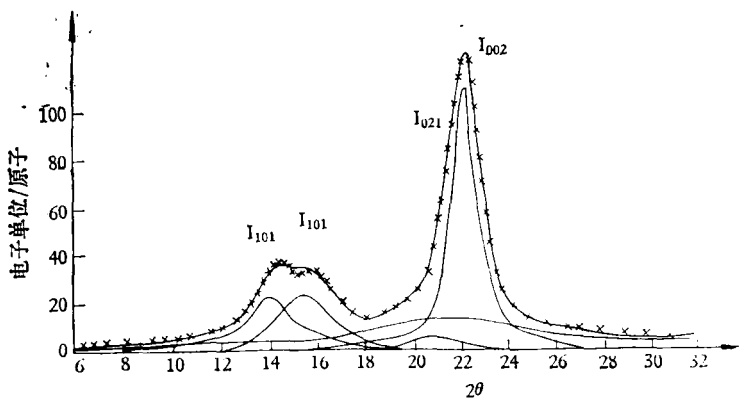


图 3 脱胶苧麻 X 衍射谱线分解结果
×××× 实验曲线 ——— 计算曲线

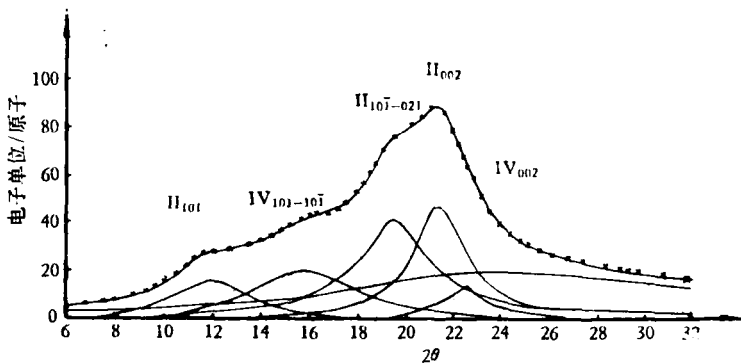


图 4 粘胶帘子线 X 衍射谱线分解结果
×××× 实验曲线 ——— 计算曲线

脱胶苧麻呈纤维素 I 结晶形态,分解得到四个晶相峰,峰形较尖锐. 粘胶帘子线存在纤维素 II 和纤维素 IV 两种结晶形态,共 7 个晶相峰,峰形较弥散,其中纤维素 IV 的 101 和 $10\bar{1}$ 以及纤维素 II 的 $10\bar{1}$ 和 021 位置相同而叠加成一峰. 由各个峰的积分强度可得到各结晶形态的相对含量和样品的结晶度. 由各晶相峰的半峰值宽度 W , 经仪器宽度校正后,可求得各个方向上的结晶宽度 (见表 2).

表 2 脱胶苧麻和粘胶帘子线的结构参数

样 品 名 称	结晶形态及结晶度				晶 区 大 小 (Å)						
	纤维 素 I (%)	纤维 素 II (%)	纤维 素 IV (%)	总结 晶度 (%)	纤 维 素 I				纤维素 II		纤维 素 IV
					$\perp 101$	$\perp 10\bar{1}$	$\perp 021$	$\perp 002$	$\perp 101$	$\perp 002$	$\perp 002$
脱 胶 苧 麻	70.4			70.4	82.6	61.8	62.3	122.0			
粘 胶 帘 子 线		50.0	15.0	65.0					47.4	66.9	121.0

本文的计算机程序和表征函数还提供了对其它波谱叠加峰进行分解的可能性.

致谢：本文 X 射线衍射谱图是由上海纺织科学研究院理化室提供，谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Hermans, P. H. and Weidinger, A., *Text. Res. J.*, **31**, 558 (1961).
- [2] Gjønnes, J. et al., *Acta. Chem. Scand.*, **12**, 489 (1958).
- [3] Patil, N. B. and Dweltz, N. E., *Text. Res. J.*, **32**, 460 (1962).
- [4] Wyckoff, H. W., *J. Polym. Sci.*, **62**, 83 (1962).
- [5] Stone, H., *Opt. Soc. Am.*, **52**, 998 (1962).
- [6] Fraser, R. D. B. et al., *Anal. Chem.*, **38**, 1770 (1966).
- [7] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 259 (1971).
- [8] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *Polymer*, **15**, 697 (1974).
- [9] 中国科学院沈阳计算技术研究所等, “电子计算机常用算法”, 科学出版社, 1976, p. 589.
- [10] Heritage, K. J., et al., *J. Polym. Sci.*, part A, **1**, 671 (1963).
- [11] Ray, P. K., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1267 (1977).

A STUDY ON THE EXPRESSION FUNCTION OF PEAK PROFILE AND THE RESOLUTION OF SPECTRAL OVERLAPPING PEAKS

Feng Yunhe, Liang Xuehai, Lin Ruixun and Wu Shuanchi

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A computer program was developed to resolve the overlapping X-ray diffraction peaks by Davidon's Minization Method. A new expression called 'Extended Cauchy Function' has been proposed to express the scattering curves of non-crystalline polymers. More reasonable results were obtained than those calculated by Hindeleh's polynomial function.