

УДК 539.27

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ© 2007 **И.В. Кочиков¹, Ю.И. Тарасов^{2*}, А.А. Иванов²**¹НИИЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Статья поступила 9 июня 2006 г.

С доработки — 23 октября 2006 г.

В работе рассмотрены методы определения и последующего учета нелинейности характеристики фотоматериалов, используемых в экспериментах по газовой электронной дифракции. Предложена методика, позволяющая получать надежные характеристики нелинейности фотоматериалов на основе приборного фона электронографа, регистрируемого при кратном времени экспозиции. Проведены экспериментальные исследования, измерена характеристическая кривая фотоэмульсии KODAK SO-193, используемой в лаборатории электронографии Химического факультета МГУ. Разработанная методика может быть использована для определения характеристических кривых регистрирующих устройств различных типов.

Ключевые слова: газовая электронография, регистрация дифракционной картины, характеристическая кривая фотоэмульсии.

ВВЕДЕНИЕ

В традиционных структурных исследованиях, выполненных методом газовой электронографии (ГЭ), в большинстве случаев дифракционная картина, возникающая при рассеянии быстрых электронов на струе пара, регистрируется на фотопластинке или фотопленке. Дальнейшая обработка заключается в оцифровке почернений фотоэмульсии при помощи микроденситометра или, в последнее время, сканера [1—3]. Не вдаваясь в настоящей работе в особенности использования и калибровки сканеров, отметим лишь, что рабочий диапазон оптической плотности фотоэмульсии обычно составляет 0,3—0,5*D*.

Вообще говоря, для корректного пересчета почернений зарегистрированной дифракционной картины в интенсивности рассеяния электронов необходимо знать характеристическую кривую, соответствующую используемому типу эмульсии и процессу регистрации и фотографической обработки (см., например, [4]). Однако на практике часто предполагается, что регистрация осуществляется в линейной области характеристической кривой, и, соответственно, интенсивность рассеяния электронов прямо пропорциональна плотности почернения фотоэмульсии: $I_e \sim D$.

Целью настоящей работы является изложение методики определения характеристической кривой в стационарных условиях эксперимента по рассеянию электронов на остаточном газе и элементах конструкции (приборный фон электронографа), калибровка часто используемой в ГЭ пленки KODAK (фотоэмульсии SO-193) в применении к условиям реального электронографического эксперимента и выяснение влияния нелинейности характеристической кривой на значения определяемых структурных параметров.

* E-mail: tarasov@phys.chem.msu.ru

Разработанная методика характеризуется большой общностью и может быть использована для определения характеристических кривых регистрирующих устройств различных типов.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕТОДЫ УЧЕТА НЕЛИНЕЙНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Время от времени в большинстве электронографических экспериментальных лабораторий проводят анализ методики регистрации данных, включающий, в том числе, измерения зависимости плотности почернения от интенсивности. Этот анализ обычно выполняют при переходе к новому типу фотоматериалов, другой методике оцифровки и т.п.

Нелинейную зависимость плотности почернения фотоматериала от поглощенной дозы исследовали многократно как экспериментально, так и теоретически. Существуют многочисленные характеристические кривые фотоматериалов, построенные для различных видов эмульсий, энергий электронного пучка, особенностей процесса проявления и других факторов (см., например, [4]). На ранних этапах электронографических исследований были предложены многочисленные эмпирические формулы, аппроксимирующие поведение экспериментально измеренных кривых ([5, 6] и ряд более поздних работ 60-х годов).

После появления работ [7, 8] в практике электронографии нашла широкое применение одноэлектронная модель, основанная на предположении о том, что попадание каждого электрона может приводить к образованию одной гранулы на фотоэмульсии. Эта модель предсказывает простую зависимость плотности почернения эмульсии D от экспозиции I :

$$D(I) = \frac{1}{d} [1 - \exp(-dI)].$$

Такая простая зависимость, однако, не всегда достаточно хорошо описывает экспериментальные данные (в частности, она не учитывает наличия вуали), поэтому в дальнейшем указанная формула была несколько модифицирована, и продолжалось использование более сложных зависимостей. В качестве примера можно привести работу [9], в которой на основе анализа нескольких фотоэмульсий предложена довольно сложная методика определения характеристических кривых.

В большинстве исследованных случаев поведение характеристической кривой при малой интенсивности близко к линейному. В электронографическом эксперименте, однако, использование малой экспозиции приводит к уменьшению отношения сигнал — шум, поэтому зачастую имеет смысл расширить диапазон значений рабочей оптической плотности (см., например, результаты, приведенные в [10]). В этом случае учет нелинейности характеристики фотоматериала становится необходимым.

Адекватность линейной аппроксимации зависит от характера обрабатываемых данных. Как правило, в электронографическом эксперименте стараются достичь выравнивания интенсивности электронного потока, падающего на поверхность пластинки (например, с помощью секторной методики). Практическую значимость имеет именно поведение характеристической кривой в рабочем диапазоне плотности почернения. Если этот диапазон невелик, то реальная кривая может быть аппроксимирована линейной зависимостью с некоторым выбором фиктивного уровня "вуали". Погрешность, вносимая в данные, подлежащие обработке, в этом случае будет определяться заданием этого уровня и кривизной характеристики. При этом фиктивный уровень вуали и другие определяемые параметры будут зависеть от рабочего диапазона плотности почернений. В силу нелинейности характеристической кривой при наличии больших перепадов оптической плотности на реальном изображении на краях диапазона интенсивности могут наблюдаться значительные искажения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Наиболее прямым и часто применяемым методом определения зависимости плотности потемнения фотоматериала от поглощенной дозы (количества электронов на единицу площади) является регистрация рассеяния при разной продолжительности эксперимента. В рамках обычного эксперимента, однако, существует ряд факторов, ограничивающих возможность проведе-

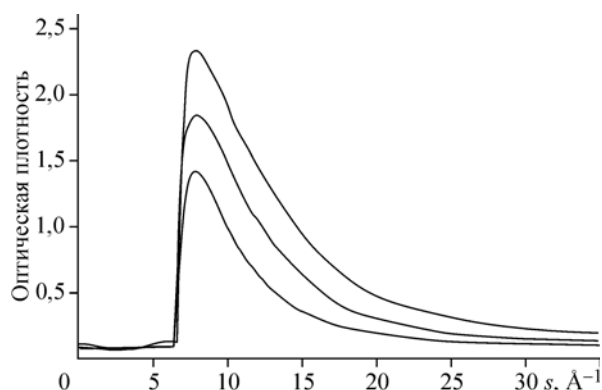


Рис. 1. Профили оптической плотности рассеяния электронов на остаточном газе и элементах аппаратуры для пленок KODAK SO-193. Время экспозиции: 60, 120 и 240 с

ния точных измерений. Во-первых, это проблема поддержания стабильных параметров струи пара вещества в течение времени проведения эксперимента. Во-вторых — сравнительно узкий диапазон плотности почернения в каждом отдельном электронографическом эксперименте.

В связи с этим, например, в работе [9] был предложен достаточно сложный алгоритм определения характеристической кривой, который, тем не менее, не полностью свободен от погрешностей, вызванных нестабильностью условий эксперимента.

Для устранения основных препятствующих факторов в данной работе предлагается использовать для измерений рассеяние электронов на остаточном газе, содержащемся в колонне электронографа после откачки, и элементах его конструкции (приборный фон). При этом в течение достаточного для эксперимента времени состав, давление и распределение остаточного газа можно считать стабильными. Для достижения широкого диапазона оптической плотности на каждой пластинке измерения выполняются при удаленном секторе.

В настоящей работе были получены изображения при расстоянии сопло—пластинка 193,94 мм и времени экспозиции 60, 120 и 240 с. Ток луча составлял 0,78 мкА, ускоряющее напряжение — 57 кВ. Полученные изображения подвергали стандартной процедуре обработки с помощью созданной авторами программы PLATE, включавшей определение центра дифракционной картины и усреднение оптической плотности по различным направлениям на фотопластинке. На рис. 1 приведены полученные профили оптической плотности, измеренной для каждой из трех пластинок.

Попадающий в тень от электронной ловушки центральный участок фотопластинки (начальная область на рис. 1) позволяет определить уровень вуали, составляющий около 0,06—0,07D и не зависящий от времени экспозиции.

При линейной зависимости плотности потемнения от поглощенной дозы излучения амплитуды кривых должны соотноситься как 1:2:4 (после учета уровня вуали). В частности, расстояние между двумя верхними кривыми должно вдвое превосходить расстояние между двумя нижними. Это действительно имеет место для периферической зоны пластинок (соответствующей $s > 25$ на рис. 1). Для более высокой плотности потемнения (уже при $D = 0,5$) такое соотношение не имеет места, что свидетельствует о кривизне характеристики фотоэмульсии.

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Обозначим профили оптической плотности, приведенные на рис. 1, как $D_i(s)$, $i = 1, \dots, N$, где s — параметр, характеризующий расстояние от центра дифракционной картины (в качестве которого может выступать и стандартная переменная рассеяния, $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, где λ — длина волны электронов, θ — угол рассеяния); N — общее число полученных пластинок.

Обозначим искомую характеристическую зависимость почернения фотоэмульсии как $D = f^{-1}(I)$, и поставим задачу определения обратной к ней функции преобразования плотности почернения в поглощенную дозу $I = f(D)$ следующим образом. Пусть t_1, t_2, \dots — время экспозиции для различных кривых. Предполагая справедливым закон эквивалентности (взаимозаменяемости), мы ожидаем, что отношения доз поглощения будут равны отношениям экспозиций:

$$\frac{f(D_i)}{f(D_j)} = \frac{t_i}{t_j},$$

или, в более удобном виде, что выполняется соотношение

$$f(D_i(s)) = t_i g(s),$$

где $g(s)$ — одна и та же функция, пропорциональная потоку падающих электронов. Исходя из этого соотношения, для определения функций $g(s)$ и $f(D)$ можно поставить задачу минимизации

$$\min_{f, g} \sum_i \int [f(D_i(s)) - t_i g(s)]^2 w(s) ds. \tag{1}$$

Здесь введена некоторая весовая функция $w(s)$, которую можно использовать для лучшей аппроксимации наиболее важных в практическом отношении областей экспериментальных кривых.

Функцию $g(s)$, минимизирующую функционал (1) при известной $f(D)$, можно найти сразу, проварьировав функционал; она определяется как

$$g(s) = \frac{\sum_k t_k f(D_k(s))}{\sum_k t_k^2}, \tag{2}$$

где суммирование ведется по всем пластинкам. Подставив ее в (1), получим функционал, зависящий только от одной функции $f(D)$, которая и подлежит определению.

Существует целый ряд способов решения задачи нахождения $f(D)$, которые в основном сводятся к конечномерной параметризации этой функции.

Число параметров, которые могут быть определены из экспериментальных данных, зависит от используемого экспериментального материала. Представим $f(D)$ в виде разложения по некоторому набору базисных функций $\varphi_m(D)$ ($m = 0, \dots, M$). При этом число функций в разложении может варьироваться с целью определения устойчивости аппроксимации.

В качестве базисной системы для данного эксперимента используем систему полиномов Лежандра на интервале плотности почернения $[0, 2]$. Подстановка разложения

$$f(D) = \sum_{m=0}^M c_m \varphi_m(D) \tag{3}$$

в (1) и (2) приводит к однородной системе линейных алгебраических уравнений $Ac = 0$ относительно неизвестного набора коэффициентов $c = \{c_1, c_2, \dots, c_M\}$ с матрицей

$$A_{mn} = \sum_i \int Q_{mi}(s) Q_{ni}(s) w(s) ds,$$

где

$$Q_{mi}(s) = \varphi_m(D_i(s)) - t_i \frac{\sum_k t_k \varphi_m(D_k(s))}{\sum_k t_k^2}.$$

Однородность системы является следствием того, что не определена нормировка поглощенных доз. Для ее определения можно зафиксировать в разложении (3) один из коэффициентов, например, c_1 , и искать все остальные. Таким образом, вместо однородной системы получается неоднородная, которая уже легко решается численными методами.

Результатом описанной выше процедуры является характеристическая кривая $D = f^{-1}(I)$, показанная на рис. 2. Заметим, что учет вуали в рамках данного подхода происходит автоматически: функция пересекает ось ординат в точке, соответствующей плотности 0,07, которая как раз и соответствует среднему уровню вуали на использованных негативах.

С целью оценки качества построенной характеристической кривой на рис. 3, а для сравнения приведены

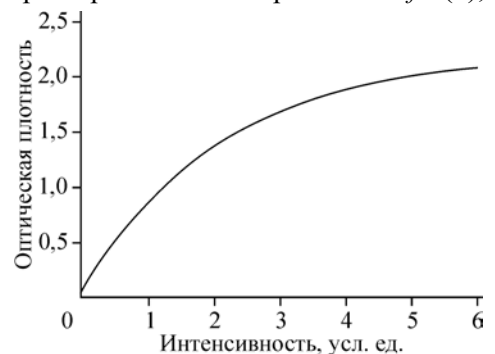


Рис. 2. Характеристическая кривая фотоэмульсии KODAK SO-193

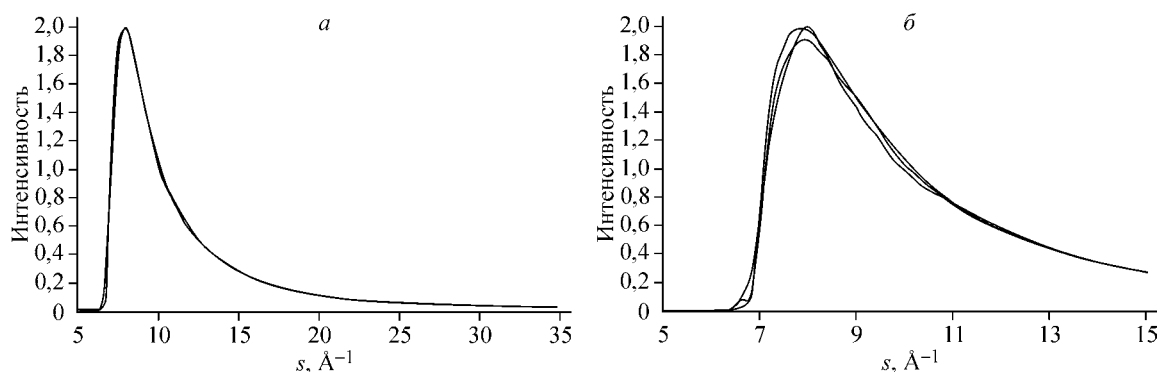


Рис. 3. Профили интенсивности, рассчитанные с помощью найденной характеристической кривой (а) (каждая кривая нормирована на соответствующую экспозицию) и с помощью однопараметрической характеристической кривой (б)

кривые интенсивности излучения, полученные делением поглощенной дозы на время экспозиции. Соответствие кривых представляется вполне удовлетворительным; практически во всем интервале они неотличимы, а среднеквадратичное относительное рассогласование составляет 0,7 %. Используемые нами экспериментальные данные лежат в пределах до $D = 2,3$. Соответственно, мы можем с уверенностью восстановить характеристическую кривую почернений только в этой области, впрочем, с избытком перекрывающей потребности обработки стандартного электронографического эксперимента.

Определение характеристической кривой в области максимальных значений D представляет самостоятельный интерес, но выходит за рамки поставленной в настоящей работе задачи. По нашим оценкам, в применявшихся условиях экспонирования и обработки фотоматериалов значение D_{\max} не превышает 2,8. Для того чтобы судить об этой величине с более высокой точностью, необходимо использовать не серийный сканер, как было в нашем случае, а прецизионный микроденситометр.

ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В последние годы одним из наиболее употребительных методов является представление $f(D)$ в виде однопараметрической функции

$$D(I) = D_0 + \frac{1}{d}[1 - \exp(-dI)],$$

или

$$f(D) = -\frac{1}{d} \ln[1 - d(D - D_0)].$$

Эти выражения соответствуют одноэлектронной модели, описанной в начале данной работы, причем для учета плотности вуали введен дополнительный параметр D_0 . Этот второй параметр, однако, оказывается сильно коррелированным с параметром d (величина $1/d$ имеет смысл максимальной плотности, достижимой для данной эмульсии), поэтому обычно задают некоторое значение D_0 и определяет только d [11].

Для данного эксперимента параметр D_0 был принят равным 0,07, оптимальное значение d составило 0,463, что соответствует максимальному расчетному почернению 2,23. Эта величина даже несколько ниже, чем у наиболее плотных участков, использованных нами при калибровке, не говоря уже об оцененной нами из эксперимента величине $D_{\max} = 2,8$. Одного параметра, конечно же, оказывается недостаточно для аппроксимации характеристической функции на всем интервале оптической плотности, вплоть до максимальной, но для умеренных значений плотности (вплоть до $D = 0,8$) однопараметрическая модель дает хорошие результаты.

На рис. 3, б показаны данные, аналогичные представленным на графике а, но рассчитанные по однопараметрической кривой. Показан только интервал $s < 15$, так как при больших

значениях аргумента (и при меньших значениях плотности почернения) совпадение кривых почти столь же хорошее, что и на рис. 3, а. Заметные рассогласования построенных кривых интенсивности имеют место при $s < 11$, что соответствует оптической плотности $D = 0,8$ и выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для обработки электронографических данных чаще всего существенными являются два усложняющих дело фактора: рассмотренная в этой работе нелинейность преобразования поглощенной дозы в плотности почернения фотоматериала и посторонняя засветка (в частности, связанная с рассеянием на столбе остаточного газа и элементах конструкции электронографа). Оба эти фактора приводят к отклонению масштабного множителя теоретической интенсивности от единицы и могут ухудшать критерий рассогласования в процедуре уточнения параметров, а также влиять на определяемые структурные характеристики.

Для задачи калибровки фотоэмульсии не является существенно важным, что дает основной вклад в приборный фон — рассеяние на остаточном газе или на элементах конструкции, поскольку обе эти составляющие пропорциональны времени экспозиции. Для оценки влияния посторонней засветки, не связанной со временем экспозиции, было выполнено моделирование рассеяния на столбе остаточного газа и его сравнение с полученными кривыми интенсивности. Результат такого моделирования будет описан в последующих работах; здесь мы только укажем, что влияние посторонних факторов достаточно мало и не влияет на полученные результаты.

Справедливости ради стоит заметить, что результаты разработанного метода калибровки можно использовать лишь при выполнении закона взаимозаместимости в реальном электронографическом эксперименте. Это означает, что плотность почернения в каждой точке принимается зависящей только от суммарного потока электронов за время эксперимента, вне зависимости от того, что благодаря вращающемуся секторному устройству этот поток приобретает прерывистый характер, и мгновенная интенсивность регистрируемого потока электронов в центральной области на несколько порядков выше усредненной по времени.

Проверка выполнения закона взаимозаместимости в условиях применения сектора в процессе электронографического эксперимента и, при необходимости, корректировка изложенного алгоритма калибровки применительно к этому случаю будут составлять предмет отдельного исследования.

Отметим также, что предложенный в настоящей работе способ калибровки регистрирующей системы может быть использован не только в аппаратуре стандартного структурного анализа, но и в современных установках электронографических исследований с временным разрешением [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gundersen S., Strand T.G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – 638 – 645.
2. Новиков В.П. Конформация молекул и динамическая модель в газовой электронографии. – Дис. ... докт. хим. наук. – М.: МГУ, 2001.
3. Атавин Е.Г., Вилков Л.В. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 6. – С. 27 – 30.
4. Электронная микроскопия / Под ред. А.А. Лебедева. – М.: ГИТТЛ, 1954.
5. Bartell L.S., Brockway L.O. // J. Appl. Phys. – 1953. – **24**. – P. 656 – 657, 1523.
6. Karle J., Karle I.L. // Ibid. – P. 1522 – 1523.
7. Valentine R.C. Advances in Optical and Electron Microscopy / Eds. R. Baerer, V.E. Cosslett. – N.Y.: Academic Press, 1966. – P. 180 – 203.
8. Foster H.R. // J. Appl. Phys. – 1970. – **41**. – P. 5344 – 5346.
9. Beagley B., Foord A., Ulbrecht V. // J. Phys. E: Sci. Instrum. – 1978. – **11**. – P. 357 – 360.
10. Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. / The Norwegian electron diffraction group. Annual report 1996. – Oslo, 1997. – P. 13 – 20.
11. Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. // J. Appl. Crystallogr. – 1992. – **25**. – P. 409 – 413.
12. Ewbank J.D., Schafer L., Ischenko A.A. // J. Mol. Struct. – 2000. – **524**. – P. 1 – 49.