

УДК 548.73(075.8)

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

В.А. Лиопо, С.В. Авдейчик, Е.В. Овчинников, Н.В. Малай, В.А. Струк

Гродненский государственный университет, Гродно, Белоруссия

Аннотация. Показано, что по результатам рентгеновских дифракционных экспериментов после определения значений структурных факторов можно строить корреляционные функции ($P(r)$). Эти функции являются аналогами функций Патерсона, полученных по монокристалльным исследованиям, и представляют собой усредненные по сфере функции Патерсона в пространстве кристалла.

Ключевые слова: корреляционные функции, функции Паттерсона, структурный фактор.

1. Введение. Существующие методы структурного анализа кристаллов (Фурье, Патерсона, «проб и ошибок» и их сочетания) основаны на монокристалльных экспериментальных исследованиях. В ряде случаев идеальная структурная модель известна, а требуется лишь установить изменения взаимоконфигураций атомов в поликристаллических веществах под действием тех или иных внешних факторов [1].

Цель работы состояла в анализе характерных параметров наночастиц с применением корреляционных функций.

2. Результаты исследований. В качестве основной исходной формулы нами была взята формула Дебая для расчета структурного фактора при исследовании поликристаллических объектов, которая имеет вид:

$$F^2(S) = \sum_1^N \sum_1^N f_n f_{n'} \frac{\sin 2\pi S r_{nn'}}{2\pi S r_{nn'}}, \quad (1)$$

где $F^2(S)$ – структурный фактор, f_n – амплитуда рассеяния n -го атома, S – модуль вектора обратного пространства, $r_{nn'}$ – межатомный вектор, N – число атомов в ячейке кристалла [2].

Функция Паттерсона в общем случае имеет вид:

$$P(uvw) = \sum_{h,k,l} |F(h,k,l)|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw), \quad (2)$$

где $|F(u, v, w)|$ – структурные факторы, (h, k, l) – кристаллографические индексы плоскостей, (u, v, w) – проекции межатомного вектора в кристаллографическом базисе.

Функция $P(u, v, w)$ является самосверткой функции электронной плотности и ее максимумы соответствуют межатомным векторам в пространстве кристалла без указания координат атомов. Обратное пространство кристаллов дискретное, то есть радиус-вектор узлов обратной решетки и межатомные векторы r_{mn} , определены условиями:

$$\begin{aligned} S &= r^* = ha^* + kb^* + lc^*, \\ r_{mn} &= au_{mn} + bv_{mn} + cw_{mn}, \end{aligned} \quad (3)$$



где abc , $a^*b^*c^*$ — соответственно векторы кристаллографических базисов в прямом и обратном пространствах, r_{mn} — межатомный вектор, связывающий m и n атомы.

Обратная решетка поликристалла представляет совокупность концентрических сфер с центром в начале координат обратного пространства. Следовательно, для получения усредненных по сфере в прямом пространстве векторов $P(u, v, w)$ (см.(2)) необходимо выполнить усреднение функции $P(u, v, w)$ по обратному пространству. Условие (2) с учетом (3) при «размазывании» узлов обратной решетки равномерно по сфере примет вид:

$$\overline{P(r_{mn})} = \sum |F(S)|^2 \overline{\cos 2\pi S r_{mn}}. \quad (4)$$

Среднее значение косинуса функции при фиксированном r_{mn} рассчитывается по формуле:

$$\overline{\cos [2\pi S r_{mn}]} = \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(2\pi S r_{mn} \cdot \cos \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \cdot d\varphi = \frac{\sin 2\pi S r_{mn}}{2\pi S r_{mn}}, \quad (5)$$

где α, φ — угловые сферические координаты. Следовательно, усредненное значение функции Паттерсона, имеющей смысл корреляционной функции [4], имеет вид:

$$P(r_{mn}) = \int_0^{\infty} |F|^2 \cdot \frac{\sin 2\pi S r_{mn}}{2\pi S r_{mn}} dS. \quad (6)$$

Вектор S определяется из условия Вульфа-Брэгга и для кристалла он соответствует определенной кристаллографической форме:

$$S \{h, k, l\} = \frac{2 \sin \varphi}{\alpha} = d^{-1}(h, k, l), \quad (7)$$

где d — межплоскостное расстояние.

Формула (6) идентична формуле Дебая (1), так как пространство, обратное обратному, есть прямое пространство кристалла. Эта формула в общем случае может быть использована для изучения структурных особенностей объектов с произвольной структурой. При этом суммирование необходимо заменить интегрированием, так как обратное пространство становится континуальным. Для некристаллических веществ при расчете функции радиального распределения атомной плотности используют формулу Цернике-Принса [4]:

$$P(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 8\pi r \int_{S_1}^{S_2} \frac{I(S) - f^2(S)}{f^2(S)} \sin 2\pi S r \, dS, \quad (8)$$

где ρ_0 — средняя плотность вещества, $I(S)$ — нормированная экспериментальная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения, $f^2(S)$ — усредненный атомный фактор, S — модуль вектора обратного пространства, r — модуль усредненного межатомного вектора.

Формула Цернике-Принса с точностью до монотонно меняющегося знаменателя совпадает с формулой (6), полученной в объединенном методе Дебая-Паттерсона. Положения максимумов на кривых функций $P(r)$ (см. (6) и (8)) одинаковые, а коэффициенты перед функцией синуса имеют с точностью до множителей одинаковый смысл. В формуле (6) — это структурный фактор, в (8) — функция интерференции.

Функция Паттерсона, и тем более корреляционная функция, не описывают непосредственно структуру кристалла. Необходимо выполнить переход от векторного пространства к прямому. Эта непростая задача является трансформацией фазовой проблемы метода Фурье. Методы



перехода от $P(u, v, w)$ к $\rho(x, y, z)$ изучены весьма подробно [3,5,6], но общего решения этой проблемы пока нет. По-видимому, облегчить задачу такого перехода помогут теоретико-групповые методы, широко используемые в современной кристаллографии [7].

Для проверки рассматриваемого метода Дебая-Патерсона в качестве эталонного объекта был взят поликристалл меди. Исследования выполняли по схеме:

- по идеальной структурной модели кристалла меди определяли значения радиусов координационных сфер и рассчитывали структурные амплитуды F_2 ;
- по значениям (F) с учетом фактора повторяемости (η) определяли значения $|F\{h, k, l\}|^2 = F_2^2$;
- по вычисленным значениям F_2^2 проводили расчет $P(r)$;
- положения корреляционных сфер сравнивали с межатомными расстояниями кристалла меди, определяемому по ее кристаллической структуре.

Кристалл меди характеризуется точечной группой $Fm\bar{3}m$ с периодом решетки $a = 3,62\text{Å}$. Структура кристалла меди приведена на рис. 1, на котором показан принцип расчета радиусов корреляционных сфер. Атомы меди в вершинах ячейки и в центре граней отмечены по-разному, чтобы структура была более «прозрачной».

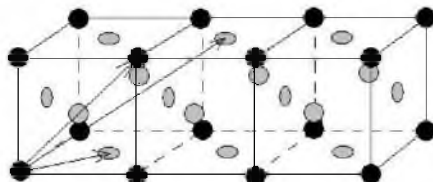


Рис. 1. Изображение радиусов концентрических сфер в кристалле меди;

• – атомы меди в вершинах ячейки, ◐ – в центрах граней.

На каждой координационной сфере радиуса r находится не один, а несколько атомов, координаты которых определяются по формуле:

$$(x, y, z)_n = g(x, y, z)_1, \tag{9}$$

где $(x, y, z)_n$ – матрица-строка координат атомов в общей правильной системе, $(x, y, z)_1$ – координаты исходного атома, g – точечная группа $Fm\bar{3}m$. Она состоит из 48 элементов и при этом является произведением группы перестановок из трех элементов (трех координатных осей) и группы отражений евклидова пространства (она представляет собой произведение трех групп отражений по каждому координатному направлению). Поэтому матричная реализация этой группы просто записывается через произведения матриц, отвечающим перестановкам перенумерациям координатных осей, и матриц, соответствующим отражениям каждой из них [7].

Количество плоскостей (h, k, l) с одинаковыми r определяет фактор повторяемости η , который можно внести при расчете либо F , либо F^2 . Нами было взято четыре варианта расчета $P(r)$:

$$P(r) = \sum_{i=1}^{17} (F'(s) \eta)^2 \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr}; \tag{10}$$

$$P(r) = \sum_{i=1}^{17} (F'(s) \eta)^2 \cos 2\pi sr; \tag{11}$$



$$P(r) = \sum_{i=1}^{17} (F'(s))^2 \eta \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} ; \quad (12)$$

$$P(r) = \sum_{i=1}^{17} (F'(s))^2 \eta \cos 2\pi sr . \quad (13)$$

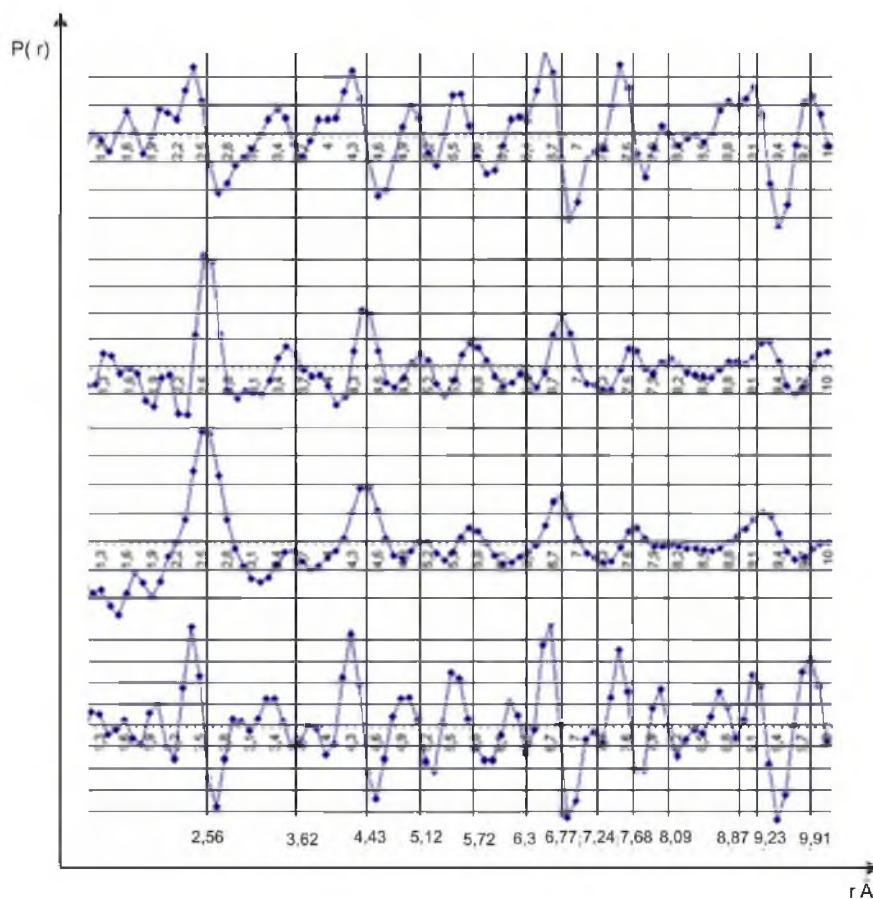


Рис. 2. Корреляционные функции меди, рассчитанные по формулам (10-13) (сверху вниз). Вертикальные линии – межатомные расстояния, определенные из идеальной структуры меди.

Расчеты $P(r)$ проводили от $r = 1 \text{ \AA}$ до $r = 10 \text{ \AA}$ через интервал $\Delta r = 0,1 \text{ \AA}$. Результаты расчетов приведены на графиках рис. 2. Вертикальные линии соответствуют теоретическим значениям r , полученным из структурной модели меди (рис. 1).

Из приведенных графиков видно, что все кривые, полученные по формулам (10-13), имеют неплохую корреляцию с теоретическими значениями радиусов координационных сфер. Для всех случаев максимумы $P(r)$ размытые, а не δ -образные, так как во всех случаях при расчете корреляционных функций проявляется влияние обрыва рядов. Из указанных графиков видно, что наибольшее соответствие расчета и теории наблюдается для формулы (12), что, вообще говоря, следовало ожидать, так как интерференция рентгеновских лучей, рассеянных на атомах отдельной плоскости, действительно имеет место, а при рассеянии на различных плоскостях надо складывать интенсивности.



Совпадение указанной функции $P(r)$ (формула (12)) с теорией проявляется еще нагляднее, если выполнить «обострение» максимумов на кривой $P(r)$. Эта процедура состоит в том, что выбирается нижний предельный уровень $P(r)_{\min}$ и все значения $P(r) \leq P(r)_{\min}$ принимаются равными $P(r)_{\min}$ (рис. 3).

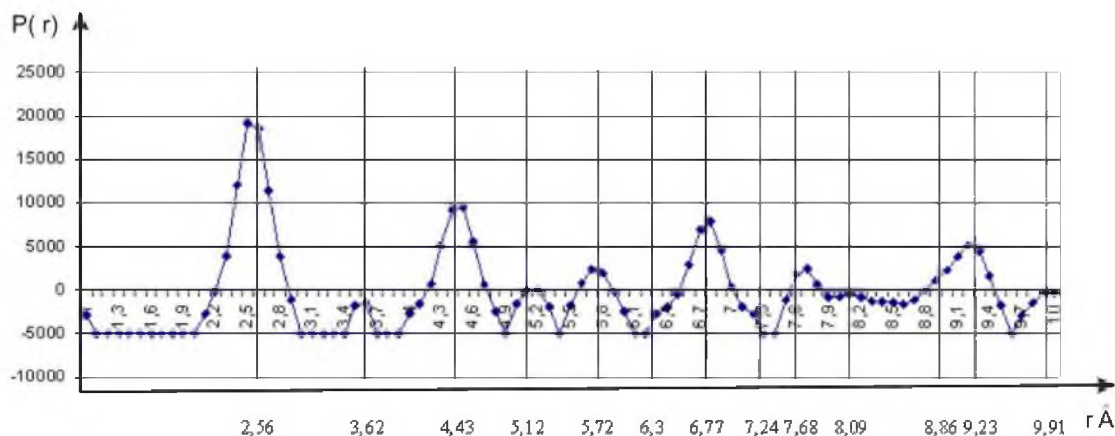


Рис. 3. Корреляционные функции меди (уравнение (13)) с обострением максимумов. Величины $P(r)$ относительные.

Следовательно, для получения корреляционной функции поликристаллического объекта необходимо иметь его дифракционную картину, но которой измеряются относительные интенсивности рентгеновских рефлексов и их положение в обратном пространстве, то есть $I(S)$. Следующим этапом является определение относительной величины структурного фактора $|F(S)|_{\text{эксп.}}^2 = I(S)/PLg$, где PLg – нэ-эль-же фактор имеет табличные значения для конкретного экспериментального метода. $|F(S)|^2$ подставляется в формулу (12) вместо коэффициента $|F(S)|^2 \eta$, так как фактор повторяемости входит в экспериментальное значение $|F(S)|_{\text{эксп.}}^2$.

Рассмотренная методика была применена нами для изучения структурных различий поликристаллов меди с примесями с различной концентрацией других металлов (C_m). Обнаружена корреляция между положениями максимумов функции $P(r)$, определенных по рентгенодифрактометрическим экспериментам, и C_m . Коэффициент корреляции R превышал 0,70 ($\Delta R = \pm 0,05$)

3. Выводы. Исследования структурных особенностей поликристаллических объектов по их экспериментальным рентгенограммам можно провести на основании анализа корреляционных функций, построенных по значениям $F^2 \{h, k, l\}$ в рамках метода Дебая-Патерсона. При известной идеальной модели максимумы функции $P(r)$ легко идентифицируются. Наибольшая эффективность метода проявляется в том случае, когда исследуется ряд кристаллов одной идеальной структуры с измененными параметрами одного тина (состав, условия внешнего воздействия, условия получения и т.н.)



Литература

1. Васильев В.С., Иванов А.Ю., Лиопо В.А. Изменение кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения // Инженерно-физический журнал. – 2007. – 80;№5. – С.12-18.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов / М.: Гос.изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. – 604 с.
3. Бургер М. Структура кристаллов и векторное пространство / М.: ИИЛ, 1961. – 384 с.
4. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия / Учеб. пособие / Гродно: ГрГУ, 2003. – 172 с.
5. Белов Н.В. и др. Расшифровка структур соединений с неизвестной формулой / М.: Наука, 1982. – 144 с.
6. Илюхин В.В., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Новые подходы к функции Паттерсона / М.: Изд. «Наука», 1981. – 264 с.
7. Лиопо В.А. Матричная кристаллография / Гродно: ГрГУ, 1998. – 78 с.

ESTIMATION OF NANOPARTICLES PARAMETERS ON THE BASIS OF CORRELATION FUNCTIONS

V.A. Liopo, S.V. Avdeychik, E.V. Ovchinnikov, N.V. Malay, V.A. Struk

Grodno State University, Grodno, Belarus

Abstract. It is shown that one may built correlation functions ($P(r)$) on the basis of results of X-ray diffraction experiments after the definition of structure factors. These functions are analogous to Paterson's functions obtained on the basis of single crystal study. They represents sphere-averaged Paterson's functions in the crystal space.

Key words: correlation functions, Paterson's functions, structure factor.