Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Факультет (навчально-науковий інститут) Фізичний

Кафедра фізики твердого тіла

До захисту допущено

кафедрою фізики твердого тіла *протокол №____ від _____*

завідувач кафедри _____ Золтан ЗИМАН
(підпис) (ім'я, прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

здобувача першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
(першого (бакалаврського) / другого (магістерського))

Комп'ютерне моделювання рентгенограм нанорозмірних фосфатів кальцію
(тема роботи)

Спеціальність (спеціалізація) 104 – фізика та астрономія
(код та найменування спеціальності; спеціалізації спеціальності)

Освітня програма фізика
(назва освітньої програми)

Здобувач _____ Артем НЕФЬОДОВ
(підпис) (ім'я, прізвище)

Науковий керівник _____ Дмитро РОХМІСТРОВ
(підпис) (ім'я, прізвище)

Харків – 2026

РЕФЕРАТ

Нефьодов А. О. Комп’ютерне моделювання рентгенограм нанорозмірних фосфатів кальцію. – Рукопис

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія». - Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2026.- 43 с. - Табл. 1, Іл. 20.

Кваліфікаційна робота присвячена комп’ютерному моделюванню рентгенограм нанорозмірних фосфатів кальцію. Актуальність роботи зумовлена тим, що фосфати кальцію, зокрема гідроксиапатит, β-трикальційфосфат, α-трикальційфосфат і гідрофосфат кальцію, широко застосовуються у біоматеріалознавстві, медицині та матеріалознавстві. У нанорозмірному стані ці сполуки формують суттєво уширені дифракційні максимуми, що ускладнює фазову ідентифікацію та аналіз експериментальних рентгенограм.

Метою роботи є побудова комп’ютерних моделей дифракційних профілів нанорозмірних фосфатів кальцію в характерному діапазоні кутів дифракції та встановлення впливу розміру частинок і фазового складу на форму рентгенограм. Об’єктом дослідження є нанорозмірні фосфати кальцію. Предметом дослідження є комп’ютерні моделі картин дифракції рентгенівських променів від нанорозмірних кальцій-фосфатних сполук та їх порівняння з експериментальними даними.

У роботі використано методи порошкової рентгенівської дифракції, математичне моделювання профілів дифракційних максимумів, функцію псевдо-Войта, рівняння Шеррера для врахування розмірного уширення, а також комп’ютерне моделювання засобами мови програмування Python. Для побудови модельних рентгенограм використано положення та відносні інтенсивності дифракційних максимумів із бази стандартів порошкової дифракції ICDD/JCPDS для гідроксиапатиту, β-трикальційфосфату, α-трикальційфосфату та гідрофосфату кальцію.

Отримано модельні дифрактограми для частинок різного розміру в інтервалі від 10 до 500 нм. Показано, що зменшення розміру частинок спричиняє значне уширення дифракційних максимумів, особливо для частинок розміром 10–50 нм. Встановлено, що найбільш характерні дифракційні максимуми нанокристалічних фосфатів кальцію зосереджені переважно в діапазоні 25–35° за шкалою 2θ. Показано також, що при збільшенні розміру частинок дифракційні лінії стають вужчими та краще розділяються, що полегшує фазову ідентифікацію.

Новизна роботи полягає у побудові узагальненої комп'ютерної моделі, яка дозволяє описувати зміну форми рентгенограм нанорозмірних фосфатів кальцію залежно від розміру частинок та внеску окремих фаз. Практичне значення результатів полягає у можливості використання запропонованого підходу для попередньої фазової ідентифікації нанокристалічних кальцій-фосфатних порошків та інтерпретації експериментальних рентгенограм.

Ключові слова: фосфати кальцію, гідроксиапатит, трикальційфосфат, гідрофосфат кальцію, рентгенівська дифракція, рентгенограма, наночастинки, розмір частинок, уширення дифракційних ліній, функція псевдо-Войта, рівняння Шеррера, комп'ютерне моделювання, Python.

Abstract

Nefiodov A. O. Computer Simulation of X-ray Diffraction Patterns of Nanosized Calcium Phosphates. – Manuscript.

Qualification work for obtaining the Bachelor's degree in specialty 104 – Physics and Astronomy. – Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2026. – 43 p. – 1 table, 20 figures.

The qualification work is devoted to computer simulation of X-ray diffraction patterns of nanosized calcium phosphates. The relevance of the work is determined by the fact that calcium phosphates, in particular hydroxyapatite, β-tricalcium phosphate, α-tricalcium phosphate, and calcium hydrogen phosphate, are widely used in biomaterials science, medicine, and materials science. In the nanosized state, these compounds form significantly broadened diffraction maxima, which complicates phase identification and interpretation of experimental X-ray diffraction patterns.

The aim of the work is to construct computer models of diffraction profiles of nanosized calcium phosphates in the characteristic diffraction-angle range and to determine the influence of particle size and phase composition on the shape of X-ray diffraction patterns. The object of the study is nanosized calcium phosphates. The subject of the study is computer models of X-ray diffraction patterns obtained from nanosized calcium phosphate compounds and their comparison with experimental data.

The work uses methods of powder X-ray diffraction, mathematical modelling of diffraction peak profiles, the pseudo-Voigt function, the Scherrer equation for describing size broadening, and computer simulation using the Python programming language. The positions and relative intensities of diffraction maxima from the ICDD/JCPDS powder diffraction database were used to construct model diffraction patterns for hydroxyapatite, β-tricalcium phosphate, α-tricalcium phosphate, and calcium hydrogen phosphate.

Model diffraction patterns were obtained for particles with sizes ranging from 10 to 500 nm. It was shown that a decrease in particle size leads to significant

broadening of diffraction maxima, especially for particles with sizes of 10–50 nm. It was established that the most characteristic diffraction maxima of nanocrystalline calcium phosphates are mainly concentrated in the 25–35° range on the 2θ scale. It was also shown that with increasing particle size, diffraction lines become narrower and more clearly separated, which facilitates phase identification.

The novelty of the work consists in the construction of a generalized computer model that makes it possible to describe changes in the shape of X-ray diffraction patterns of nanosized calcium phosphates depending on particle size and the contribution of individual phases. The practical significance of the results lies in the possibility of using the proposed approach for preliminary phase identification of nanocrystalline calcium phosphate powders and for interpretation of experimental X-ray diffraction patterns.

Keywords: calcium phosphates, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, calcium hydrogen phosphate, X-ray diffraction, X-ray diffraction pattern, nanoparticles, particle size, diffraction line broadening, pseudo-Voigt function, Scherrer equation, computer simulation, Python.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ……...7
ВСТУП 8
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 10
1.1. Методи рентгенівської дифракції 10
1.2. Метод Дебая-Шеррера..... 11
1.3. Рентгенівська дифрактометрія..... 13
1.4. Функції профілів дифракційних максимумів..... 15
1.5. Вплив розміру частинок на ширину профілю дифракційної лінії..... 17
1.6. Особливості розсіювання рентгенівських променів нанорозмірними матеріалами……..19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 22
2.1. Матеріали та методи досліджень..... 22
2.2. Результати та обговорення. 25
ВИСНОВКИ..... 32
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 33
ДОДАТОК1……36

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ГА – Гідроксиапатит

β–ТКФ – бета – трикальцій фосфат

α–ТКФ – альфа – трикальцій фосфат

ГФК – гідрофосфат кальцію

ВСТУП

Фосфати кальцію широко використовуються у медицині, науці та техніці. Їх ключовим представником є гідроксиапатит (ГА) речовина, яка являє собою мінеральну складову твердих тканин хребетних. Серед різних методів отримання цих матеріалів найбільш популярним є метод саджання з водних розчинів, який має фізіологічне значення для дослідження процесів кристалізації, які відбуваються в організмі людини.

Особливості цієї методики полягають у тому, що отриманий продукт складається з частинок розмірами в кілька десятків нм. Такі частинки значно уширюють дифракційні максимуми на рентгенограмах що значно ускладнює фазову ідентифікацію зразків отриманих після синтезу. Тому моделювання дифракційних картин таких зразків є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. Найбільш фундаментальним способом вирішення цієї проблеми є уточнення параметрів кристалічної ґратки зразків методом Рітвельда. Але така методика потребує вичерпного знання кристалічних ґраток і фаз, які входять в склад дослідженого зразка, а також врахування великого обсягу параметрів, які впливають на формування профілю розсіяного рентгенівського випромінювання. Враховуючи нанорозмірність досліджених зразків це є складним завданням. Тому в роботі використовується моделювання дифракційних профілів зразків виходячи із математичних моделей дифракційних максимумів, положення яких встановлено та відповідна інформація міститься у базах даних стандартів порошкової дифракції, та урахування уширення відповідних ліній пов'язаних з малим розміром частинок порошків.

Метою кваліфікаційної роботи є побудова дифракційних максимумів для нанорозмірних фосфатів кальцію в діапазоні кутів дифракції, який характеризує дані сполуки в залежності від розміру частинок та впливу вмісту різних фаз.

Об'єктом дослідження є нанорозмірні фосфати кальцію. Предметом комп’ютерні моделі картини картин дифракції рентгенівських променів отриманих від нанорозмірних фосфатів кальцію та порівняння їх із експериментальними даними.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методи рентгенівської дифракції

Методи рентгенівської дифракції ґрунтуються на пружному розсіянні рентгенівського випромінювання електронною густиною кристала. Якщо різниця ходу хвиль, розсіяних паралельними атомними площинами, дорівнює цілому числу довжин хвиль, спостерігається конструктивна інтерференція.

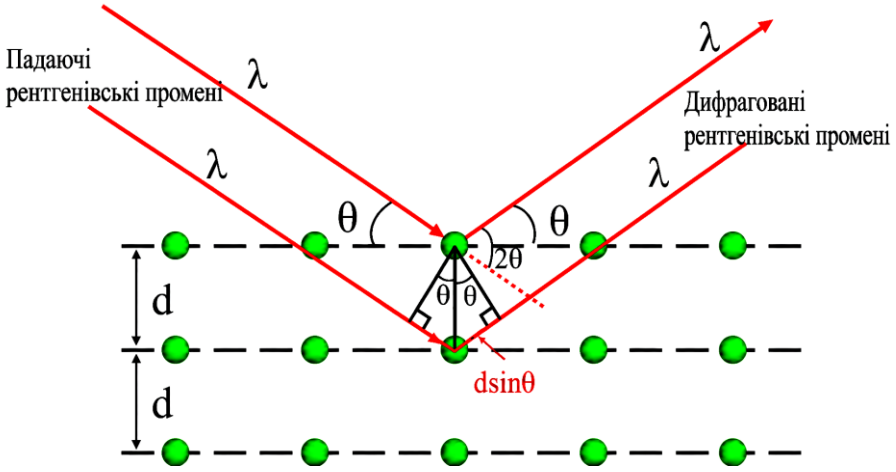


Рис. 1. Умова формування інтерференційних максимумів.

Умову дифракції визначає рівняння Вульфа-Брегга [1, 3]:

$$2dsin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

де n – порядок відбиття, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, d – міжплощинна відстань, θ – кут дифракції. Для порошкового зразка, що містить велику кількість довільно орієнтованих кристалітів, кожна сукупність площин *(hkl)* формує дифракційний максимум при відповідному значенні 2θ [1].

У комп'ютерному моделюванні положення максимумів розраховують за параметрами елементарної комірки, міжплощінними відстанями d та індексами Міллера *(hkl)* площін, які дають дифракційні максимуми, а інтенсивність – з урахуванням структурного фактора розсіювання рентгенівських променів, фактора повторюваності, Лоренца-фактора, поляризаційного фактору, температурного фактора та поправок абсорбцію.

Структурний фактор розсіювання кристалу для відбиття *hkl* записують у вигляді [3]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)}, \quad (2)$$

де f_j - атомний фактор розсіяння j-го атома, x_j, y_j, z_j – його координати в елементарній комірці. Інтенсивність відбиття у першому наближенні пропорційна $|F_{hkl}|^2$, однак реальна рентгенограма завжди містить внески фону, інструментального розширення, розміру кристалітів і дефектів [4, 7].

Для наноматеріалів аналіз лише положення піків є недостатнім, оскільки значна частина інформації міститься у формі профілю. Малі кристаліти спричиняють розширення ліній, а неоднорідні пружні деформації можуть додатково змінювати симетрію та хвости піків. Тому комп'ютерна модель рентгенограми повинна одночасно описувати положення, інтенсивність, ширину та форму кожного максимуму [2, 5].

Методи рентгеноструктурного аналізу враховують специфіку структури кристалів, а також особливості взаємодії рентгенівських променів при формуванні картини дифракції розсіяного рентгенівських променів.

1.2. Метод Дебая-Шеррера

Метод Дебая-Шеррера (рис. 2) є класичним методом дослідження полікристалів з використанням у якості детектора фотографічної плівки. Він використовується для визначення параметрів кристалічної гратки *(a, b, c, α, β, γ)*, міжполощінних відстанів *d*.

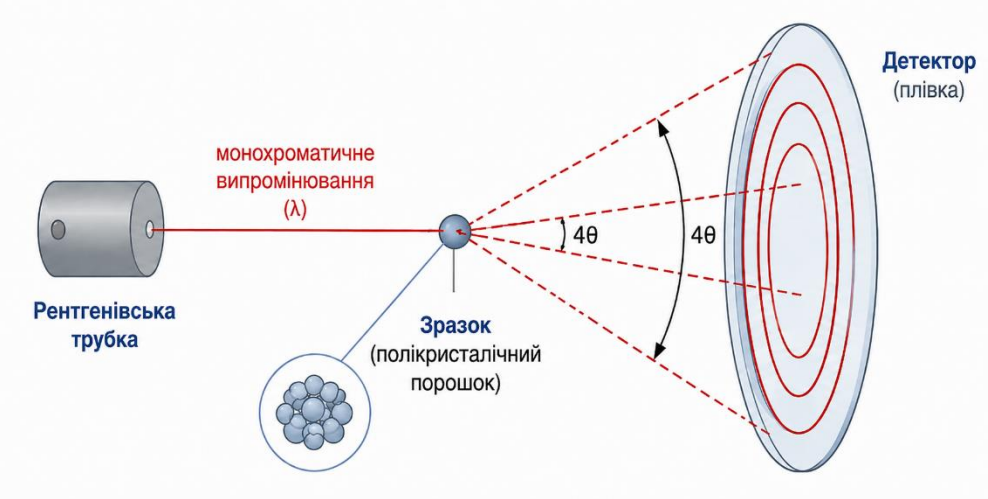


Рис. 2. Принципова схема зйомки рентгенограми в методі Дебая-Шеррера.

Його також можна використовувати для оцінки середнього розміру кристалітів D за уширенням дифракційних максимумів. У класичній формі рівняння Шеррера має вигляд [8, 9]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}, \tag{3}$$

де D – середній розмір області когерентного розсіювання, K – коефіцієнт форми (часто 0,89-0,94), λ - довжина хвилі, β – фізична ширина дифракційної лінії на половині висоти (FWHM) у радіанах після віднімання інструментального внеску, θ – кут Брегга [8, 9].

Із цієї формули безпосередньо випливає формула Шеррера для розмірного внеску в ширину дифракційної лінії:

$$\beta_{size} = \frac{K\lambda}{D\ cos\theta} \tag{4}$$

Саме ця залежність використовується в комп'ютерному моделюванні для оцінювання того, як зміниться ширина максимуму при переході від кристалітів розміром десятки нм до частинок розміром кілька нм. Якщо D зменшується, β_{size} зростає, тому піки стають ширшими та менш інтенсивними [9, 10].

Метод Дебая-Шеррера має ряд обмежень. Він дає не розмір окремої частинки, а ефективний розмір області когерентного розсіювання. Крім того,

отримане значення залежить від вибору константи K, корекції інструментального уширення, типу профільної функції та можливого внеску мікродеформацій [9, 11]. Тому для точніших оцінок часто застосовують метод Вільямсона-Холла [12]:

$$\beta cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon sin\theta, \quad (5)$$

де ε - середня мікродеформація. У цьому підході перший член відповідає розширенню дифракційних ліній, пов'язаних з малим розміром частинок, а другий – з деформаційним внеском [12].

1.3. Рентгенівська дифрактометрія

Рентгенівська дифрактометрія є експериментальною реалізацією методу порошкової дифракції полікристалів. Типова схема порошкового дифрактометра (Рис. 3) складається з джерела рентгенівського випромінювання, оптичної системи, тримач зразка, гоніометру, детектору та комп'ютерної системи реєстрації.

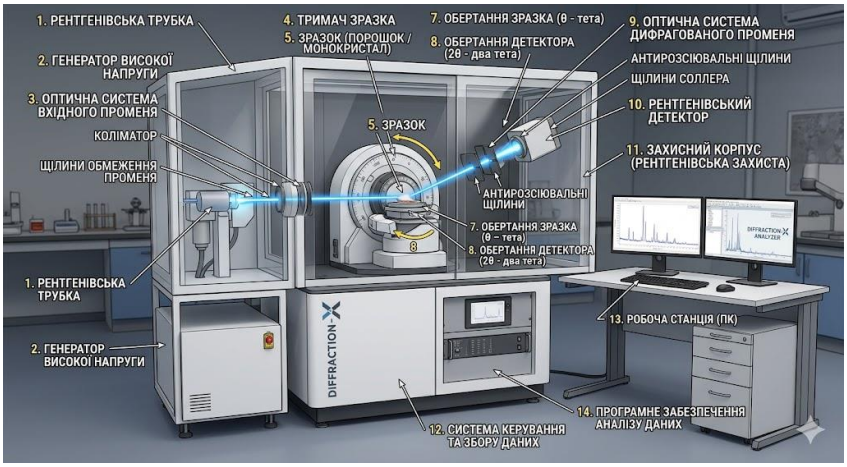


Рис. 3. Схема рентгенівського дифрактометра.

Найпоширенішою у лабораторній практиці є система фокусування рентгенівських пучків по геометрії Брега-Брентано, у якій зразок обертається на кут θ, а детектор - на кут 2θ (рис. 4) [1, 4].

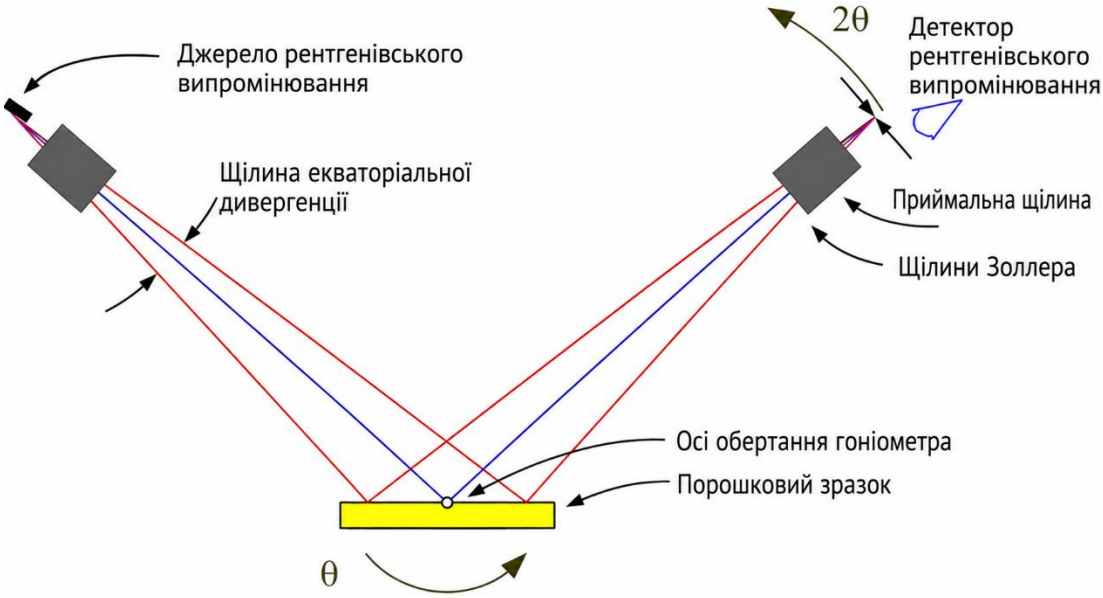


Рис. 4. Схема фокусування рентгенівських променів методом Брегга-Брентано.

Експериментальна рентгенограма є функцією інтенсивності від кута розсіяння:

$$I_{exp}(2\theta) = I_{calc}(2\theta) + B(2\theta) + \Delta I\,, \tag{6}$$

де $I_{calc}(2\theta)$ – розрахована інтенсивність від кристалічних фаз, $B(2\theta)$ – фон, ΔI - випадкові та систематичні відхилення. У методі Рітвельда уточнюють параметри моделі так, щоб мінімізувати різницю між експериментальною та розрахованою рентгенограмами [5].

Функція мінімізації у найпростішому вигляді записується як [5]:

$$S = \sum_i w_i \left[y_i(obs) - y_i(calc) \right]^2, \tag{7}$$

де $y_i(obs)$ і $y_i(calc)$ – експериментальна та розрахована інтенсивності в i-й точці, w_i – статистична вага. Для наноматеріалів у модель доцільно включати параметри розмірного та деформаційного уширення, оскільки вони впливають на всю форму профілю [6, 10].

Комп’ютерні програми FullProf, GSAS, TOPAS, MAUD та інші реалізують різні варіанти профільного аналізу. У них використовуються аналітичні функції піків, корекції фону, параметри асиметрії, моделі інструментального уширення та мікроструктурні моделі [6, 7].

1.4. Функції профілів дифракційних максимумів

Форма дифракційного максимуму описує розподіл інтенсивності поблизу положення піка. У реальному експерименті профіль є згорткою фізичного уширення з інструментальною функцією. Для комп'ютерної апроксимації найчастіше використовують функції Гауса, Лоренца, Войта та псевдо-Фойта [7, 13].

Гаусівський профіль зручно задавати через повну ширину на половині висоти H_G:

$$G(x) = I_0 e^{-4\ ln2\left(\frac{(x-x_0)^2}{H_G{}^2}\right)}, \tag{8}$$

де $x = 2\theta$, x_0 - положення максимуму, I_0 – максимальна інтенсивність, H_G – ширина профілю на половині висоти (FWHM) гаусівської компоненти. Такий профіль часто пов'язують з інструментальним розширенням і статистичним розподілом малих відхилень (рис. 5) [7, 13].

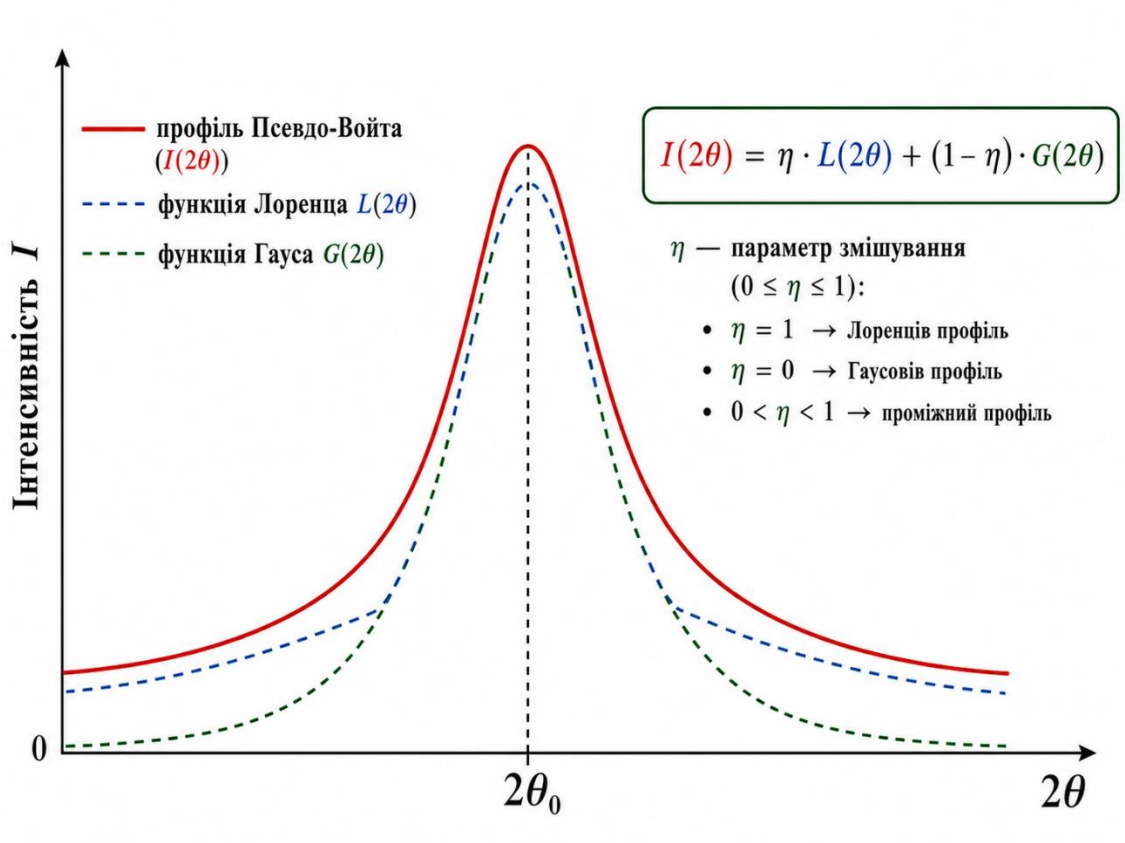


Рис.5. Функція Псевдо-Войта для опису профілів дифракційних ліній

Профіль функції Лоренца записують як:

$$L(x) = \frac{I_0}{\left[1 + 4\left(\frac{(x - x_0)^2}{H_L{}^2}\right)\right]}, \tag{9}$$

де H_L – ширина FWHM лоренцівської складової профілю. Лоренцівський профіль має довші хвости і часто використовується для опису розмірного уширення, пов'язаного з кінцевою довжиною кристалічного домену [7, 9].

Точнішим фізичним описом є профіль Войта, тобто згортка гаусівської та лоренцівської функцій:

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx', \tag{10}$$

Оскільки обчислення повної згортки є більш складним, у практичних розрахунках часто застосовують функцію псевдо-Войта [13]:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta) G(x), 0 \le \eta \le 1, \tag{11}$$

де η - параметр вкладу лоренцівської та гаусівської складових у сумарний профіль. У моделі Томпсона-Кокса-Гастінгса профіль псевдо-Войта пов'язує параметри H_G і H_L з ефективною шириною піка, що широко використовується в Рітвельд-аналізі [13].

Для асиметричних або складних максимумів також використовують функцію Пірсона VII:

$$P(x) = \frac{I_0}{[1 + \frac{(x - x_0)^2}{ma^2}]^m}, \tag{12}$$

де m - параметр форми, a - масштабний параметр. При певних значеннях m ця функція наближається до лоренцівської або гаусівської форми. Вибір профільної функції впливає на оцінку FWHM, а отже і на розмір кристалітів за рівнянням Шеррера [9, 13].

1.5. Вплив розміру частинок на ширину профілю дифракційної лінії

Для наноматеріалів ширина дифракційної лінії визначається сумою кількох внесків: інструментального, розмірного, деформаційного та, у деяких випадках, внеску дефектів пакування або текстури (рис. 6). Перед застосуванням формули Шеррера необхідно відокремити фізичне уширення зразка від інструментального уширення [4, 9].

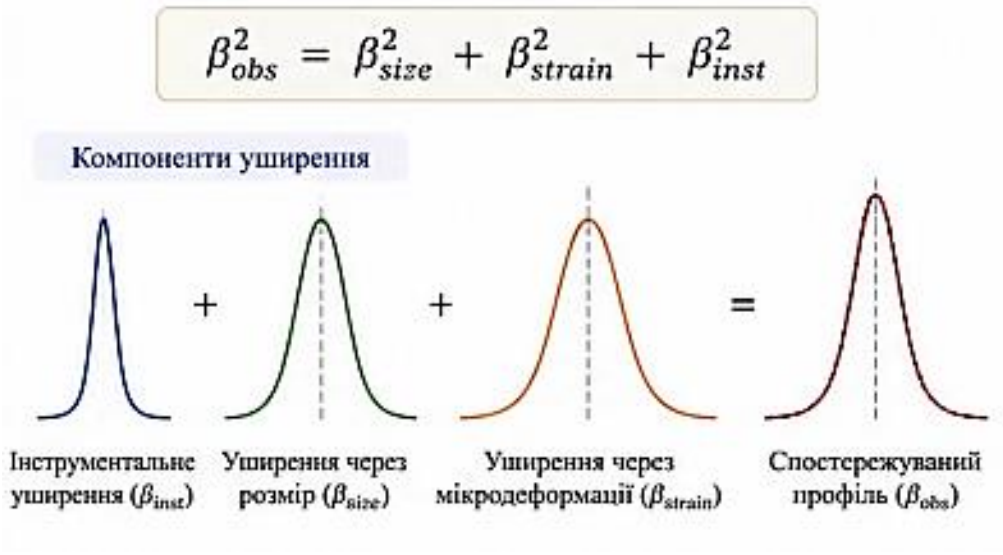


Рис. 6. Компоненти уширення дифракційних ліній

Якщо профіль близький до гаусівського, корекцію часто виконують за співвідношенням:

$$\beta_{sample} = \sqrt{\beta_{\exp}^{\ 2} - \beta_{inst}^{\ 2}} \tag{13}$$

Для лоренцівського профілю застосовують лінійне віднімання:

$$\beta_{sample} = \beta_{\exp} - \beta_{inst} \tag{14}$$

У випадку псевдо-Войтівських профілів корекція складніша, оскільки гаусівська та лоренцівська частини мають різне фізичне походження. Саме тому у повнопрофільному моделюванні інструментальну функцію визначають за еталонним зразком, а потім фіксують або уточнюють її параметри під час аналізу наноматеріалу [6, 13].

Інструментальне уширення часто описують формулою Кагліоті [14]:

$$H_{inst}^{\ 2} = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W\,, \tag{15}$$

де H_{inst} – інструментальна ширина піка, а U, V і W – параметри, що залежать від геометрії дифрактометра, колімації, монохроматора, детектора та інших характеристик оптичної системи дифрактометра. У розширених моделях можуть додаватися члени, пов'язані з осьовою розбіжністю або прозорістю зразка, однак базова форма Кагліоті є стандартною для багатьох програм Рітвельд-аналізу [13, 14].

Після корекції інструментального внеску розмір кристалітів можна визначити за шириною β_{sample}. Якщо ширина вказана у градусах 2θ, її обов'язково переводять у радіани:

$$\beta(rad) = \frac{\beta(deg)}{180}\pi \tag{16}$$

Зменшення розміру частинок призводить до збільшення β_{size}. Наприклад, для Cu $K\alpha$ – випромінювання з $\lambda \approx 0{,}154$ нм кристаліти розміром 10 нм дають суттєво ширші піки, ніж кристаліти розміром 100 нм (Рис. 7).

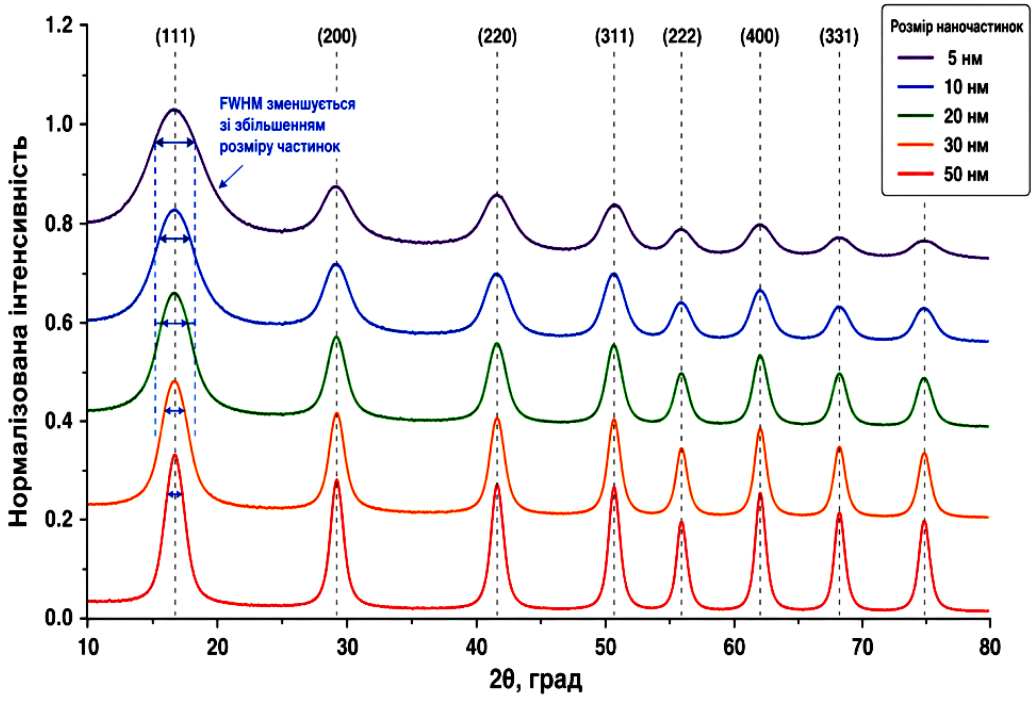


Рис. 7. Вплив розміру частинок на вид рентгенівських профілів.

Тому на рентгенограмах нанопорошку піки можуть бути широкими, частково перекриватися і мати нижчу максимальну інтенсивність, хоча інтегральна інтенсивність фази зберігає структурну інформацію [2, 10].

Додатковою проблемою є розподіл частинок за розмірами. Якщо зразок містить кристаліти різного розміру, спостережуваний профіль є сумою внесків від різних доменів. У такому випадку одна формула Шеррера дає лише ефективне середнє значення, тоді як комп'ютерне моделювання може враховувати логнормальний або інший розподіл розмірів [6, 10].

1.6. Особливості розсіювання рентгенівських променів нанорозмірними матеріалами

Експериментальні рентгенограми наноматеріалів зазвичай мають кілька характерних ознак: розширені піки, зростання дифузного фону, можливе зміщення максимумів, перекривання сусідніх ліній та зниження відношення сигнал/шум. Такі особливості спостерігаються для нанопорошків різного походження: оксидів, металевих наночастинок, нанокомпозитів і тонких плівок [2, 6].

У комп'ютерному аналізі експериментальних даних спочатку виконують попередню обробку: віднімання фону, видалення K_{α_2}-компоненти за потреби, калібрування шкали 2θ, визначення інструментальної функції за еталоном і вибір моделі профілю дифракційних ліній. Далі уточнюють параметри комірки, фазові частки, FWHM, параметри асиметрії та мікроструктурні характеристики [5, 7].

Для наноматеріалів важливо не ототожнювати розмір частинки з розміром кристаліта. Одна частинка може складатися з кількох кристалітів, розділених межами зерен. Рентгенівська дифракція визначає насамперед розмір області когерентного розсіювання, тоді як електронна мікроскопія показує морфологічний розмір частинок. Тому найкраща практика полягає у поєднанні методів рентгеноструктурного аналізу (XRD) з методами електронної мікроскопії просвічуючого (TEM), скануючого (SEM) типу або іншими методами [2, 10].

У повнопрофільному моделюванні рентгенограма не розкладається на окремі незалежні піки, а описується як єдина функція всієї області 2θ. Такий

підхід дозволяє стабільніше аналізувати перекриті піки, враховувати внесок кількох фаз і відокремлювати розмірне та деформаційне уширення [6].

Перспективним напрямом є застосування алгоритмів машинного навчання для автоматичного розпізнавання фаз, оцінювання якості дифракційних даних і пошуку закономірностей у великих наборах рентгенограм. Проте для коректного фізичного тлумачення результатів такі методи мають поєднуватися з класичними моделями дифракції та профільного аналізу [15].

В літературі міститься великий обсяг досліджень присвячених структурному аналізу нанорозмірних фосфатів кальцію [16]. Більшість із них стосується дослідження зразків, які синтезовано осадженням з водних розчинів за кімнатних (рис. 8) [17] та високих (рис. 9) температур [18].

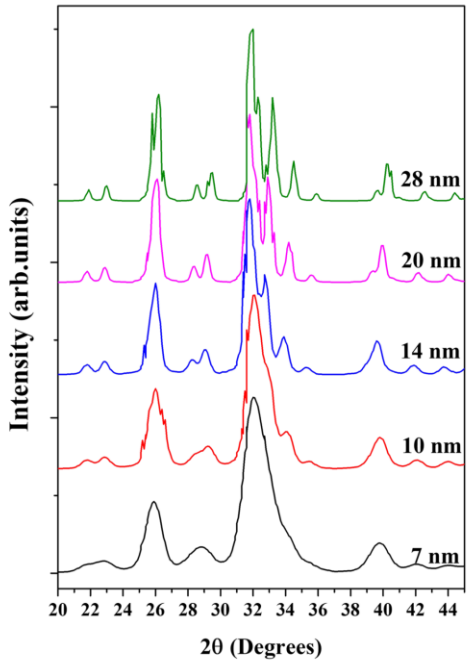
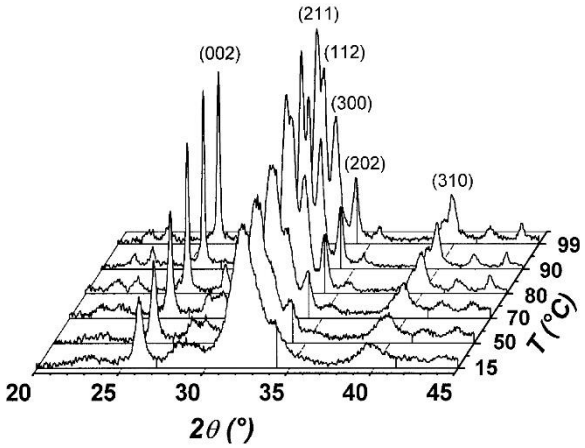


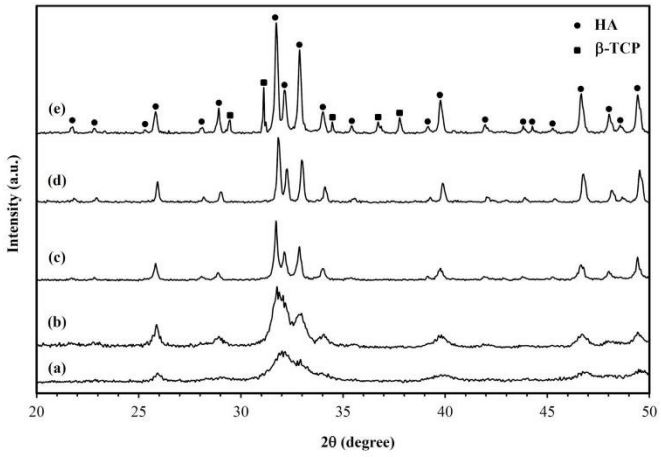
Рис. 8. Модельні рентгенограми ГА як функція розміру кристалів [17].

Розглядається їхня термічна еволюція, яка призводить до збільшення розмірів кристаліків, зменшенню ширини відповідних дифракційних максимумів. В цілому на розмірний стан похідних порошків фосфатів кальцію поскладнює фазову ідентифікацію та розрахунки параметрів гратки зразків, отриманих одразу після синтезу [18]. Тому такі дослідження проводиться після відпалу при високих температурах (рис. 10) [19].



Temperature (°C)	Crystallinity X_c (%)		Crystallite size X_s (nm)	
	Before calcination	After calcination	Before calcination	After calcination
15	0.03	0.39	20.8	35.1
50	0.06	0.58	27.8	37.3
70	0.10	0.63	34.9	42.7
80	0.32	0.65	45.9	44.0
90	0.48	0.71	50.0	46.5
99	0.53	0.72	52.7	47.4

Рис. 9. Рентгенівські дифракційні спектри наночастинок ГА, синтезованих за різних температур з часом дозрівання протягом 24 годин [18].



Temperature (°C)	$e^{\ln\frac{k\lambda}{L}} = \frac{0.89\times 0.154051}{L}$	***L*** **(nm)**
600	$e^{-5.1196} = 0.006$	22.8
700	$e^{-5.5542} = 0.00387$	35.5
900	$e^{-5.6054} = 0.00368$	37.3
1100	$e^{-5.16276} = 0.0036$	38.1

Рис. 10. Рентгенограми зразків ГА, отримані після відпалу при температурах: (a) 400°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 900°C та (e) 1100°C. [19].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та методи досліджень

Для моделювання дифракційних картин розсіювання рентгенівських променів використовували рентгенограми стандартів порошкової дифракції, які занесені в базу даних ICDD JCPDS [20] для ГА, ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, PDF №9-432), бета-трикальційфосфату β-ТКФ (β-$Ca_3(PO4)_2$, PDF №9-169), альфа-трикальційфосфату α -ТКФ (α-$Ca_3(PO4)_2$, PDF №9-348) та гідрофосфату кальцію ГФК ($CaHPO_4$, PDF №9-080). Профілі дифракційних ліній описували математичною функцією Псевдо-Войта, яка має вигляд [21]:

$$PV\left(2\theta\right) = I_0\left(\eta G\left(2\theta\right) + \left(1-\eta\right)L\left(2\theta\right)\right), \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка рентгенівських променів, η – частка функції Гауса в сумарному профілі, $G(2\theta)$ – функція Гауса яка має вигляд:

$$G(2\theta) = e^{-\ln 2\frac{(2\theta-2\theta_{max})^2}{w^2}} \quad (2)$$

де $2\theta_{max}$ – положення дифракційного максимуму, ω – ширина дифракційної лінії на половині висоти (FWHM). $L(2\theta)$ – функція Лоренца яка входить у (1) має вигляд:

$$L(2\theta) = \frac{1}{1+\frac{(2\theta-2\theta_{max})^2}{w^2}} \quad (3)$$

Для врахування уширення дифракційних ліній використовували форму Шеррера:

$$D = \frac{\lambda}{\omega cos\left(\theta\right)} \quad (4)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівських променів. Коефіцієнт форми K у формулі Шеррера брали рівним 1 вважаючи частинку ізотропною. Для врахування вкладу декількох фаз на формування сумарного профілю розсіювання рентгенівських променів використовували наступну формулу:

$$I(2\theta) = \sum_i \sum_j \alpha_i PV\left(2\theta_j\right)_i, \quad (5)$$

де α_i- ваговий коефіцієнт *i*-фази, $PV(2\theta_j)_i$ – функція профілю для *i* -фази, яка розраховується по значенням кутових положень та інтенсивностей для стандартних рентгенограм із бази даних ICDD JCPDS для *ГА, α-, β-ТКФ, КФ* (таблиця 1).

Таблиця 1

Дані для дифракційних максимумів від стандартних зразків фосфатів кальцію із бази даних ICDD

ГА PDF №9-432		**β-ТКФ №9-169**		**α-ТКФ №9-348**		**ГФК** №9-080	
2θ,°	**I, відн. од.**	**2θ,°**	**I, відн. од.**	**2θ,°**	**I, відн. од.**	**2θ,°**	**I, відн. од.**
10.82853	12	10.85518	12	7.18662	4	13.13520	14
16.85491	6	13.64354	16	12.10698	25	16.32356	4
18.79979	4	14.23878	6	12.98045	4	17.77409	4
21.83646	10	17.01786	20	14.07951	10	19.81682	2
22.91991	10	18.48369	2	14.47268	4	20.27398	4
25.37423	2	20.22731	8	15.19673	10	20.80200	4
25.89944	40	21.41050	4	17.11715	12	22.05590	4
28.14896	12	21.89091	16	19.50894	4	24.05119	4
28.98922	18	22.22342	4	20.51061	4	25.59666	14
31.79868	100	25.82307	25	20.75286	2	26.44707	70
32.22189	60	26.20954	4	21.30661	2	26.60785	75
32.92831	60	26.52721	10	22.22342	20	26.77062	16
34.07561	25	27.44232	8	22.74170	40	27.01858	10
35.50919	6	27.79110	55	22.91991	40	28.51625	20
39.23673	8	28.70355	2	23.34688	8	28.79814	6
39.85127	20	29.67869	16	23.85490	4	29.92278	2
40.48581	2	31.05135	100	24.11735	40	30.21275	100
42.06376	10	32.47409	20	24.31804	18	30.43398	35
42.35296	4	33.05330	10	25.37423	4	30.70167	4
43.84009	8	33.51133	8	25.82307	6	31.04030	8
44.40575	2	34.39904	65	26.60785	8	31.19572	4
45.34274	6	35.02259	6	26.77062	4	31.46586	2
46.75063	30	35.15007	8	28.33140	4	32.40162	10
48.14325	16	35.62569	12	28.60959	4	32.51044	20
48.66362	6	35.93523	6	29.08573	4	32.91586	35
49.50942	40	37.35851	10	29.28070	4	34.75653	4
50.53556	20	37.88090	6	29.67869	20	35.45123	4
51.32691	12	39.83291	10	30.32822	20	35.93523	16
52.14448	16	40.09147	4	30.62623	35	36.08457	2
53.18875	20	40.24077	2	30.77748	100	36.78811	2

54.48701	4	41.12179	14	31.27403	30	37.29425	2
55.92729	10	41.71799	12	31.77550	2	38.28258	4
57.17711	8	43.00808	4	32.12686	12	39.07728	10
58.12364	4	43.59586	8	32.35350	4	39.39751	2
59.99056	6	43.77320	4	32.75493	1	40.05432	16
60.51004	6	43.92960	6	32.92831	1	40.22204	6
61.71450	10	44.56684	10	33.62786	4	40.37234	10
63.06631	12	44.79906	6	34.20962	50	40.71474	4
63.49877	4	44.93959	4	34.63193	30	41.04362	12
64.13473	13	45.34274	8			41.23963	4
64.13473	13	46.07266	2			41.81908	12
65.08912	9	46.67428	4			42.24921	6
66.44561	4	47.00698	20			42.70966	8
66.44561	4	48.00821	16			42.96518	4
69.76242	3	48.44310	14			43.31081	6
71.71660	5	49.82723	12			43.72873	4
71.71660	5	50.35653	6			44.58995	6
72.35206	4	50.77634	6			45.03378	2
72.35206	4	51.29600	6			45.43868	6
74.06355	7	51.51320	8			45.68038	6
75.09215	3	52.66122	4			46.34641	2
75.09215	3	52.98964	25			46.92977	2
75.65375	9	53.55787	8			47.47582	16
76.22474	1	54.45200	8			48.27907	2
77.24734	11	55.16134	4			48.71908	6
78.30100	9	56.18759	6			49.25250	20
		56.63978	6			49.68225	4
		57.48899	6			50.74611	6
		57.60688	4			50.95849	4
		59.56481	12			51.57562	2
		60.42280	4			52.11253	6
		60.95028	4			52.66122	4
		61.62354	4			53.08900	20
		63.49877	6			53.82971	2
		64.73398	4			54.24290	6
		65.29393	4			54.48701	6
		66.07446	4			54.66279	6
		66.33911	6			55.08953	4
		67.53121	4			55.63288	6
						55.96432	6
						56.83046	2
						57.25474	6

Моделювання профілів проводили для мідного Kα випромінювання з довжиною хвилі 0,15478 нм в діапазоні кутів дифракції 2θ: 10 – 80°. Цей

діапазон є характерним для більшості дифракційних максимумів кальцій-фосфатних сполук.

Відповідний математичний код був написаний з використанням мови програмування Python версія 3.8 (див. додаток 1). Результати комп'ютерного моделювання порівнювали із результатами експериментальних досліджень для нанорозмірних фосфатів кальцію. В роботі використовувались зразки, отримані методом осадження із водних розчинів, синтезованих за реакцією:

$$10Ca(NO_3)_2+6(NH_4)_2HPO_4+8NH_4OH=Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+20NH_4NO_3+6H_2O \quad (6)$$

Синтез проводили при кімнатних температурах (18-24ºС) у продовж 24 годин. Стехіометричне відношення Ca/P=1–1.67 для фосфатів кальцію підтримували шляхом додавання компонентів хімічної реакції у відповідній пропорції. Відділення осаду від маточного розчину після реакції синтезу здійснювали за допомогою центрифугування з послідовним промиванням осаду для очищення від домішок у дистильованій воді. Отриманий продукт сушили впродовж трьох діб з послідовним помелом отриманого сухого зразку у порошок. Від отриманих порошків займали рентгенограми за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у мідному Kα випромінюванні (прискорююча напруга 30 кВ, анодний струм 10 мА) в інтервалі кутів дифракції 2θ: 10–90°. Обробку отриманих рентгенограм здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Origin Pro.

2.2. Результати та обговорення.

На рис. 11-14 приведені результати комп'ютерного моделювання дифракційних профілів розсіювання рентгенівських променів від зразків ГА (рис. 11), β -ТКФ (рис. 12), α – ТКФ (рис. 13), та ГФК (рис. 14) з розміром частинок в інтервалі від 10 до 500 нм. Такий інтервал було вибрано для моделювання оскільки він відповідає характерним розмірам частинок фосфатів кальцію, які отримують садженням з водних розчинів. Профілі демонструють значне поширення дифракційних ліній при розмірах в інтервалі від 10 до 50 нм, причому найбільш інтенсивні дифракційні лінії реєструються

в кутовому діапазоні 25-35°. Це є також характерною ознакою нанокристалічних фосфатів кальцію і призводить до складнощів при проведені фазової ідентифікації відповідних сполук.

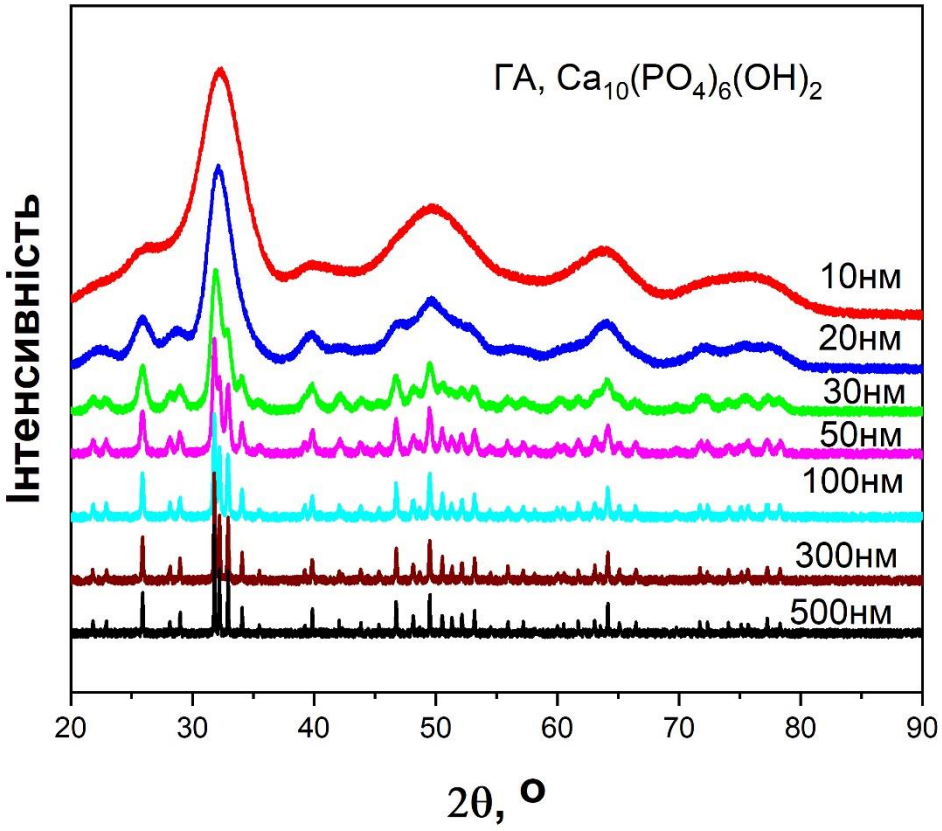


Рис.11. Комп'ютерне моделювання диффрактограми від ГА з різним розміром частинок.

При збільшенні розмірів частинок всі профілі демонструють поступове зменшення ширини дифракційних ліній внаслідок чого вони починають добре розділятися. Така тенденція спостерігається вона на розмірних фосфатах кальцію після випалу при високих температурах починаючи з температур 700-800 градусів Цельсія [19]. Додавання до профілю другої (рис. 15) та третьої фази (рис. 16) не призводить до суттєвих змін профілів при розмірах частинок 10 нм. При більших розмірах профілі починають істотно відрізнятися.

Для порівняння результатів комп'ютерного моделювання рентгенівських профілів з експериментальними даними, відповідні результати моделювання були накладені на рентгенограми отримані від осадів фосфату кальцію,

отриманих одразу після синтезу (рис. 17, 18). Вони демонструють відмінне співпадіння що свідчить про адекватність запропонованої моделі

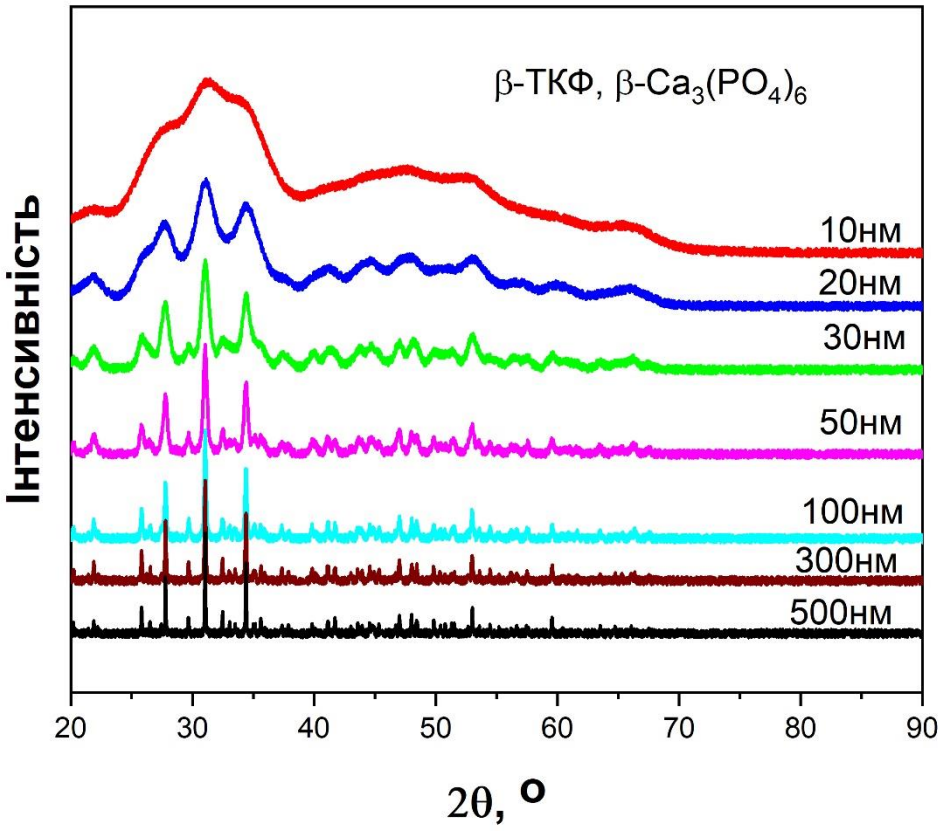


Рис. 12. Комп'ютерне моделювання дифрактограми від β-ТКФ з різним розміром частинок.

дифракційних максимумів яка була прийнята для моделювання картини дифракції рентгенівських променів. В той же час картина дифракції змодельована для двофазної суміші ГА та β-ТКФ, взятих рівні пропорції (рис. 19) демонструє поганий збіг з експериментальним профілем, що пов'язано, ймовірно, з необхідністю врахування додаткових факторів які впливають на формування дифракційної картини розсіювання рентгенівських променів в реальному експерименті.

Для кількісної оцінки відповідності між експериментальними та модельними рентгенограмами було розраховано середньоквадратичне відхилення *RMSE*, профільний *R*-фактор R_p та коефіцієнт детермінації R^2. Перед порівнянням модельні криві були інтерпольовані на експериментальну

сітку кутів *2θ*, а також виконано лінійне масштабування інтенсивності. Для трьох проаналізованих профілів отримано значення R_p у межах *26.59–29.38 %*, а коефіцієнт R^2 становив *0.834–0.9327*. Отримані результати свідчать про задовільну якісну відповідність модельних рентгенограм експериментальним даним. Найкраще узгодження отримано для першого профілю, для якого R_p=*26.59%* та R^2=*0.9327*.

Також в роботі було порівняно рентгенограмою від зразків з різним стехіметричним відношенням Ca/P (рис. 20), отриманих одразу після синтезу. Як же було вказано вище, вони показують збільшення інтенсивності розсіювання рентгенівських променів в інтервалі 25-35°, інтервалу кутів які є характерним для нанокристалічних фосфатів кальцію.

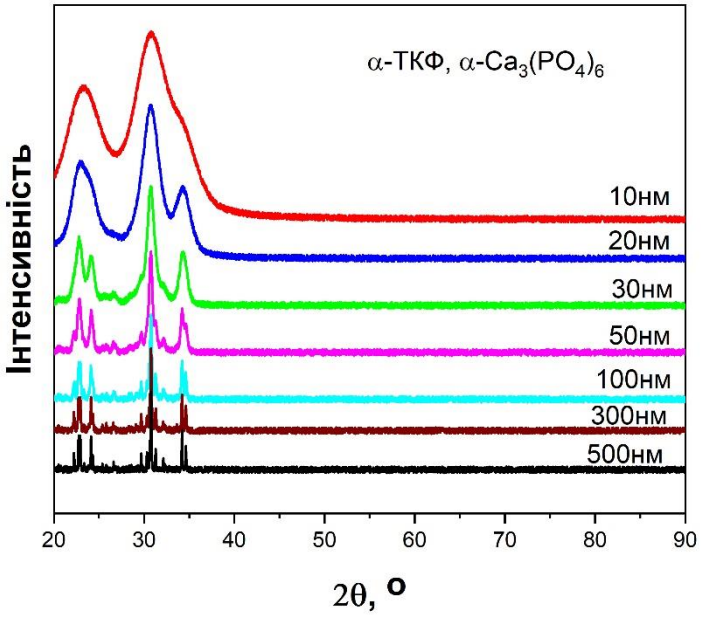


Рис. 13. Комп'ютерне моделювання диффрактограми від α-ТКФ з різним розміром частинок.

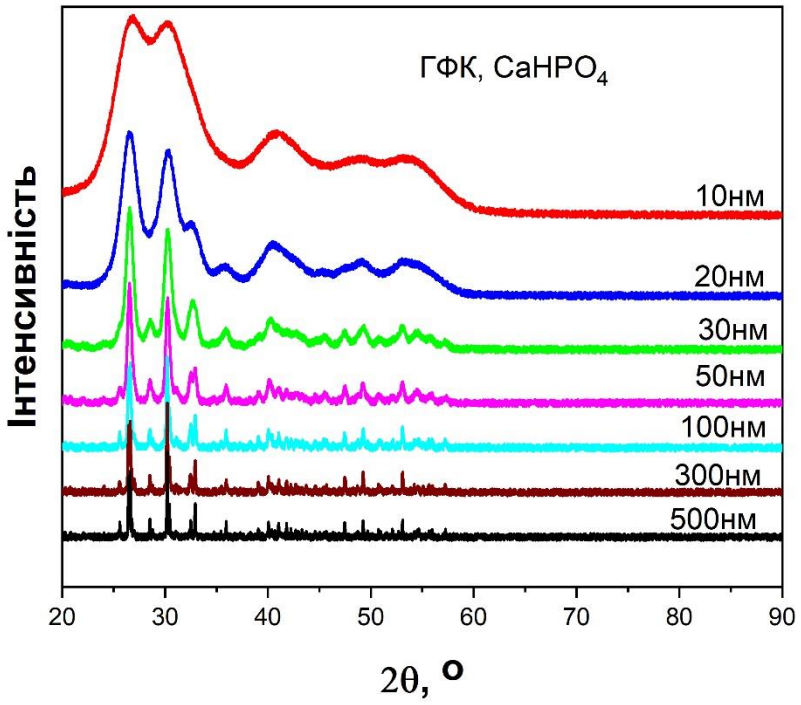


Рис. 14. Комп'ютерне моделювання дифрактограми від ГФК з різним розміром частинок.

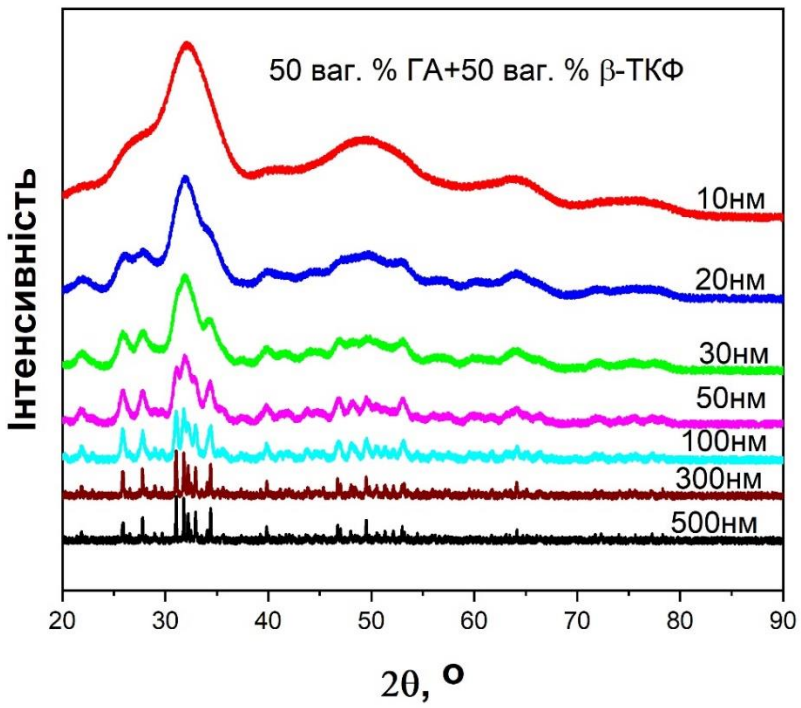


Рис. 15. Комп'ютерне моделювання дифрактограми від біфазної системи ГА/ β-ТКФ з різним розміром частинок.

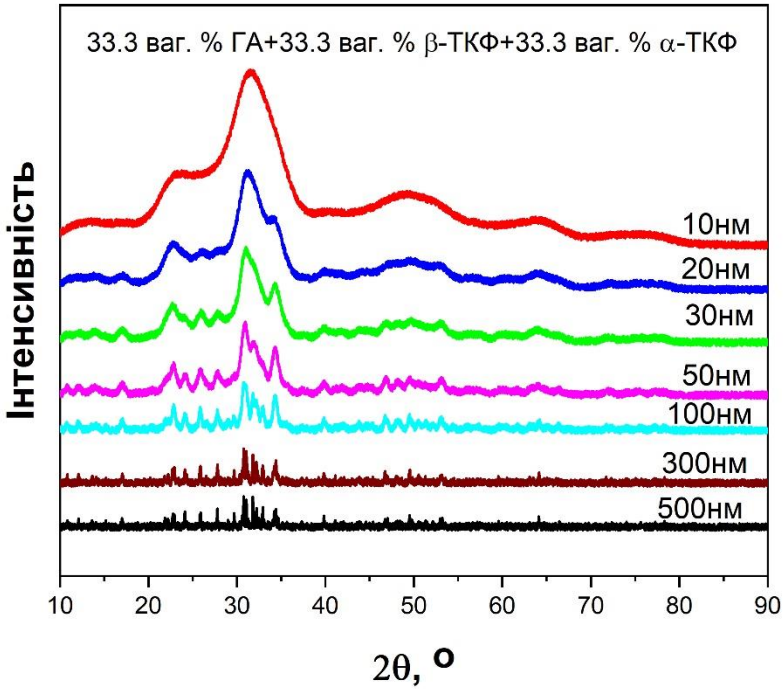


Рис. 16. Комп'ютерне моделювання диффрактограми від трьохфазної системи ГА/β-ТКФ/α-ТКФ з різним розміром частинок.

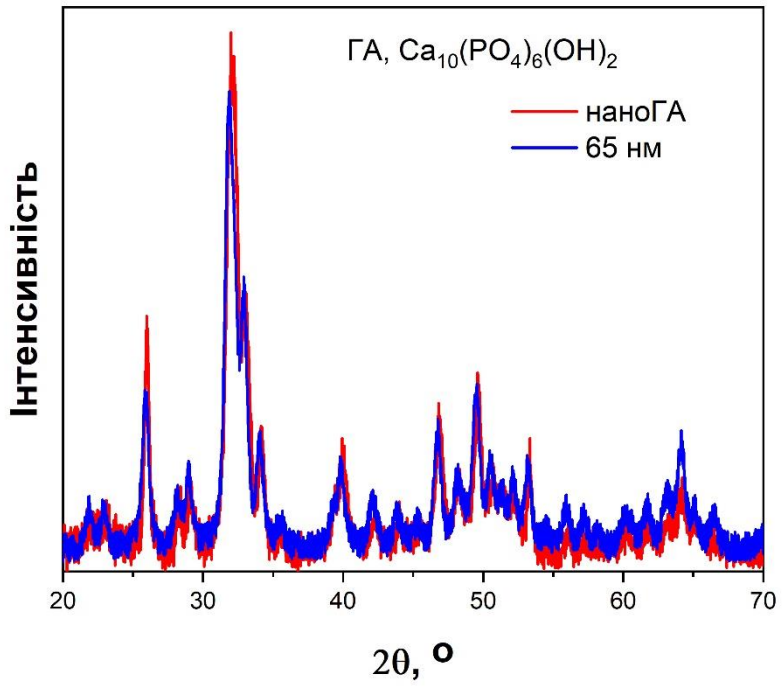


Рис. 17. Дифрактограми від ГА: експериментальна крива (-), результат моделювання (-)

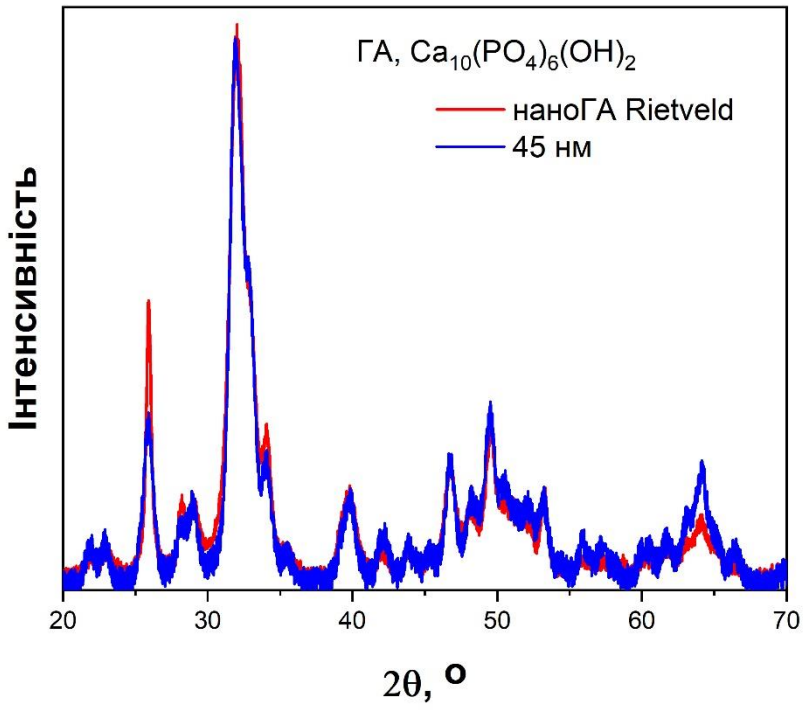


Рис. 18. Дифрактограми від ГА: експериментальна крива (-), результат моделювання (-)

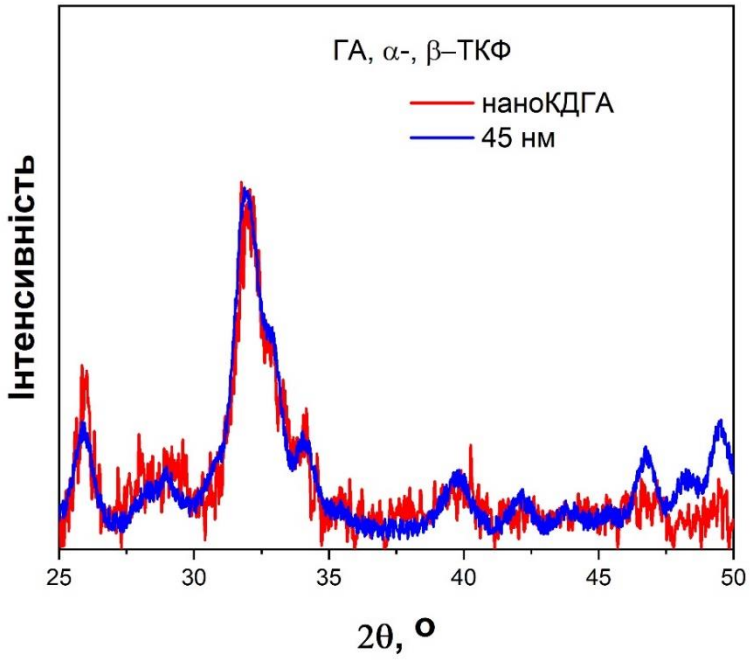


Рис. 19. Дифракторами від біфазної системи ГА/β-ТКФ: експериментальна крива (-), результат моделювання (-)

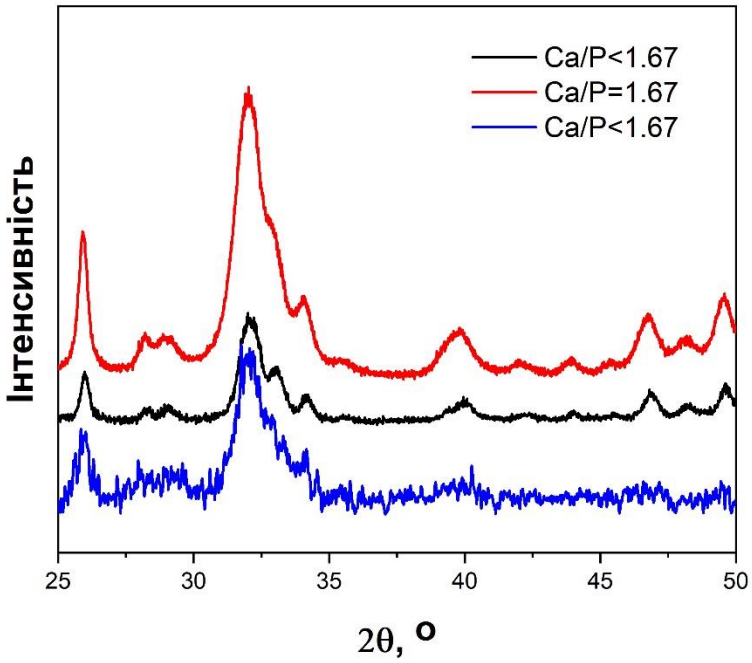


Рис. 20. Рентгенограми зразків фосфатів кальцію з різним відношенням Ca/P

ВИСНОВКИ

1. У роботі реалізовано комп’ютерну модель профілів дифракційних ліній, які формуються при розсіюванні рентгенівських променів від фосфатів кальцію з різним розміром частинок.
2. Результати комп'ютерного моделювання профілів дифракційних ліній від зразків фосфатів кальцію показали, що розмір частинок суттєво впливає на вигляд відповідних профілів. При малих розмірах частинок дифракційні лінії істотно поширюються, що не дозволяє ідентифікувати окремі фази при проведенні експериментальних досліджень. При збільшенні розмірів частинок дифракційні лінії на профілях зменшуються що дозволяє ідентифікувати окремі кристалічні фази та оцінювати їхній ваговий внесок.
3. Результати моделювання дифракційних профілів добре співвідносяться з експериментальними даними для фосфатів кальцію отриманих методом осадження з водних розчинів.
4. Запропонована модель може бути використана для попередньої оцінки розміру областей когерентного розсіювання та якісної інтерпретації уширення дифракційних максимумів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bunaciu, A. A.; Udriştioiu, E. G.; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Crit. Rev. Anal. Chem. 2015, 45 (4), 289–299. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
2. Scardi, P.; Leoni, M. Whole Powder Pattern Modelling. Acta Crystallogr., Sect. A 2002, 58 (2), 190–200. DOI: 10.1107/S0108767301021298.
3. Cromer, D. T.; Mann, J. B. X-Ray Scattering Factors Computed from Numerical Hartree–Fock Wave Functions. Acta Crystallogr., Sect. A 1968, 24 (2), 321–324. DOI: 10.1107/S0567739468000550.
4. Cheary, R. W.; Coelho, A. A Fundamental Parameters Approach to X-Ray Line-Profile Fitting. J. Appl. Crystallogr. 1992, 25 (2), 109–121. DOI: 10.1107/S0021889891010804.
5. Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J. Appl. Crystallogr. 1969, 2 (2), 65–71. DOI: 10.1107/S0021889869006558.
6. Lutterotti, L. Total Pattern Fitting for the Combined Size–Strain–Stress–Texture Determination in Thin Film Diffraction. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 2010, 268 (3–4), 334–340. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.053.
7. Young, R. A.; Wiles, D. B. Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. J. Appl. Crystallogr. 1982, 15 (4), 430–438. DOI: 10.1107/S002188988201231X.
8. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. Phys. Rev. 1939, 56 (10), 978–982. DOI: 10.1103/PhysRev.56.978.
9. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. J. Appl. Crystallogr. 1978, 11 (2), 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844.
10. Suvorova, E. I.; Buffat, P. A. Size Effect in X-Ray and Electron Diffraction Patterns from Hydroxyapatite Particles. Crystallogr. Rep. 2001, 46, 722–729. DOI: 10.1134/1.1405856.

11. Balzar, D. Profile Fitting of X-Ray Diffraction Lines and Fourier Analysis of Broadening. J. Appl. Crystallogr. 1992, 25 (5), 559–570. DOI: 10.1107/S0021889892004084.
12. Williamson, G. K.; Hall, W. H. X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram. Acta Metall. 1953, 1 (1), 22–31. DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
13. Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al2O3. J. Appl. Crystallogr. 1987, 20 (2), 79–83. DOI: 10.1107/S0021889887087090.
14. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P. Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. Nucl. Instrum. 1958, 3 (4), 223–228. DOI: 10.1016/0369-643X(58)90029-X.
15. Oviedo, F.; Ren, Z.; Sun, S.; Settens, C.; Liu, Z.; Hartono, N. T. P.; Ramasamy, S.; DeCost, B. L.; Tian, S. I. P.; Romano, G.; Gilad Kusne, A.; Buonassisi, T. Fast and Interpretable Classification of Small X-Ray Diffraction Datasets Using Data Augmentation and Deep Neural Networks. npj Comput. Mater. 2019, 5, 60. DOI: 10.1038/s41524-019-0196-x.
16. Dorozhkin, S. V. Calcium Orthophosphates. J. Mater. Sci. 2007, 42 (4), 1061–1095. DOI: 10.1007/s10853-006-1467-8.
17. Londoño-Restrepo, S. M.; Jeronimo-Cruz, R.; Millán-Malo, B. M.; Rivera-Muñoz, E. M.; Rodriguez-García, M. E. Effect of the Nano Crystal Size on the X-Ray Diffraction Patterns of Biogenic Hydroxyapatite from Human, Bovine, and Porcine Bones. Sci. Rep. 2019, 9, 5915. DOI: 10.1038/s41598-019-42269-9.
18. Pang, Y. X.; Bao, X. Influence of Temperature, Ripening Time and Calcination on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles. J. Eur. Ceram. Soc. 2003, 23 (10), 1697–1704. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00413-2.
19. Danilchenko, S. N.; Koropov, A. V.; Protsenko, I. Yu.; Sulkio-Cleff, B.; Sukhodub, L. F. Thermal Behavior of Biogenic Apatite Crystals in Bone: An X-

Ray Diffraction Study. Cryst. Res. Technol. 2006, 41 (3), 268–275. DOI: 10.1002/crat.200510572.

20. Kay, M. I.; Young, R. A.; Posner, A. S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. Nature 1964, 204, 1050–1052. DOI: 10.1038/2041050a0.

21. Ida, T.; Ando, M.; Toraya, H. Extended Pseudo-Voigt Function for Approximating the Voigt Profile. J. Appl. Crystallogr. 2000, 33 (6), 1311–1316. DOI: 10.1107/S0021889800010219.

ДОДАТОК 1

Код програми, для моделювання рентгенівських профілів:

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from tkinter import Tk
from tkinter.filedialog import askopenfilename


#
============================================================
=
# Допоміжні функції
#
============================================================
=
def input_float(prompt, default):
    text = input(f"{prompt} [{default}]: ").strip()
    if text == "":
        return float(default)
    return float(text)


def input_int(prompt, default):
    text = input(f"{prompt} [{default}]: ").strip()
    if text == "":
        return int(default)
    return int(text)


def choose_file():
```

```
    filename = askopenfilename(
        title="Виберіть файл з піками для одного профілю",
        filetypes=[
            ("DAT files", "*.DAT *.dat"),
            ("Text files", "*.txt"),
            ("CSV files", "*.csv"),
            ("All files", "*.*")
        ]
    )

    if not filename:
        print("Файл не вибрано.")
        exit()

    print(f"Вибраний файл: {filename}")
    return filename


def load_profile(filename):
    """
    Очікується файл з мінімум двома стовпцями:
    1-й стовпець — положення піку x0, наприклад 2?
    2-й стовпець — інтенсивність I
    """

    try:
        data = np.loadtxt(filename)
    except Exception:
        data = np.loadtxt(filename, delimiter=",")
```

```
    if data.ndim == 1:
        data = data.reshape(1, -1)

    if data.shape[1] < 2:
        print("Помилка: у файлі повинно бути мінімум два стовпці.")
        exit()

    x0 = data[:, 0]
    I = data[:, 1]

    return x0, I


#
============================================================
=
# 1. Вибір тільки одного файлу
#
============================================================
=
root = Tk()
root.withdraw()

print("Оберіть файл для одного профілю")
file_profile = choose_file()

#
============================================================
=
# 2. Завантаження даних
```

```
#
============================================================
=
x0, I = load_profile(file_profile)

#
============================================================
=
# 3. Введення параметрів одного профілю
#
============================================================
=
print("\nЗагальні параметри")
lam = input_float("Введіть lambda", 0.154178)
n_points = input_int("Введіть кількість точок сітки x", 6000)

print("\nПараметри профілю")
omega = input_float("Введіть omega", 10)
eta = input_float("Введіть eta", 0.5)

print("\nМасштабування інтенсивності")
scale = input_float("Введіть scale", 1.0)

print("\nФон профілю")
baseline = input_float("Введіть baseline", 0.0)

#
============================================================
=
# 4. Сітка x для одного профілю
```

```
#
============================================================
=
auto_range = input(
    "\nАвтоматично визначити межі x? y/n [y]: "
).strip().lower()

default_x_min = x0.min() - 2
default_x_max = x0.max() + 2

if auto_range in ["", "y", "yes", "так", "т"]:
    x_min = default_x_min
    x_max = default_x_max
else:
    x_min = input_float("Введіть x_min", default_x_min)
    x_max = input_float("Введіть x_max", default_x_max)

x = np.linspace(x_min, x_max, n_points)

#
============================================================
=
# 5. Функція розрахунку одного профілю
#
============================================================
=
def calculate_profile(x, x0, I, omega, eta, lam, scale, baseline):
    y = np.full_like(x, baseline, dtype=float)

    for center, amp in zip(x0, I):
```

```
        width = (360 / np.pi) * lam / (
            omega * np.cos(center * np.pi / 360)
        )

        z = (x - center) / width

        gaussian_part = eta * np.exp(-np.log(2) * z**2)
        lorentz_part = (1 - eta) / (1 + z**2)

        y += scale * amp * (gaussian_part + lorentz_part)

    return y


#
==========================================================
=
# 6. Розрахунок одного результуючого профілю
#
==========================================================
=
y = calculate_profile(
    x,
    x0,
    I,
    omega,
    eta,
    lam,
    scale,
    baseline
```

```
)

#
================================================================
=
# 7. Побудова одного профілю
#
================================================================
=
plt.figure(figsize=(12, 7))

plt.plot(
    x,
    y,
    label=f"omega={omega}, eta={eta}, scale={scale}, baseline={baseline}"
)

plt.xlabel("x")
plt.ylabel("Інтенсивність")
plt.title("Розрахований профіль")
plt.grid(True)
plt.legend()
plt.tight_layout()
plt.show()
```