

**В. П. КАЗІМІРОВ
В. Е. СОКОЛЬСЬКИЙ
О. С. РОЇК
О. В. САМСОННІКОВ**

СТРУКТУРА НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ

**Теорія,
експериментальні методи,
моделювання**

Монографія

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЩП	– випадкове щільне пакування
ГЦК	– гранецентрована гратка
ЕПР	– електронний парамагнітний резонанс
КІ	– крива інтенсивності
КРРА	– крива радіального розподілу атомів
КЧ	– координаційне число
МД	– метод молекулярної динаміки
МК	– метод Монте-Карло
РСП	– рентгенівська спектроскопія поглинання
СВ	– синхротронне випромінювання
СФ	– структурний фактор
ФПР	– функція парного розподілу
ФРРА	– функція радіального розподілу атомів
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс
AAL	– aero acoustic levitation (аероакустична левітація)
AXS	– anomalous X-ray scattering (аномальне рентгенівське розсіювання)
CNL	– conical nozzle levitation (аеродинамічна левітація)
EAM	– embedded atom method (метод уведеного атома)
EDXD	– energy dispersive X-ray diffraction (енергодисперсійне рентгенівське розсіювання)
EML	– electromagnetic levitation (електромагнітна левітація)
ESL	– electrostatic levitation (електростатична левітація)
EXAFS	– extended X-ray absorption fine structure (тонка структура рентгенівського спектра поглинання)
HRMC	– hybrid reverse Monte Carlo (гібридний метод оберненого Монте-Карло)
NEMD	– non-equilibrium molecular dynamics (нерівноважна молекулярна динаміка)
RMC	– reverse Monte-Carlo (метод оберненого Монте-Карло)
XANES	– X-ray absorption near edge structure (біляпорогова структура рентгенівського спектра поглинання)

ВСТУП

Проблема рідкого стану належить до найактуальніших у природознавстві, визначаючи науково-технічний рівень багатьох промислових технологій і розуміння фізико-хімічних, біохімічних, геологічних процесів, що протікають у живих організмах і природі в цілому. Поряд із цим стоять серйозні екологічні процеси, пов'язані із забрудненням навколишнього середовища у вигляді розчинів (як водних, так і неводних) шкідливих речовин.

Незважаючи на складність експериментального вивчення й невирішеність багатьох теоретичних питань, рідкий стан речовини привертає все більше уваги дослідників. Прогрес, що намітився у вивченні рідкого стану взагалі і, особливо, рідких металів та сплавів, зумовлений, у першу чергу, новими можливостями практичного застосування різного роду розплавів. Перспективність вивчення рідкого стану підтверджується широким використанням аморфних речовин, структура яких, як показують експериментальні дифракційні дані, подібна до структури вихідного розплаву; багато важливих технологічних процесів у металургії протікають через рідку фазу. Сюди ж слід віднести і квазікристали – новий клас матеріалів з набором унікальних механічних, електричних, корозійних та інших властивостей, які знайшли широке практичне застосування і які, переважно, отримують шляхом загартовування розплавів. Отже, успішне вирішення проблеми отримання матеріалів із заданими властивостями неможливе без комплексного теоретичного та експериментального вивчення розплавів, одним із найважливіших властивостей яких є структура ближнього порядку, що дозволяє отримувати інформацію про характер атомного впорядкування й міжатомну взаємодію, пояснювати температурно-концентраційні залежності фізико-хімічних властивостей, оцінювати кореляцію в розташуванні атомів розплаву та твердого сплаву. Знання зазначених характеристик розплавів необхідно для вдосконалення існуючих і розробки нових технологій отримання твердих сплавів та прогнозування їхньої поведінки за різних умов (отримання). Разом із тим, рівень інформації про структуру розплавів суттєво відстає від запитів таких галузей, як металургія, матеріалознавство і т. п., що значною мірою зумовлено недостатнім рівнем інтерпретації експериментальних даних. Відповідно, розробка нових і вдосконалення існуючих методів інтерпретації результатів дифракційного експерименту було та залишається актуальним завданням, успішне вирішення якого передбачає залучення сучасних експериментальних методів і методів комп'ютерного моделювання структури невпорядкованих систем.

Розвиток і становлення наукового напрямку з дослідження структури невпорядкованих систем в Україні пов'язаний з іменами таких учених, як В.І. Данилов, О.С. Лашко, І.В. Радченко, О.В. Романова, Я.Й. Дутчак, А.Ф. Скришевський, який успішно продовжується та розвивається в роботах їх учнів і послідовників.

Розділ 1

СТРУКТУРА РІДИНИ

1.1. Загальні положення

Специфіка рідкого стану полягає в тому, що він займає проміжний стан між твердим з його дальнім порядком у розташуванні матеріальних частинок і трансляційною симетрією та газоподібним – з відсутністю кореляції у розташуванні частинок. Наявність нульової моделі у вигляді ідеального кристалу та ідеального газу сприяли розвитку теорії твердого тіла й реальних газів. Рідина характеризується інтенсивною міжчастинковою взаємодією, близькою до твердого стану, і високим рівнем розупорядкованості частинок, що суттєво ускладнює теоретичний аналіз проблеми. Тривалий час рідина розглядалась як безструктурна система, просторове положення частинок у якій є повністю неупорядкованим, що базувалося на неперервності переходу між рідким і газоподібним станами речовини в околі критичної точки. Розширення такого підходу на всю область існування рідини аж до лінії переходу рідина–кристал призводило до суттєвих труднощів у трактуванні експериментальних даних, особливо після перших робіт із розсіювання рентгенівських променів рідким бензолом. Виявилось, що розподіл частинок у невеликій області відносно довільної вибраної частинки не є повністю хаотичним, а підкоряється певним статистичним закономірностям, тобто існує кореляція у взаємному положенні частинок, визначаючи так званий ближній порядок.

Кількісною характеристикою впорядкованості частинок у рідині є функція парного розподілу $g(r)$, яку вводять таким чином, що вираз

$$dw(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V} \quad (1.1)$$

задає ймовірність перебування частинки у сферичному шарі товщиною від r до $r + dr$, що знаходиться на відстані r від довільно вибраної частинки в об'ємі V . У загальному вигляді $g(r)$ є функцією густини та

температури. Якщо в системі відсутня кореляція в розташуванні частинок, то $g(r) = 1$ для будь-якого r . Для кристалічного стану реалізується чіткий розподіл міжатомних відстаней, який дещо розмивається тепловими коливаннями, тому $g(r)$ складається з набору гострих піків, які відповідають положенню частинок у вузлах ґратки. Відповідно до умов Лауе, максимуми на дифракційній картині виникають, коли дифракційний вектор збігається з вектором оберненої ґратки

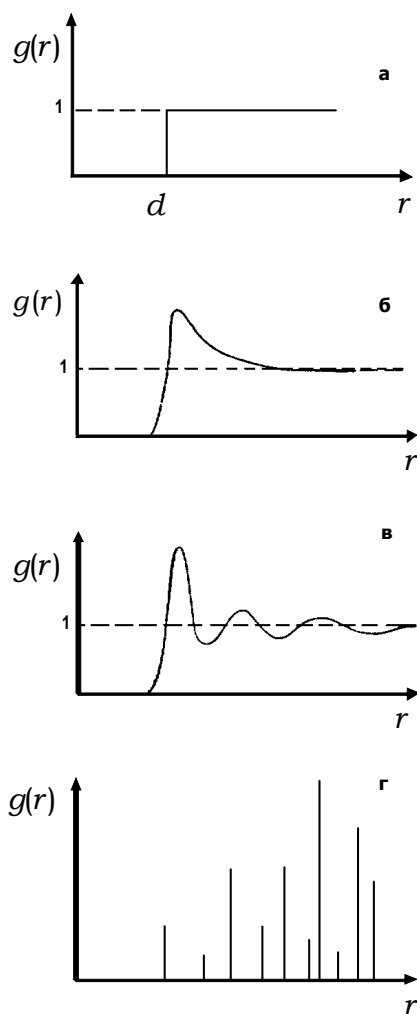


Рис. 1.1. Схематичний вигляд функції $g(r)$ для різних агрегатних станів речовини

кристалу. У некристалічних матеріалах дальня впорядкованість відсутня, і дифраговане випромінювання дає максимуми не тільки у вузлах оберненої ґратки, але й поза цих напрямів, оскільки хвилі, розсіяні окремими атомами, уже не гасять одна одну й ненульова інтенсивність може спостерігатися в інших місцях оберненого простору. Виникає так зване дифузне розсіювання, інтенсивність якого суттєво менша, порівняно з інтенсивністю дифракційних максимумів, що виникають при виконанні умов Лауе. Відсутність дальнього порядку в неупорядкованих системах приводить до того, що $g(r)$ має вигляд осцилюючої навколо одиниці кривої із поступовим затуханням осциляцій, тобто $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ при $r \rightarrow \infty$, наявність яких свідчить про існування ближньої впорядкованості в розташуванні частинок.

Загальний вигляд функції $g(r)$ для різних агрегатних станів подано на рис. 1.1. Для випадку повністю розупорядкованого газу, (рис. 1.1 а), частинки якого є сферами діаметром d , функція $g(r) = 1$ в області $r > d$ і $g(r) = 0$ при $r \leq d$. Зі збільшенням густини (зниженням температури) газу кінетична енергія частинок зменшується, і сили між-

молекулярної взаємодії приводять до появи кореляції у положенні найближчих частинок, унаслідок чого функція $g(r)$ набуває вигляду, що поданий на рис. 1.1 б. Різке зменшення до нуля лівої гілки максимуму зумовлене силами відштовхування завдяки їхньої суттєвої залежності від міжчастинкової відстані. Конденсація пари з переходом системи в рідкий стан призводить до збільшення густини та ролі сил притягання між частинками, результатом якого є більш впорядковане розташування частинок, що виявляється у вигляді затухаючих осциляцій в області $r < R_0$, де R_0 – радіус області впорядкування (рис. 1.1 в). В ідеальному кристалі атоми розташовані у вузлах кристалічної ґратки й функція $g(r)$ має дискретний вигляд (рис. 1.1 г). Зв'язок функції $g(r)$ із функцією розподілу атомної густини $\rho(r)$ задається співвідношенням

$$g(r)\rho_0 = \rho(r), \quad (1.2)$$

де ρ_0 – макроскопічна густина. Якщо розподіл атомів повністю невпорядкований, то $g(r) = 1$ і $\rho(r) = \rho_0$. Функція радіального розподілу атомів (ФРРА) або крива радіального розподілу атомів (КРРА) $4\pi r^2\rho(r)$ уводиться таким чином, що добуток $4\pi r^2\rho(r)dr$ визначає кількість атомів у сферичному шарі товщиною від r до $r + dr$, що розташований на відстані r від фіксованого атому. Експериментальне визначення зазначених функцій проводиться методом дифракції рентгенівських променів, нейтронів та електронів.

Кількісні характеристики ближнього порядку також знаходять за ФРРА: положення максимумів визначають значення найімовірніших міжатомних відстаней, а їх площа – значення координатних чисел у випадку простих одноатомних рідин.

1915 р. П. Дебай і П. Еренфест показали, що для отримання дифракційних ефектів не обов'язковою є періодичність розташування атомів у кристалічній ґратці. Перша робота із розсіювання рентгенівських променів рідким бензолом підтвердила цю тезу. 1927 р. П. Дебай увів функцію розподілу міжатомних відстаней $g(r)$ і, майже одночасно з ним, Ф. Церніке та Д. Прінс ввели функцію розподілу атомної густини $\rho(r)$ та запропонували метод її розрахунку з експериментальної кривої розсіювання з використанням інтегральної теореми Фур'є.

Цей метод широко використовується у практиці дифракційних досліджень невпорядкованих систем і відомий як **метод інтегрального аналізу Фур'є**. Уперше метод було застосовано П. Дебаєм та Г. Менке за рентгенодифракційного дослідження рідкої ртуті.

Після перших успішних робіт із дослідження структури рідини почав інтенсивно розвиватися, завдяки зусиллям Я. Френкеля та П. Дебая, квазікристалічний підхід до розуміння структури та властивостей рідини. Ціла низка експериментальних фактів указувала на близькість властивостей рідини із твердим тілом за температур, близьких до температури кристалізації. Разом із тим, принциповим слід вважати зміну характеру теплового руху частинок рідини після плавлення як результат втрати дальнього порядку, який є складною комбінацією коливань атомів навколо тимчасових положень рівноваги, утворених силовим полем найближчих сусідів і трансляційного переміщення у вигляді одночастинкових активаційних стрибків або у складі групи частинок із найближчого оточення. Трансляційна складова визначає текучість, процеси самодифузії, що зумовлює взаємний обмін найближчих частинок, їхню координацію та інші властивості. У межах квазікристалічного підходу з'явилися так звані ґраткові теорії рідини, у яких постулювалася структура рідини за допомогою тієї чи іншої квазіґратки, у вузлах якої містилися частинки. Такий підхід стимулював інтерес до теоретичного дослідження рідкого стану, і в цьому розумінні відіграв, безперечно, позитивну роль, незважаючи на завищений ступінь упорядкованості атомів, що призводило до помітно занижених значень ентропії.

1.2. Метод корелятивних функцій

Найпоследовніше структура та властивості простих рідин (зріджені інертні гази й рідкі метали) описуються в межах статистичної теорії, основою якої є метод Гіббса, і яка ґрунтується на методах прямого обчислення конфігураційного інтегралу системи в межах тих чи інших наближень [1–2]. Разом із тим, ефективним виявився формалізм корелятивних або молекулярних функцій розподілу, що дозволяє описати структуру та рівноважні властивості рідини, уникаючи прямого розрахунку конфігураційного інтегралу та залучення будь-яких спеціальних моделей типу "квазікристалічних" або "квазігазових".

Розглянемо систему із N однакових частинок, що перебувають в об'ємі V . Конфігурацію системи визначатимемо заданням N векторів $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$, де $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ – радіус-вектор i -ї частинки ($i = 1, \dots, N$), що перебуває в елементі об'єму $d\vec{r}_i$. Тоді ймовірність того, що перша частинка знаходиться в елементі об'єму $d\vec{r}_1$ біля точки з радіус-вектором

\vec{r}_1 , друга частинка – в елементі об'єму $d\vec{r}_2$ біля точки з радіус-вектором \vec{r}_2 і т. д., а N -та частинка – в елементі об'єму $d\vec{r}_N$ біля точки з радіус-вектором \vec{r}_N

$$d\omega(r, \dots, r_N) = P^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.3)$$

де $P^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp[-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/kT]}{Z_{\text{конф}}}$ – функція розподілу N частинок

у конфігураційному просторі системи, $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ – потенціальна енер-

гія системи, $Z_{\text{конф}} = \int_V \dots \int_V e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ – конфігураційний інте-

грал. За аналогією, функція розподілу $P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ для k частинок ($k \leq N$) визначається як

$$d\omega(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_k, \quad (1.4)$$

де $d\omega(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ – імовірність того, що одночасно перша частинка знаходиться в елементі об'єму $d\vec{r}_1$ біля точки з радіус-вектором \vec{r}_1 , а k -та частинка – в елементі об'єму $d\vec{r}_k$ біля точки з радіус-вектором \vec{r}_k без урахування положення інших $N - k$ частинок, координати яких можуть бути довільними. У розгорнутому вигляді функція $P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ задається співвідношенням

$$P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = \frac{\int_V \dots \int_V \exp[-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/kT] dr_{k+1} \dots dr_N}{Z_{\text{конф}}} \quad (1.5)$$

і називається k -частинковою функцією розподілу. Умова її нормування безпосередньо випливає із (1.4)

$$\int_V \dots \int_V P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_k = 1. \quad (1.6)$$

За відсутності кореляції у положенні частинок, що реалізуються для випадку $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0$, імовірність знаходження i -ї частинки в елементі об'єму $d\vec{r}_i$ не залежить від положення інших частинок і дорівнює $d\vec{r}_i/V$. Імовірність заданої конфігурації як сукупності k -частинок, що не взаємодіють,

$$d\omega^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = \frac{d\vec{r}_1}{V} \dots \frac{d\vec{r}_k}{V} = \frac{1}{V^k} \prod_{i=1}^k d\vec{r}_i, \quad (1.7)$$

звідки отримуємо, що $P^{(k)} = 1/V^k$ та є сталою величиною.

Зауважимо, що $P^{(1)} = 1/V$ не тільки за хаотичного розподілу частинок, але й у будь-якій системі, що не має дальнього порядку (за відсутності зовнішнього поля). Дійсно, величина $P^{(1)}(\vec{r}_i)d\vec{r}_i$ – імовірність знаходження i -ї частинки в елементі об'єму $d\vec{r}_i$, незалежно від положення всіх інших $(N-1)$ частинок (за координатами яких проводиться усереднення). Наявність кореляцій на функцію $P^{(1)}$ не впливає. У рідині та газі всі точки всередині об'єму V , якщо виключити малу область поблизу поверхні, еквівалентні, тому $P^{(1)} = \text{const}$. Інша картина спостерігається для кристалу, де $P^{(1)}$ є періодичною функцією від \vec{r}_1 із різкими максимумами для значень \vec{r}_1 , які відповідають вузлам кристалічної ґратки.

Функції $P^{(k)}$ при $k \geq 2$ для рідини або реального газу відмінні від величини $1/V^k$ через наявність кореляцій у розташуванні частинок системи, які визначаються лише відносними відстанями між частинками. Тому у рідині або газі

$$P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P^{(2)}(r_{12}), \quad (1.8)$$

де $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Корелятивна функція $F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ уводиться як

$$F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = V^k P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k), \quad (1.9)$$

або, якщо врахувати (1.5),

$$F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = \frac{V^k}{Z_{\text{конф}}} \int \dots \int \exp[-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/kT] d\vec{r}_{k+1} \dots d\vec{r}_N. \quad (1.10)$$

Як видно, функції $F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ та $P^{(k)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$ відрізняються лише нормуючим множником і мають близький фізичний зміст. Властивості функції F_k безпосередньо випливають із визначення (1.9) і рівнянь (1.6), (1.8) для функції $P^{(k)}$. За відсутності кореляції $F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) = \prod_{1 \leq i \leq k} F_i(\vec{r}_i) = 1$,

тоді різниці $F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) - \prod_{1 \leq i \leq k} F_i(\vec{r}_i)$ характеризують наявність усере-

дині системи кореляції у положенні частинок, а їхні абсолютні значення можуть бути мірою впорядкованості в розподілі частинок за їх положенням. Наприклад, умова відсутності в рідині дальнього порядку визначається нульовими значеннями вказаних різниць при віддаленні всіх частинок одна від одної.

Умова нормування корелятивних функцій безпосередньо впливає із (1.6)

$$\frac{1}{V^k} \int_V \dots \int_V F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_k = 1. \quad (1.11)$$

Із визначення (1.8) можна отримати співвідношення між корелятивними функціями різного порядку

$$\frac{1}{V} \int F_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k) d\vec{r}_k = F_{k-1}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{k-1}), \quad k \geq 2. \quad (1.12)$$

Для газу або рідини за відсутності зовнішнього поля $F_1 = 1$, а $F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_2(r_{12})$. Оскільки функція $F_2(r_{12})$ залежить тільки від відстані між частинками 1 і 2, то умову нормування (1.11) для цієї функції можна записати в дещо іншому вигляді. Для цього помістимо першу частинку в початок координат, а місцезнаходження другої частинки щодо першої позначимо r_{12} і проінтегруємо за координатами першої

$$\frac{1}{V^2} \int_V \int_V F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{V^2} \int_V d\vec{r}_1 \int_V F_2(r_{12}) d\vec{r}_2 = \frac{1}{V} \int_V F_2(r_{12}) d\vec{r}_2 = 1. \quad (1.13)$$

Покажемо, що бінарна корелятивна функція $F_2(r_{12})$ збігається з функцією парного розподілу $g(r_{12})$, уведену за (1.1). Імовірність, що визначається цим рівнянням, є умовною, адже вона належить до випадку, за якого місцезнаходження однієї із частинок попередньо зафіксовано. Через функцію $g(r_{12})$ можна записати ймовірність знаходження частинки 2 в елементі об'єму $d\vec{r}_2$ за умови, що частинка 1 знаходиться в елементі об'єму $d\vec{r}_1$

$$d\omega(\vec{r}_2 / \vec{r}_1) = \frac{g(r_{12})}{V} d\vec{r}_2. \quad (1.14)$$

У цьому випадку (1.1) застосовано до окремого елемента об'єму $d\vec{r}_2$, а не до всього сферичного шару радіусом r_{12} ; значення r_1 у (1.14) – заданий параметр. Імовірність знаходження частинки 1 в елементі об'єму $d\vec{r}_1$ становить $d\omega(\vec{r}_1) = P^{(1)} d\vec{r}_1 = d\vec{r}_1 / V$. Добуток цих імовірностей задає повну ймовірність складної події, суть якої – у тому, що в елементі об'єму $d\vec{r}_1$ знаходиться частинка 1 та одночасно в елементі об'єму $d\vec{r}_2$ – частинка 2

$$d\omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P^{(1)} d\vec{r}_1 d\omega(\vec{r}_2 / \vec{r}_1) = \frac{1}{V^2} g(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.15)$$

Імовірність цієї самої події через бінарну корелятивну функцію

$$d\omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{V^2} F_2(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1.16)$$

Із зіставлення співвідношень (1.15)–(1.16) знаходимо

$$F_2(r_{12}) = g(r_{12}). \quad (1.17)$$

Отриманий результат є надзвичайно важливим, оскільки дозволяє відносно просто встановити співвідношення між функцією $g(r)$, що визначається експериментально, і властивостями рідини, використовуючи математичний апарат методу корелятивних функцій. Дійсно, враховуючи (1.17), отримуємо рівняння для функції парного розподілу частинок

$$g(r) = \frac{V^2}{Z_{\text{конф}}} \int \dots \int_V e^{-\frac{U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.18)$$

яке, у принципі, дозволяє проводити її розрахунок через залучення потенціалу міжчастинкової взаємодії для обчислення потенціальної енергії системи. Числова оцінка конфігураційного інтеграла можлива з використанням, наприклад методу Монте-Карло. Інші можливості реалізуються із застосуванням рівнянь, що встановлюють зв'язок функції $g(r)$ із рівноважними властивостями простих рідин у наближенні адитивності парних взаємодій для розрахунку потенціальної енергії системи $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$, де $u(r_{ij})$ – потенціал парної взаємодії:

внутрішня енергія одноатомної системи

$$E = \frac{3NkT}{2} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr; \quad (1.19)$$

рівняння стану

$$pV = NkT - \frac{N^2}{6V} \int_0^\infty r \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr; \quad (1.20)$$

коефіцієнт ізотермічного стиснення

$$\chi_T = -\frac{V}{kT} \left\{ 1 + \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr \right\}. \quad (1.21)$$

Із наведених рівнянь видно, що для розрахунку властивостей необхідно знати дві величини: потенціал міжчастинкової взаємодії і функцію розподілу, що характеризує впорядкування частинок рідини, тобто енергетичний і структурний фактори. Зв'язок цих величин за-

дається у формі інтегральних рівнянь [3–4], розв'язок яких є складним, однак у [5], застосовуючи експериментальні значення $g(r)$ та рівняння

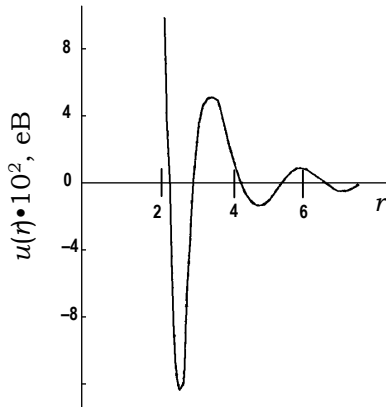


Рис. 1.2. Парний потенціал для рідкого Fe (1833 К) [5]

Борна–Гріна, удалося реконструювати форму потенціальної кривої $u(r)$ для рідких металів (рис. 1.2), що має характерний осцилюючий вигляд, який впливає з електронної теорії металів. Розраховані значення коефіцієнта самодифузії, в'язкості та поверхневого натягу для низки рідких металів з використанням отриманих функцій $u(r)$ та $g(r)$ узгоджуються з експериментальними даними.

1.3. Модель твердих сфер

Певним етапом у розвитку теорії рідини можна вважати інтегральне рівняння, запропоноване Дж. Перкусом та Г. Йєвіком,

$$g(r) \left\{ e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right\} = c(r) e^{-\frac{u(r)}{kT}}, \quad (1.22)$$

де $c(r)$ – пряма кореляційна функція, Фур'є-образ якої $c(S)$ задається через структурний фактор. Точний розв'язок (1.22) існує для моделі твердих сфер з потенціалом вигляду

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases}, \quad (1.23)$$

d – діаметр твердої сфери. Для цього випадку

$$c(r) = 0 \text{ при } r \geq d \text{ та } g(r) = 0 \text{ при } r < d, \quad (1.24)$$

а значення функції $c(r)$ при $r \leq d$ задається рівнянням

$$c(r) = -\alpha - \beta(r/d) - \gamma(r/d)^3, \quad (1.25)$$

де

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \beta = -\frac{6\eta(1+0,5\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \gamma = \frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4} \quad (1.26)$$

є функціями параметра щільності пакування твердих сфер η , який пов'язаний з діаметром твердих сфер відношенням

$$\eta = 1/6\pi d^3 \rho_0. \quad (1.27)$$

Вираз для структурного фактора твердосферної рідини має вигляд

$$a(Sd) = \left[1 + 4\pi d^3 \rho_0 \int_0^1 x^2 \frac{\sin(Sdx)}{(Sdx)} (\alpha + \beta x + \gamma x^3) dx \right]^{-1}, \quad (1.28)$$

де $x = r/d$.

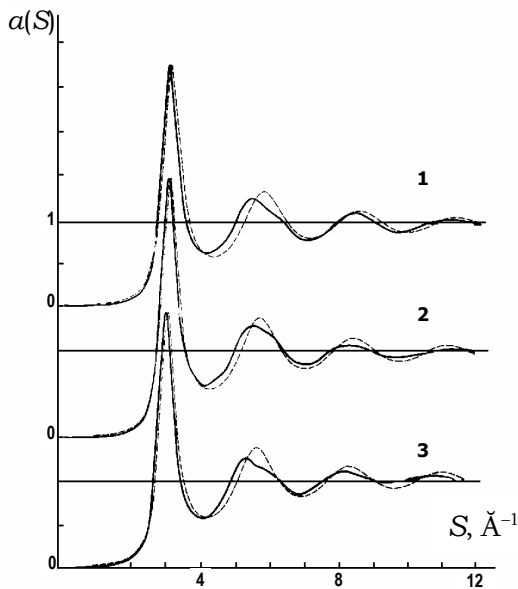


Рис. 1.3. Експериментальні (суцільна лінія) та розраховані (пунктир) з моделі твердих сфер криві СФ для рідких: 1 – Ni (1823 K), 2 – Co (1803 K), 3 – Fe (1833 K)

Порівняння теоретично розрахованих структурних факторів з експериментальними показало їхнє задовільне узгодження (рис. 1.3), що дало можливість визначити параметр η шляхом підгонки кривих в області першого піку. Розраховані таким методом значення η перебувають у межах 0,45–0,49. Наприклад, для рідких Fe (1833 K), Co (1803 K), Ni (1823 K) розраховані за цим методом значення η становлять 0,482, 0,486, 0,471 відповідно. Інший метод передбачає використання співвідношення

$$\lim_{S \rightarrow 0} a(S) = a(0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} = \rho_0 k \chi_T T. \quad (1.29)$$

Можливість розрахунку параметра η та його температурної

залежності відкриває широкі перспективи для обчислення фізико-хімічних властивостей рідин і перевірки коректності моделі.

Детальне дослідження моделі твердих сфер для опису структури, властивостей рідких металів і бінарних розплавів проведено в [6], тому тут ми зупинимось на деяких прикладах її конкретного застосування. Наприклад, ентропію s рідких металів можна розраховувати за співвідношенням

$$s = s_0 + s_1 + s_{el}, \quad (1.30)$$

де s_0 – ентропія ідеального газу, s_1 – конфігураційна складова ентропії, що безпосередньо пов'язана з характером упорядкування атомів

розплаву, $s_{e\lambda}$ – електронна складова, зумовлена внеском вільних електронів. Значення цих внесків можуть бути розраховані за рівняннями

$$s_0 = \frac{5}{2}R + \frac{3}{2}R \ln \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2\rho_0^{2/3}} \right), \quad (1.31)$$

$$s_1 = -2\pi R\rho_0 \int_0^{\infty} g(r) \ln g(r) r^2 dr, \quad (1.32)$$

$$s_{e\lambda} = \zeta T, \quad (1.33)$$

де R – газова стала, m – маса атома, ζ – коефіцієнт в електронній теплоємності. За відсутності даних для $g(r)$ модель твердих сфер пропонує апроксимацію для конфігураційної складової

$$s_1 = -R \left[\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} - 0,8 \right]. \quad (1.34)$$

Оскільки теплоємність $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$, то враховуючи (1.31), (1.33) та

(1.34), дістаємо

$$c_p = \frac{3}{2}R - \frac{RT}{\rho_0} \frac{\partial \rho_0}{\partial T} - RT \frac{2(2-\eta)}{(1-\eta)^3} \frac{\partial \eta}{\partial T} + \zeta T. \quad (1.35)$$

Наприклад, для рідкого Fe значення η , отримані з експериментальних кривих структурного фактора, становлять 0,482 та 0,473 при 1833 К та 1883 К, відповідно, звідки $\partial \eta / \partial T = -1,8 \cdot 10^{-4} K^{-1}$, і розрахунок за (1.35) дає 37,8 Дж/моль · К (1833 К), що узгоджується з експериментальним значенням 41,8 Дж/моль · К.

У деяких випадках для оцінки $\partial \eta / \partial T$ можна скористатися (1.29), що приводить до виразу

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} \approx - \frac{(1+2\eta)^3}{4(1-\eta)^3(2+\eta)} \rho_0 k \chi_T, \quad (1.36)$$

який використовується для рідких лужних металів, оскільки для останніх $(\partial \ln \chi_T / \partial T)T \ll 1$. Наявність співвідношення (1.36) дає можливість розрахувати температурну залежність η

$$\eta_{T_2} = \eta_{T_1} + \frac{\partial \eta}{\partial T} (T_2 - T_1), \quad (1.37)$$

де η_{T_1} – розраховане за (1.29) при температурі T_1 за наявності експериментальних значень $a(0)$ або χ_T . Розрахунок температурної залеж-

ності електроопору $\rho_{e\lambda}$ рідких лужних металів за теорією Дж. Займана із врахуванням поправки на обмінно-корелятивну взаємодію в електронному газі та (1.29), (1.36), (1.37) дає результати, що збігаються з експериментальними (табл. 1.1).

Таблиця 1.1
Розраховані та експериментальні значення електроопору рідких лужних металів за різних температур

Метал	T, K	η за (1.29)	$\rho_{e\lambda}^{розр.},$ $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$\rho_{e\lambda}^{експ.},$ $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	T, K	η за (1.37)	$\rho_{e\lambda}^{розр.},$ $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	$\rho_{e\lambda}^{експ.},$ $10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$
Na	373	0,460	9,7	9,73	473	0,432	13,5	13,50
K	338	0,464	13,8	13,20	408	0,432	16,9	16,47
Rb	313	0,465	21,8	21,60	413	0,431	30,4	30,50
Cs	303	0,460	34,9	34,93	403	0,421	48,3	48,10

Модель твердих сфер дозволяє отримати парціальні функції для хаотичної суміші твердих сфер із діаметрами d_1 і d_2 для їхнього подальшого використання у розрахунку властивостей розплавів. У цьому випадку

$$\eta = \eta_1 + \eta_2, \quad (1.38)$$

де $\eta_1 = \frac{1}{6} \pi d_1^3 \rho_1$, $\eta_2 = \frac{1}{6} \pi d_2^3 \rho_2$ (ρ_1, ρ_2 – значення густини твердих сфер

діаметрами d_1 та d_2 , відповідно) або $\eta_1 = \frac{n_1 \alpha^3}{n_2 + n_1 \alpha^3} \eta$, $\eta_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1 \alpha^3} \eta$,

де $\alpha = d_1/d_2$, причому $d_2 > d_1$. Таким чином, параметри η , α та n_2 – концентрація сфер діаметром d_2 – повністю визначають бінарну систему твердих сфер. Для ілюстрації на рис. 1.4 подано парціальні структурні фактори $a_{ij}^*(q)$ ($q = S/2k_F$, k_F – радіус сфери Фермі в наближенні вільних електронів) за Ашкрофтом–Лангресом розраховані для розплавів системи Na-K при $\eta = 0,45$, $\alpha = 0,8$, $n_K = 0,2$ та $0,8$ – мольна частки в області першого піку. У цьому випадку розрахунок параметра η проводився за рівнянням

$$\rho_0 k \chi_T T = (1 - \eta)^4 \left[(1 + 2\eta)^2 - \Delta \right]^{-1},$$

$$\Delta = \frac{3n_1 n_2 \eta (1 - \alpha)^2}{n_2 + n_1 \alpha^3} \left[(2 + \eta)(1 + \alpha) + \frac{3\alpha \eta}{n_2 + n_1 \alpha^3} (n_2 + n_1 \alpha^3) \right] \quad (1.39)$$

завдяки наявності експериментальних даних для χ_T . Для розплавів Al-Sn та Al-Ga значення η розраховували з використанням експериментальних кривих структурного фактора.

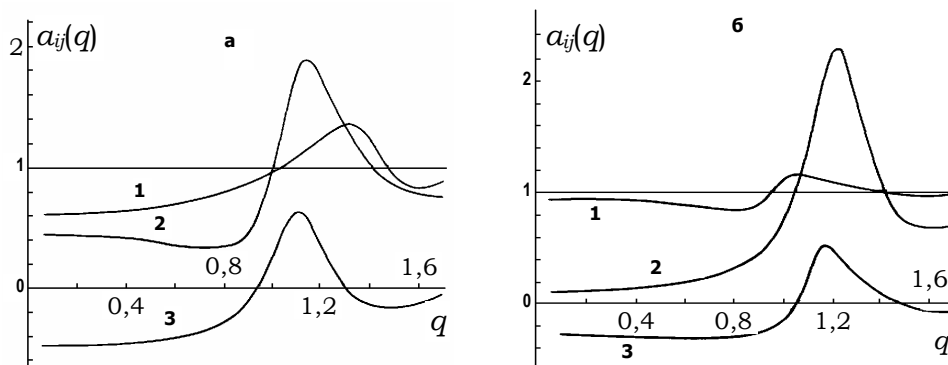


Рис. 1.4. Парціальні СФ в області першого піку для рідких сплавів системи Na-K (373К), розраховані з моделі твердих сфер: 1 – $a_{KK}(q)$, 2 – $a_{NaNa}(q)$, 3 – a_{NaK} і для $n_K = 0,2$ (а), $n_K = 0,8$ (б)

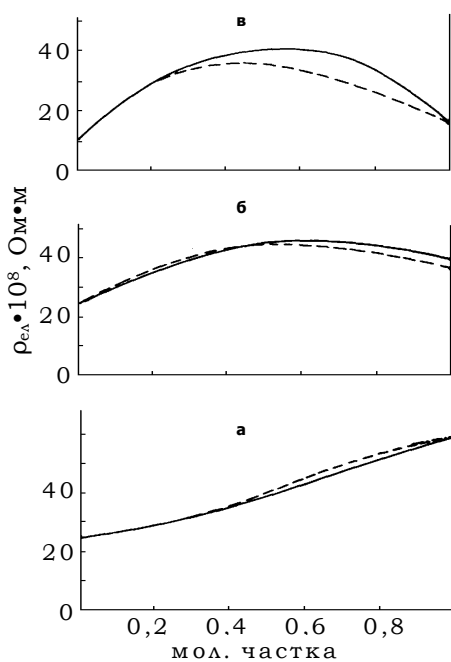


Рис. 1.5. Експериментальні (суцільна лінія) та розраховані (пунктир) ізотерми електроопору рідких сплавів: а – Al-Sn (993 К), б – Al-Ga (993К), в – Na-K (373 К)

реалістичної моделі м'яких сфер, у межах якої структурний фактор задається рівнянням

Отримані $a_{ij}^*(q)$ використано для розрахунку ізотерм електроопору за теорією Фабера-Займана (рис. 1.5) [7–8].

Узгодженість розрахованих даних з експериментальними підтверджує корисність і доцільність використання моделі твердих сфер для розрахунку властивостей бінарних металічних розплавів. Ефективність застосування моделі для розрахунку ентропії змішування бінарних металічних розплавів полягає як у можливості опису експериментальних даних, так і в кількісній оцінці конфігураційного, розмірного та інших унесків [9–10].

Разом із тим, розбіжності між розрахованими й експериментальними структурними факторами вказують на те, що в реальних системах потенціал відштовхування є м'якішим, ніж твердосферний. Це стало основою більш

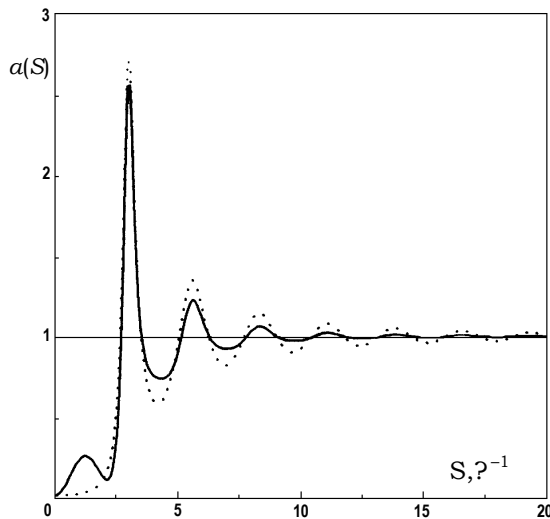


Рис. 1.6. Криві $a(S)$, розраховані за моделлю твердих (точкова лінія) та м'яких (суцільна лінія) сфер

$$a(S) = a_{QV}(S) + \Delta a_+(S) + \Delta a_-(S), \quad (1.40)$$

де $\Delta a_+(S)$ та $\Delta a_-(S)$ – поправки на м'якість потенціалу відштовхування, аналітичний вираз для яких наведено в [11]. Порівняння кривих $a(S)$, розрахованих для моделей твердих і м'яких сфер, подано на рис. 1.6. Видно, що врахування м'якості в потенціалі відштовхування спричиняє помітне зменшення амплітуди осциляцій, що відповідає швидкості затухання структурних факторів рідких металів. Амплітуда осциляцій функції $g(r)$ також чутлива до м'якості відштовхувальної частини $u(r)$.

Вплив притягання між частинками на форму $g(r)$ виявляється дво-яко: амплітуда осциляцій лінійно зменшується за зменшення глибини потенціальної ями, а збільшення ширини потенціальної ями дещо зсуває дальні осциляції, однак цей ефект незначний.

Таким чином, успішне застосування моделі твердих сфер указує, поперше, на вирішальну роль сил відштовхування у формуванні структури простих рідин, по-друге, – на можливість її використання як нульової моделі, що було реалізовано в термодинамічній теорії збурення для розрахунку термодинамічних властивостей рідин [6]. У межах цієї теорії потенціал взаємодії задається у вигляді суми

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r), \quad (1.41)$$

де $u_0(r)$ – частина потенціалу, пов'язана із відштовхуванням, $u_1(r)$ – частина потенціалу, пов'язана із притяганням, що розглядається як збурення. Відповідно до цього потенціальна енергія системи також задається у вигляді двох складових

$$U = U_0 + U_1, \quad (1.42)$$

де U_0 – "стандартна" складова, пов'язана з відштовхуванням, U_1 – збурення, обумовлене силами притягання. Далі реалізується стандартна схема методу збурення, для чого спочатку записують вільну енергію системи через конфігураційний інтеграл

$$F = F_0 - kT \ln \int_V \dots \int_V e^{-\frac{U_1}{kT}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.43)$$

далі розкладають підінтегральну функцію у ряд Маклорена в околі точки U_0 та усереднюють за "стандартною" системою

$$F = N \left[F_0 + \langle U_1 \rangle_0 (kT)^{-1} + \frac{1}{2} \left(\langle (U_1)^2 \rangle_0 - \langle U_1 \rangle_0^2 \right) (kT)^{-2} + \dots \right]. \quad (1.44)$$

Якщо тепер обмежитися в (1.44) членом першого порядку, то можна отримати рівняння для вільної енергії системи в розрахунку на одну частинку (див. (1.19))

$$F = F_0 + 2\pi n \int_0^{\infty} u_1(r) g_0(r) r^2 dr, \quad (1.45)$$

де $g_0(r)$ – функція парного розподілу частинок для "стандартної" системи, за яку береться модель твердих сфер.

Принциповим для даної моделі є те, що постулюється лише форма парного потенціалу, а структура визначається інтегральним рівнянням Перкуса–Йевіка. Зрозумілим стало й те, що врахування фіксованого розміру частинок приводить до появи ближнього порядку, що підтверджено Дж. Берналом при дослідженнях механічних моделей із твердих сфер [12]. Із цих позицій випливає, що теорія Ван дер Ваальса, у якій уводилися поправки на об'єм частинок рідини, не могла приписувати останній повну "безструктурність".

Література

1. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М., 1961.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М., 1961.
3. Белашенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. – М., 1985.
4. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М., 1978.
5. Waseda Y., Ohtani M. // Z. Naturforsch. – 1975. – Vol. 30, а, № 4. – P. 485–491.
6. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. – К., 1979.
7. Корочкина Л.Н., Казимиров В.П., Баталин Г.И. // ФММ. – 1973. – Т. 36, № 1. – С. 39–43.
8. Корочкина Л.Н., Казимиров В.П., Баталин Г.И. // ФММ. – 1975. – Т. 40, № 2. – С. 231–235.
9. Казимиров В.П., Баталин Г.И. // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 2. – С. 327–330.
10. Шовский В.А., Казимиров В.П., Баталин Г.И. // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, № 3. – С. 762–764.
11. Hoshino K. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1980. – Vol. 13, № 11. – P. 3097–3105.
12. Бернал Дж. // Успехи химии. – 1961. – Т. 30, № 10. – С. 1312–1323.

Розділ 2

ТЕОРІЯ РОЗСІЮВАННЯ

Експериментальна інформація про структуру об'єкта задається у вигляді дифракційної картини – кутового розподілу інтенсивностей інтерференційних максимумів, отриманих при розсіюванні випромінювання з малою довжиною хвилі. Із аналізу дифракційної картини можна отримати всю необхідну інформацію про структуру досліджуваного об'єкта, незалежно від його агрегатного стану. Теорія розсіювання задає необхідні співвідношення між інтенсивністю максимумів і координатами атомів, які є загальними і не залежать від типу використаного випромінювання: рентгенівських променів, електронів або нейтронів. Однак мають місце суттєві відмінності в інтенсивності інтерференційних максимумів, що обумовлено відмінностями в амплітуді розсіювання кожного виду випромінювання одиночним розсіювальним центром. Зазвичай розсіювання, у певних наближеннях, розглядається в кінематичній і динамічній теоріях, перша з яких є простішою та передбачає:

- ♦ разове розсіювання;
- ♦ ігнорування взаємодією первинних і розсіяних хвиль та ослаблення останніх унаслідок розсіювання;
- ♦ ігнорування поглинанням у кристалі первинних і розсіяних хвиль.

Динамічна теорія є більш загальною та враховує, наприклад, взаємодію між первинними та розсіяними хвилями (ефект екстинкції), що спричиняє зменшення інтенсивності інтерференційних максимумів.

Нехай N -частинки із розсіювальною здатністю f довільним чином заповнюють об'єм V . Розглянемо амплітуду випромінювання розсіяного всіма N -частинками, для чого виберемо в об'ємі V довільну пару частинок A та B , які розташовані на відстані \vec{r}_j та опромінюються пучком паралельних рентгенівських променів, напрямом яких задається одиничним вектором \vec{s}_0 . Значення амплітуди розсіяних променів фіксується в точці P , що знаходиться на відстані R , причому $R \gg |\vec{r}_j|$. Напрямок розсіяних променів задається одиничним вектором \vec{s} (рис. 2.1). Унаслідок розсіювання частинками A та B виникає різниця

фаз між первинними й розсіяними променями $\Delta\varphi = 2\pi/\lambda \cdot \Delta$, де Δ – різниця ходу променів. Для розрахунку останньої опустимо перпендикуляри з точок A та B , відповідно, на напрямки \vec{s}_0 та \vec{s} , у результаті чого $\Delta = AL - BK = \vec{r}_j \cdot \vec{s} - \vec{r}_j \cdot \vec{s}_0 = \vec{r}_j \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$, $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r}_j \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})$, де $\vec{S} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0)$ – дифракційний вектор, тоді амплітуда випромінювання розсіяного парю частинок A та B

$$Y_{AB}(\vec{S}) = f_A + f_B \exp\{-i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})\}. \quad (2.1)$$

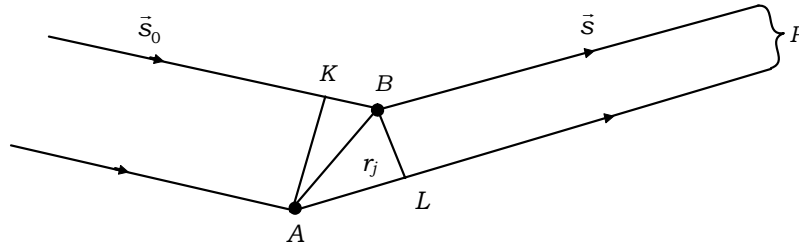


Рис. 2.1. Ілюстрація до розрахунку амплітуди розсіювання двома частинками

Для всього об'єму отриманий вираз необхідно підсумувати

$$Y(\vec{S}) = \sum_j f_j \exp\{-i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})\}. \quad (2.2)$$

Якщо $\rho(\vec{r})$ – густина частинок в об'ємі V , то (2.2) можна записати в інтегральному вигляді

$$Y(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp\{-i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Враховуючи, що за межами об'єму V густина $\rho(\vec{r}) = 0$, отримуємо

$$Y(\vec{S}) = \int_0^\infty \rho(\vec{r}) \exp\{-i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{r}), \quad (2.4)$$

що є інтегралом Фур'є, а функції $Y(\vec{S})$ та $\rho(\vec{r})$ – Фур'є-трансформантами. Використовуючи властивість оборотності інтегралу Фур'є, знаходимо

$$\rho(\vec{r}) = \int_0^\infty Y(\vec{S}) \exp\{i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{S}). \quad (2.5)$$

У дифракційному експерименті отримують значення інтенсивності розсіяного випромінювання, тобто $I(\vec{S}) = Y(\vec{S}) \cdot Y^*(\vec{S}) = |Y(\vec{S})|^2$, що дає можливість отримати квадрат модуля розподілу густини розсіювальних центрів

$$|\rho(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty I(\vec{S}) \exp\{i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} dV(\vec{S}). \quad (2.6)$$

Таким чином, (2.6) встановлює співвідношення між розподілом інтенсивності розсіяного випромінювання в оберненому просторі та структурою об'єкта в реальному (фізичному) просторі.

2.1. Розсіювання рентгенівських променів вільним електроном

При взаємодії рентгенівських променів з матеріалами відбуваються два процеси:

- ♦ поглинання, у результаті якого енергія фотонів перетворюється в інші види енергії;
- ♦ розсіювання, тобто зміна напрямку поширення первинних променів.

Процеси когерентного розсіювання, які відбуваються без зміни частоти (довжини хвилі), лежать в основі теорії дифракції рентгенівських променів. Когерентне розсіювання рентгенівських променів на електронах атомів задовільно описується в рамках класичної електродинамічної теорії, яка трактує цей процес таким чином. Під впливом електричного поля електромагнітної хвилі (рентгенівські промені – це електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі в діапазоні $10^{-4} \div 10^2 \text{ \AA}$) електрон починає коливатися, випромінюючи в усіх напрямках вторинні (розсіяні) промені. Частота коливань розсіяних променів дорівнює частоті коливань первинних променів. Таким чином, електрон, що здійснює коливання, стає джерелом розсіяних хвиль. Строго розглянутий процес описується квантовою теорією, згідно з якою розсіювання на електроні відбувається як когерентно, так і некогерентно. Однак виявляється, що:

- ♦ сумарна інтенсивність розсіяних хвиль в обох теоріях однакова;
- ♦ кількісною одиницею розсіювання є інтенсивність розсіяння одним електроном, що задається класичною теорією;
- ♦ поляризація когерентно й некогерентно розсіяних хвиль правильно описується класичною теорією.

Рівняння руху вільного електрона масою m , що здійснює коливання під впливом електричного поля електромагнітної хвилі, рухаючись із прискоренням a , можна записати у вигляді [1]

$$ma = F_0 = e \cdot \epsilon_0, \quad (2.7)$$

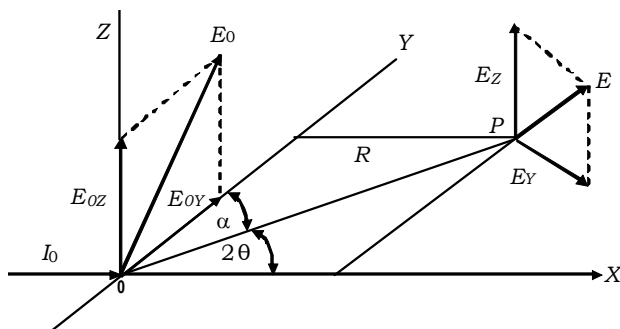


Рис. 2.2. Розсіювання неполяризованого випромінювання одиничним електроном, що знаходиться в точці O

де ε_0 – напруженість електричного поля електромагнітної хвилі, поширення якої задається рівнянням $\varepsilon_0 = E_0 \sin \omega t$ (ω – частота, E_0 – амплітуда напруженості електричного вектора). Для означення покладемо (рис. 2.2), що первинна неполяризована електромагнітна хвиля поширюється за віссю OX , а електрон знаходиться у точці O . Вектор \vec{E}_0 перпендикулярний до осі OX і довільно орієнтований у площині YZ . Нас цікавить інтенсивність електромагнітної хвилі, розсіяної електроном, у точці P , що знаходиться у площині XU на відстані R від електрона. При цьому вектор \vec{OP} утворює кут розсіювання 2θ із віссю OX . Напруженість електричного поля в точці P задається

$$E = \frac{e \cdot a_{\tau}}{c^2 \cdot R}, \quad (2.8)$$

де a_{τ} – тангенціальна (поперечна) компонента прискорення a , c – швидкість світла, e – заряд електрона (рис. 2.3). Згідно із рисунком, напруженість електричного поля електромагнітної хвилі,

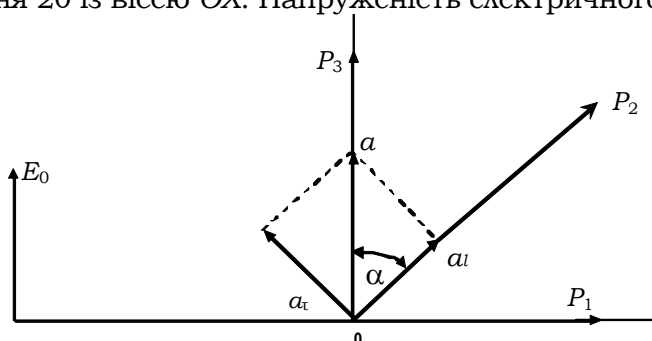


Рис. 2.3. Залежність амплітуди електромагнітної хвилі, розсіяної електроном, від напрямку реєстрації

розсіяної електроном, не залежить від величини його зміщення в напрямку до точки реєстрації P_3 , а визначається лише величиною поперечного зміщення електрона. У зв'язку з цим розсіювання в напрямку точки P_3 не відбувається, а в напрямку P_1 – напруженість поля розсіяної хвилі максимальна й дорівнює $(e \cdot a)/(c^2 \cdot R)$. Для визначення напруженості поля хвилі, розсіяної у напрямку точки P_2 , розкладемо вектор прискорення \vec{a} на тангенціальну (\vec{a}_{τ}) та поздовжню (\vec{a}_{\parallel}) компоненти. Перша з них задає величину поперечного зміщення електрона в напрямку точки P_2 , напруженість поля в якій визначається рівнянням (2.8). При цьому $a_{\tau} = a \sin \alpha$ (див. рис. 2.3).

Для розрахунку величини E (напруженість поля електромагнітної хвилі, розсіяної електроном), розкладемо вектор \vec{E}_0 на компоненти \vec{E}_{OY} та \vec{E}_{OZ} (див. рис. 2.2). Тоді напруженість електричного поля первинної хвилі в точці O уздовж осі OY становить $\varepsilon_{OY} = E_{OY} \sin \omega t$, уздовж осі OZ – $\varepsilon_{OZ} = E_{OZ} \sin \omega t$. Згідно із (2.7), компонента прискорення електрона вздовж осі OY

$$a_\tau = \frac{e \cdot \varepsilon_{OY}}{m} = \frac{e \cdot E_{OY}}{m} \sin \omega t. \quad (2.9)$$

Компонента напруженості поля розсіяної електромагнітної хвилі ε_Y у точці P задається співвідношенням (див. (2.8))

$$\varepsilon_Y = \frac{e \cdot a_Y^\tau}{c^2 \cdot R}. \quad (2.10)$$

Із рис. 2.2, зважаючи на рис. 2.3, дістанемо

$$a_Y^\tau = a_\tau \sin \alpha = a_\tau \sin(90^\circ - 2\theta) = a_\tau \cos 2\theta,$$

у зв'язку з чим (2.10) набуває вигляду

$$\varepsilon_Y = \frac{e \cdot a_\tau}{c^2 \cdot R} \cos 2\theta = \frac{e^2 E_{OY}}{m c^2 R} \sin \omega t \cdot \cos 2\theta. \quad (2.11)$$

$\varepsilon_Y = E_Y \sin \omega t$, де E_Y – компонента вектора \vec{E} (див. рис. 2.2), тому

$$E_Y = \frac{e \cdot E_{OY}}{m c^2 R} \cos 2\theta. \quad (2.12)$$

З аналогічних міркувань для компоненти E_Z дістаємо

$$E_Z = \frac{e \cdot E_{OZ}}{m c^2 R}. \quad (2.13)$$

Сумарна амплітуда (значення вектора \vec{E}) розсіяної електромагнітної хвилі в точці P

$$E^2 = E_Y^2 + E_Z^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (E_{OZ}^2 + E_{OY}^2 \cos^2 2\theta). \quad (2.14)$$

Вектор \vec{E}_0 , як зазначалося, може мати довільну орієнтацію у площині YZ , а його середньоквадратичне значення визначається співвідношенням: $\langle E_0^2 \rangle = \langle E_{OY}^2 \rangle + \langle E_{OZ}^2 \rangle$. Звідси для середніх значень квадратів компонент маємо $\langle E_{OY}^2 \rangle = \langle E_{OZ}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle$, що зводить (2.14) до вигляду

$$\langle E^2 \rangle = \langle E_0^2 \rangle \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (2.15)$$

Оскільки інтенсивність розсіяної хвилі (I_e) пропорційна квадрату амплітуди, то, враховуючи співвідношення $I = \frac{c}{8\pi} \langle E^2 \rangle$, отримуємо

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right). \quad (2.16)$$

Інтенсивність розсіяних рентгенівських променів обернено пропорційна квадрату відстані до точки реєстрації, що необхідно врахувати при проведенні експерименту. Отримане рівняння задає інтенсивність, розсіяну одним електроном, значення якої приймається за одиницю розсіювання – електронну одиницю. Множник

$\frac{e^4}{m^2 c^4} = 7,94 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$, а $r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2,81 \cdot 10^{-13} \text{ см}$ називається "класичним" радіусом електрона. Обернено пропорційна залежність інтенсивності від квадрату маси розсіювальної частинки дає можливість знехтувати розсіювання рентгенівських променів на ядрі атома. Дійсно, якщо припустити, що заряд ядра $z^4 e^4$, а маса $m_{\text{яд}}$, то із (2.16) отримуємо

мо $\frac{I_{\text{яд}}}{I_e} = \frac{z^4 m_e^2}{m_{\text{яд}}^2}$, де $I_{\text{яд}}$ – інтенсивність, розсіяна ядром. Для оцінки покладемо $m_{\text{яд}} = 2z \cdot m_{\text{пр}} = 3600 m_e z$ ($m_{\text{пр}}$ – маса протона), що дає

$\frac{I_{\text{яд}}}{I_e} \approx \frac{z^2}{3600^2}$. Отже, незважаючи на великий заряд, атомне ядро через велику масу розсіює рентгенівські промені набагато слабкіше за електрон.

Множник $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ називається поляризаційним і залежить від кута розсіювання 2θ . Очевидно, що при $2\theta = 0$ або π поляризація розсіяних променів відсутня та буде максимальною при $2\theta = 90^\circ$.

Квантова теорія враховує, що в процесі розсіювання рентгенівських променів можлива зміна довжини хвилі розсіяних променів за рахунок ефекту Комптона. При цьому взаємодія рентгенівського кванта з електроном розглядається за законами удару пружних шарів. У результаті, частина енергії рентгенівського кванта ($h\nu_0$) передається електрону у вигляді збільшення його кінетичної енергії ($mv^2/2$), що приводить до зменшення енергії розсіяного рентгенівського кванта ($h\nu$). Запишемо, що відповідно до закону збереження енергії $h\nu_0 = h\nu + 1/2mv^2$, звідки отримуємо $h\nu < h\nu_0$, $\nu < \nu_0$ і, відповідно, $\lambda > \lambda_0$. Отже, комптонівське розсіювання приводить до збільшення довжини хвилі розсіяних променів, тобто за своєю природою воно є некогерентним. При цьому залеж-

ність $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$) від кута розсіювання задається рівнянням $\Delta\lambda = 0,024 \cdot (1 - \cos 2\theta)$. Частка комптонівського розсіювання зростає зі збільшенням енергії (зменшення довжини хвилі) рентгенівських променів, що особливо виявляється при $\lambda < 0,2$ Å.

2.2. Когерентне розсіювання рентгенівських променів атомом

Розглядатимемо атом як дискретну сукупність електронів, кожен із яких розсіює рентгенівські промені незалежно [2–3]. Розсіяні промені інтерферують між собою залежно від величини зсуву фаз (рис. 2.4), яка виникає між ними. Сумарна амплітуда променів, розсіяних атомом ($Y_a(s)$), залежить від кута розсіювання, а її аналітичний вираз задається рівнянням типу

$$Y_a(s) = \sum_j E_e \exp(-i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})), \quad (2.17)$$

де E_e – амплітуда променів, розсіяних одним електроном, \vec{r}_j – відстань між електронами. Із рівняння (2.17) отримуємо вираз для атомного фактора розсіювання $f(S)$

$$f(S) = \frac{Y_a(\vec{S})}{E_e} = \sum_j \exp(-i(\vec{r}_j \cdot \vec{S})). \quad (2.18)$$

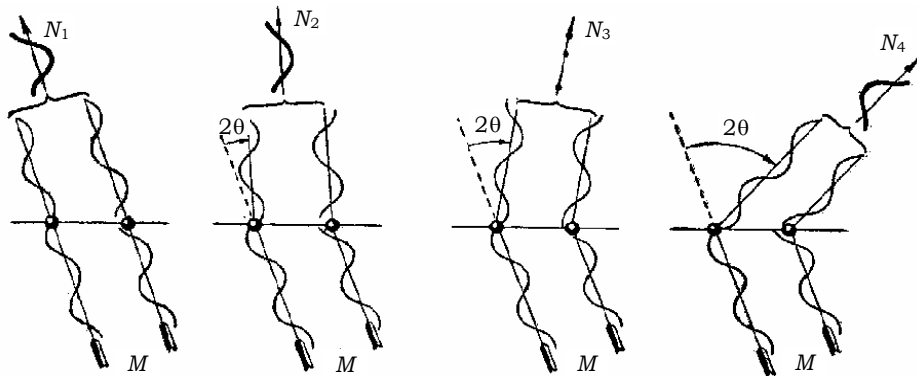


Рис. 2.4. Інтерференція рентгенівських променів, розсіяних парою електронів, залежно від кута розсіювання 2θ [1]

Отримане рівняння задає експоненціальну залежність атомного фактора від вектора розсіювання (\vec{S}) та вказує, що при $|\vec{S}| = 0, f(0) = Z$, де Z – число електронів в атомі. Окрім цього, із (2.18) видно, що основний внесок до розсіювання рентгенівських променів дають електрони внутрішніх оболонок. Дійсно, за заданого значення S функція $f(S)$ зменшується зі зростанням r_j за експоненціальним законом. Отже, амплітуда променів, розсіяних молекулою, визначається амплітудою променів, розсіяних атомами, що входять до її складу. Для ув'язки $f(S)$ із характером розподілу електронів в атомі введемо функцію розподілу електронної густини $\rho(r)$. Тоді (2.18) набуває вигляду

$$f(S) = \int_V \rho(r) \exp(-i(\vec{r} \cdot \vec{S})) dV, \quad (2.19)$$

де інтегрування ведеться за об'ємом атома V . Далі перейдемо до сферичних координат, де положення точки задається радіус-вектором \vec{r} , двома кутами θ і ϕ , причому перший змінюється в межах $0 \div \pi$, другий – $0 \div 2\pi$. Елемент об'єму у сферичних координатах задається співвідношенням $dV = r^2 dr \cdot \sin\theta d\theta d\phi$ і дорівнює об'єму сферичного шару товщиною dr .

Вектор \vec{S} суміщається з віссю Z , у результаті чого кут між векторами \vec{S} та \vec{r} дорівнює θ (рис. 2.5). Тоді (2.19) можна переписати у вигляді

$$\begin{aligned} f(s) &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \exp\{-i(\vec{r} \cdot \vec{S})\} r^2 dr \cdot \sin\theta d\theta d\phi = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi U(r) \exp\{-irS \cos\theta\} \sin\theta d\theta dr, \end{aligned} \quad (2.20)$$

де $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ – радіальна густина електронів. Покладемо $rS \cos\theta = X$. Тоді $\sin\theta d\theta = -dX/rS$ та інтегрування за X дає

$$f(S) = \frac{1}{2} \int_0^\infty U(r) dr \int_{-Sr}^{+Sr} \exp\{-iX\} \frac{dX}{rS} = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin(rS)}{rS} dr. \quad (2.21)$$

Із (2.21) видно, що $f(0) = \int_0^\infty U(r) dr = Z$ при $S = 0$, оскільки функція

$\sin(Sr)/(Sr) = 1$. При збільшенні S (або r) функція $f(S)$ зменшується. Для прикладу, на рис. 2.6 наведено криві радіального розподілу густини еле-

ектронів різних енергетичних рівнів для іону K^+ , що дає можливість зрозуміти пріоритетну роль внутрішніх електронів в атомному факторі. Очевидно, що для розрахунку f необхідно знати функцію $U(r)$ або радіальну залежність електронної густини в атомі, що розраховують методами квантової механіки.

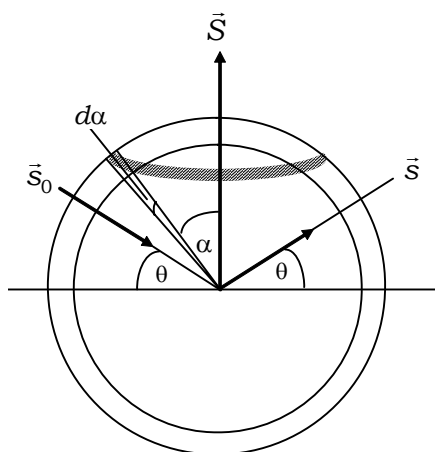


Рис. 2.5. Ілюстрація до вибору елемента об'єму для розрахунку атомної амплітуди розсіювання [2]

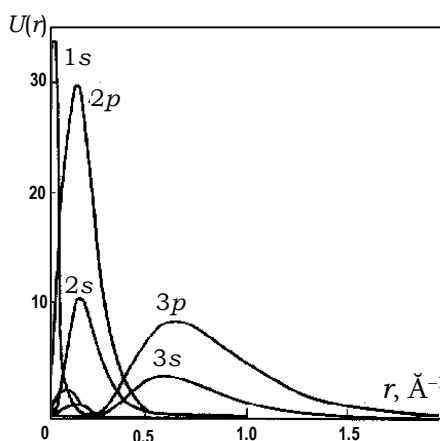


Рис. 2.6. Радіальна густина заряду для іону K^+ [2]

Отримані таким чином значення атомного фактора для всіх елементів наведено в довідниках та літературі з рентгеноструктурного аналізу. Використане при отриманні (2.21) наближення розсіювання вільними електронами передбачає, що довжина хвилі рентгенівських променів має бути меншою значення довжини хвилі країв поглинання атома. У цьому випадку енергія рентгенівського кванта повністю переходить в енергію розсіяного випромінювання. Якщо це наближення не задовольняється, то виникають резонансні ефекти, що приводить до появи аномального розсіювання і, так званих, дисперсних поправок до атомного фактора

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' , \quad (2.22)$$

де f_0 – табличне значення, розраховане за (2.21), $\Delta f'$ та $\Delta f''$ – дисперсійні поправки, величина та знак яких залежать від співвідношення довжини хвилі рентгенівського випромінювання та значення λ_K – довжина хвилі K -краю поглинання. Це зумовлено тим, що атомний фактор (у загальному випадку) залежить від довжини хвилі рентгенівських променів. Поправки на аномальну дисперсію можуть змі-

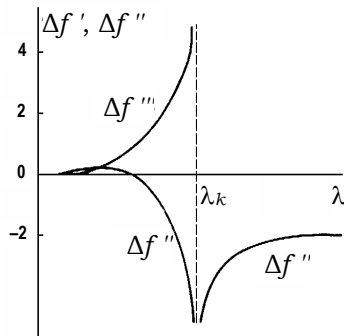


Рис. 2.7. Залежність дійсної ($\Delta f'$) та уявної ($\Delta f''$) компонент аномального розсіювання рентгенівського випромінювання від довжини хвилі (λ_K – довжина хвилі K -краю поглинання)

нювати f до 50 % за абсолютною величиною. Ефекти аномального розсіювання використовують для знаходження фаз структурних амплітуд у рентгеноструктурному аналізі, у малокутовому розсіюванні та для отримання парціальних структурних факторів бінарних розплавів. На рис. 2.7 подано наближений характер поведінки $\Delta f'$ та $\Delta f''$ поблизу K -краю поглинання атома.

Із врахуванням (2.22) квадрат атомного фактора, що визначає інтенсивність випромінювання розсіяного атомом, задається рівнянням

$$f^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2. \quad (2.23)$$

2.3. Молекулярне розсіювання

Необхідність розгляду цього питання зумовлена тим, що встановлення геометричної будови молекул здійснюється за допомогою розсіювання пучка швидких електронів на струмені пари досліджуваної речовини. Це – метод газової електроннографії. Для отримання виразу для інтенсивності розсіювання електронів молекулою, домножимо (2.2) на комплексно-спряжену величину

$$I(S) = Y(\vec{S}) \cdot Y^*(\vec{S}) = \sum_j \sum_n f_j f_n \exp\{i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})\}, \quad (2.24)$$

де \vec{r}_{nj} – вектор, що задає відстань між атомами в молекулі. Отримане рівняння визначає інтенсивність розсіювання молекулою певним чином орієнтованої в просторі. Для отримання інтенсивності розсіювання молекулами довільної орієнтації, уведемо сферичні координати та проінтегруємо (2.24) за об'ємом одиничної сфери. Для цього, як і при отриманні (2.21), сумістимо вектор \vec{S} із віссю Z , а положення векторів \vec{r}_{nj} щодо вектора \vec{S} задамо кутами θ та φ . Для усередненої інтенсивності дістанемо

$$\begin{aligned} \overline{I(S)} &= \sum_j \sum_n f_j f_n^* \cdot 1/4 \int_0^{2\pi} d\varphi_{nj} \int_0^\pi e^{i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})} \sin \theta_{nj} d\theta_{nj} = \\ &= \sum_j \sum_n f_j f_n^* \cdot 1/2 \int_0^\pi e^{i(\vec{S} \cdot \vec{r}_{nj})} \sin \theta_{nj} d\theta_{nj}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Після проведення інтегрування (2.25) набуває остаточного вигляду

$$\overline{I(S)} = \sum_j \sum_n f_j f_n^* \frac{\sin(Sr_{nj})}{Sr_{nj}}. \quad (2.26)$$

Отримане рівняння показує, що інтенсивність розсіювання залежить від кута розсіювання (через S) та міжатомних відстаней r_{nj} , тобто від структури досліджуваної молекули. Виділимо в (2.26) внесок від розсіювання на однакових атомах ($n = j$):

$$\overline{I(S)} = \sum_{m=1}^N f_m^2(S) + \sum_{j \neq n} \sum_n f_j f_n^* \frac{\sin(Sr_{nj})}{Sr_{nj}}, \quad (2.27)$$

де другий доданок називається **молекулярним розсіюванням**, оскільки залежить від геометричних параметрів молекули. Таким чином, інтенсивність розсіювання молекулою визначається розсіюванням на індивідуальних атомах (перший член у (2.27)) і на парах атомів, що знаходяться на відстанях r_{nj} (другий член у (2.27)). Експериментальна крива $I_{exp}(S)$ містить також інтенсивність некогерентного розсіювання, значення якого розраховуються за табличними даними та віднімаються, після попереднього нормування даних, від $I_{exp}(S)$, оскільки у структурному аналізі використовується лише когерентна складова розсіювання, що задається (2.27). Отримане рівняння має універсальний характер і використовується для розрахунку кривої $\overline{I(S)}$ при розсіюванні молекулами як рентгенівських променів, так і електронів.

Розглянемо, для прикладу, розрахунок кривої інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних молекулою бензолу, структуру якої подано на рис. 2.8 а [4]. У молекулі C_6H_6 шість атомів вуглецю та водню перебувають у площині та розсіюють рентгенівські промені незалежно, їхній внесок до кривої $\overline{I(S)}$ задається виразом $6f_C^2 + 6f_H^2$ (перший доданок у (2.27)). Внутрішньомолекулярні відстані С–С та С–Н формують другий доданок у (2.27) і відповідають розсіюванню на міжатомних відстанях молекули. Значення відстаней С–С (в Å) подано на рис. 2.8 а; відстань С–Н дорівнює 1,084 Å. Таким чином, вираз для $\overline{I(S)}$ має вигляд

$$\begin{aligned} \overline{I(S)} = & 6f_C^2(S) + 6f_H^2(S) + 6f_C^2(S) \frac{\sin(1,39S)}{1,39S} + 6f_C^2(S) \frac{\sin(2,41S)}{2,41S} + \\ & + 3f_C^2(S) \frac{\sin(2,78S)}{2,78S} + 6f_C(S) f_H(S) \frac{\sin(1,084S)}{1,084S}. \end{aligned}$$

Ураховуючи, що інтенсивність розсіювання рентгенівських променів на атомах водню надзвичайно мала, отриманий вираз можна звести до вигляду

$$\frac{\overline{I(S)}}{6f_C^2(S)} = 1 + \frac{\sin(1,39S)}{1,39S} + \frac{\sin(2,41S)}{2,41S} + \frac{0,5 \sin(2,78S)}{2,78S}.$$

Розраховану криву подано на рис. 2.8 б.

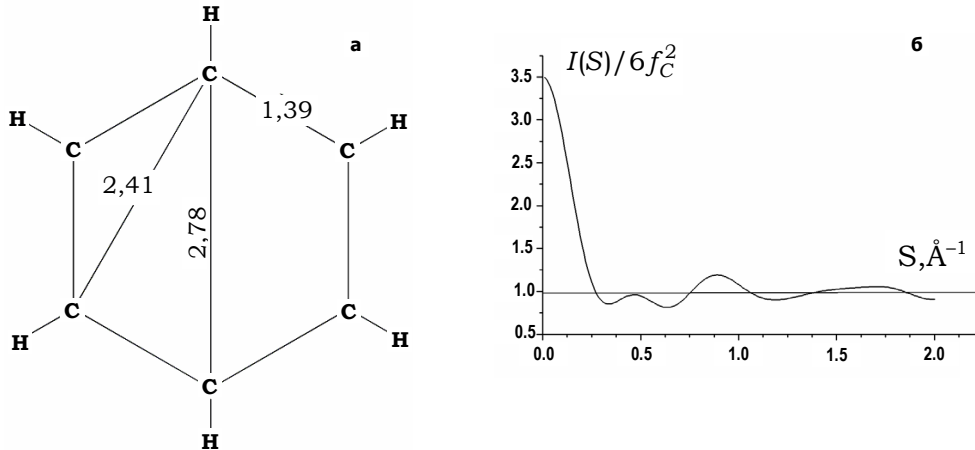


Рис. 2.8. Структура та міжатомні відстані в молекулі бензолу (а); крива інтенсивності розсіювання молекулою бензолу (б)

Література

1. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа: В 2 т. – М., 1960. – Т. 2.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.И., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М., 1982.
3. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М., 1977.
4. Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. – М., 1961.

Розділ 3

РОЗСІЮВАННЯ РІДИНАМИ

3.1. Однокомпонентні системи

Миттєве значення інтенсивності $I'(S)$, розсіяної ансамблем із N -однакових атомів в об'ємі V за їх фіксованого положення, отримаємо, помноживши (2.2) на комплексно спряжену величину

$$I'(S) = \sum_j \sum_i f_i f_j e^{i\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_i)} = f^2 \left(N + \sum_i \sum_{i \neq j} e^{i\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_i)} \right). \quad (3.1)$$

Отриманий вираз необхідно усереднити за всіма можливими положеннями атомів рідини. За хаотичного розташування атомів середнє значення подвійної суми у (3.1) дорівнює нулю та $\langle I'(S) \rangle = I(S) = Nf^2$. Для врахування кореляції у розташуванні атомів рідини використовується функція парного розподілу атомів $g(r)$, яка, у межах області впорядкування, не дорівнює одиниці. Очевидно, що

$$\left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} e^{i\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_i)} \right\rangle = \sum_i \sum_{i \neq j} \langle e^{i\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_i)} \rangle$$

та усереднення проводять, помноживши $e^{i\bar{S}(\bar{r}_j - \bar{r}_i)}$ на ймовірність того, що атом j знаходиться в елементі об'єму dV_j , положення якого задається вектором \bar{r}_j , а атом i – в елементі об'єму dV_i , положення якого задається вектором \bar{r}_i на відстані $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_j - \bar{r}_i$ один від одного, із подальшим інтегруванням за всіма можливими i та j [1–4]. Імовірність такої події [2]

$$dP(\bar{r}_{ij}) = g(\bar{r}_{ij}) \frac{dV_i}{V} \frac{dV_j}{V}$$

та

$$\langle e^{i\vec{S}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \rangle = \iint_V g(\vec{r}_{ij}) e^{i\vec{S}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \frac{dV_i}{V} \frac{dV_j}{V}. \quad (3.2)$$

Усі члени після усереднення однакові, їхнє число в подвійній сумі дорівнює $N(N-1)$. Оскільки N – велике число, то можна покласти $N(N-1) \approx N^2$, після чого отримуємо

$$I(S) = Nf^2 \left\{ 1 + N \iint_V g(\vec{r}_{ij}) e^{i\vec{S}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \frac{dV_i}{V} \frac{dV_j}{V} \right\}. \quad (3.3)$$

Згідно з означенням, функція $g(\vec{r}_{ij})$ залежить лише від міжатомної відстані $|\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$, тобто i -й атом може знаходитися з однаковою ймовірністю в будь-якій точці об'єму V , що дає можливість розділити змінні в (3.3), у результаті чого $\int_V dV_i = V$. Сумістимо центр i -го атома із

початком координат. Тоді положення j -го атома щодо i -го, із врахуванням ізотропності рідини, задаватиметься у сферичних координатах відстанню r та кутами θ і φ . Поклавши $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i = \vec{r}$ та враховуючи, що θ – кут між векторами \vec{S} і \vec{r} , запишемо (3.3) у вигляді

$$I(S) = Nf^2(S) \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R_0} g(r) r^2 dr \int_0^\pi e^{iSr \cos \theta} \sin \theta d\theta \right\}, \quad (3.4)$$

після інтегрування якого дістанемо

$$I(S) = Nf^2 \left\{ 1 + \rho_0 \int_0^{R_0} 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \right\}, \quad (3.5)$$

де $\rho_0 = N/V$ – густина, R_0 – радіус зразка. Оскільки $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ при $r \rightarrow \infty$, то запишемо $g(r) = [g(r) - 1] + 1$, у результаті (3.5) набуде вигляду

$$I(S) = Nf^2 \left\{ 1 + \rho_0 \int_0^{R_0} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \rho_0 \int_0^{R_0} 4\pi r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \right\}. \quad (3.6)$$

Другий інтеграл у (3.6) легко розкривається

$$I(S) = Nf^2 \left\{ 1 + \rho_0 \int_0^{R_0} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \frac{4}{3} \pi R_0^3 \rho_0 \Phi(SR_0) \right\}, \quad (3.7)$$

де $\Phi(SR_0) = 3[\sin(SR_0) - (SR_0)\cos(SR_0)]/(SR_0)^3$ і має вигляд швидко затухаючої осцилюючої кривої із максимальним значенням, рівним 1, при $S = 0$. Ширина першого максимуму залежить від $R_0 \sin \theta / \lambda$, причому чим більше R_0 , тим швидше функція $\Phi(SR_0)$ осцилює та зтухає завдяки наявності у знаменнику множника $(SR_0)^3 \sim \sin^3 \theta$. Через це за великих значень R_0 , наприклад 0,1–0,2 см, кутова ширина нульового максимуму суттєво менша $1'$ і практично зливається з первинним пучком. У зв'язку з цим при дослідженні кутового розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання у широкій області кутів розсіювання цією складовою ігнорують. Якщо ж розміри розсіювального об'єму менші 10^{-5} см (макромолекули, колоїдні частинки тощо), то має місце так зване **малокутове розсіювання**, яке використовується для визначення розмірів і конформації цих частинок. Для отримання достатньої експериментальної інформації про такі частинки необхідно зареєструвати криву розсіювання до $S \approx 2\pi/R_0$. Наприклад, щоб дослідити частинки "колоїдних" розмірів (10^4 – 10^1 Å) необхідно виміряти інтенсивність розсіювання до $S = 0,0006$ – $0,6$ Å⁻¹, що еквівалентно $2\theta = 0,008$ – 8° при використанні випромінювання з $\lambda = 1,54$ Å. Малокутове розсіювання дає можливість дослідити будову частинок високодисперсних систем, біологічних макромолекул, білків, вірусів, полімерів, проаналізувати кластерну структуру рідин, флуктуації густини та розділення фаз у стеклах та інших аморфних матеріалах [5].

У (3.7) перший член задає інтенсивність випромінювання, розсіяного окремими атомами, і не залежить від густини, другий – обумовлений інтерференцією рентгенівських променів, розсіяних на міжатомних відстанях і безпосередньо пов'язаний із наявністю впорядкування в розташуванні атомів. За повністю хаотичного розташування $g(r) = 1$ і другий член дорівнює нулю. Остаточний вираз для інтенсивності розсіяного випромінювання має вигляд

$$I(S) = Nf^2 \left\{ 1 + \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \right\}, \quad (3.8)$$

де верхня межа інтегрування замінена на ∞ , оскільки за межами області впорядкування $g(r) = 1$ і підінтегральна функція дорівнює нулю. Це – класичне співвідношення Церніке–Прінса, що має важливе значення, адже задає експериментальну інтенсивність розсіювання через амплітуди розсіювання атомів і статистичну функцію їхнього розміщення.

Застосовуючи до (3.8) Фур'є-перетворення, отримуємо рівняння для функції парного розподілу атомів

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty S[a(S) - 1] \sin(Sr) dS, \quad (3.9)$$

де $a(S) = I(S)/Nf^2$ – структурний фактор, що має вигляд затухаючої та осцилюючої навколо одиниці кривої. Зважаючи, що $g(r) = \rho(r)/\rho_0$, функція радіального розподілу атомів задається як

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S[a(S) - 1] \sin(Sr) dS. \quad (3.10)$$

Подані рівняння використовуються для розрахунку кривих структурного фактора та радіального розподілу атомів однокомпонентних неупорядкованих систем за результатами дифракційного експерименту.

3.2. Двокомпонентні системи

Для двокомпонентної рідини, що складається з N_1 атомів першого та N_2 атомів другого сорту, миттєве значення розсіяної інтенсивності в електронних одиницях має вигляд

$$I'(S) = \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} f_{1j} f_{1k} \exp(i\vec{S}\vec{r}_{jk}) + \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{k=1}^{N_1} f_{2j} f_{1k} \exp(i\vec{S}\vec{r}_{jk}) + \sum_{j=1}^{N_1} \sum_{k=1}^{N_2} f_{1j} f_{2k} \exp(i\vec{S}\vec{r}_{jk}) + \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{k=1}^{N_2} f_{2j} f_{2k} \exp(i\vec{S}\vec{r}_{jk}). \quad (3.11)$$

Після усереднення за методикою, що наведена вище, отримуємо

$$\begin{aligned}
I(S) = & N_1 f_1^2 + N_1 f_1^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_{11}(r) - \rho_{10}] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \\
& + N_1 f_1 f_2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_{12}(r) - \rho_{20}] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \\
& + N_2 f_1 f_2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_{21}(r) - \rho_{10}] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr + \\
& + N_2 f_2^2 + N_2 f_2^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_{22}(r) - \rho_{20}] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr
\end{aligned}$$

або

$$\frac{I(S)}{N} = \sum n_i f_i^2 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left\{ \left[\sum_i^2 \sum_j^2 n_i f_i f_j \rho_{ij}(r) \right] - [n_1 f_1 + n_2 f_2]^2 \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (3.12)$$

де $n_i = N_i / N$ – атомна частка i -го компонента, $N = N_1 + N_2$ – загальна кількість атомів обох сортів, $\rho_{ij}(r)$ – парціальна функція радіального розподілу густини атомів j -го сорту навколо атома i -го сорту, $\rho_{j0} = n_j \rho_0$ – середня густина атомів j -го сорту.

3.2.1. Метод Лашка

До рівняння (3.12) Фур'є-перетворення не може бути застосоване, оскільки атомні фактори різних атомів відрізняються та залежать від кута розсіювання. О.С. Лашко [6–7] запропонував замінити розсіювальну здатність атомів кожного сорту середнім за кутами розсіювання та сорту коефіцієнтом $K_i^2 = f_i^2 / F^2$, де $F^2 = \sum_i n_i f_i^2$. Тоді (3.12)

можна записати

$$a(S) = \frac{I(S)}{NF^2} = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \left[\sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \quad (3.13)$$

і його Фур'є-трансформанта задає функцію радіального розподілу атомів двокомпонентної рідини

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int S [a(S) - 1] \sin(Sr) dS, \quad (3.14)$$

де

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = n_1 K_1^2 \rho_{11}(r) + n_1 K_1 K_2 \rho_{12}(r) + n_2 K_2 K_1 \rho_{21}(r) + n_2 K_2^2 \rho_{22}(r),$$

а $a(S) = I(S) / NF^2$ – загальний структурний фактор, що описує інтерференційні ефекти стосовно незалежного газового розсіювання $F^2 = \sum_i n_i f_i^2$. Рівняння (3.13) після нескладних перетворень можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{I(S)}{NF^2} - 1 = a(S) - 1 &= \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr = \\ &= \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr - 1 \right\} = \\ &= \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j [a_{ij}(S) - 1], \end{aligned} \quad (3.15)$$

де $a_{ij}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr$ – парціальний структурний фактор, що визначає парціальну функцію радіального розподілу атомів

$$4\pi r^2 \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 n_j \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int S [a_{ij}(S) - 1] \sin(Sr) dS \quad (3.16)$$

та парціальну функцію парного розподілу атомів

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{n_j \rho_0} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r n_j \rho_0} \int S [a_{ij}(S) - 1] \sin(Sr) dS. \quad (3.17)$$

Співвідношення між загальними та парціальними структурними факторами задається рівнянням

$$a(S) - 1 = n_1^2 K_1^2 [a_{11}(S) - 1] + 2n_1 n_2 K_1 K_2 [a_{12}(S) - 1] + n_2^2 K_2^2 [a_{22}(S) - 1]. \quad (3.18)$$

3.2.2. Метод Фабера–Займана

В інтерпретації Фабера–Займана [8–10] інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання має вигляд

$$I(S) = \sum_i n_i f_i^2 + \sum_i \sum_j n_i n_j f_i f_j \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr - 1 \right\}, \quad (3.19)$$

де члени $i_{ij}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left(\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right) \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr$ збігаються з вище-

введеними та називаються парціальними структурними факторами. Враховуючи це, (3.19) перепишемо у вигляді

$$I(S) = \sum_i n_i f_i^2 + n_1^2 f_1^2 i_{11}(S) + 2n_1 n_2 f_1 f_2 i_{12}(S) + n_2^2 f_2^2 i_{22}(S) - (n_1 f_1 + n_2 f_2)^2 \quad (3.20)$$

і для застосування Фур'є-перетворення його, за аналогією із попереднім, запишемо

$$\begin{aligned} \frac{I(S) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} &= i(S) = \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j i_{ij}(S) = \\ &= \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr \right\} = \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$= \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left\{ \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr,$$

де $\langle f^2 \rangle = \sum_i n_i f_i^2$; $\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i n_i f_i \right)^2$; $i(S)$ – загальний структурний фак-

тор, однак, на відміну від $a(s)$, він не є інтерференційною функцією, що описує дифракційні ефекти щодо незалежного газового розсію-

вання; $K_i^2 = f_i^2 / \left(\sum_i n_i f_i \right)^2$ – усереднений за кутами розсіювання кое-

фіцієнт, який, на відміну від коефіцієнтів K_i , уведених О.С. Лашко (3.13), визначається щодо середнього значення амплітуди атомів обох сортів. А це означає, що різносортні атоми є когерентно залежними, як у невпорядкованому сплаві заміщення для кристалічних ґраток

[10]. Зважаючи, що в цьому випадку $\left(\sum_i n_i K_i\right)^2 = 1$, (3.21) можна запи-

сати у вигляді

$$\frac{I(S) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left\{ \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (3.22)$$

Фур'є-перетворення якого задає функцію радіального розподілу атомів двокомпонентного розплаву

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{I(S) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \right] \sin(Sr) dS. \quad (3.23)$$

Парціальні функції розподілу задаються (3.16), (3.17), а зв'язок між уведеним загальним і парціальними структурними факторами має вигляд

$$i(S) = \frac{n_1^2 f_1^2}{\langle f \rangle^2} i_{11}(S) + \frac{2n_1 n_2 f_1 f_2}{\langle f \rangle^2} i_{12}(S) + \frac{n_2^2 f_2^2}{\langle f \rangle^2} i_{22}(S) = \sum_i \sum_j n_i n_j K_i K_j i_{ij}(S). \quad (3.24)$$

Принципових відмінностей між двома визначеннями функцій $a(S)$ та $i(S)$ немає; в усіх випадках парціальні функції збігаються і вибір одного з них має залежати від конкретних експериментальних умов [11]. Наприклад, функція $i(S)$ частіше використовується при дифракції нейтронів від невпорядкованих систем, де завжди присутній деякий фон, який важко оцінити з високою точністю. Структурний фактор за [6–7] необхідно використовувати у випадках, коли сума $n_1 f_1 + n_2 f_2$ стає рівною нулю, що можливе для так званих "нульових" сплавів, які складаються з ізотопів із додатними й від'ємними амплітудами розсіювання [12].

3.2.3. Метод Ашкрофта–Лангреса

Н. Ашкрофт і Д. Лангрес [13–14] запропонували такий формалізм для парціальних структурних факторів:

$$\begin{aligned} a_{ij}^*(S) &= \delta_{ij} + (n_i n_j)^{1/2} \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 \{g_{ij}(r) - 1\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr = \\ &= \delta_{ij} + (n_i n_j)^{1/2} \int_0^\infty 4\pi r^2 \left\{ \frac{\rho_{ij}(r)}{n_j} - \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \end{aligned} \quad (3.25)$$

які пов'язані з парціальними структурними факторами за Фабером–Займаном співвідношеннями

$$a_{11}^*(S) = 1 + n_1 [i_{11}(S) - 1], \quad a_{12}^*(S) = (n_1 n_2)^{1/2} [i_{12}(S) - 1], \quad a_{22}^*(S) = 1 + n_2 [i_{22}(S) - 1].$$

У (3.25) δ_{ij} – символ Кронекера. Інтенсивність розсіяного випромінювання в термінах $a_{ij}^*(S)$ задається [13]:

$$I(S) = N \left[n_1 f_1^2 a_{11}^*(S) + 2(n_1 n_2)^{1/2} f_1 f_2 a_{12}^*(S) + n_2 f_2^2 a_{22}^*(S) \right]. \quad (3.26)$$

Розділивши (3.26) на $F^2 = \sum_i n_i f_i^2$ та враховуючи (3.25), отримуємо ви-

раз для загального структурного фактора $a^*(S)$

$$\begin{aligned} a^*(S) &= I(S) / NF^2 = n_1 K_1^2 a_{11}^*(S) + 2(n_1 n_2)^{1/2} K_1 K_2 a_{12}^*(S) + n_2 K_2^2 a_{22}^*(S) = \\ &= 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \left\{ \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right\} \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Уведені коефіцієнти K_i та отримане рівняння (3.27) повністю збігаються з коефіцієнтом K_i і (3.13), запропонованим О.С. Лашко. Застосування перетворення Фур'є до (3.27) задає функцію радіального розподілу атомів у формі (3.14), а (3.25) дають можливість розрахувати парціальні функції розподілу атомів за відомими $a_{ij}^*(S)$.

3.2.4. Метод Бхатія–Торнтон

У розглянутих підходах для визначення парціальних структурних факторів бінарного розплаву необхідно провести три незалежних дифракційних експерименти з високою точністю. А. Бхатія й Д. Торнтон [15–16] увели парціальні функції у дещо інший спосіб, що дає можливість у ряді випадків зменшити кількість експериментів для їхнього визначення. Повна інтенсивність розсіювання задається рівнянням

$$I(S) = N[\langle f \rangle^2 A_{NN}(S) + 2\langle f \rangle(f_1 - f_2)A_{NC}(S) + (f_1 - f_2)^2 A_{CC}(S)], \quad (3.28)$$

а загальний структурний фактор – співвідношенням

$$A(S) = \frac{I(S)}{N\langle f^2 \rangle} = \frac{\langle f \rangle^2}{\langle f^2 \rangle} A_{NN}(S) + 2\langle f \rangle \frac{(f_1 - f_2)}{\langle f^2 \rangle} A_{NC}(S) + \frac{(f_1 - f_2)^2}{\langle f^2 \rangle} A_{CC}(S). \quad (3.29)$$

Парціальні структурні фактори $A_{NN}(S)$, $A_{CC}(S)$ та $A_{NC}(S)$ описують, відповідно, кореляції густина-густина, концентрація-концентрація та густина-концентрація, а їхнє значення при $S = 0$ безпосередньо пов'язані із середньоквадратичними флуктуаціями числа частинок ($A_{NN}(0)$), концентрації ($A_{CC}(0)$) в об'ємі V та кореляції між цими флуктуаціями ($A_{NC}(0)$). Виходячи з цього, у межах статистичної термодинаміки показано, що

$$A_{NN}(0) = \rho_0 k_B \chi_T T + \delta^2 A_{CC}(0). \quad (3.30)$$

$$A_{NC}(0) = -\delta A_{CC}(0). \quad (3.31)$$

$$A_{CC}(0) = N k_B T / (\partial^2 \Delta G / \partial n_1^2)_{T,P,n_2}, \quad (3.32)$$

де k_B – константа Больцмана, χ_T – ізотермічне стискування, ΔG – вільна енергія змішування Гіббса, δ – коефіцієнт об'ємного розширення, що задається співвідношенням

$$\delta = \frac{\bar{V}_1 - \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2}. \quad (3.33)$$

Тут \bar{V}_i – парціальний мольний об'єм i -го компонента. Наявність співвідношень (3.30)–(3.32) розширює можливості інтерпретації експериментальних даних. Наприклад, для моделі регулярного розчину [17]

$$\Delta G = N k_B T [n_1 \ln n_1 + (1 - n_1) \ln(1 - n_1)] + N \omega n_1 (1 - n_1), \quad (3.34)$$

де $\omega = \varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$ – енергія взаємообміну, ε_{ij} – енергія парної взаємодії. При $\omega > 0$ енергетично вигіднішою є взаємодія між атомами одного сорту, при $\omega < 0$ – між атомами різного сорту. Значення $\omega = 0$ відповідає ідеальному розчину. Враховуючи (3.32) для $A_{CC}(0)$ отримуємо

$$A_{CC}(0) = n_1(1 - n_1) / [1 - (2\omega / k_B T) n_1(1 - n_1)]. \quad (3.35)$$

Для ідеального розчину $A_{CC}^{id}(0) = n_1(1 - n_1)$ – парабола із максимальним значенням 0,25 при $n_1 = 0,5$. При $\omega > 0$ $A_{CC}(0) > A_{CC}^{id}(0)$, при $\omega < 0$ $A_{CC}(0) < A_{CC}^{id}(0)$. Типові криві $A_{CC}(0)$ для бінарних розплавів, розраховані за (3.32) з використанням експериментальних даних для функції Гіббса, подано на рис. 3.1.

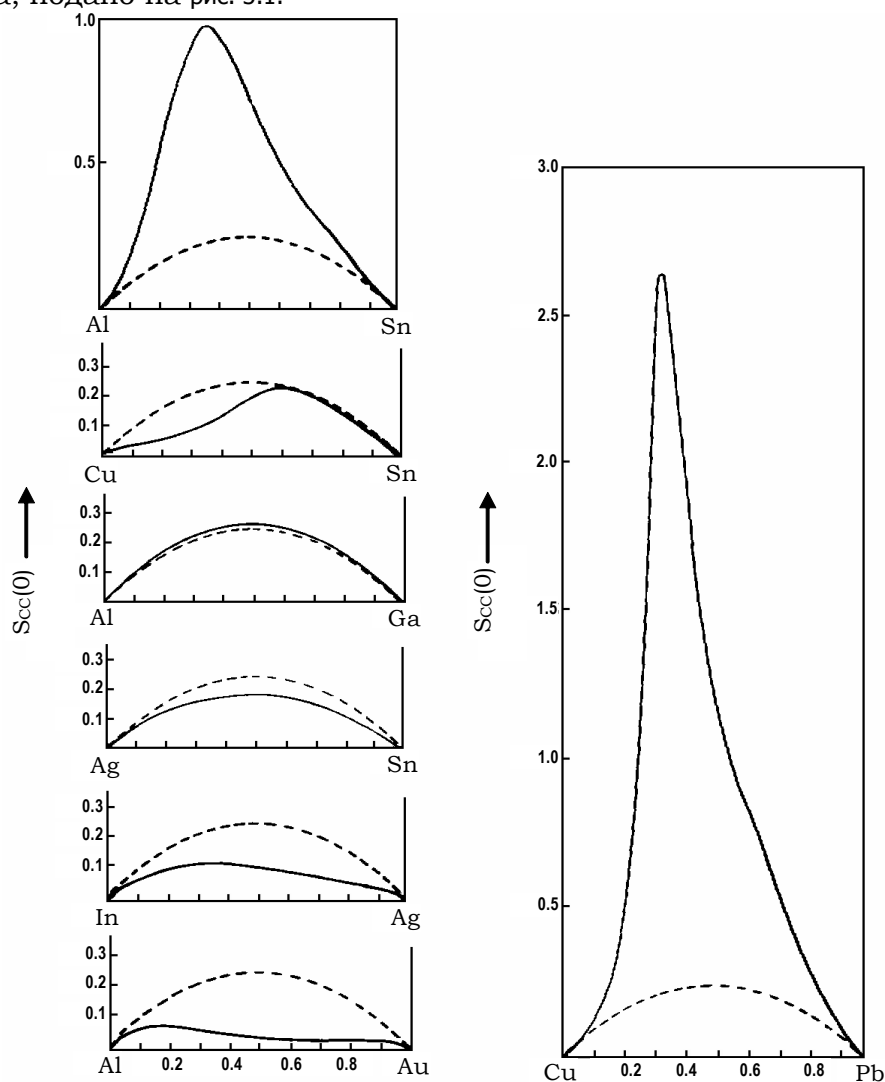


Рис. 3.1. Концентраційні залежності $A_{CC}(0)$ для бінарних розплавів із різним характером міжатомної взаємодії, розраховані за (3.32) (суцільна лінія); пунктир – $A_{CC}^{id}(0)$ [18]

Повертаючись до (3.28) зазначимо, що за реалізації умови $f_1 = f_2$ функція $A_{NN}(S) = I(S)/N \langle f^2 \rangle$, тобто є загальним структурним фактором і має сенс структурного фактора одноатомної системи. Якщо при нейтронографічному дослідженні підібрати компоненти та їх концентрацію таким чином, щоб $n_1 f_1 + n_2 f_2 = 0$, то $A_{CC}(S) = I(S)/N(f_1 - f_2)^2$. Таким чином, у низці випадків підхід Бхатія–Торнттона дає можливість отримати інформацію про парціальні функції з одного експерименту.

Зв'язок цих факторів із функціями $i_{ij}(S)$, уведеними Фабером–Займаном ((3.19)–(3.20)), задається як [15]

$$\begin{aligned} A_{NN}(S) &= n_1^2 i_{11}(S) + n_2^2 i_{22}(S) + 2n_1 n_2 i_{12}(S), \\ A_{NC}(S) &= n_1 n_2 \{n_1 [i_{11}(S) - i_{12}(S)] - n_2 [i_{22}(S) - i_{12}(S)]\}, \\ A_{CC}(S) &= n_1 n_2 \{1 + n_1 n_2 [i_{11}(S) + i_{22}(S) - 2i_{12}(S)]\}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

і навпаки,

$$\begin{aligned} n_1^2 i_{11}(S) &= n_1^2 A_{NN}(S) + 2n_1 A_{NC}(S) + A_{CC}(S) - n_1 n_2, \\ n_2^2 i_{22}(S) &= n_2^2 A_{NN}(S) - 2n_2 A_{NC}(S) + A_{CC}(S) - n_1 n_2, \\ n_1 n_2 i_{12}(S) &= n_1 n_2 A_{NN}(S) + (n_2 - n_1) A_{NC}(S) - A_{CC}(S) + n_1 n_2. \end{aligned} \quad (3.37)$$

При $S \rightarrow \infty$ $A_{NN}(S) \rightarrow 1$, $A_{NC}(S) \rightarrow 0$, $A_{CC}(S) \rightarrow n_1 n_2$, у той час як усі структурні фактори $i_{ij}(S) \rightarrow 1$.

Підставляючи до (3.36) вирази для $i_{ij}(S)$ (див. (3.19)), можна отримати Фур'є-образи парціальних функцій Бхатія–Торнттона, які описують кореляції між атомами як результат флуктуацій густини та концентрації, наприклад

$$A_{NN}(S) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \left[\sum_i \sum_j n_i n_j g_{ij}(r) - 1 \right] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (3.38)$$

звідки

$$r [g_{NN}(r) - 1] = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty S [A_{NN}(S) - 1] \sin(Sr) dS, \quad (3.39)$$

де $g_{NN}(r) = \sum_i \sum_j n_i n_j g_{ij}(r) = \sum_i \sum_j n_i n_j \rho_{ij}(r) / n_j \rho_0 = \rho_{NN}(r) / \rho_0$, а $\rho_{NN}(r)$ – загальна функція атомного розподілу. Запишемо останню у вигляді

$$\begin{aligned}\rho_{NN}(r) &= n_1\rho_{11}(r) + n_1\rho_{12}(r) + n_2\rho_{21}(r) + n_2\rho_2(r) \\ &= n_1[\rho_{11}(r) + \rho_{12}(r)] + n_2[\rho_{22}(r) + \rho_{21}(r)] = \\ &= n_1\rho_1(r) + n_2\rho_2(r),\end{aligned}$$

де $\rho_i(r)$ – сумарна кількість атомів в одиниці об'єму навколо i -го атома на відстані r .

Функція $A_{NC}(S)$ пов'язана з кореляцією між флуктуаціями концентрації атомів в одному й тому самому об'ємі та осцилює навколо нуля. Її зв'язок з атомними функціями розподілу має вигляд

$$\begin{aligned}A_{NC}(S) &= n_1n_2(4\pi\rho_0/S) \int_0^\infty r \left\{ \left[\frac{n_1\rho_{11}(r)}{n_1\rho_0} + \frac{n_2\rho_{12}(r)}{n_2\rho_0} \right] - \left[\frac{n_1\rho_{21}(r)}{n_1\rho_0} + \frac{n_2\rho_{22}(r)}{n_2\rho_0} \right] \right\} \times \\ &\times \sin(Sr) dr = n_1n_2(4\pi\rho_0/S) \int_0^\infty r \left\{ [n_1g_{11}(r) + n_2g_{12}(r)] - [n_1g_{21}(r) + n_2g_{22}(r)] \right\} \times \\ &\times \sin(Sr) dr = n_1n_2(4\pi\rho_0/S) \int_0^\infty r [g_1(r) - g_2(r)] \sin(Sr) dr,\end{aligned}\quad (3.40)$$

де $g_i(r)$ – ймовірність знаходження атома будь-якого сорту в одиниці об'єму на відстані r від i -го атома. Тоді величина

$$N_1(r) - N_2(r) = 4\pi r^2 \rho_0 [g_1(r) - g_2(r)] \quad (3.41)$$

задає різницю між кількістю атомів у сферичному шарі одиничної товщини на відстані r навколо першого та другого атомів.

Аналогічний підхід з використанням функції $A_{CC}(S)$, що пов'язана з кореляцією між типом атома та концентрацією атомів навколо нього, дає

$$r\rho_{CC}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty S \left[\frac{A_{CC}(S)}{n_1n_2} - 1 \right] \sin(Sr) dS, \quad (3.42)$$

де $\rho_{CC}(r) = n_2[\rho_{11}(r) - \rho_{21}(r)] + n_1[\rho_{22}(r) - \rho_{12}(r)] = n_2\rho_1(r) + n_1\rho_2(r) - 2\rho_{12}(r)$. Таким чином, радіальна концентраційна кореляційна функція [19]

$$4\pi r^2 \rho_{CC}(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \left[\frac{A_{CC}(S)}{n_1n_2} - 1 \right] \sin(Sr) dS = n_2N_1(r) + n_1N_2(r) - 2N_{12}(r) \quad (3.43)$$

визначає середнє значення різниці між кількістю атомів α та кількістю атомів β у сферичному шарі одиничної товщини на відстані r навколо атома α (α і $\beta = 1, 2$). Рівняння (3.42) часто задають у вигляді [20]

$$\frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 n_1 n_2} \int_0^\infty S \left[\frac{A_{CC}(S)}{n_1 n_2} - 1 \right] \sin(Sr) dS = g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r) = \frac{g_{CC}(r)}{(n_1 n_2)^2}, \quad (3.44)$$

де величина $g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)$ задає різницю між координацією односортних і різносортних атомів та вказує на природу хімічного впорядкування у сплаві. Виходячи із (3.44), функцію $\rho_{CC}(r)$ можна записати у вигляді [11]

$$\rho_{CC}(r) = \rho_0 [g_{NN}(r) - g_{12}(r)]. \quad (3.45)$$

Якщо між першим і другим атомами взаємодія відсутня, то вони розподіляються випадково, тобто $g_{12}(r) = g(r) = g_{NN}(r)$ і $\rho_{CC}(r) = 0$, а $A_{CC}(S) = n_1 n_2$ (див. (3.43)). При домінуванні різнойменної координації атомів $g_{12}(r) > g_{NN}(r)$ функція $\rho_{CC}(r)$ набуває від'ємних значень, і навпаки (рис. 3.2). Від'ємний пік при 2,9 Å вказує на переважно різносортну координацію атомів у найближчому оточенні рідкого Li_4Pb [12].

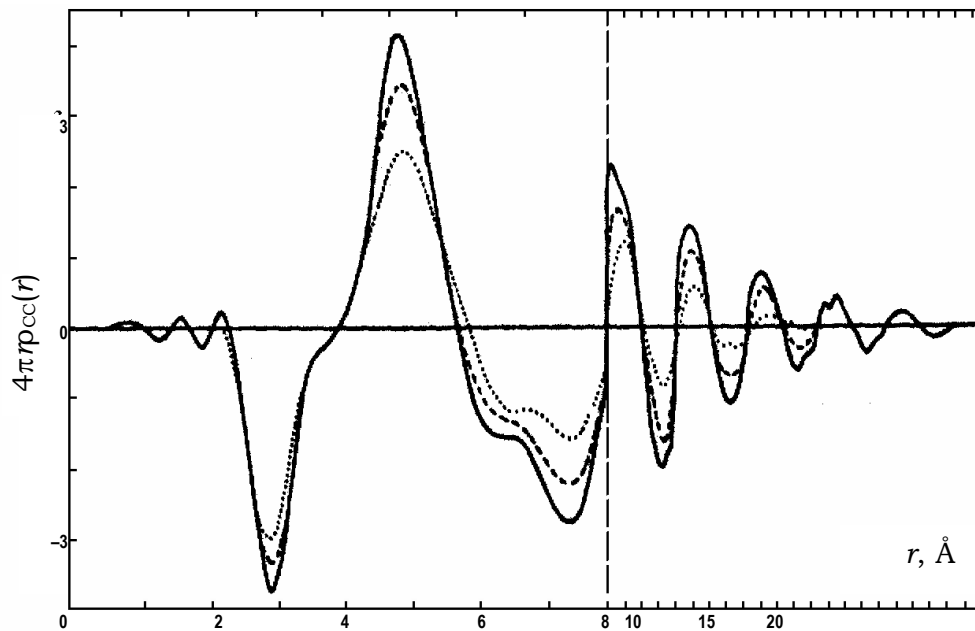


Рис. 3.2. Криві $4\pi r \rho_{cc}(r)$ для рідкого сплаву Li_4Pb при 995 К (суцільна лінія), 1075 К (пунктир) та 1225 К (точкова лінія) [12]

Детальне дослідження характеру впорядкування атомів в аморфних сплавах $\text{Ni}_{26}\text{Ti}_{74}$ та $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ проведено з використанням мето-

дики "нульового" сплаву, оскільки амплітуда розсіювання нейтронів для атома Ti є від'ємною ($b_{Ti} = -0,34 \cdot 10^{-12}$ см), а для атомів Ni та Cu – додатною ($b_{Ni} = 1,03 \cdot 10^{-12}$ см, $b_{Cu} = 0,76 \cdot 10^{-12}$ см) [21], через що сумарний структурний фактор $A(S)$ визначається лише концентраційною складовою $A_{CC}(S)$ (див. (3.29)).

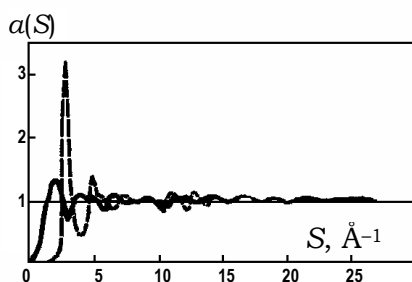


Рис. 3.3 Криві структурного фактора для "нульового" аморфного сплаву $Ni_{26}Ti_{74}$, отримані методом дифракції нейтронів (суцільна лінія) і рентгенівських променів (пунктир) [21]

Результати дифракційного дослідження "нульового" сплаву $Ni_{26}Ti_{74}$ ($\langle f \rangle = \langle b \rangle = 0.0162 \approx 0$ у (3.29)) подано на рис. 3.3, звідки видно суттєву різницю між структурними факторами, отриманими дифракцією нейтронів, і рентгенівських променів.

Концентраційна кореляційна функція $4\pi r \rho_{CC}(r)$, отримана Фур'є-перетворенням $A_{CC}(S)$ ((3.43)), показує від'ємний пік при $2,564 \text{ \AA}$ (рис. 3.4), що вказує на присутність кореляції між атомами Ni та Ti, характерної для інтерметаліду $NiTi_2$. Додатні піки, що спостерігаються в інтервалі від 3 до $4,2 \text{ \AA}$, відповідають внескам від координатій односортих атомів Ni–Ni та Ti–Ti, що мають місце в $NiTi_2$. Отримані результати вказують на подібність у характері ближнього впорядкування атомів в аморфному сплаві та інтерметаліді $NiTi_2$.

На рис. 3.5 подано результати аналогічного дослідження аморфного сплаву $Cu_{40}Ti_{60}$ (тут $\langle f \rangle = \langle b \rangle = 0,1$, що дозволяє вважати домінуючим внесок від $A_{CC}(S)$) порівняно з координацією атомів в інтерметаліді $CuTi$ в інтервалі до 6 \AA . Можна дійти, аналогічно попередньому, висновку про подібність структури ближнього порядку аморфного сплаву та інтерметаліду $CuTi$, однак тут виявляються певні нюанси, порівняно зі сплавом $Ni_{26}Ti_{74}$.

Як видно з рис. 3.4, 3.5 у системі Cu–Ti атоми міді контактують між собою, перебуваючи в першій координаційній сфері, у той час як у системі Ni–Ti такі контакти між атомами нікелю відсутні, хоча розміри атомів Cu та Ni майже однакові.

Таким чином, використання методу Бхатія–Торнтонна у варіанті "нульового" сплаву дає можливість отримати надійні докази існування хімічного ближнього порядку в аморфних сплавах $Ni_{26}Ti_{74}$ і

$\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ та його подібність до характеру ближнього розташування атомів у структурах відповідних хімічних сполук.

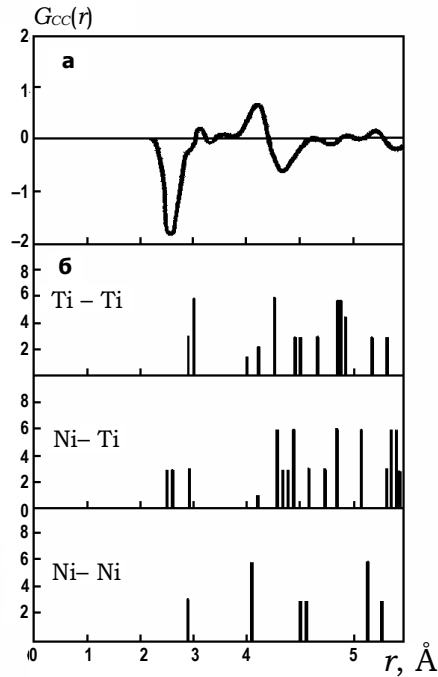


Рис. 3.4. Концентраційна кореляційна функція для "нульового" аморфного сплаву $\text{Ni}_{26}\text{Ti}_{74}$ (а) та парні кореляції Ti-Ti , Ni-Ti та Ni-Ni у кристалічному інтерметаліді NiTi_2 (б) [21]

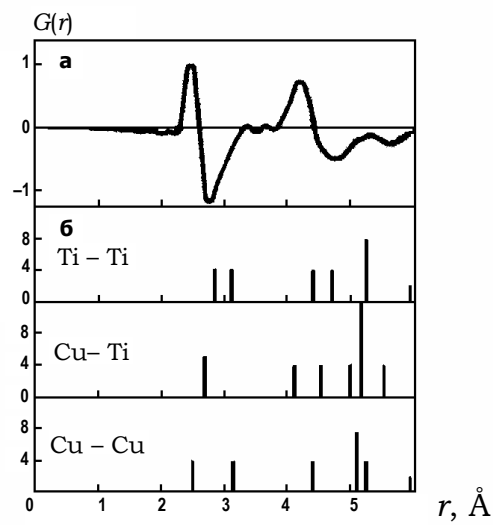


Рис. 3.5. Функція $G(r)$ для аморфного сплаву $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ за даними дифракції нейтронів (а) та парні кореляції Ti-Ti , Cu-Ti та Cu-Cu у кристалічному інтерметаліді CuTi (б) [21]

Ще один аспект практичного застосування ПСФ Бхатія-Торнтон полягає у можливості отримання інформації про ефективний упорядковуючий потенціал міжчастинкової взаємодії ($V_{ord}(r)$), використовуючи наближення [22]

$$V_{ord}(r) = V_{12}(r) - \frac{V_{11}(r) - V_{22}(r)}{2} \approx \frac{-k_B T}{4\pi^2 r \rho_0 n_1 n_2} \int_0^\infty S \left[\frac{n_1 n_2}{A_{CC}(S)} - 1 \right] \sin(Sr) dS, \quad (3.46)$$

із подальшим оцінюванням параметру ω [23]

$$\omega = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \langle g(r) \rangle V_{ord}(r) dr. \quad (3.47)$$

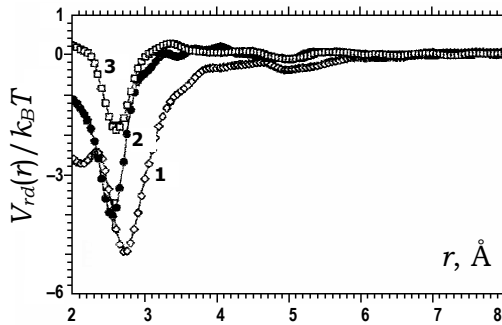


Рис. 3.6. Криві впорядковуючого потенціалу, розраховані з (3.46) для розплавів "нульових" сплавів: 1 – $\text{Mn}_{60}\text{Sb}_{40}$ (1223 К), 2 – $\text{Mn}_{69}\text{Ge}_{31}$ (1253 К), 3 – $\text{Mn}_{66}\text{Ga}_{34}$ (1323 К) [23]

Значна глибина мінімуму на кривих для рідких $\text{Mn}_{60}\text{Sb}_{40}$ та $\text{Mn}_{69}\text{Ge}_{31}$ вказує на переважно різносортну координацію атомів із найближчого оточення, що підтверджується розрахованими значеннями параметру $\omega/k_B T$, який становить, відповідно, $-42,4$ та $-16,9$ із точністю оцінювання 20 % в обох випадках.

Для рідкого $\text{Mn}_{66}\text{Ga}_{34}$ глибина мінімуму потенціальної кривої значно менша (рис. 3.6), а значення параметру $\omega/k_B T$ становить $6,8$, що вказує на переважно односортну координацію атомів із найближчого оточення. На суттєве ослаблення взаємодії між різносортними атомами в досліджених розплавах у напрямі $\text{Mn}_{60}\text{Sb}_{40} \rightarrow \text{Mn}_{69}\text{Ge}_{31} \rightarrow \text{Mn}_{66}\text{Ga}_{34}$ указують експериментальні значення $A_{CC}(0)$, які, відповідно, дорівнюють $0,045$, $0,15$ та $0,42$ та є у перших двох випадках меншими, а для $\text{Mn}_{66}\text{Ga}_{34}$ – помітно більшими за $A_{CC}^{id}(0)$.

Для багатокомпонентних систем в об'ємі можуть виникати флуктуації концентрацій компонентів, що приводить до появи малокутового розсіювання. Для бінарних систем, у межах підходу Бхатія–Торнтонна, можна записати [5]

$$I(S) = N \left[(\Delta f - \delta \langle f \rangle)^2 A_{CC}(S) + \langle f \rangle^2 A_{NN}(S) \right], \quad (3.48)$$

де $\Delta f = f_2 - f_1$, $\delta = (\partial V / \partial n_2) / V$, V – об'єм. Якщо в системі існує критична точка, то поблизу неї концентраційні флуктуації стають суттєвими, що можна проаналізувати за допомогою парціальної функції $A_{CC}(S)$. Згідно із теорією Орнштейна–Церніке,

$$A_{CC}(S) = A_{CC}(0) / (1 + \xi^2 S^2), \quad (3.49)$$

де ξ – так звана довжина кореляцій, яка характеризує довжину хвилі

Тут $\langle g(r) \rangle$ – усереднена парна кореляційна функція, що задається через суму $g_{ij}(r)$ з відповідними коефіцієнтами ((3.39)), для апроксимації яких використовується модель твердих сфер. Такий підхід реалізовано в [23] для розплавів "нульових" сплавів складу $\text{Mn}_{60}\text{Sb}_{40}$, $\text{Mn}_{69}\text{Ge}_{31}$ і $\text{Mn}_{66}\text{Ga}_{34}$, отримані криві $V_{ord}(r)/k_B T$ (рис. 3.6) характеризуються наявністю мінімуму при $2,70 \text{ \AA}$, $2,55 \text{ \AA}$ та $2,60 \text{ \AA}$ відповідно.


концентраційних флуктуацій. За значних флуктуацій концентрації вирішальний внесок до кривої розсіювання в області малих кутів дає $A_{CC}(S)$, а внесками від $A_{NN}(S)$ у (3.48) можна знехтувати. Малокутове розсіювання з використанням співвідношень (3.48)–(3.49) широко використовується для дослідження рідких сплавів поблизу критичної точки. Малокутове розсіювання нейтронів проведене для сплаву Al–Zn (із критичним складом 39,5 ат. % Zn) за температур від 10 до 100 °C вище критичної (322 °C) дозволило спостерігати зміну ξ від 22 до 5 Å.

Література

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М., 1978.
2. Лашко А.С. // Вопр. физики металлов и металловедения. – К., 1954. – № 5. – С. 15–20.
3. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. – К., 1966.
4. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Л., 1977.
5. Свергун Л.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М., 1986.
6. Лашко А.С. // Вопр. физики металлов и металловедения. – 1955. – № 6. – С. 66–69.
7. Лашко А.С. // Журн. физ. химии. – 1959. – Т. 33, № 8. – С. 1730–1738.
8. Faber T.E., Ziman J.M. // Phil. Mag. – 1965. – Vol. 11. – P. 153–173.
9. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. – М., 1985.
10. Аморфные металлические сплавы / В.В. Немошкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др. – К., 1987.
11. Металлические стекла: Вып. 2: Атомная структура и динамика, электронная структура и магнитные свойства: Пер. с англ. / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта. – М., 1988.
12. Ruppertsberg H., Reiter H. // J. Phys. F: Met. Phys. – 1982. – Vol. 12, № 7. – P. 1311–1325.
13. Ashcroft N.W., Langreth D.C. // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 156, № 3. – P. 685–692.
14. Enderby J.E., North D.M. // Phys. and Chem. Liquids. – 1968. – Vol. 1, № 1. – P. 1–11.
15. Bhatia A.B., Thornton D.E. // Phys. Rev. B: Solid State. – 1970. – Vol. 2, № 8. – P. 3004–3012.
16. Жидкие металлы: Материалы III междунар. конф. по жидким металлам / Под ред. Р. Эванса и Д. Гринвуда; Пер. с англ. – М., 1980.
17. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М., 1973.
18. Казимиров В.П. // Расплавы. – 1993. – № 2. – С. 91–95.
19. Ruppertsberg H., Egger H. // J. Chem. Phys. – 1975. – Vol. 12. – P. 4095–4103.
20. Grosdidier B., Nigon M., Auchet J., Gasser J.G. // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – Vol. 312–314. – P. 99–103.
21. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. – М., 1987.
22. Hoshino K., Young W.H. // J. Phys.: Met. Phys. – 1986. – Vol. 16, № 10. – P. 1671–1680.
23. Grosdidier B., Ben Abdallah A., Gasser J.G. // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 3069–3073.

Розділ 4

МЕТОД ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ ПІД ВЕЛИКИМИ КУТАМИ



Найбільшого застосування в дифракційних дослідженнях непорядкованих систем знайшов метод дифракції рентгенівських променів, оскільки отримання достовірних даних про структуру досліджуваного об'єкта при високих температурах у цьому випадку потребує найменших затрат. Для генерації рентгенівських променів використовується рентгенівська трубка в сукупності з високовольтним трансформатором. Рентгенівська трубка – звичайний високовольтний вакуумний діод, а генеруючий пристрій – високовольтний трансформатор з випрямлячем. Найбільш точним пристроєм рентгенівського дифрактометра є гоніометр, який обертає навколо власної осі два плеча, на одному з яких закріплена рентгенівська трубка, а на другому – детектор рентгенівських квантів. При створенні високотемпературних дифрактометрів необхідна конструкторська розробка систем, що забезпечують нагрівання зразка, вимірювання та стабілізацію температури, створення вакууму в робочій частині камери та можливість заповнення її інертним газом для усунення окиснення й випаровування зразка, фокусування рентгенівських променів, швидке встановлення в камері зразка та його ефективне центрування, що має проводитися без порушення вакууму. При цьому, зважаючи на дифузний характер розсіювання від рідини, необхідно забезпечити максимально можливу інтенсивність розсіяних рентгенівських променів. При дослідженні хімічно активних розплавів необхідно створити умови, за яких взаємодія розплаву з матеріалом тигля була б неможливою або ж зведена до мінімуму.

Конструкції рентгенівських дифрактометрів для дослідження високотемпературних розплавів описано в низці робіт [1–3; 11; 16–18; 28]. У більшості з них для нагрівання зразків застосовують резистивні печі та систему теплових екранів. У [17] застосовано високочастотний (індукційний) метод нагріву. Конструкція робочої камери в цитованих роботах передбачає проходження первинних і розсіяних, від вільної поверхні розплаву, рентгенівських променів через берилієве вікно, розміри якого дозволяють фіксувати дифракційну картину в широкому інтервалі кутів розсіювання. Крім сказаного, камера повинна мати надійну систему охолодження.

Монохроматизація випромінювання здійснюється з використанням традиційних кристалічних монохроматорів, розташованих на первинному [16] або дифрагованому пучку. В останньому випадку повністю відсікається некогерентне розсіювання, що виникає при взаємодії рентгенівських променів з матеріалом зразка. Інший метод монохроматизації передбачає використання пари диференціальних збалансованих фільтрів, розташованих на дифрагованому пучку [18; 28]. Ретельний підбір матеріалу для фільтрів та їхнє коректне балансування дозволяє отримати високу інтенсивність результуючого випромінювання.

4.1. Апаратура

На терені колишнього СРСР, а також в Україні не налагоджене серійне виробництво обладнання для рентгенографічного дослідження рідин. У зв'язку з цим необхідний комплект апаратури для проведення подібних досліджень розробляється безпосередньо в лабораторіях на основі серійного комплектуючого обладнання з використанням виробничої бази дослідницьких закладів.

4.1.1. Конструкція та робота рентгенівського устаткування

На рис. 4.1 показано конструкцію дослідницького приладу, який використовується для рентгенодифракційного дослідження структури металічних та оксидних розплавів в Інституті металургії Уральського відділення РАН [28]. Прилад містить вакуумну камеру діаметром 200 мм, що охолоджується водою (1), систему зубчастих зчеплень (11) для переміщення двох кронштейнів 12, на яких закріплені рентгенівсь-

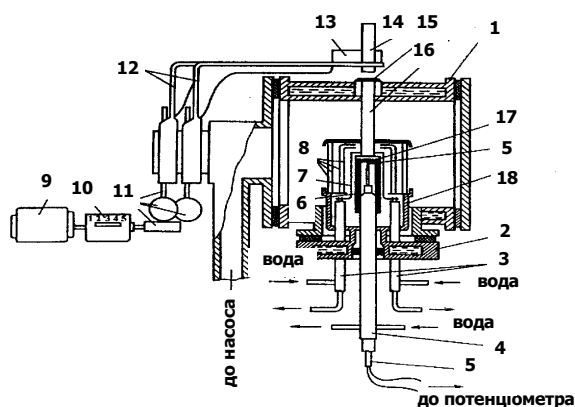


Рис. 4.1. Схема устаткування для рентгеноструктурного аналізу рідких металів та оксидів [28]

ка трубка (13) та рентгеновський детектор (14), двигун із коробкою швидкостей (10). На нижньому фланці (2) встановлено підставку (18) із системою екранів (8). Молибденовий нагрівач (7) з'єднаний з мідними струмопідводами (3), що проходять крізь вакуумні ущільнення фланцю. Тигель з Al_2O_3 (BeO) із розплавленим зразком (17) розташований на керамічній підставці (6) та рухливому підтримувачі зразка (4), у середині якого розташована $W, W-Re$ термопара, яка торкається дна тигля. За допомогою спеціального підйомного пристрою, закріпленого із зовнішнього боку фланцю, підтримувач зразка може рухатись у вертикальному напрямку. Для пропускання рентгеновських променів у корпусі камери зроблена щілина 16, шириною 8 см, яка вакуумується за допомогою алюмінієвої або берилієвої фольги. Коробка швидкостей дозволяє регулювати швидкість обертання детектора та рентгеновської трубки в інтервалі від 1 до 20 $^{\circ}C/хв$. Кут падіння рентгеновського випромінювання на поверхню розплавленого зразка вимірюється спеціальним лічильником з точністю $0,1^{\circ}$ та вище [1]. Як детектор рентгеновського випромінювання застосовується сцинтиляційний лічильник із кристалом NaI , активованим Tl . В експериментах використовували MoK_{α} -випромінювання, монохроматизоване збалансованими диференціальними фільтрами та амплітудним дискримінатором імпульсів. Для отримання плоскої поверхні використовували керамічний тигель діаметром 0,04-0,045 м. Маса металічного зразка становила 0,1 кг. Конструкція дифрактометра дозволяє фіксувати криву розсіювання або в неперервному режимі із записом інформації на самописному електронному потенціометрі, або в дискретному режимі з певним кутовим кроком, в інтервалі кутів розсіювання $5-120^{\circ}$.

Високотемпературний рентгеновський $\theta-\theta$ – дифрактометр, що функціонує на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, базується на використанні серійного обладнання, як-то: високовольний генератор ВІП-2-50-60, гоніометр ГУР-4 та ряд інших пристроїв. Корпус рентгеновської трубки значно

полегшено за рахунок використання алюмінієвих сплавів, що дає можливість розвантажити плечі гоніометра. Монохроматизація MoK_α -випромінювання здійснюється парою диференціальних збалансованих Zr-Y фільтрів, розміщених у дифрагованому пучку. Дифракційний експеримент проводиться в автоматичному режимі з використанням комп'ютера. Дифрактометр забезпечує:

- ♦ отримання кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання за температур до 2000 К як у вакуумі, так і в захисній атмосфері інертного газу в широкому інтервалі кутів розсіювання;
- ♦ максимальну автоматизацію дифракційного експерименту;
- ♦ виведення експериментальної інформації на комп'ютер та монітор, що дає можливість візуального контролю за якістю кривої розсіювання;
- ♦ великий ступінь надійності та безпеки в експлуатації, простоту в обслуговуванні та відтворюваність експериментальних даних за повторних досліджень.

Дифрактометри, виготовлені для подібних цілей, або деякі пристрої до них описано в [1–16]. Деякі методичні та технічні рекомендації заповзичено із [8–13].

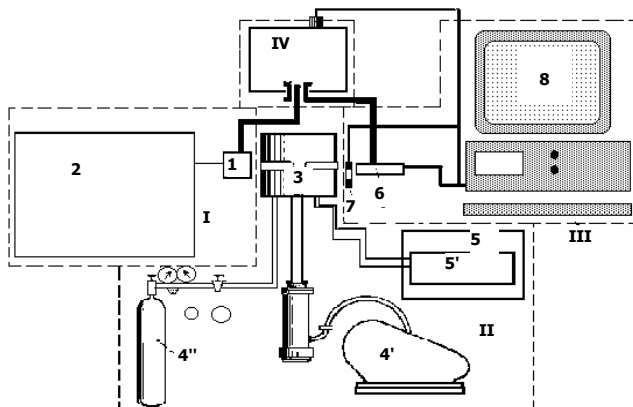


Рис. 4.2 Схема устаткування для рентгенодифракційного дослідження високотемпературних розплавів [18]

Конструктивно дифрактометр складається із блоків (рис. 4.2):

I. Джерела рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка (1), джерело живлення трубки (2)).

II. Вакуумної камери (сама вакуумна камера (3) (вакуумний агрегат (4) із форвакуумним насосом (4') і балоном із гелієм (4''), джерело живлення нагрівача (5) із блоком стабілізації температури (5')).

III. Реєстрації рентгенівського випромінювання, що базується

на ПЕОМ і платах, які з неї живляться. На ПЕОМ встановлено програму "XRaySoft" зі стандартними структурою та засобами управління, що прийняті в системі Windows 95-2000. У процесі проведення експерименту програмний комплекс забезпечує:

- ♦ реєстрацію інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання залежно від кута розсіювання в заданому діапазоні та заданим кроком зміни кута;
- ♦ реєстрацію даних на два канали з різними диференціальними фільтрами при одному кутовому скануванні;
- ♦ візуалізацію отриманих дифрактограм у режимі реального часу;
- ♦ запис результатів на жорсткий диск з формуванням файлу, що містить масив отриманих даних та опис умов експерименту.

Програма запам'ятовує поточне положення осі гоніометра та надає оператору можливість введення нового положення. Параметри налаштування програми автоматично зберігаються при виході у файлі конфігурації та автоматично завантажуються при запуску.

Далі на рисунку показано: лічильник квантів рентгенівського випромінювання (6), система диференціальних фільтрів (7), блок реєстрації. Для виведення інформації застосовуються серійні комплекти: накопичувачі на магнітних дисках, графічний дисплей, цифродрук тощо.

IV. Рентгенівський гоніометр із кроковим двигуном.

Управління диференціальними фільтрами та кроковим двигуном гоніометра забезпечується пристроями, які керуються ПЕОМ.

4.1.2. Особливості конструкції дифрактометра

Дифрактометр для рентгенографічних досліджень (див. рис. 4.2) має гоніометр з горизонтальною віссю та працює в режимі θ - θ -дифрактометра, що передбачає одночасне переміщення рентгенівської трубки й детектора на заданий кут у зустрічному напрямку. Як і в серійному дифрактометрі типу ДРОН, за нульового положення плечей гоніометра всі обмежувальні щілини та поверхня рідкого зразка розташовуються в одній площині. Конструкція гоніометра в такому випадку ускладнюється, оскільки на одному його плечі розташована важка рентгенівська трубка.

Використання серійного гоніометра передбачає зміни у блоці шестерень, які б забезпечили зустрічний рух рентгенівської трубки та детектора з однаковими кутовими швидкостями. У цьому випадку забезпечується схема фокусування за Бреггом-Брентаном (рис. 4.3), за якою кут падіння та відбивання рентгенівських променів є рівними. Первинний пучок з рентгенівської трубки (А) падає під бреггівським кутом θ на вільну поверхню рідини (В), розсіюється та попадає в де-

тєктор (С). У режимі зйомки вісь детектора та трубки, проходячи крізь обмежуючі щілини, утворює однаковий кут θ із поверхнею зразка, тобто реалізується принцип θ - θ -дифрактометра [2–3]. На рис. 4.3 та 4.4 штрих-пунктиром подано нульове положення гоніометра (режим юстирування). При цьому вісь гоніометра, нульове положення трубки та детектора перебувають в одній площині, а половина інтенсивності рентгенівського випромінювання "обрізана" поверхнею зразка. У такій схемі на плечі гоніометра діють значні навантаження (рентгенівська трубка й детектор із системою диференціальних фільтрів). Для забезпечення надійної роботи приладу встановлено збалансовану систему противаг.

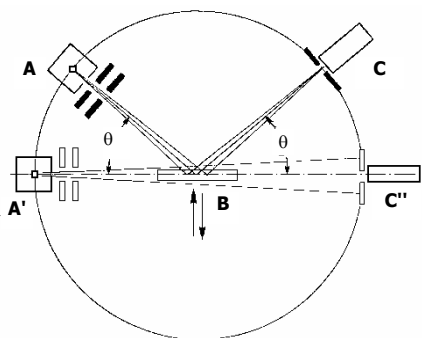


Рис. 4.3. Схема фокусування за Бреггом–Брентано (метод на "відбиття" рентгенівських променів від поверхні розплаву)

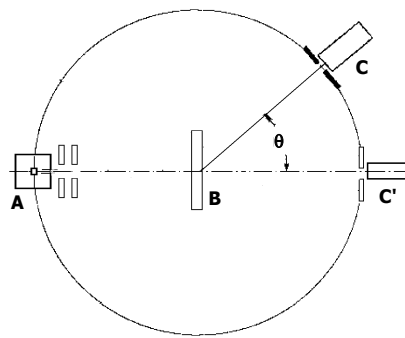


Рис. 4.4. Схема фокусування за Бреггом – Брентано (метод на "проходження" рентгенівських променів через розплав)

Інша схема, що використовується в дифракційних дослідженнях, передбачає проходження рентгенівських променів через рідкий зразок (див. рис. 4.4). Рідина знаходиться в кюветі із матеріалу, який слабо поглинає рентгенівські промені: берилій, кварц тощо. Рентгенівська трубка закріплена нерухомо, а детектор переміщується по сферичній поверхні, реєструючи розсіяне випромінювання під кутом 2θ у кожній точці. Така схема фокусування ускладнює дослідження, оскільки в цьому випадку необхідно отримати криву розсіювання від рідкого зразка, що знаходиться в кюветі та криву розсіювання від порожньої кювети. Дослідження за такою схемою застосовуються рідко, в основному для рідин з невеликою температурою плавлення та невеликим атомним фактором розсіювання, наприклад, при дослідженні водних розчинів.

Як джерело рентгенівського випромінювання використовується рентгенівська трубка типу БСВ-23 потужністю 1,2 кВт або ж інші

трубки подібного типу: БСВ-24, БСВ-28 тощо [14]. Живлення рентгеновської трубки здійснюється від серійного високовольтного генератора ВИП-2-50-60.

4.1.3. Конструкція та робота блока вакуумної камери

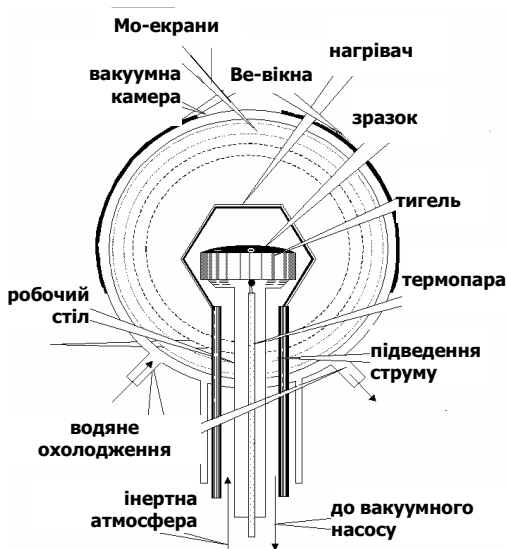


Рис. 4.5. Високотемпературна рентгеновська камера

Шток механізму юстирування закріплюється нагрівач, стіл зразка, рухомий блок екранів і термопара. Термопара та нагрівач з'єднані гнучкими провідниками з вакуумними струмопідводами. Додатково застосовано нерухомий блок екранів, установлений на внутрішній стінці камери. Шток механізму юстирування припаяно до сильфону з нержавіючої сталі, що дає можливість переміщувати його вертикально за допомогою мікрогвинта. На ньому закріплено робочу гайку, що одночасно є першою шестернею редуктора, на якому встановлено реверсивний електродвигун. Таким чином штوک може рухатися вгору-вниз із середньою швидкістю 1 мм/хв.

Така конструкція дозволяє забезпечити постійну температуру розплавленого зразка, оскільки він завжди міститься на постійній відстані від нагрівача. Нагрівач виготовлено із біфілярно намотаних витків вольфраму діаметром 2 мм. У ньому є вікно для вільного прохо-

Вакуумна камера власної конструкції (рис. 4.5) розташована на робочому столі дифрактометра, який приєднаний до капітальної стіни на консолях. Робочий стіл одночасно є й нижньою кришкою камери, де розташовано механізм юстирування зразка, струмопідводи нагрівача та термопари. Шток механізму юстирування та струмопідводи нагрівача охолоджуються проточною водою. У камері є вікно, яке вакуумоване берилієвою фольгою товщиною 0,3 мм для пропускання первинних і розсіяних рентгеновських променів. У боковій кришці є кварцове вікно для спостереження за поверхнею розплаву під час експерименту. На

дження рентгенівських променів. Аналогічні вікна виготовлено в рухомому та нерухомому блоках екранів.

Для живлення нагрівача застосовано серійний блок ВРТ-3 із вольфрам-вольфрам-ренієвою термопарою та понижуючим трансформатором. Точність стабілізації температури становить $\pm 0,5$ °С.

Вакуум у камері створюється високовакуумним насосом ЦВА-100 та форвакуумним насосом. Після досягнення необхідного вакууму в камеру, за необхідності, напускається високочистий гелій.

4.1.4. Рентгенівський гоніометр

В описаному дифрактометрі використовується серійний рентгенівський гоніометр ГУР-4 [9], що працює в дискретному режимі – переміщення "плечей" гоніометра в заданому кутовому інтервалі з певним кроком. В основному використовується схема на "відбивання" рентгенівських променів від вільної поверхні рідкого зразка (див. рис. 4.3).

Юстирування гоніометра провадиться таким чином. За допомогою катетометра обмежуючі щілини гоніометра встановлюються в нульовому положенні в одній площині з віссю гоніометра. Незначним вертикальним переміщенням рентгенівської трубки досягається максимальне значення інтенсивності при використанні щілин розміром 0,1 мм. Далі, за допомогою флуоресцентного екрана, що встановлювався на місці зразка, визначається місце падіння рентгенівських променів. Якщо рентгенівський промінь потрапив у центр зразка і був паралельний осі гоніометра, то юстирування вважається завершеним. Якість юстирування контролювалося зйомкою стандартного зразка (використовувався плавлений кварц).

4.1.5. Конструкція та робота блока реєстрації розсіяного рентгенівського випромінювання

Блок реєстрації розсіяного рентгенівського випромінювання включає:

- ♦ сцинтиляційний детектор БДС-6 [15];
- ♦ диференціальні фільтри [3-6];
- ♦ обчислювальний пристрій (у ПЕОМ);
- ♦ комплектуючі пристрої для виведення інформації.

4.1.6. Монохроматизація випромінювання

Монохроматизацію рентгенівського випромінювання можна здійснити за допомогою відбиття рентгенівських променів від певної кристалографічної поверхні монокристалу або за допомогою диференціальних фільтрів. Перший метод найефективніший для вилучення всіх видів нехарактеристичного випромінювання.

Однак кристалічні монохроматори сильно знижують інтенсивність рентгенівського випромінювання. При роботі з монохроматорами необхідно враховувати, що разом із випромінюванням з довжиною хвилі λ у спектрі присутні і вищі гармоніки $\lambda/2$, $\lambda/3$. Усунути це явище можна за допомогою зниження напруги на рентгенівській трубці, або підбором кристалів монохроматорів. Основні характеристики кристалічних монохроматорів наведено в монографії [16], а застосування в дифракційних дослідженнях із розплавами – в огляді [17]. Дуже високу роздільну здатність має монохроматор із пірографіта. Метод диференціальних фільтрів у поєднанні з амплітудною дискримінацією забезпечує високий ступінь монохроматизації рентгенівських променів при мінімальному ослабленні характеристичного K_α -випромінювання [3–6]. Система диференціальних фільтрів складається із двох збалансованих селективно-поглинаючих фільтрів, які виготовляються з елементів із близькими атомними номерами, краї поглинання яких розташовані по обидва боки від спектральної лінії характеристичного випромінювання (рис. 4.6). Товщина фільтрів добирається таким чином, щоб поза спектрального вікна (область між краями поглинання фільтрів) пропускання обох фільтрів було однаковим. Таким чином, різниця між інтенсивностями дифрагованих променів, що пройшли через кожний із фільтрів, дорівнює інтенсивності монохроматизованого розсіяного випромінювання.

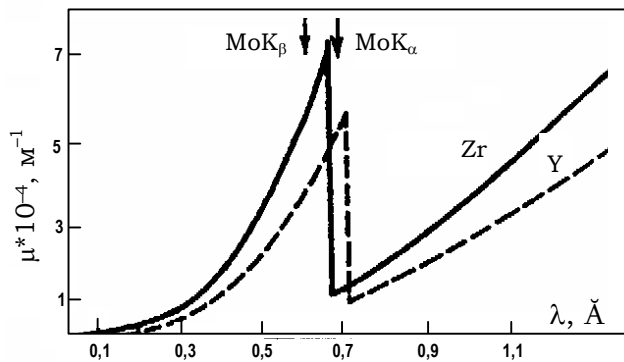


Рис. 4.6. Залежність лінійних коефіцієнтів поглинання цирконію та ітрію від довжини хвилі рентгенівського випромінювання [18–19]

Товщина фільтрів добирається таким чином, щоб поза спектрального вікна (область між краями поглинання фільтрів) пропускання обох фільтрів було однаковим. Таким чином, різниця між інтенсивностями дифрагованих променів, що пройшли через кожний із фільтрів, дорівнює інтенсивності монохроматизованого розсіяного випромінювання.

Для MoK_α -випромінювання використовується пара диференціальних фільтрів Zr-Y, виготовлених із ZrO_2 та Y_2O_3 , K-край поглинання яких (0,689 Å для Zr та 0,728 Å для Y) розташований по обидва боки від довжини хвилі 0,71069 Å MoK_α -випромінювання. Завдяки черговий роботі фільтрів утворюється спектральне вікно шириною $\Delta\lambda = 0,039$ Å. Балансування фільтрів проводилося за K_β – лінії монокристалу кварцу. Розташування фільтрів у дифрагованих променях зменшує інтенсивність флуоресцентного випромінювання, що виникає при взаємодії рентгенівських променів зі зразком. Разом із тим, за такого розташування фільтрів має місце поступове зменшення інтенсивності некогерентного розсіювання, починаючи з $S \approx 6$ Å⁻¹, що робить необхідним урахувати при нормуванні експериментальної кривої інтенсивності кутовий множник $W(\theta)$ для некогерентного розсіювання. Причина полягає в тому, що довжина хвилі рентгенівського некогерентного розсіювання λ' змінюється залежно від кута θ відповідно до рівняння

$$\lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{mc} \sin^2 \theta, \quad (4.1)$$

де λ_0 – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, h – стала Планка, m – маса електрона, c – швидкість світла.

Можливе також виготовлення двох фільтрів з металічних Zr та Y товщиною 0,07–0,1 мм, що дає можливість отримати близьку до максимальної інтенсивність [28].

4.1.7. Юстирування установки та зразка

Юстирування установки проводиться у такій послідовності: плечі дифрактометра, на яких розташована рентгенівська трубка та сцинтиляційний детектор, встановлюються в горизонтальному (нульовому) положенні. Далі, за допомогою катетометра, усі щілини також виставляються в горизонтальне положення так, щоб щілини та вісь гоніометра перебували в одній площині (положення A' – B – C' на рис. 4.3). Після цього, переміщуючи рентгенівську трубку, домагаються максимуму інтенсивності. Якщо в центрі прямої, яка проходить крізь щілини для юстирування, розмістити поверхню зразка, то установка вважається від'юстованою за умови рівності відстаней від осі гоніометра до першої щілини детектора та фокуса рентгенівської трубки. Юстирування установки проводиться з періодичністю один раз на півроку або при заміні рентгенівської трубки.

Юстирування зразка проводиться за нульового положення рентгенівської трубки та детектора з використанням обмежуючих щілин мінімального розміру (по 0,05 мм). Зразок можна вважати від'юстованим, якщо при зміні висоти поверхні зразка детектор рентгенівських квантів фіксує половину первинної інтенсивності. Юстирування зразка проводиться перед кожною зйомкою за допомогою пристрою з реверсивним двигуном і редуктором.

4.2. Обробка результатів

4.2.1. Отримання експериментальних КІ, розрахунок СФ і ФРРА

Інтенсивність розсіяного випромінювання реєстрували в кутовому інтервалі (2–47,5°) за θ із кроком 15' в інтервалі (2–25°) та 30' – в інтервалі (25–47,5°) за методом сталого часу набору імпульсів. Для кожного зразка отримували не менше п'яти кривих за заданої температури. Експериментально отримана інтенсивність розсіяного випромінювання у відносних одиницях $I^{exp}(S)$ визначається із виразу

$$I^{exp}(S) = I_{Zr}(S) - I_Y(S), \quad (4.2)$$

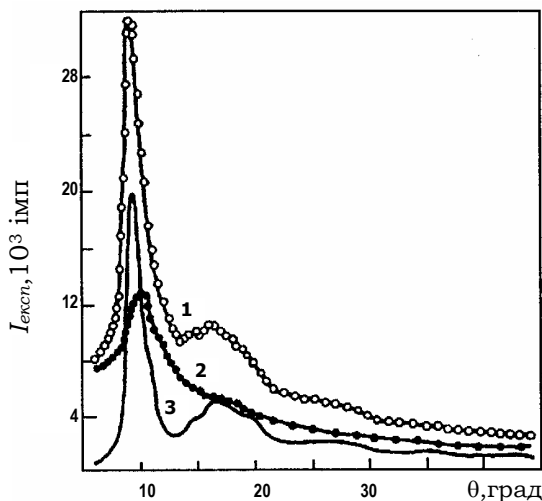


Рис. 4.7. Криві розсіяних рентгенівських променів рідким Fe (1823К): 1 – Zr-фільтр; 2 – Y-фільтр; 3 – різниця між цирконієвим та ітрієвим фільтрами [28]

де $I_{Zr}(S)$ та $I_Y(S)$ – інтенсивність випромінювання, що пройшло через Zr- та Y-фільтри, відповідно. Загальний вигляд експериментальних кривих подано на рис. 4.7.

Попередня обробка даних включає згладжування із подальшою інтерполяцією за методом Ньютона із кроком 0,25° за θ на всьому кутовому діапазоні. Кількість вузлів інтерполяції дорівнювало шести. Використовувався метод локального згладжування [20], суть якого полягає в наближенні нескладних параметризованих функцій до експериментальної кривої за методом найменших квадратів.

Ураховуючи складний характер кривої інтенсивності, згладжування проводилось поліномами різного ступеня та з різним числом вузлових точок для початкового й наступних інтервалів. Значення інтенсивності розсіяного випромінювання, яке реєструється в експерименті у спрощеному вигляді, можна представити як [3]

$$I^{exp}(S) = PA \left[I^{коз}(S) + I^{нк}(S) \right], \quad (4.3)$$

де P та A – множники, які враховують поляризацію й поглинання рентгенівських променів у зразку, $I^{коз}(S)$, $I^{нк}(S)$ – когерентна та некогерентна складові розсіяного випромінювання, відповідно. Для диференціальних фільтрів множник поляризації розраховується за

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (4.4)$$

Для θ - θ -дифрактометра множник поглинання є сталою величиною та в розрахунках не враховується. Нормування експериментальних кривих інтенсивності до електронних одиниць проводилось за законом збереження інтенсивності, але двома шляхами. У першому варіанті коефіцієнт нормування розраховується за рівнянням [21]

$$K = \frac{\int_{S_1}^{S_2} \left[\sum n_i f_i^2(S) + \sum n_i I_i^{нк}(S) \right] S^2 dS}{\int_{S_1}^{S_2} I^{exp}(S) S^2 ds}. \quad (4.5)$$

Тут $I_i^{нк}(S)$ та $f_i(S)$, інтенсивність некогерентного розсіювання та атомний фактор розсіювання i -го компонента, відповідно, значення яких наведено в роботах [22–23], S_1 та S_2 – мінімальне й максимальне значення вектора дифракції, що відповідають кутовому інтервалу, у межах якого отримано експериментальну криву розсіювання. Нормувану до електронних одиниць інтенсивність когерентно розсіяного випромінювання $I(S)$ розраховують за рівнянням

$$I(S) = KI^{exp}(S) - \sum_i n_i I_i^{нк}(S), \quad (4.6)$$

яку використовують у подальшому для розрахунку структурного фактора $a(S)$.

Інший метод нормування полягає в тому, що некогерентну складову можна вилучити без використання аналітичних методів, застосовуючи підхід, запропонований Я. Стецівим [24–26]. Цей метод можна назвати універсальним, оскільки за його допомогою реально вилучити всі складові некогерентного розсіювання (багаторазове, флуоресцентне тощо). Слід зазначити, що у (4.5) використовуються табульовані значення некогерентного розсіювання, зумовленого лише ефектом Комптона. Привабливість методу Я. Стеціва полягає в тому, що тут немає значення походження некогерентного розсіювання, яке може мати складну природу, і не піддається теоретичному осмисленню. Вихідна вимога полягає в тому, що когерентна складова кривої розсіювання має рівномірно коливатися навколо лінії фону. Це, у свою чергу, впливає з вимоги осциляції структурного фактора навколо одиниці. Для зручності проведення лінії фону експериментальну криву інтенсивності приводять до вигляду

$$I^{exp}(c)/P \sum_i n_i f_i^2(S),$$

що значно загострює осциляції і створює можливості для їх надійного виділення.

Критерієм коректності проведення лінії фону $I_\phi(s)/P \sum n_i f_i^2(S)$ є дотримання рівності

$$\int_{S_1}^{S_2} \frac{I^{exp}(S)}{P \sum_i n_i f_i^2(S)} dS = \int_{S_1}^{S_2} \frac{I_\phi(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} dS. \quad (4.7)$$

Тоді

$$a(S)-1 = \frac{I^{exp}(S) - \sum_i n_i f_i^2(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} = K \left[\frac{I^{exp}(S)}{P \sum_i n_i f_i^2(S)} - \frac{I_\phi(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} \right]. \quad (4.8)$$

Значення коефіцієнта нормування можна знайти двома шляхами:

а) як середнє між максимальним і мінімальним значенням функцій

$I^{exp}(S)/P \sum n_i f_i^2(S)$ та $I_\phi(S)/\sum n_i f_i^2(s)$:

$$K_{сер} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{I_\phi(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} - \frac{I^{exp}(S)}{P \sum_i n_i f_i^2(S)} \right)_{\max} + \left(\frac{I_\phi(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} \right)_{\min} \right]; \quad (4.9)$$

б) із КРРА в області $r < R_1$, де R_1 – найкоротша міжатомна відстань

$$4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} K \cdot \int_{S_1}^{S_2} S \left[\frac{I^{exp}(S)}{P \sum_i n_i f_i^2(S)} - \frac{I_0(S)}{\sum_i n_i f_i^2(S)} \right] \sin(Sr) dS = KF(r). \quad (4.10)$$

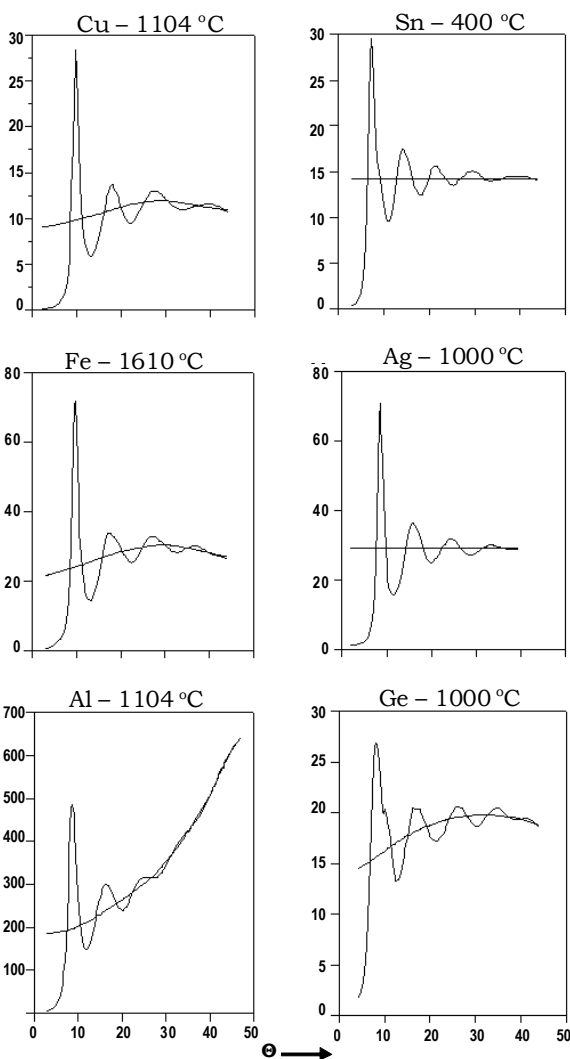


Рис. 4.8. Криві $I(S)/Pf^2(S)$ (лінії з інтенсивними максимумами) і лінії фону $I_\phi(S)/Pf^2(S)$, проведені за методикою Стеціва для рідких металів

Із (4.10) випливає, що при $r < R_1$ $\rho(r) = 0$, і крива $KF(r)$ трансформується в параболу $-4\pi r^2 \rho_0$. Однак, на криву $F(r)$ в області малих r накладаються хибні осциляції, що зумовлено помилками вимірювання та обробки експериментальних даних, тому вона осцилює навколо параболу $-4\pi r^2 \rho_0$, і значення площ, обмежених кривими $KF(r)$ та $-4\pi r^2 \rho_0$, мають бути рівними

$$K \int_0^{R_0} F(r) dr = - \int_0^{R_0} 4\pi r^2 \rho_0 dr, \quad (4.11)$$

звідки можна розрахувати коефіцієнт нормування. У (4.11) значення радіусу R_0 знаходиться поблизу першого максимуму, де функція $F(r)$ ще від'ємна. Практично коефіцієнт нормування знаходиться відповідно до методу послідовних наближень з використанням (4.9)–(4.11).

Ця методика нормування експериментальних KI виявилася ефективною. Щоб довести ідентичність нормування за методом Стеціва та за іншими відомими методами, розглянемо результати, отримані для

деяких рідких металів [27]. На рис. 4.8 подано реалізацію першого етапу методу Стеців – проведення лінії фону. Отримані при цьому криві СФ і КРРА, а також значення структурних параметрів не відрізняються від кривих, отриманих з використанням нормування за (4.5). На рис. 4.9 подано результати розрахунку коефіцієнта нормування за (4.11) на прикладі рідкого срібла, порівняно із традиційно використовуваною методикою ((4.5)) [27], а на рис. 4.10 – послідовність реалізації методу Стеців для оксидного розплавленого матеріалу.

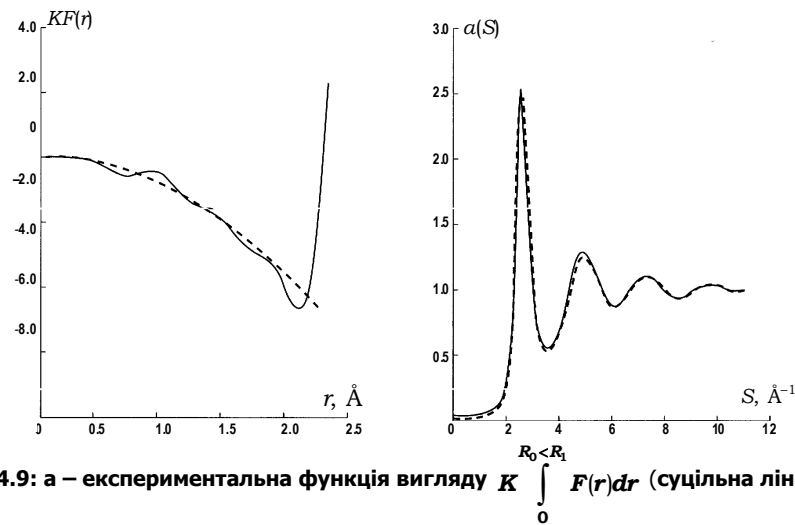


Рис. 4.9: а – експериментальна функція вигляду $K \int_0^{R_0 < R_1} F(r) dr$ (суцільна лінія)

та крива середньої густини типу $\int_0^{R_0 < R_1} 4\pi r^2 \rho_0 dr$ (пунктир) за оптимального значення коефіцієнта нормування; б – криві СФ для рідкого Ag: пунктирна лінія – нормування за (4.5), суцільна – нормування за Стецівим

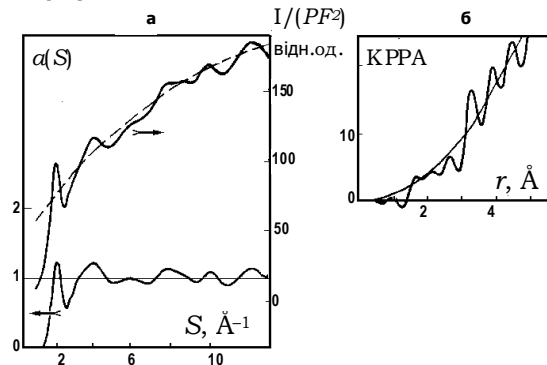


Рис. 4.10. Нормування за Стецівим для оксидного розплаву промислового призначення: а – крива $I^{exp}(S)/PF^2(S)$ та СФ; б – КРРА

На закінчення зазначимо, що застосування вказаної методики особливо ефективно у випадку дослідження розплавів систем, до складу яких входять атоми легких елементів зі слабкою поглинаючою спроможністю рентгенівських променів, а також за наявності значної частки флуоресцентного випромінювання в загальній кривій інтенсивності випромінювання, розсіяного досліджуванним зразком.

4.2.2. Похибки вимірювання кривих інтенсивності

Середньостатистична похибка в експериментальній кривій розсіювання зумовлена статистичною природою рентгенівських імпульсів, при зйомці за фіксованим часом набору імпульсів не є сталою величиною і зростає зі збільшенням кута розсіювання. Крім цієї, є інші похибки, обумовлені конкретними умовами проведення експерименту. Похибку в положенні першого максимуму (S_1) кривої інтенсивності, яка викликана відхиленням поверхні зразка від осі гоніометра, можна оцінити за рівнянням [3; 28]

$$\Delta S_1 = \lambda \frac{4\pi h_r}{\lambda R_r} \cos^2 \theta, \quad (4.12)$$

де R_r – радіус гоніометра, h_r – величина зміщення поверхні розплаву від горизонтальної площини. Якщо $R_r = 0,180$ м, $h_r = 0,00005$ м, $\theta = 9^\circ$, а $\lambda = 0,071069$ нм, то похибка в положенні першого максимуму KI не перевищує $0,005$ нм⁻¹, зменшуючись зі зростанням кута розсіювання. Стандартна похибка вимірювання кута знаходиться в межах $0,02^\circ$, що відповідає $0,1$ нм⁻¹ за S . Таким чином, сумарна похибка становить $\sim 0,11$ нм⁻¹.

При використанні диференціальних фільтрів статистична похибка у вимірюванні інтенсивності

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I_{Zr}(S) + I_Y(S)}}{I_{Zr}(S) - I_Y(S)}. \quad (4.13)$$

У [28] для розплавленого заліза статична похибка ε на вершині першого максимуму становить $\sim 1\%$, а при $\theta = 35^\circ$ ($S = 10 \text{ \AA}^{-1}$) $\varepsilon \sim 4\%$. Відносну похибку у вимірюванні інтенсивності, якщо крива отримана за записом на діаграмну стрічку автоматичного потенціометра, визначають за формулою

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2I_{zan} + (RC)}}, \quad (4.14)$$

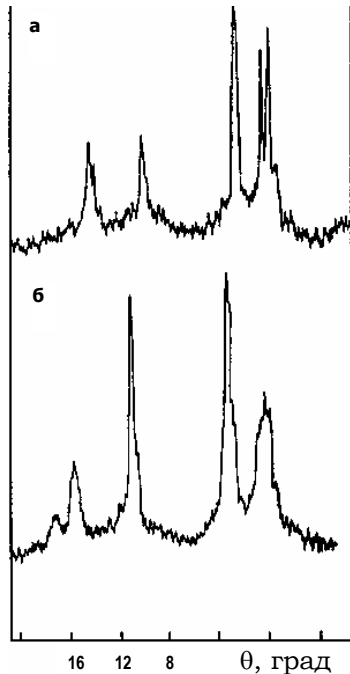


Рис. 4.11. Рентгенограма твердого закису заліза при 1173 К (а) та 1573 К (б) [28]

де $I_{\text{зан}}$ – швидкість підрахунку імпульсів, імп/с; RC – стала часу приладу інтегрування. Деякі приклади цієї похибки можна знайти в [28].

У [28] виміряна роздільна здатність приладу на малих кутах розсіювання, де рентгенограма рідини розмита найменше. Цю величину визначали по розщепленню інтерференційної лінії твердого закису заліза, що має ґратку типу $NaCl$. Із рис. 4.11 видно, що при $\theta \approx 8,1^\circ$ ($\Delta S = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$) два піки повністю розділяються за кутової відстані між ними $0,28^\circ$ або $\Delta S = 0,09 \text{ \AA}^{-1}$.

У табл. 4.1 [28] порівнюються положення максимумів на кривих інтенсивності рідкої ртуті, отриманих за записом з використанням диференціальних фільтрів та амплітудного дискримінатора, а також у дослідженнях, у яких зйомка здійснювалася в дискретному режимі через малий кутовий інтервал із застосуванням кристалічного монохроматора. Дані збігаються з великою точністю. Слід зазначити, що структуру рідкої ртуті вивчено рентгено-, нейтроно- та електронграфічним методами більш ніж у 20-ти роботах. І тільки в деяких із них виявлено невелику асиметрію головного максимуму при $S \approx 2,6 \text{ \AA}^{-1}$. При використанні диференціальних фільтрів асиметрія максимуму має місце за $S = 2,64 \text{ \AA}^{-1}$. Таким чином, значно більша інтенсивність розсіяного випромінювання (до 2500 імп/с), порівняно із кристалічним монохроматором, дозволила більш чітко фіксувати тонкі деталі інтерференційних кривих ртуті.

Таблиця 4.1

Положення максимумів (в Å^{-1}) на кривих інтенсивності для рідкої ртуті [28]

Випромінювання	$t, ^\circ\text{C}$	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	Метод
MoK$_{\alpha}$	25	2.33	2.62	4.51	6.6	8.7	Із диференціальними фільтрами
MoK$_{\alpha}$	-36	2.33	2.58	4.52	6.65		Із кристалом-монохроматором
	26	2.33	–	4.52	6.65	–	
CuK$_{\alpha}$	-36	2.32	2.64	4.52	6.65		Із кристалом-монохроматором
	-10	2.32	2.64	4.52	6.65		
	27	23.2	26.4	45.2	66.5	–	

4.2.3. Методика проведення експерименту

Для рентгенографічного дослідження металічних розплавів і сплавів використовуються тиглі, виготовлені з Al_2O_3 або BeO . Перед експериментом тиглі відпалюються у вакуумі при 1700°C для видалення решток шкідливих для дослідження компонентів, що були введені при виготовленні тиглів. Для рентгенографічного дослідження розплавів модельних оксидних систем і реальних оксидних розплавів використовуються тиглі, виготовлені із пруткового або листового молібдену.

Досліджуваний зразок попередньо переплавляється в інертній атмосфері з ізотермічною витримкою до повної дегазації розплаву та отримання гладкої, безпористої поверхні. Дослідження проводяться у високотемпературній камері в потрібному температурному інтервалі вище температури плавлення у вакуумі або інертній атмосфері.

Після кожної серії експериментів (4–5 дифракційних кривих) зразки досліджуються на взаємодію з матеріалом тигля за допомогою оптичного мікроскопа. Фазовий склад контролюється рентгенографічним методом, а за необхідності проводиться кількісний хімічний аналіз.

4.2.4. Математична обробка експериментальних даних

На сьогодні є комплект програм для ПЕОМ, що повністю проводить обробку експериментальних даних. Математична обробка складається з інтерполяції та згладжування експериментальних даних, отримання середніх КІ з декількох однотипних, розрахунку СФ та КРРА.

Суттєво новим моментом програмного комплексу є розроблений для об'єктів описаного вище типу метод Стеціва, у якому за допомогою машинної графіки можливе проведення некогерентної складової розсіяння та вилучення її з експериментальної КІ з подальшим отриманням когерентної складової. На кожному етапі розрахунку використовувалась машинна графіка для візуального контролю.

Хоча наш програмний комплекс можна використовувати для графічної інтерпретації одержаних результатів, набагато краща графічна обробка результатів здійснюється при застосуванні програми ORIGIN-7, яка дає можливість представляти до 10 різноманітних графіків одночасно з одним аргументом, причому на одному графіку можна подавати до 1500 точок. Таким чином, ця програма має великі можливості, але основним її недоліком є те, що введення інформації

може відбуватися лише вручну або за допомогою спеціального файлу. Для створення такого файлу розроблено програми алгоритмічною мовою QUICK-BASIC, які формують потрібний файл із будь-яких даних, наявних у банку.

Нами запропоновано низку розробок щодо методики рентгенографічного дослідження розплавів, які були враховані в комп'ютерних програмах і представлені в роботах [29–32]. Це, у першу чергу, методика відновлення малокутової частини кривої структурного фактора, яка базується на використанні рівняння Миколаї–Пінгса

$$a(S) = a(0) / (1 + b_2 S^2 + b_4 S^4), \quad (4.15)$$

де b_2 та b_4 – невідомі коефіцієнти. За відсутності значень $a(0)$ можна скористатися функцією $y(S)$, яка задається рівнянням

$$y(S) = \frac{S}{a(S)} = \frac{S}{a(0)} + \frac{b_2 S^3}{a(0)} + \frac{b_4 S^5}{a(0)} = t_1 S + t_3 S^3 + t_5 S^5. \quad (4.16)$$

Значення коефіцієнтів в отриманому рівнянні розраховуються за методом найменших квадратів з використанням експериментальних даних для $a(S)$, отриманих за найменших значень кута розсіювання, досягнених у даному експерименті. Зважаючи на малі значення $a(0)$ для металічних розплавів, указана поправка практично не впливає на форму ФРРА в цілому та розраховані значення R_1 , однак зменшує на 8–10 % величину площі першого максимуму.

У реальному дифракційному експерименті криву розсіювання отримують у певному інтервалі значень вектора дифракції від S_1 до $S_2 = S_{\max}$, у результаті чого при розрахунку кривих розподілу атомів (див., напр., (3.10)) інтегрування проводиться в обмеженому інтервалі оберненого простору, що призводить до появи похибок у структурних параметрах. Більш суттєвим, ніж відсутність малокутових значень, є обмеження верхньої межі інтегрування в (3.10), що спричиняє так званий "ефект обриву", який зменшує роздільну здатність кривої розподілу атомів, впливає на значення R_1 і величину площі першого максимуму, що може призводити до помилок в інтерпретації отриманих результатів. "Ефект обриву" викликає появу хибних піків на ФРРА, які розміщуються по обидва боки максимумів на відстані

$$\Delta R = \pm \frac{(2n + 0,5)\pi}{S_{\max}}, \quad (4.16)$$

де n – номер координаційного максимуму. Існуючі в літературі підходи для врахування "ефекту обриву" детально подано у [13].

У [29] проаналізовано вплив "ефекту обриву" на структурні параметри, що розраховано із КРРА. Показано, що найближча міжатомна відстань і координаційне число (за симетричного виділення площі максимуму) лінійно залежать від $1/S_{\max}$. Ураховуючи це, будують залежності R_1 та $Z_1^{с.м.}$ від $1/S_{\max}$, а екстраполяцією отриманих прямих на відповідне значення S_{\max} знаходять уточнені значення структурних параметрів.

Запропоновану методику було перевірено на рідкому Ge, що дало позитивний результат. Виявилось, що граничні, не залежні від S_{\max} значення структурних параметрів, досягаються при $S_{\max} \cong 12,5 \text{ \AA}^{-1}$, яке може бути реалізовано в рентгенографічному експерименті з використанням MoK_α -випромінювання.

Запропонована методика оцінки похибок у структурних параметрах базується на застосуванні методу Ст'юдента [31] до п'яти кривих інтенсивності, отриманих в однакових умовах. Найдоцільнішим є застосування методики до усередненої кривої інтенсивності. Методику реалізовано шляхом застосування її для оцінки похибок у структурних параметрах склоподібного TeO_2 й може бути рекомендовано для широкого використання. Питання застосування щілин Соллера для рентгенографічних досліджень неупорядкованих конденсованих систем завжди має практичний інтерес. Для кристалічних речовин застосування щілин Соллера сприяє зростанню відношення сигнал/шум. Якщо розглядати некристалічну конденсовану речовину як сильно розупорядкований кристал, то розсіяння на такому кристалі приводить до значної розбіжності рентгенівського пучка. Причина цієї розбіжності має фізичну природу та не пов'язана з експериментальною похибкою. Тому застосування щілин Соллера, призначення яких є зменшенням розбіжності первинних і розсіяних рентгенівських променів, на перший погляд, здається проблематичним, оскільки може призвести до втрати частини корисної інформації.

Але на практиці форма KI може бути складною, особливо для стекол або твердих аморфних матеріалів, у яких присутні "вморожені" центри кристалізації. Проведені дослідження [32] показали, що в таких випадках застосування щілин Соллера навіть необхідно, оскільки дають можливість чітко визначити місцеположення та відносну інтенсивність таких піків. Без щілин Соллера такі піки погано виділяються.

4.3. Програмне забезпечення дифракційних досліджень речовин у некристалічному конденсованому стані

Розроблений і застосований у роботі комплекс програм дозволяє реалізувати:

- ♦ проведення первинної обробки експериментальних даних – розрахунок середньої, за кількома експериментами, кривої розсіювання, інтерполяція та згладжування отриманих даних;
- ♦ розрахунок кутової залежності атомного фактора розсіювання й некогерентного розсіювання з використанням масиву табличних даних;
- ♦ проведення зіставлення експериментальних KI ;
- ♦ проведення нормування експериментальних KI з отриманням структурного фактора та структурно-чутливої частини кривої радіального розподілу;
- ♦ розрахування ФРРА;
- ♦ проведення аналізу параметрів максимумів ФРРА на базі опису їх гаусовими кривими;
- ♦ врахування похибки у ФРРА шляхом застосування оберненого Фур'є-перетворення;
- ♦ проведення, за необхідності, нормування експериментальної KI за методом Стеціва;
- ♦ проведення моделювання експериментальних KI з використанням квазікристалічних моделей.

Головна програма (KISTOFP) ґрунтується на (3.14), де файл даних може бути в кількох форматах, що найбільше відтворює реальний стан речей. Програма дозволяє проводити згладжування та, за необхідності, інтерполювання експериментальних KI , якщо останні отримані з різним кроком по куту розсіювання, розрахунок площ піків КРРА та уточнення їхніх параметрів, обернене Фур'є-перетворення, а також застосувати методику нормування за Стецівим.

Програма FANDN використовується для отримання кутової залежності атомного фактора розсіювання та розрахунку усереднених по кутах розсіювання значень атомного фактора для окремих компонентів.

Програми SREDEXP, SREDKI, SREDSF, SREDKRR виконують розрахунок усередненої KI за експериментальними даними, інтерполяцію KI , структурних факторів і ФРРА, відповідно.

Програма SF дозволяє моделювати експериментальні КІ з використанням рівняння Вульфа–Брегга

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4.17)$$

де d – міжплощинна відстань, n – порядок відбивання рентгенівських променів. Програма будує модельну КІ, як n -порядкову суму кривих Гаусса, кожна з яких відповідає певному значенню d .

Програма SOZIN моделює експериментальну КІ за рівнянням Еренфеста

$$2r\sin\theta = 1,23n\lambda, \quad (4.18)$$

де r – міжатомна відстань. Фізичне обґрунтування моделей подано в роботах [33–34].

Література

1. Антонов Б.Д., Буров Г.В. // Приборы и техника эксперимента. – 1973. – Т. 5. – С. 227–228.
2. Vahvaselka K.S. // Physica Scripta. – 1978. – Vol. 18. – P. 266–274.
3. Kaplov R., Averbax V.I. // Rev. Sci. Instr. – 1963. – Vol. 34, № 5. – P. 579–581.
4. Tanaka K., Katayama K., Chikawa J., Suta H. // Rev. Sci. Instr. – 1959. – Vol. 30, № 6. – P. 430–434.
5. Soules J.A., Gordon W.L and Shaw C.H. // Rev. Sci. Instr. 1955. – Vol. 27, № 1. – P. 12–14.
6. Vol W. // J. Sci. Instr. – 1967. – Vol. 44, № 9. – P. 736–739.
7. Joshi M.L. // Rev. Sci. Instr. – 1965. – Vol. 36, № 5. – P. 678–681.
8. Хейкер Д.Н., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. – М., 1963.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М., 1961.
10. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М., 1969.
11. Warren B.E. X-Ray Diffraction. – N.Y., 1968.
12. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М., 1960.
13. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М., 1972.
14. Рентготехника: Справочник: В 2 кн. / Под ред. В.В. Ключева. – М., 1980. – Кн. 1.
15. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М., 1961.
16. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Л., 1977.
17. Белашенко Д.К., Спектор Е.З. // Итоги науки и техники. Теория металлургических процессов. – 1973. – С. 5–55.
18. Особенности структуры расплавов оксидных систем / А. Шпак, В. Сокольский, В. Казимиров и др. – К., 2003.
19. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. – М., 1957.
20. Рудчик А.Т. Обробка експериментальної інформації на ЕЦОМ. – К., 1976.
21. Романова А.В. // Металлофизика: Респ. межвед. сб. – 1971. – № 36. – С. 3–14.

22. Cromer D.T., Weber J.T. // Acta Cryst. – 1965. – Vol. 18, № 5. – P. 104–108.
23. Cromer D.T. // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50, № 11. – P. 4857–4859.
24. Набитович Н., Стецев Я., Волощук Я. // Кристаллография. – 1967. – Т. 12, Вып. 4. – С. 584–590.
25. Стецев Я.И., Юречко Р.Я. Дифракционные исследования структуры расплавов: В 2 ч. // Научные сообщения IV Всесоюз. конф. по строению и свойствам металл. и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1980. – С. 16–19. – Ч. 2.
26. Стецев Я.И., Юречко Р.Я. Разработка новых способов нормирования результатов дифракционных исследований структуры расплавов и аморфных веществ: В 2-х ч. // Научные сообщения V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлов и шлаковых расплавов. – Свердловск, 1983. – Ч. 2.
27. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Шовский В.А., Стецев Я.И. // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 398–401.
28. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург, 2003.
29. Казимиров В.П., Смик С.Ю., Сокольский В.Э. // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 12–15.
30. Казимиров В.П., Смык С.Ю., Сокольский В.Э., Падалко Н.Н. // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 971–974.
31. Казимиров В.П., Смык С.Ю., Сокольский В.Э. // Расплавы. – 1996. – № 5. – С. 85–90.
32. Созин Ю.И., Рачек А.П., Сокольский В.Э. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – № 1. – С. 44–45.
33. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Шовский В.А. // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 989–991.
34. Сокольский В.Э. // Научные труды 10 Всерос. конф. по строению и свойствам метал. и шлак. расплавов. – Екатеринбург, 1997. – С. 10–12.

Розділ 5

ЕНЕРГОДИСПЕРСІЙНА РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЯ

Енергодисперсійний рентгенівський метод EDXD (energy – dispersive X-ray diffraction) базується на тому, що замість кутового сканування розсіяного рентгенівського випромінювання використовують джерело із суцільним рентгенівським спектром, а значення кута (або кількох кутів) фіксують [1] (рис. 5.1).

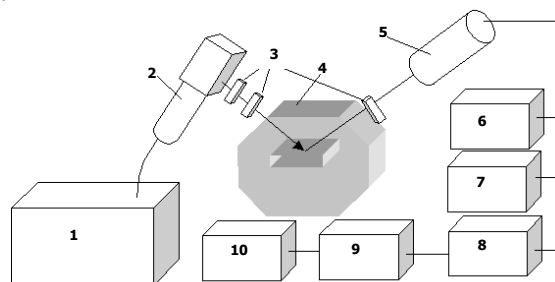


Рис. 5.1. Схема реалізації методу EDXD:

1 – високовольний генератор; 2 – рентгенівська трубка; 3 – обмежуючі щілини;
4 – вакуумна камера з нагрівачем; 5 – рентгенівський детектор з підсилювачем;
6 – фільтр імпульсів; 7 – формування лінійних імпульсів; 8 – лінійний підсилювач;
9 – багатоканальний імпульсний аналізатор; 10 – комп'ютер [3]

Значення вектора дифракції S залежить від енергії E рентгенівського кванта або нейтрона згідно з рівнянням

$$S = \frac{4\pi}{hc} \sin\theta \times E, \quad (5.1)$$

де h – стала Планка, c – швидкість світла. Класичний варіант отримання кривої розсіювання базується на зміні кута сканування θ за фіксованого значення енергії E (довжини хвилі) монохроматичного випромінювання. У методі EDXD використовується суцільний спектр випромінювання (рентгенівські промені, нейтрони), а значення кута θ фіксується в кожному досліді.

Інтенсивність розсіювання реєструють за допомогою енергочутливого твердотілого детектора (германій або кремній, легований літі-

ем) та багатоканального імпульсного аналізатора [2–3]. Кількість каналів не обмежена. Схеми експериментальної реалізації методу EDXD наведено в [2]. Особливо привабливий цей метод при використанні рентгенівського синхротронного випромінювання, що значно скорочує тривалість експерименту, дозволяє отримати структурний фактор до $S = 30 \text{ \AA}^{-1}$ і більше (див. розд. 7), досліджувати кінетику структурних перетворень. До недоліків методу можна віднести труднощі градування різних каналів, уведення поправок на комптонівське та багатократне розсіювання, обмеженість роздільної здатності детекторів і необхідність аналізу спектра первинного випромінювання.

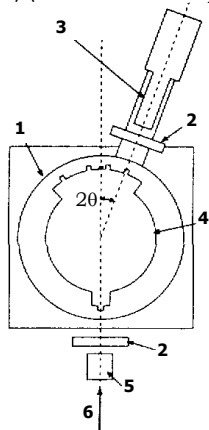


Рис. 5.2. Схема дифрактометра на синхротронному випромінюванні для енергодисперсійного методу:
 1 – гоніометр;
 2 – обмежуючі щілини;
 3 – кристалічний германієвий детектор;
 4 – камера високого тиску;
 5 – іонізаційна камера;
 6 – рентгенівські промені [2]

У цілому ж результати структурних досліджень з використанням методу EDXD і традиційної методики сканування за кутами - розсіювання узгоджуються. Метод EDXD може бути реалізований і з використанням нейтронів, які отримують при дії пучка електронів або протонів на мішень із вольфраму, золота або урану. При цьому випромінюються нейтрони із середнім значенням енергії 2 МеВ і довжиною хвилі в інтервалі $\sim 0,2\text{--}3 \text{ \AA}$ й більше. Відстань від джерела до зразка становить кілька метрів [2]. Дослідження ведуть за допомогою "часопролітної" техніки із застосуванням високоенергетичного потоку імпульсних нейтронів. Інтенсивність розсіяного пучка та час прольоту нейтронів запам'ятовуються й аналізуються за допомогою ЕОМ. Такий метод ефективно застосовується при дослідженні аморфних сплавів до $S_{\text{max}} \approx 30\text{--}50 \text{ \AA}^{-1}$, що дозволяє у низці випадків отримати інформацію про парціальні параметри атомної структури в межах одного експерименту.

На рис. 5.2 подано схему приладу, що запропоновано в роботі [2] для реалізації методу EDXD за високого тиску.

Накопичувальне кільце, що генерує синхротронне випромінювання, характеризується енергетичними параметрами: 8 ГеВ та 100 мА. Експериментальний комплекс, до складу якого входить система генерації високого тиску з газовим компресором, камера високого тиску, система охолодження та енергодисперсійний рентгенівський дифрактометр (див. рис. 5.2), був задіяний при структурних дослідженнях рідин, результати яких представлено в роботах [4–12].

Суцільний рентгенівський спектр використовувався як первинне випромінювання; реєстрація розсіяного випромінювання здійснювалася твердотільним германієвим детектором у парі з багатоканальним амплітудним аналізатором імпульсів. Гоніометр виставлено таким чином, щоб джерело випромінювання та детектор були розташовані в горизонтальній площині. Енергодисперсійні дослідження проводилися для одного з фіксованих значень кута розсіювання (2θ), які вибиралися так, щоб перекрити широку область значень вектора дифракції.

Поперечний розмір первинного рентгенівського пучка становив $0,2 \times 0,2$ мм², що досягалося використанням горизонтальних і вертикальних вольфрамкових обмежуючих щілин. Випромінювання попадало в камеру високого тиску, встановленій на гоніометрі, через берилієве вікно (рис. 5.3). Зважаючи, що дослідження проводилися за високих температур і тисків, камеру було виготовлено із високоміцної сталі. На рис. 5.3 а показано схему камери, що дозволяє проводити дослідження за температур до 1973 К і тиску до 200 МПа, включаючи надкритичну область рідкої ртуті [14]. Камера має форму циліндра довжиною 140 мм, внутрішній та зовнішній діаметри якого дорівнюють 50 та 105 мм відповідно. Герметизація камери здійснюється за допомогою гумових ущільнюючих кілець і двох фланців товщиною 43 і 49 мм, з'єднаних із корпусом камери, яка заповнюється гелієм "високої чистоти" (99,9999 %). Зразок розміщено на центральній осі камери високого тиску в сапфіровій комірці. Камера має п'ять берилієвих вікон товщиною 5 мм і діаметром 4 мм, одне з яких для первинних рентгенівських променів, а інші – для розсіяних, що зафіксовані під кутами 5, 10, 20 і 33° по куту 2θ (рис. 5.3 б). Більш досконала конструкція камери високого тиску з кращими спектральними характеристиками має сім вікон для реєстрації розсіяних рентгенівських променів під кутами 4,1, 11,5, 15,0, 20,0, 25,0 та 33,0° по 2θ (рис. 5.3 в).

Електроди для нагрівача та термопар розташовані на нижньому фланці камери. Металічні розплави типу Hg і Se в надкритичних умовах мають знаходитися в комірці, виготовленій зі спеціального матеріалу, який є прозорим для рентгенівських променів і стійким до хімічної корозії при контакті з розплавом. Для цього комірка виготовлялася з монокристалічного сапфіру, подробиці конструкції якої ілюструються на рис. 5.4 а. Комірка складається з гарячої частини, що нагрівається циліндричним вольфрамовим нагрівачем, і резервуара зі зразком, що підтримує його в рідкому стані в межах температури плавлення. Гаряча частина (рис. 5.4 б) комірки виготовлена із сапфірової трубки довжиною 21,4 мм, внутрішнім 2,5 мм і зовнішнім 3,2 мм діаметрами, розміщується в іншій сапфіровій трубці із внутрішнім 3,2 мм і зовнішнім 4,0 мм діаметрами та довжиною 20,5 мм. Обидві трубки з'єднані високотемпературним керамічним клеєм для забезпечення однорідного зазору між закритими кінцями трубок. За-

зор між трубками виставлено таким чином, щоб товщина розплавленого зразка знаходилась у межах від 30 до 120 мкм.

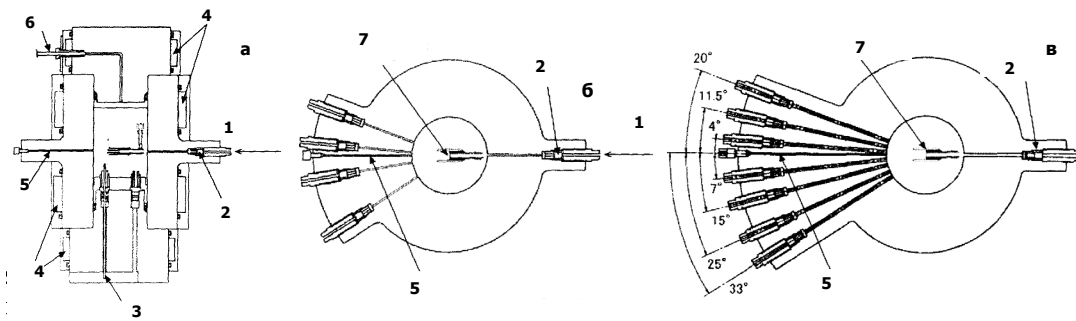


Рис. 5.3: а – камера високого тиску (збоку);
 б – камера високого тиску з чотирма вікнами для розсіяних променів (зверху);
 в – камера високого тиску із сімома вікнами для розсіяних променів (зверху);
 1 – рентгенівські промені; 2 – берилієве вікно; 3 – струмопідводи; 4 – охолодження;
 5 – заглушка; 6 – He; 7 – зразок

Для уникнення дифракції від сапфірової комірки та її негативного впливу на криву розсіяних рідким зразком променів, обидві трубки виготовлялися з одного монокристалу, вирізаного паралельно кристалографічній осі *C*, яка збіглася з напрямком первинного рентгенівського пучка. Після отримання лауеграми, кожний детектор розсіяного випромінювання виставлявся під таким кутом, щоб уникнути попадання в нього відбитих сапфіром променів.

Нагрівач виготовлено з *W*-дроту діаметром 0,4 мм і встановлено навколо молібденової труби, з лівого боку якої є щілина для пропускання розсіяних рентгенівських променів. Температура вимірюється двома Pt (30 % Rh)–Pt (6 % Rh) термопарами, що були вставлені в отвори молібденової труби та безпосередньо контактували зі стінкою сапфірової комірки зі зразком. При дослідженні рідкого Se резервуар був накритий мідним ковпаком та оточений нагрівачем, виготовленим із *Mo*-дроту діаметром 0,3 мм, температура якого вимірювалась Ni–Cr, Ni–Al термопарами. Комірка та нагрівач утримувалися дисками, виготовленими з оксиду алюмінію.

Особлива увага приділялася конструкції дисків, які забезпечують точне розміщення зразка на центральній осі камери. Місце між дисками та внутрішньою стінкою камери було заповнено порошком з оксиду алюмінію, що забезпечує надійну термоізоляцію та запобігає конвекції стиснених рідкого зразка та He [12].

Процедура заповнення пустого об'єму між закритими кінцями комірки металічними розплавами передбачала реалізацію таких етапів. По-перше, рідка ртуть або твердий селен поміщалися в резервуарі для зразка, після чого в камері створювалося розрідження. При дослідженні Se вольфра-

мовий нагрівач розігрівається до 573 К, а температура резервуара зі зразком піднімається до 543 К. Після цього, камера високого тиску заповнюється гелієм під тиском $(2-3) \cdot 10^5$ Па (рис. 5.4 в), а температура резервуара підтримувалася вище температури плавлення зразка.

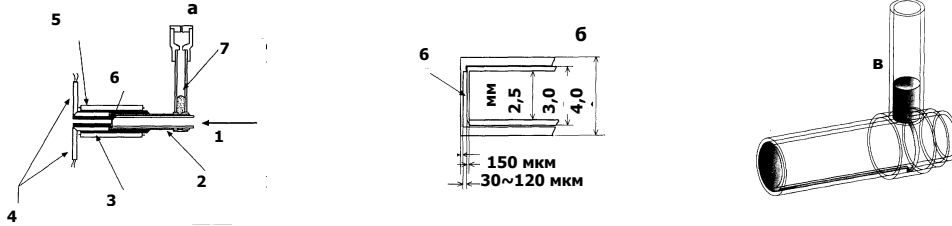


Рис. 5.4: а – конструкція сапфірової комірки;
 б – фрагмент сапфірової комірки з рідким зразком;
 в – резервуар із рідким зразком:
 1 – рентгенівські промені; 2 – сапфірова комірка; 3 – Мо трубка; 4 – Pt-Rh термопари;
 5 – W-нагрівач; 6 – зразок; 7 – резервуар з рідким зразком

Для одержання структурного фактора $a(S)$ досліджуваного розплаву, в експериментальну криву розсіювання вводилися поправки, що враховували власний фон детектора, характер енергетичного спектра первинного пучка, поглинання коміркою, інертним газом, берилієвими вікнами, власне розплавом, комптонівське розсіювання від зразка та сапфірової комірки. Деталі врахування окремих поправок наведено у [12–13].

Енергетичний спектр первинного пучка $I_0(E)$ визначався вимірюванням кривої розсіювання від порожньої сапфірової комірки за тих самих експлуатаційних умов, які використовувалися при вимірюванні розсіювання від рідкого зразка [12].

На рис. 5.5 показано фрагменти кривої інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних під різними кутами рідким Se при 573 К із використанням камери високого тиску (див. рис. 5.3 в). Експериментальна крива $I^{exp}(S)$ дорівнює сумі інтенсивності когерентного й некогерентного розсіювання від зразка та сапфірової комірки. Когерентне розсіювання від сапфірової комірки відсутнє завдяки конструкційним особливостям, про що зазначалося раніше.

Багатократним розсіюванням нехтували. Для оцінювання некогерентної складової в $I^{exp}(S)$ від зразка й сапфірової комірки було використано літературні дані для інтенсивності некогерентного розсіювання Se і сапфіра [14–15], масових коефіцієнтів поглинання із врахуванням товщини зразка, комірки, газу, берилієвого вікна та інтенсивності первинного пучка $I_0(E)$. Когерентну частину розсіювання зразком було отримано вилученням некогерентних значень від загального спектра розсіювання. Для обчислення $a(S)$ використовувались значення атомного фактора розсіювання Se із [16].

На рис. 5.6 подано окремі ділянки кривої $a(S)$, отримані при семи значеннях кута розсіювання, які надійно перекриваються між собою, що свідчить про коректність експериментальних даних. Повна крива $a(S)$ характеризується наявністю осциляцій у широкій області значень вектора дифракції.

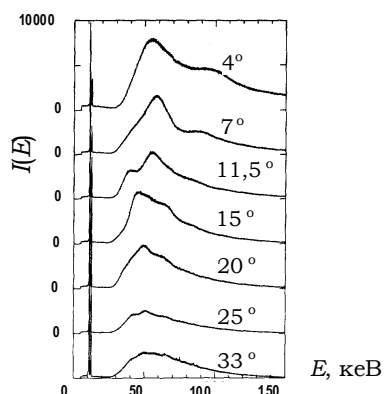


Рис. 5.5. Фрагменти кривої інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних рідким Se (573 К, 1 МПа) за різних значень кута реєстрації [2]

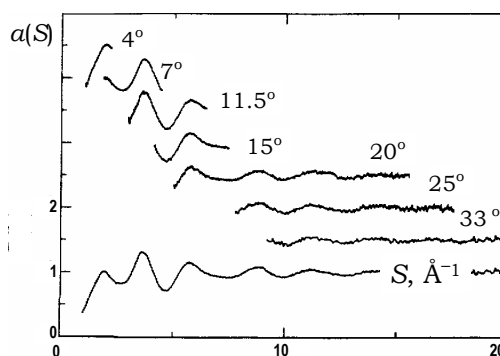


Рис. 5.6. Структурний фактор $a(S)$ (нижня крива) рідкого Se (573 К, 1 МПа) та його фрагменти за різних значень кута реєстрації розсіяного випромінювання [2]

Література

1. Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. Liquids, and amorphous solids and solid fast ion conductors // Progress in material science. – 1981. – Vol. 26, № 1. – P. 1–122.
2. Tamura K., Inui M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 337–368.
3. Egami T. Structural study by energy dispersive X-ray diffraction in metallic glasses / (ed.) H. J. Guntherode. – Berlin, 1980.
4. Hosokava S., Matsuoka T., Tamura K. // J. Phys.: Condens. Mater. – 1991. – Vol. 3. – P. 4443–4451.
5. Tamura K., Hosokava S. // J. Physique Coll. – 1991. – Vol. 1. – P. 39–48.
6. Tamura K., Hosokava S. // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 9031–9039.
7. Tamura K. // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 117–118. – P. 450–459.
8. Tamura K., Hosokava S. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 681–692.
9. Tamura K., Hosokava S. // J. Phys.: Condens. Mater. – 1994. – Vol. 8. – P. 9347–9356.
10. Inui M., Noda T., Tamura K. // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – Vol. 205–207. – P. 261–269.
11. Inui M., Noda T., Tamura K., Li C. // J. Phys.: Condens. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 9347–9354.
12. Tamura K., Inui M., Hosokava S. // Rev. Sci. Instrum. – 1999. – Vol. 70. – P. 144–156.
13. Perron J.C., Rabit J., Riellaand J.F. // Phil. Mag. – 1982. – V. B46. – P. 321–329.
14. Cromer D.T. // J. Chem. Phys. – 1969. – Vol. 50. – P. 4857–4866.
15. Cromer D.T. // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 47. – P. 1892–1901.
16. International Tables for Crystallography /ed. MacGillary and G.D. Rieck. – Birmingham, 1962. – P. 175–192, 202–207. – Vol. 3.

Розділ 6

РОЗСІЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ ПІД МАЛИМИ КУТАМИ

6.1. Теоретичні основи методу

В основі методу малокутового рентгенівського розсіювання лежить явище розсіювання рентгенівських квантів на оптичних неоднорідностях зразка (атомних агрегатах, пустотах) розміром у кілька десятків нанометрів. Експериментально вимірюють криву інтенсивності розсіяного випромінювання $I(S)$ у кутовому інтервалі від кількох хвилин до кількох градусів, що відповідає значенню вектора дифракції з інтервалу $0 < S \leq 0,2 \text{ нм}^{-1}$ [1]. На дифрактограмі полікристалів у малокутовій області можуть проявлятися гострі дифракційні максимуми, що відповідають відбиттям від атомних площин із міжплощинною відстанню від 10 до 50 нм. Періодична структура може бути утворена пакуванням надмолекулярних об'єктів (полімерних глобул, наночастинок тощо). При аналізі форми кривої інтенсивності розсіяного випромінювання в області малих кутів для об'єктів із повністю неупорядкованою структурою можна отримувати інформацію про середній розмір частинок (областей неоднорідності), а також оцінити їхній розподіл за розмірами (рис. 6.1). Окремі ділянки кривої на рисунку відповідають області Гіньє (1), для якої характерна

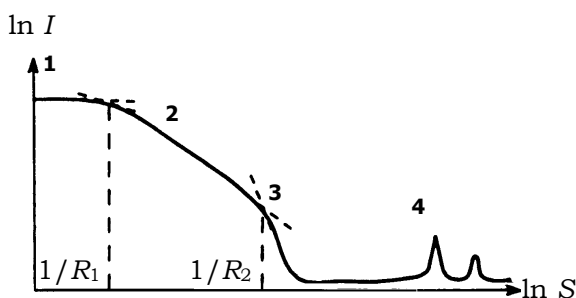


Рис. 6.1. Загальний вигляд кривої малокутового розсіювання від неоднорідного об'єкта

ннювання в області малих кутів для об'єктів із повністю неупорядкованою структурою можна отримувати інформацію про середній розмір частинок (областей неоднорідності), а також оцінити їхній розподіл за розмірами (рис. 6.1). Окремі ділянки кривої на рисунку відповідають області Гіньє (1), для якої характерна

залежність $\ln I(S) \sim R_g^2 S^2$, перехідній області (2), де $I(S) \sim S^{-D}$ та області Порода (3), де $I(S) \sim S^{-4}$, аналіз яких дає можливість розрахувати середні значення радіуса (R_1) агрегатів і радіус (R_2) частинок, що становлять фрактальний агрегат з радіусом інерції R_g і розмірністю D .

При взаємодії первинного пучка рентгенівських променів з будь-якими макроскопічними ізотропними тілами, як-то: газами, рідинами, стеклами й нетекстурованими полікристалічними зразками, виникає розсіяне випромінювання, інтенсивність якого $I(S)$ не залежить від орієнтації цих об'єктів щодо напрямку поширення первинного пучка і задається виразом [2–4]

$$I(S) = 4\pi \int_0^{\infty} \varphi(r) r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (6.1)$$

Кореляційна функція $\varphi(r)$, що входить до (6.1), залежить від розподілу електронної густини $\rho_e(r)$ і визначається формулою

$$\varphi(r) = \int_0^{\infty} \rho_e(r') \rho_e(r+r') dv'. \quad (6.2)$$

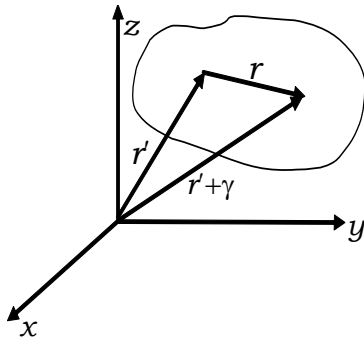


Рис. 6.2. Система векторів, що використовуються при визначенні кореляційної функції $\varphi(r)$, згідно із (6.2)

Вектори \vec{r} та \vec{r}' , використані при визначенні функції $\varphi(r)$, подано на рис. 6.2. Функція $\varphi(r)$ містить всю інформацію про структуру досліджуваного об'єкта, яку можна отримати безпосередньо із результатів дифракційних досліджень. У випадку макроскопічних ізотропних тіл кореляційна функція унаслідок рівної імовірності будь-яких просторових орієнтацій елементів об'єкта, наприклад анізотропних молекул або

кристаликів, має сферичну симетрію, тобто залежить лише від модуля вектора $|\vec{r}| = r$, що враховано в (6.1). Залежність кореляційної функції від часу тут не враховується. У рівнянні (6.1) і всіх наступних інтенсивність задається в електронних одиницях.

Розглянемо тіло з неоднорідною структурою, і припустимо, що воно складається із двох фаз, розділених різкими границями (рис. 6.3). Відхилення електронної густини від середнього значення, при цьому,

можна розділити на два типи: до першого – належать дрібномасштабні відхилення, обумовлені атомною структурою кожної із фаз, до другого – відхилення, пов'язані із гетерогенністю об'єкта. У цьому випадку кореляційну функцію можна представити у вигляді суми трьох складових [3]

$$\varphi(r) = \varphi_o(r) + \varphi_m(r) + \varphi_\sigma(r),$$

де $\varphi_o(r)$ враховує кореляцію середньої електронної густини в масштабі всього зразка, $\varphi_m(r)$ – кореляцію електронної густини в масштабі розмірів областей неоднорідності та $\varphi_\sigma(r)$ – кореляцію електронної густини на відстанях порядку міжатомних. Відповідно до цього сумарна інтенсивність розсіювання також визначається сумою трьох членів

$$I(S) = I_o(S) + I_m(S) + I_\sigma(S). \quad (6.3)$$

Тут $I_o(S)$ визначає розсіювання зразком як єдиним цілим, що має електронну густину $\bar{\rho}_e$ та називається "нульовим" розсіюванням; $I_m(S)$ описує розсіювання, обумовлене існуванням областей неоднорідностей розміром у десятки й сотні ангстрем та визначає малокутове розсіювання; $I_\sigma(S)$ визначає розсіювання першою та другою фазами й пов'язане лише з їх атомною структурою, тобто задає розсіювання під великими кутами. Розклад сумарної інтенсивності на три складові має сенс, оскільки в будь-якому обраному інтервалі кутів тільки одна із них зазвичай є домінуючою.

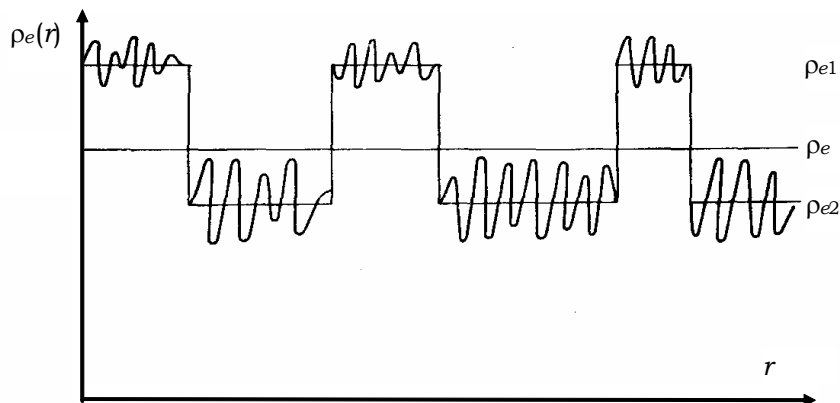


Рис. 6.3. Схема розподілу електронної густини у двофазному тілі

Далі перейдемо до опису закономірностей малокутового розсіювання. Позначимо локальні значення електронної густини відповідних

фаз через $\rho_{e1}(r)$ та $\rho_{e2}(r)$, а об'єми фаз – через V_1 та V_2 та охарактеризуємо кожну фазу середньою електронною густиною $\bar{\rho}_{ei}(r)$

$$\bar{\rho}_{ei}(r) = \frac{1}{V_i} \int \rho_{ei}(r) dv.$$

Тоді середня електронна густина усього тіла $\bar{\rho}_e$

$$\bar{\rho}_e = \frac{1}{V} \int \rho_e(r) dv = \bar{\rho}_{e1}\omega_1 + \bar{\rho}_{e2}\omega_2$$

де $V = V_1 + V_2$; $\omega_i = V_i/V$ – об'ємна частка i -ї фази.

Для малокутового розсіювання функція $\varphi(r)$ (тут і надалі нижній індекс "м" опущений, тому під $\varphi(r)$ і $I(s)$ матимемо на увазі, відповідно, $\varphi_m(r)$ і $I_m(s)$), що залежить, по-перше, від середнього квадрата різниці електронної густини $\overline{(\Delta\rho_e)^2}$, що у випадку двофазного тіла можна представити як

$$\overline{(\Delta\rho_e)^2} = (\bar{\rho}_{e1} - \bar{\rho}_{e2})^2 \omega_1 \omega_2 = (\Delta\bar{\rho}_e)^2 \omega_1 \omega_2, \quad (6.4)$$

по-друге, – від геометричного розмірного фактора областей неоднорідності, їхньої форми та взаємного розташування. У загальному випадку [3] її можна представити у вигляді

$$\varphi(r) = V(\Delta\bar{\rho}_e)^2 \alpha(r), \quad (6.5)$$

де коефіцієнт кореляції $\alpha(r)$ за означенням

$$\alpha(r) = \frac{\varphi(r)}{\varphi(0)} = \frac{\varphi(r)}{V(\Delta\bar{\rho}_e)^2} \quad (6.6)$$

і визначає зазначений геометричний фактор. Очевидно, що завжди $\alpha(0) = 1$. Відповідно до (6.1) і (6.5) інтенсивність малокутового розсіювання задаватиметься співвідношенням

$$I(S) = 4\pi \int_0^\infty \varphi(r) r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr = 4\pi V(\Delta\bar{\rho}_e)^2 \omega_1 \omega_2 \int_0^\infty \alpha(r) r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (6.7)$$

Застосовуючи до (6.7) перетворення Фур'є, дістанемо формули для розрахунку функцій $\varphi(r)$ і $\alpha(r)$ з експериментальних значень розсіяної інтенсивності

$$\varphi(r) = V(\Delta\bar{\rho}_e)^2 \omega_1 \omega_2 \alpha(r) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(S) S^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dS. \quad (6.8)$$

За допомогою кореляційної функції та коефіцієнта кореляції структуру неоднорідного тіла можна охарактеризувати низкою інтегральних параметрів. До них належать:

середньоквадратична флуктуація електронної густини

$$\overline{(\Delta\rho_e)^2} = (\Delta\bar{\rho}_e)^2 \omega_1 \omega_2 = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty S^2 I(S) dS, \quad (6.9)$$

кореляційна довжина

$$l_{\text{кор}} = 2 \int_0^\infty \alpha(r) dr = \frac{\pi \int_0^\infty S I(S) dS}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS}, \quad (6.10)$$

кореляційна поверхня

$$f_{\text{кор}} = 2\pi \int_0^\infty r \alpha(r) dr = \frac{2\pi \int_0^\infty I(S) dS}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS}, \quad (6.11)$$

кореляційний об'єм

$$v_{\text{кор}} = 4\pi \int_0^\infty r^2 \alpha(r) dr = \frac{2\pi I(0)}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS}, \quad (6.12)$$

середньоквадратичний радіус ($\sqrt{R^2}$ — радіус Гінґе)

$$\overline{R^2} = \frac{2\pi}{v_{\text{кор}}} \int_0^\infty r^4 \alpha(r) dr. \quad (6.13)$$

Величина $I(0) = (\Delta\bar{\rho}_e)^2 (1 - \beta\omega_1) V_1 v$ визначається екстраполяцією інтенсивності малокутового розсіювання на $S = 0$; тут v — середній об'єм областей неоднорідності, β — параметр, що перевищує одиницю й враховує неможливість взаємного перебування центрів областей неоднорідності на відстані, меншій за їхній діаметр.

Для однорідної сферичної частинки радіусом R

$$l_{\text{кор}} = \frac{2}{3}R; \quad f_{\text{кор}} = \frac{4}{5}\pi R^2; \quad v_{\text{кор}} = \frac{4\pi}{3}R^3; \quad \overline{R^2} = \frac{3}{5}R^2.$$

Важливу структурну інформацію можна отримати, досліджуючи асимптотичну поведінку інтенсивності, оскільки за будь-якої щільності пакування частинок для великих S має місце співвідношення, що називається законом Порода,

$$I(S) = \frac{8\pi(\Delta\bar{\rho}_e)^2 s'}{S^4} = \frac{2\pi(\Delta\bar{\rho}_e)^2 s}{S^4}, \quad (6.14)$$

де s' – сума площ проєкцій частинок на площину, положення якої, унаслідок ізотропності об'єкта, обирається довільним; $s = 4s'$ – геометрична поверхня розділу двох фаз, тобто сумарна поверхня всіх частинок.

У випадку сферичних частинок $s' = N\pi R^2$, де N – їхнє загальне число. Із (6.9) і (6.14) випливає, що

$$\frac{s'}{V\omega_1\omega_2} = \frac{1}{R_{\Pi}} = \frac{\pi \lim[S^4 I(S)]}{4 \int_0^{\infty} S^2 I(S) dS}. \quad (6.15)$$

Тут R_{Π} – радіус Порода – ще один характерний розмір областей неоднорідності. Відхилення від закону Порода можуть бути зумовлені двома причинами [5]: по-перше, наявністю розмитих перехідних границь між фазами і, по-друге, існуванням в областях неоднорідності флуктуацій електронної густини на відстанях, що перевищують міжатомні. Зазначимо, що за однакової величини R^2 співвідношення (6.15) виконується тим краще, чим ближче форма областей неоднорідності до сферичної. У той самий час, відповідно до [6–8], нахил кривої залежності $\lg I(S)$ від $\lg S$ у цій "проміжній" області кутів, де закон Порода ще не дотримується, може дати інформацію про геометрію системи. Наприклад, при волокнистій або листоподібній структурі крива має менший нахил – тангенс кута нахилу досягає 4 (див. (6.14)) тільки за великих кутів, де інтенсивність дуже мала.

Для характеристики міри відхилення областей неоднорідності від сферичної форми з малокутової рентгенограми можна обчислити ще один параметр

$$G = \frac{s l_{\text{кор}}}{8V_1\omega_2} \approx \frac{I(S)S^4 \int_0^{\infty} I(S)S dS}{[(\Delta\rho_e)^2]^2}, \quad (6.16)$$

який для випадку нещільного пакування системи сферичних областей ($\omega_2 \approx 1$, $s = 4N\pi R^2$, $V_1 = 4/3N\pi R^3$, де N – число областей) дорівнює 0,56; у випадку областей овальної форми (еліпсоїди із близькими за величиною півосями) параметр G не перевищує одиниці ($0,56 < G < 1$), а за малого перетину областей в одному або двох напрямках (витягнені або сплющені еліпсоїди, тобто стержні або диски) має перевищувати одиницю. Утворення двокаркасної структури також збільшує значення параметра G , що може стати якісною характеристикою міри "зв'язаності" (контакту між собою) областей неоднорідності [7–8].

При інтерпретації експериментальних результатів виявляються корисними також і модельні уявлення про структуру досліджуваних об'єктів. За таких розрахунків інтенсивності необхідна процедура попереднього визначення коефіцієнту кореляції. Наприклад, у випадку однорідної сферичної частинки він [3]

$$\alpha_{\text{сф}}(r) = 1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r}{R} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3, \quad (6.17)$$

звідки видно, що $\alpha_{\text{сф}}(r) = 0$ при $r = 2R$.

У складніших випадках обчислення $\alpha(r)$ пов'язані зі значними математичними труднощами, тому при моделюванні зручніше виходити безпосередньо із розподілу електронної густини $\rho_e(r)$ та амплітуди розсіювання, яка у загальному випадку має вигляд

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho_e(r) e^{-i(\vec{S}r)} dr. \quad (6.18)$$

За сферично симетричного розподілу електронної густини (6.18) можна записати у вигляді

$$F(S) = 4\pi \int_0^\infty \rho_e(r) r^2 \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (6.19)$$

Амплітуду, віднесену до якої-небудь ізольованої частки, називають її фактором розсіювання.

Приписавши кожній із N -часток відповідні фактори розсіювання $F_n(s)$, можна в явній формі розділити ефекти внутрішньої та зовнішньої інтерференції. Тоді вираз для сумарної інтенсивності розсіювання сукупністю сферично симетричних частинок набуває вигляду

$$I(S) = \sum_{n=1}^N F_n^2(S) + \sum_{m \neq n}^N F_m^n(S) \frac{F_n(S) \sin(Sr_{mn})}{Sr_{mn}}. \quad (6.20)$$

Перейдемо до опису конкретніших закономірностей малокутового розсіювання, насамперед розглянемо неоднорідні тіла "газового" типу, у яких загальне число неоднорідностей, розташованих хаотично, є малою величиною: $\omega_1 \ll \omega_2$. За цих умов співвідношення між фазами хвиль, розсіяних різними областями неоднорідності, довільне; другий член суми (6.20), що враховує ефект міжчастинкової інтерференції, близький до нуля, і інтенсивність розсіювання можна представити у вигляді

$$I(S) = \sum_{n=1}^N F_n^2(S). \quad (6.21)$$

Якщо всі області неоднорідності однакові, то $I(S) = NF^2(S)$. Оскільки кореляція у взаємному розташуванні частинок відсутня, то при обчисленні інтенсивності розсіювання системою, що складається з однакових однорідних сферичних частинок, як $\alpha(r)$ необхідно використовувати (6.17). Після відповідної підстановки до (6.7) і з огляду на те, що $\omega_2 \approx 1$, а $V_1 = Nv$, можна показати, що

$$I(S) = N(\Delta\bar{\rho}_e)^2 v^2 \Phi^2(SR), \quad (6.22)$$

де

$$\Phi^2(SR) = \left[3 \frac{\sin(SR) - SR \cos(SR)}{(SR)^3} \right]^2, \quad (6.23)$$

що збігається з раніше отриманим виразом (див. (3.6)).

Зважаючи на характер поведінки функції $\Phi(SR)$ в області малих значень S (див. розд. 3), представимо її у вигляді [9]

$$\Phi(SR) \approx 1 - \frac{(SR)^2}{10} + \frac{(SR)^4}{280} - \dots \quad (6.24)$$

Якщо в отриманому виразі обмежитися двома першими членами, то $\Phi(SR) \approx e^{-\frac{(SR)^2}{10}}$. Інтенсивність розсіювання однією сферичною частинкою радіусом R можна записати у вигляді

$$F^2(S) \approx (\Delta\bar{\rho}_e)^2 v^2 e^{-\frac{(SR)^2}{5}}. \quad (6.25)$$

Отриманій залежності (6.25) відповідає коефіцієнт кореляції

$$\alpha(r) = e^{-\frac{5}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^2}. \quad (6.26)$$

Розглянемо розсіювання "газовою" системою однакових частинок довільної форми, усі можливі орієнтації яких вважатимемо рівноймовірними. Розкладемо у (6.7) $\sin(Sr)$ у ряд і врахуємо, що $\omega_2 \approx 1$:

$$I(S) = (\Delta\bar{\rho}_e)^2 4\pi V_1 \left[\int_0^\infty r^2 \alpha(r) dr - \frac{S^2}{3!} \int_0^\infty r^4 \alpha(r) dr + \frac{S^4}{5!} \int_0^\infty r^6 \alpha(r) dr \dots \right].$$

Нехтуючи в області малих S складовими, що містять цей параметр у ступені більше двох, і беручи до уваги (6.12) та (6.13), одержуємо

$$I(S) \approx (\Delta\bar{\rho}_e)^2 V_1 v_{\text{кор}} \left(1 - \frac{S^2 \overline{R^2}}{3} \right); \quad (\Delta\bar{\rho}_e)^2 V_1 v_{\text{кор}} e^{-\frac{S^2 \overline{R^2}}{3}}. \quad (6.27)$$

Звідси випливає важливий висновок: криві інтенсивності малокутового розсіювання різними частинками, що характеризуються однаковими $\overline{R^2}$, збігаються за формою за малих S . Розбіжності виявляються лише у крилах кривих, де врахування двох членів при розкладанні $\sin(Sr)$ виявляється недостатнім. Логарифмуючи (6.27) та враховуючи, що в області малих кутів $S \approx 2\pi\theta/\lambda$, дістанемо

$$\lg I(S) = \lg \left[(\Delta\bar{\rho}_e)^2 V_1 v_{\text{кор}} \right] + \alpha \theta^2, \quad (6.28)$$

де $-\alpha = \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \overline{R^2} \lg e$, отже, розмір частинки

$$\left(\overline{R^2} \right)^{1/2} = 04182\lambda \sqrt{-\alpha}. \quad (6.29)$$

Для однорідних сферичних частинок їхній радіус R пов'язаний із середньоквадратичним радіусом співвідношенням $R = \left(5/3 \overline{R^2} \right)^{1/2}$.

Зі збільшенням числа областей неоднорідностей в одиниці об'єму відбувається зменшення середніх відстаней між найближчими сусідами. Оскільки частинки не можуть наблизитись на відстань, менше $2R$, то не всі їхні положення є рівноймовірними. Навіть поява такого примітивного порядку за достатньої величини ω_1 приводить до деяких закономірних співвідношень між фазами хвиль, розсіяних різними частинками, і в сумарній інтенсивності значну роль починає відігравати другий член у (6.20), відповідальний за інтерференцію між частинками. Як підкреслено в [3], зовнішній інтерференційний ефект виявляється й у випадку розсіювання однією частинкою, що знаходиться в середовищі з електронною густиною, відмінною від нуля. Саме цей ефект приводить до того, що інтенсивність розсію-

вання виявляється залежною не від абсолютного значення електронної густини частинки, а від різниці електронних густин частинки та середовища. Надалі цей факт вважається врахованим і під впливом міжчастинкової інтерференції розуміється нерівність нулю другого члена суми (6.20). Продемонструємо особливості цього, так званого, малокутового розсіювання "рідинного" типу прикладом, базованим на модельних уявленнях.

Задамо функцію парного розподілу частинок у найбільш простому вигляді [4]: $g(r)=0$ при $0 < r < 2R$ і $g(r)=1$ при $r > 2R$. Підставляючи значення функції $g(r)$ до (6.8) та заміняючи $F^2(S)$ виразом $(\Delta \bar{\rho}_e)^2 v^2 \Phi^2(SR)$, одержуємо формулу Дебая

$$I(S) = N(\Delta \bar{\rho}_e)^2 v^2 \Phi(SR) [1 - 8\omega_1 \Phi(2SR)]. \quad (6.30)$$

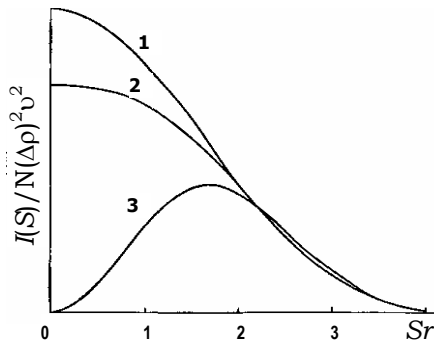


Рис. 6.4. Вплив густини пакування частинок на інтенсивність розсіювання, згідно із (6.30):
1 — $\omega_1 = 0$ (розсіювання однією частинкою); 2 — $\omega_1 = 0,03125$;
3 — $\omega_1 = 0,125$

На рис. 6.4 подано криві інтенсивності, розраховані за формулою Дебая, звідки видно, що зі збільшенням щільності пакування частинок інтенсивність за малих S зменшується, і на кривих поступово виявляється інтерференційний максимум; в області великих S ефект інтерференції між частинками слабшає, і всі криві виявляються близькими до кривої розсіювання ізольованою сферою (1).

Рівняння (6.30) можна використовувати тільки для невеликих значень ω_1 , оскільки при $\omega_1 > 0,125$ воно приводить до від'ємних значень інтенсивності за малих Sr . Очевидно, що цей результат

обумовлений примітивним характером моделі, неадекватній реальній картині навіть за не дуже значних щільностей пакування. Складніші типи функції розподілу приводять якісно до тих самих результатів [10], що й (6.30), але дозволяють уникнути від'ємних значень інтенсивності за великих значень ω_1 .

Зазначимо, що задача знаходження функції радіального розподілу для системи невзаємодіючих твердих сфер належить до найважливіших проблем теорії рідин [11]. Незважаючи на значні математичні труднощі, методи статистичної фізики дозволили досягти в цьому значних успіхів. Загальні результати обчислень наведено, наприклад у [12–13]. У монографії [4] результати [12] використано для обчислення інтенсивності розсіювання. Безсумнівно, що подальший прогрес

у зазначеному напрямі сприятиме також і розвитку теорії малокутового розсіювання неоднорідними тілами "рідинного" типу.

Зрозуміло, що універсальне рівняння (6.7) можна застосувати й для інтерпретації експериментальних даних при дослідженні систем зі щільним пакуванням, однак зміст інтегральних параметрів при цьому ускладнюється завдяки специфічним особливостям коефіцієнта кореляції, що виявляються в цих умовах. Найважливішою з них є поява області від'ємних значень функції $\alpha(r)$ за великих ω_1 . Зазначений ефект обумовлений зростаючою роллю перехресних кореляцій $\Delta\bar{\rho}_e$ у локальних об'ємах, де ці відхилення мають протилежні знаки щодо $\bar{\rho}_e$.

Наслідком залежності $\alpha(r)$ від ω_1 є вплив цієї величини на інтегральні параметри (за винятком $(\Delta\bar{\rho}_e)^2$), причому їхні значення зі зростанням ω_1 зменшуються за незмінного розміру областей неоднорідності.

Для "рідинних" систем розмір областей неоднорідності можна визначити без обчислення $\alpha(r)$. У зв'язку з цим підкреслимо, що положення інтерференційного максимуму на кривих інтенсивності зумовлено існуванням найбільш ймовірної відстані L_m між центрами розсіювальних частинок. Для "рідинних" систем, що складаються з однакових сферичних частинок, можна вважати, що $L_m = 2R$ і розраховувати радіус за формулою [4]

$$R = \frac{(4 \div 5)\lambda}{4\pi\theta_m}, \quad (6.31)$$

яка є аналогом рівняння Вульфа-Брегга $s_m L_m = 2\pi$ [14]. Числовий коефіцієнт у (6.31) дорівнює 4 за малих щільностей пакування та 5 – за великих ω_1 .

Для визначення R можна скористатися також тим, що функція $\Phi(2SR)$ спадає зі зростанням S значно швидше, ніж $\Phi^2(SR)$, і тому на деякому віддаленні від максимуму можна вважати, що (6.30) переходить у (6.27) (див. рис. 6.4).

Розглянемо найпростіший спосіб дослідження полідисперсних систем, відомий як **метод дотичних**. Припустимо, що досліджуваний об'єкт "газового" типу містить m сортів частинок, що відрізняються за розмірами, але мають однаковий склад і форму, близьку до сферичної. Сукупність таких частинок викликає розсіювання, інтенсивність якого описується (6.28). Оскільки внески до сумарної інтенсивності розсіювання від окремих складових залежать від $\overline{R^2}$ через експоненту,

то криву $I(S)$ можна розділити на дві частини: область малих S , де необхідно враховувати всі складові, та область великих S , у якій розсіювання визначається тільки частинками з найменшими розмірами. Тому на кривій залежності $\lg I(S)$ від S^2 (або θ^2), починаючи з деякого значення S , має спостерігатися прямолінійна ділянка, що відповідає розсіюванню найменшими частинками. Продовживши прямолінійну ділянку до перетину з віссю ординат, можна знайти величину $V_{11}v_{кор1}$, яка у випадку сферичних частинок $N_1v_1^2$, а за нахилом прямої, використовуючи (6.29) – визначити $\overline{R_1^2}$. Після вилучення інтенсивності випромінювання, розсіяного частинками першого сорту з експериментальної кривої отримують криву розсіювання всіма іншими частинками, до якої знову можна застосувати описаний прийом, і т. д., аж до визначення $V_{1m}v_{кор m}$ і $\overline{R_m^2}$ для самих великих частинок. Аналогічно можна дослідити й розміри пор у зразку. Для ілюстрації методу на рис. 6.5 подано залежність $\lg I(S)$ від $(2\theta)^2$, отриману при дослідженні малокутового розсіювання від зразка латуні після відгонки з нього у вакуумі цинку. Відсутність лінійності в отриманій залежності вказує на полідисперсність зразка. Висококутова частина кривої майже лінійна, через що проведена на рисунку дотична 1 може бути прийнята за характеристику найдрібнішої фракції пор. За тангенсом кута нахилу φ_1 прямої розраховується $\overline{R_1^2}$ та, відповідно, середній розмір найменших пор, за φ_2 (рис. 6.5 б) – більших за розміром пор і т. д., які в подальшому можуть бути використані для знаходження розподілу пор за фракціями.

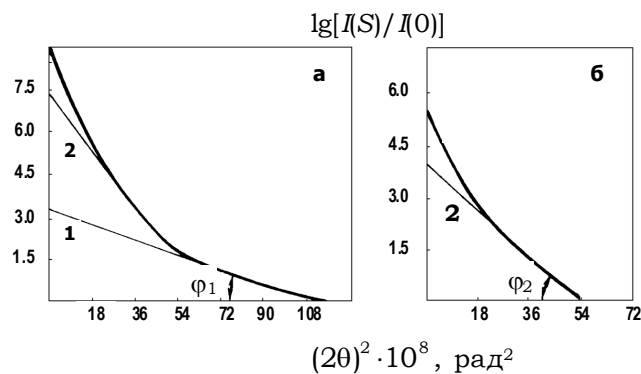


Рис. 6.5. Аналіз розподілу частинок (пор) за розмірами методом дотичних

Із отриманих даних легко визначається характерне середнє значення R_G^2 , що є близьким до результату, який отриманий за останньою дотичною. У випадку сферичних частинок її можна визначити як

$$R_G^2 = \frac{\sum_{p=1}^m N_p v_p^2 R_p^2}{\sum_{p=1}^m N_p v_p^2} = \frac{\sum_{p=1}^m N_p R_p^8}{\sum_{p=1}^m N_p R_p^6}. \quad (6.32)$$

Середній діаметр частинок $\alpha_G = 2R_G$.

Загалом, будь-яку полідисперсну систему можна характеризувати кількома значеннями середніх діаметрів частинок, що розраховані за різними моментами функції розподілу за розмірами. Дані рентгенівського малокутового розсіювання, крім величини α_G , дозволяють розрахувати також середній діаметр α_V

$$\alpha_V^3 = \frac{\sum_{p=1}^m N_p v_p^2}{\sum_{p=1}^m N_p v_p} = 2\pi^2 \frac{I(0)}{\int_0^\infty S^2 I(S) dS}. \quad (6.33)$$

Для полідисперсних систем у загальному випадку $\alpha_G \neq \alpha_V$.

6.2. Устаткування для дослідження малокутового розсіювання

Схему експериментального обладнання для дослідження малокутового розсіювання за великого тиску та високої температури з використанням рентгенівського синхротронного випромінювання, отриманого на прискорювачі SPring-8 (Японія) [15], подано на рис. 6.6. Рентгенівські промені монохроматизуються вигнутим кристалом, що одночасно використовується для їхнього фокусування. Бреґівський кут кристалу монохроматора 2θ встановлювався рівним 6° у горизонтальній площині. У малокутових експериментах для монохроматизації використовувалася плоска поверхня (111) монокристалу Si, яка виділяє рентгенівські промені потужністю 38 кеВ. Розсіяні рентгенівські промені реєструються двомірним координатним детектором типу Image Plate розміром 300 мм × 300 мм, розташованим на відстані приблизно ~ 3 м від досліджуваного зразка. Між зразком і детектором установ-

лено вакуумопровід. Малокутова область, за оцінкою, становила $0,02-0,9 \text{ \AA}^{-1}$. Апаратура високого тиску подібна до тієї, що використовується в експериментах з дифракції рентгенівських променів під великими кутами [15]. Синтетичний алмаз найвищої якості діаметром 3 мм і товщиною 3 мм використовується як вхідне вікно для первинних променів замість берилію (що, як відомо, генерує велике паразитне розсіювання). Для розсіяних рентгенівських променів використовується берилієве вікно діаметром 10 мм для спостереження спектра під великими кутами.

Конструкція сапфірової комірки та нагрівача практично не відрізняються від тих, що використовуються в енергодисперсійному методі, однак комірку вироблено з полікристалічного сапфіра, який не дає паразитного випромінювання в цій області кутів навіть за високих температур. Вимірювання температури здійснюється за допомогою вольфрам-ренийової термопари. На рис. 6.7 подано криві інтенсивності рентгенівських променів, розсіяні пустою коміркою (суцільна лінія) та коміркою із рідким Se в районі критичної густини (лінія та цятки) після врахування поправок на поглинання. Велика інтенсивність в області від $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ до $0,08 \text{ \AA}^{-1}$ є результатом розсіювання від Be-вікна камери високого тиску, що помітно впливає на якість кривої розсіювання від рідкого селену.

Рідкий Se – це типовий напівпровідник, що складається з лінійних молекул, атоми в яких пов'язані ковалентним зв'язком. За високої температури та тиску реалізується перехід напівпровідник-метал, який супроводжується певними особливостями. По-перше, металічний стан у рідкому Se, що реалізується при збільшенні об'єму, не узгоджується із загальноприйнятим переходом розширеного металу в стан ізолятора. Правда, за подальшого розширення відбувається перехід рідкого Se у газоподібний стан. По-друге, середня довжина ковалентних ланцюжків при цьому дещо зменшується, що вказує на значну кореляцію між переходом селену в металічний стан і структурною нестабільністю ланцюгових молекул. Разом із тим, двокоординований стан атомів Se практично не змінюється при переході в металічний стан, у той час як довжина ковалентного зв'язку зменшується від $2,35$ до $2,33 \text{ \AA}$ [15].

Молекулярно-динамічний аналіз процесів, що відбуваються в рідкому Se, показує, що посилення металічності приводить до скорочення довжини ланцюжків та активізації процесу їхнього розриву й розгалуження.

Дослідження малокутового розсіювання рентгенівських променів дозволили авторам [16] отримати кількісні характеристики процесів, що відбуваються при переході напівпровідник-метал у рідкому Se за високих температур і тиску. На рис. 6.8–6.9 подано криві інтенсивності рент-

генівських променів і структурних факторів для рідкого Se за різних температур та тиску 60 МПа в малокутовій області ($S < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$) [16]. Враховуючи досвід попередньої роботи, берилієве вікно для реєстрації розсіяного випромінювання було замінене на алмазне, що суттєво зменшило фон (нижня крива на рис. 6.7) та покращило якість експериментальних даних для рідкого селену в області переходу напівпровідник–метал.

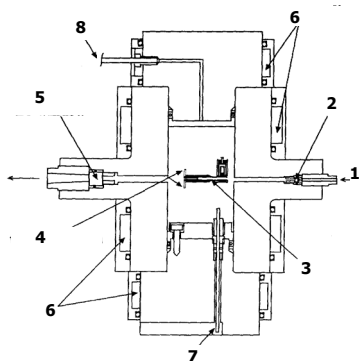


Рис. 6.6. Камера високого тиску для малокутових рентгенографічних досліджень: 1 – рентгенівський пучок; 2 – вхідне вікно з алмазу; 3 – сапфірова комірка зі зразком; 4 – термопара; 5 – берилієве вікно; 6 – водяне охолодження; 7 – струмопідвід; 8 – напуск гелію в камеру [15]

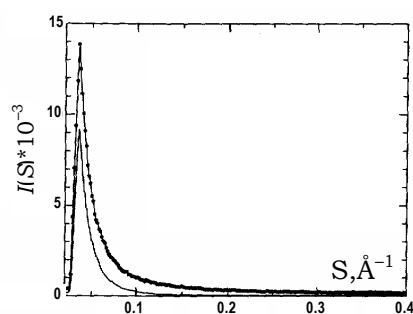


Рис. 6.7. Крива інтенсивності мало кутового розсіювання для порожньої комірки (суцільна лінія) при 298 K та комірки з рідким Se при 1953 K і тиску 45,7 МПа (суцільна лінія з точками) після введення поправок на поглинання [15]

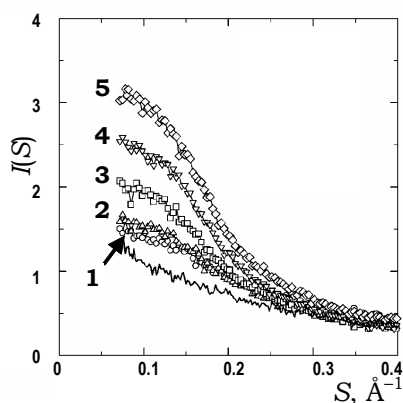


Рис. 6.8. Криві інтенсивності рідкого Se за тиску 60 МПа та температур: 1 – 1073 K; 2 – 1273 K; 3 – 1473 K; 4 – 1673 K; 5 – 1773 K [16]

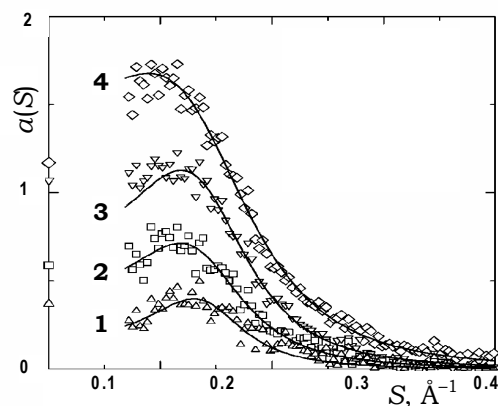


Рис. 6.9. Структурний фактор рідкого Se за тиску 60 МПа та температур: 1 – 1273 K; 2 – 1473 K; 3 – 1673 K; 4 – 1773 K [16]

У напівпровідниковій області ($T < 1273$ K) значення СФ відносно малі. При 1273 K СФ суттєво зростає й на кривій з'являється максимум у районі $0,13 \text{ \AA}^{-1}$, інтенсивність якого збільшується з температурою, а положення зміщується в бік менших значень S . На думку авторів, наявність малокутового максимуму свідчить про існування в рідкому селені за високих температур упорядкованих областей (доменів), обумовлених значними флуктуаціями густини, відстань кореляції між якими становить 7 \AA і не залежить від температури. Розміри доменів у напівпровідниковій області дорівнюють 50 \AA і зростають до $100\text{--}70 \text{ \AA}$ при переході в металічний стан.

Література

1. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 429–462.
2. Филипович В.Н. // Журн. техн. физики. – 1955. – Т. 25, № 9. – С. 1604–1621.
3. Филипович В.Н. // Журн. техн. физики. – 1956. – Т. 26, № 2. – С. 398–416.
4. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П. Явления ликвации в стеклах. – Л., 1974.
5. Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – Vol. 4, № 1. – P. 70–73.
6. Kahovec L., Porod G., Rusk H. // Kolloid-Z. – 1953. – В. 133, № 1. – S. 16–26.
7. Porod G. // Kolloid-Z. – 1951. – В. 124, № 2. – S. 83–114.
8. Porod G. // Kolloid-Z. – 1952. – В. 125, № 1. – S. 51–57.
9. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. – М.; Л., 1951.
10. Gingrich N.S., Warren B.E. // Phys. Rev. – 1934. – Vol. 46, № 4. – P. 248–251.
11. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М., 1961.
12. Kirkwood J.G., Maun E.K., Alder B.J. // J. Chem. Phys. – 1950. – Vol. 18, № 8. – P. 1040–1047.
13. Watts R.O., Henderson D. // Mol. Phys. – 1969. – Vol. 16, № 3. – P. 217–223.
14. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М., 1952.
15. Tamura K., Inui M. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13, № 20. – P. R337–R368.
16. Inui M., Matsuda K., Tamura K., Satoh K. // J. Appl. Crystal. – 2007. – Vol. 40. – P. S537–S539.

Розділ 7

МЕТОД EXAFS У ДОСЛІДЖЕННІ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ

Процеси, що виникають при взаємодії рентгенівських променів з матеріалами, стали основою чисельних методів, які ефективно використовуються у фізико-хімічних дослідженнях. Група методів, в основі яких лежить вимірювання залежності коефіцієнта рентгенівського поглинання (μ) від енергії ($E = \hbar\omega$) або частоти (ω) рентгенівських квантів, об'єднані під назвою **рентгенівська спектроскопія поглинання** (РСП) [1–3]. У спектрах рентгенівського поглинання на фоні монотонного зменшення $\mu(E)$ зі зростанням енергії спостерігаються стрибкоподібні збільшення коефіцієнта поглинання за певних значень енергії рентгенівських квантів, які, відповідно до прийнятої термінології, називаються **краями поглинання** та які зумовлені іонізацією певного енергетичного рівня атома. При цьому генерується вакансія на відповідному енергетичному рівні атома та вільний фотоелектрон. Заповнення утвореної вакансії відбувається за рахунок переходу електрона з більш високого енергетичного рівня, що приводить до появи флуоресцентного рентгенівського випромінювання з меншою енергією, та оже-електронів. Цікавою особливістю рентгенівських спектрів поглинання є наявність осциляцій малої амплітуди на кривій $\mu(E)$, якщо енергія рентгенівських квантів на 30–2000 еВ перевищує поріг іонізації даного атомного рівня (рис. 7.1). Характер цих осциляцій визначається ближнім оточенням атомів, які іонізуються, і не залежить від наявності чи відсутності дальнього порядку. Для зручності інтерпретації осцилюючу компоненту часто розділяють на дві області:

- ♦ **біляпорогову** (50–100 еВ за краєм поглинання) структуру рентгенівського спектра поглинання – XANES (X-ray absorption near edge structure);
- ♦ **дальню** (400–2000 еВ за краєм поглинання) тонку структуру рентгенівського спектра поглинання – EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

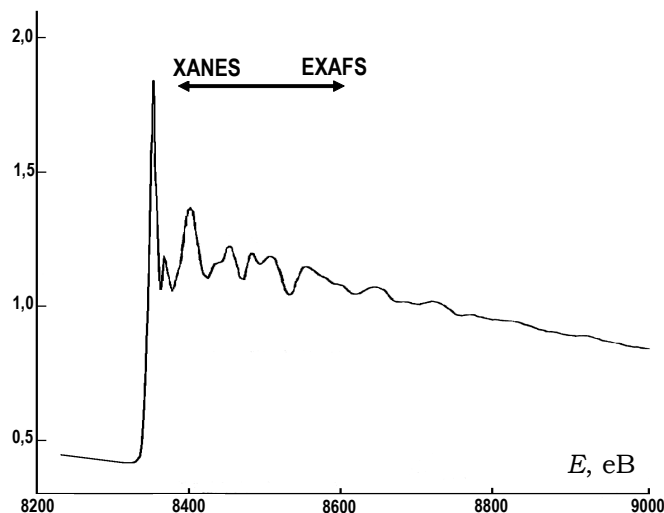


Рис. 7.1. Рентгенівський спектр поглинання *K*-краю нікелю в NiO [3]

Вважається, що область XANES визначається локальною густиною вільних станів поглинаючого атома та багаторазовим розсіюванням збудженого фотоелектрона на потенціалах кількох атомів. Методом XANES досліджують електронну будову речовини – визначають симетрію та енергії вакантних молекулярних орбіталей у молекулах або електронних зон, що лежать вище рівня Фермі у твердих тілах. В області EXAFS домінують ефекти одноразового розсіювання, й експериментальна крива дає вагомішу інформацію про локальне оточення поглинаючого атома: число та тип атомів найближчого оточення, міжатомні відстані у сфері радіусом 5–6 Å. Оскільки такий поділ є здебільшого умовним, і межі кожної області можуть змінюватися для різних сполук, то в літературі, для позначення всієї осцилюючої компоненти за краєм поглинання часто використовують термін XAFS (тонка структура рентгенівського спектра поглинання). Аналіз тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання, відомий у літературі як метод EXAFS-спектроскопії, дозволяє в багатьох випадках просто й надійно визначити відстань від поглинаючого атома до найближчих сусідів з точністю до 0,01 Å, а до більш далеких – з точністю до 0,1 Å у сферичному шарі радіусом 5–6 Å.

Можливо також визначити тип сусідніх атомів, амплітуди теплових коливань, координаційні числа тощо. Тонку структуру рентгенівських спектрів поглинання можна спостерігати у кристалічних та аморфних зразках, складних молекулах, твердих розчинах і т. п. Важливою особливістю методу є його універсальність, що дозволяє в одному експе-

рименті отримувати спектри поглинання всіх компонентів сплаву (рис. 7.2). При дослідженні поверхневих шарів визначають залежність потоку вторинних заряджених частинок, які утворюються в ході заповнення електронних вакансій іонізованих атомних рівнів, від частоти первинного рентгенівського випромінювання. До таких частинок належать: швидкі оже-електрони з енергіями в кілька сот електрон-вольт, повільні електрони, що утворюються при гальмуванні швидких електронів у середовищі, а також іони, що вилітають з поверхні зразка під дією рентгенівського випромінювання.

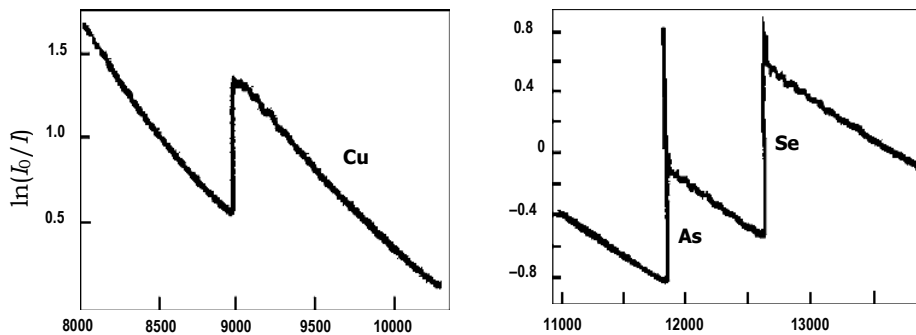


Рис. 7.2. Рентгенівські спектри поглинання для CuAsSe_2 в області K -краю Cu , As та Se з EXAFS-осциляціями

Через малу довжину вільного пробігу заряджених частинок у матеріальному середовищі всі методики, засновані на реєстрації таких частинок, дають інформацію про стан атомів поверхневих шарів. Тому вони отримали назву **поверхнева (surface) EXAFS** або скорочено SEXAFS. Важливим для подальшого розвитку методу РСП був висновок про те, що Фур'є-перетворення EXAFS-осциляцій дає картину, близьку до функції радіального розподілу атомів.

Осциляції на кривій $\mu(E)$ обумовлені тим, що "вибитий" рентгенівським квантом електрон у вигляді сферичної розбіжної хвилі поширюється від поглинаючого атома та, розсіюючись на найближчому атомі, формує вторинну електронну хвилю, яка інтерферує з первинною хвилею.

Зважаючи на відносно малу амплітуду осциляцій, криву $\mu(E)$ необхідно отримувати з роздільною здатністю не гірше 5 eV і відносною похибкою не гірше 10^{-3} , для чого використовують потужні джерела рентгенівського випромінювання. Частіше за все використовують високоінтенсивний неперервний рентгенівський спектр синхротронного випромінювання (СВ), джерелом якого є електрони, що рухаються в

циклічних прискорювачах-синхротронах у постійному магнітному полі зі швидкістю, близькою до швидкості світла. Енергія електронів у прискорювачах різної конструкції може змінюватися від сотень мегаелектронвольт до кількох гігаелектронвольт, що приводить до генерації електромагнітного випромінювання з неперервним спектром від дальнього інфрачервоного до жорсткого рентгенівського [2]. При цьому максимальна інтенсивність СВ припадає на ультрафіолетовий, вакуумний ультрафіолетовий, м'який або жорсткий рентгенівський діапазони. Застосування рентгенівської спектроскопії поглинання дозволяє отримувати інформацію, що суттєво доповнює результати таких традиційних методів, як дифракція рентгенівських променів і нейтронів, рентгенівської фотоелектронної та емісійної спектроскопії. Основні переваги рентгенівської спектроскопії поглинання зводяться до такого: вибірковість за типом хімічного елемента, що дозволяє отримувати інформацію про парні функції розподілу для локального оточення кожного з елементів досліджуваного матеріалу; висока концентраційна чутливість та відносно малий час реєстрації експериментальних спектрів при використанні СВ; малий об'єм зразка (достатньо 30 мг/см²). Усе це робить привабливим використання рентгенівської спектроскопії поглинання для дослідження як кристалічних, так і неупорядкованих багатокомпонентних матеріалів. Поряд із цим використовують спектрометри на основі лабораторних рентгенівських апаратів з потужними трубками та високоефективною системою реєстрації – вигнуті кристали-аналізатори та багатокоординатні детектори, що дозволяють фіксувати одночасно весь спектр рентгенівського поглинання. Аналіз літератури вказує на домінуючий та швидко зростаючий характер використання синхротронного випромінювання для отримання спектрів рентгенівського поглинання, інтенсивність якого на багато порядків перевищує інтенсивність самих потужних рентгенівських трубок, що дозволяє суттєво підвищити рівень отримуваних результатів за мінімальних значень експозиції (до кількох мілісекунд). Значна частина енергії, що випромінюється рентгенівською трубкою, припадає на вузький спектральний діапазон (характеристичне випромінювання), а висока інтенсивність пучка СВ неперервно розподіляється в усьому рентгенівському діапазоні, що дозволяє вибирати, у кожному конкретному випадку, потрібну довжину хвилі та змінювати її в ході експерименту. Ще однією перевагою СВ є відносно малий поперечний перетин і висока паралельність рентгенівських пучків, а також можливість їхньої додаткової колімації й фокусування за допомогою рентгенівської оптики. Вважається, що саме перехід на ви-

користання синхротронного випромінювання як потужного джерела неперервного спектра було основною мотивацією в розвитку техніки EXAFS-спектроскопії та її практичних застосувань [2].

В основі методу лежить вимірювання коефіцієнта лінійного поглинання в досліджуваному зразку за різних значень частот (ω) рентгівського випромінювання. Частіше за все EXAFS для атомів, розташованих в об'ємі, отримують за методом "на проходження" рентгівського випромінювання через зразок певної товщини (рис. 7.3).

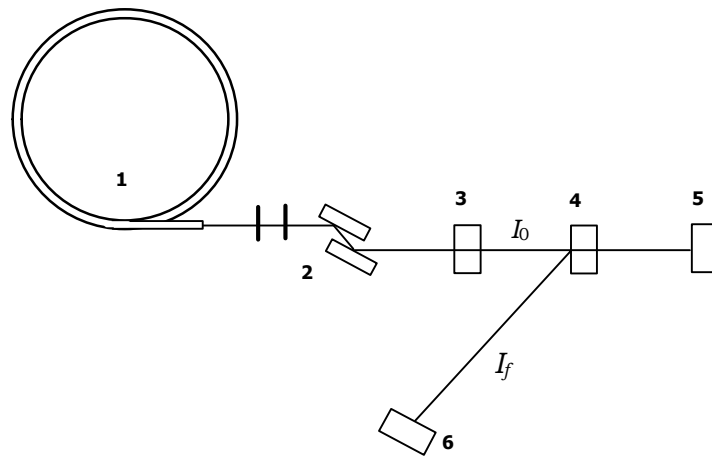


Рис. 7.3. Схема приладу для вимірювання EXAFS:

- 1 – джерело рентгівського випромінювання з неперервним спектром,
- 2 – монохроматор з коліматором, що виділяє випромінювання з потрібною частотою,
- 3 – пролітний детектор для вимірювання інтенсивності $I_0(\omega)$, що проходить через зразок,
- 4 – зразок,
- 5 – детектор для вимірювання інтенсивності випромінювання $I(\omega)$, що пройшло через зразок,
- 6 – детектор для реєстрації інтенсивності флуоресцентного випромінювання

Лінійний коефіцієнт поглинання $\mu(\omega)$ розраховують за рівнянням

$$\mu(\omega) = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)}, \quad (7.1)$$

де x – товщина зразка. Зв'язок $\mu(\omega)$ із функцією $\chi(\omega)$, що визначає осциляції на кривій поглинання й має назву **нормалізованої EXAFS**, задається рівнянням

$$\mu(\omega) = \{\mu_b(\omega) + \mu_o(\omega)\} \{1 + \chi(\omega)\}, \quad (7.2)$$

де $\mu_b(\omega)$ – коефіцієнт поглинання, обумовлений усіма електронами, за винятком тих, що належать енергетичному рівню з енергією іоні-

зації ω_n , μ_0 – коефіцієнт поглинання при $\omega > \omega_n$ для зразка, що містить лише поглинаючі атоми. Розрахунок $\mu_b(\omega)$ та $\mu_0(\omega)$ (рис. 7.4) проводиться таким чином. При $\omega < \omega_n$ $\mu_b(\omega) = \mu(\omega)$, а в області $\omega > \omega_n$ описується залежністю

$$\mu_b(\omega) = \frac{A}{\omega^3} + \frac{B}{\omega^4}, \quad (7.3)$$

де коефіцієнти A та B знаходять за методом найменших квадратів. Для їхнього коректного визначення залежність $\mu(\omega)$ фіксують, починаючи з енергій на 300–500 еВ нижче ω_n . Метод визначення $\mu_0(\omega)$ базується на тому, що ця функція є гладкою та її можна описати поліномом малого ступеня, коефіцієнти якого добираються так, щоб мінімізувати вираз

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} [\mu(\omega) - \mu_b(\omega) - \mu_0(\omega)]^2 q(\omega) d\omega. \quad (7.4)$$

Вагова функція $q(\omega)$ вибирається таким чином, щоб, по-перше, компенсувати зменшення виразу у квадратних дужках за мірою віддалення від ω_n і, по-друге, щоб усі ділянки області інтегрування давали рівномірний внесок до (7.4).

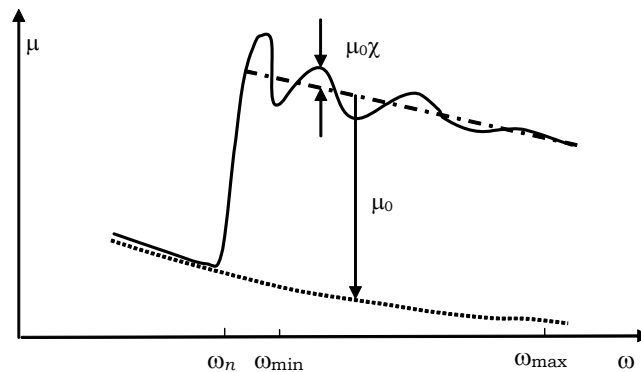


Рис. 7.4. Типова крива $\mu(\omega)$ поблизу краю поглинання:
суцільна лінія – μ , штрих-пунктирна – $(\mu_b + \mu_0)$, штрихова – μ_b

Після визначення $\mu_b(\omega)$ та $\mu_0(\omega)$ знаходять функцію $\chi(\omega)$, із якої у подальшому розраховують $\chi(k)$, де $k = (2m(\varepsilon - E_0)/\hbar^2)^{1/2}$ – хвильове число фотоелектрона, а E_0 – енергетичний параметр, близький до енергії іонізації енергетичного рівня атома, який підлягає уточненню в процесі

обробки експериментальних даних. Отримана функція $\chi(k)$ безпосередньо пов'язана зі структурними параметрами найближчого оточення поглинаючого атома та задається співвідношенням [4]

$$\chi(k) = \sum_j \frac{|f_j(k)|}{k} \int \frac{g(r_j)}{r_j^2} \exp(-2r_j/\lambda) \sin(2kr_j + \delta_j(k)) dr_j. \quad (7.5)$$

В отриманому рівнянні сума береться за всіма атомами, які перебувають на відстанях r_j від поглинаючого атома, $f_j(k)$ – амплітуда розсіювання електронів назад j -м атомом, λ – середня довжина вільного пробігу фотоелектрона, $g(r_j)$ – функція розподілу атомів, що задає ймовірність знаходження розсіювального атома на відстані r_j від поглинаючого атома, $\delta_j(k)$ – зсув фаз при розсіюванні сферичної хвилі на атомному потенціалі. Для випадку слабкого розупорядкування, обумовленого лише термічними коливаннями атомів, функція $g(r_j)$ апроксимується гауссіаною типу

$$g(r_j) = \left(\frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \right) \sigma_j \exp - \frac{(r - R_j)^2}{2\sigma_j^2},$$

де σ_j^2 – середньоквадратична флуктуація відстані між поглинаючим та j -м атомом із найближчого оточення. У такому наближенні інтегрування у (7.5) приводить до виразу

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \exp(-2k^2\sigma_j^2) |f_j(k)| \exp(-2R_j/\lambda) \sin[2kR_j + \delta_j(k)], \quad (7.6)$$

де N_j – число атомів в j -му координаційному шарі, що розташований на відстані R_j від поглинаючого атома. Якщо $f_j(k)$ і $\delta_j(k)$ розраховані теоретично та задані у вигляді таблиць, то значення N_j , R_j та σ_j^2 можна знайти шляхом мінімізації різниці між експериментальною й розрахованою за (7.6) функціями $\chi(k)$. Певного спрощення цієї процедури можна досягти, розрахувавши значення міжатомних відстаней у наближенні симетричного розподілу атомів у координаційних шарах, із Фур'є-перетворення функції $\chi(k)$, заданої (7.6). Однак на практиці використовують складніше Фур'є-перетворення, що задається співвідношенням [5–6]:

$$F(r) = \int_{k_1}^{k_2} \chi(k) k^n \exp(-2ikr) dk, \quad (7.7)$$

де k_1 та k_2 – мінімальне та максимальне значення хвильового числа фотоелектрона, за якого отримано експериментальну криву $\chi(k)$.

Множник k^n уведено для компенсації зменшення $\chi(k)$ зі зростанням k (зазвичай $n = 1-3$). Проводиться Фур'є-перетворення $\exp(-2ikr)$ замість звичайного $\exp(-ikr)$, оскільки у (7.5) синус має аргумент $(2kr)$. У цьому випадку значення міжатомної відстані знаходять за положенням піку кривої $F(r)$. Якщо $n = 1$, то крива $F(r)$ виявляється дуже чутливою до k_1 , особливо в області малих значень r між поглинаючим атомом і його найближчими сусідами. Цей ефект обумовлений неадекватністю опису кривої $\chi(k)$ поблизу краю поглинання за допомогою (7.6) [6], яке може бути коректно застосоване лише для $k \geq 3 \text{ \AA}^{-1}$ [5]. У [5] емпірично встановлено, що при $n = 3$ у (7.7) крива $F(r)$ практично нечутлива до k_1 і внутрішнього потенціалу, що визначає параметр E_0 , однак в області великих значень вектора k (7.6) адекватно описує криву $\chi(k)$, хоча відношення сигнал-шум є відносно малим. Фазовий зсув $\delta_j(k)$, що впливає на положення піку, визначають експериментально, використовуючи EXAFS – спектри речовини із відомою структурою та хімічним оточенням поглинаючого атома, близьким до досліджуваного зразка, або ж розраховані значення [7].

Зв'язок нормалізованої EXAFS-функції i -го компонента із парціальними кривими розподілу атомів $g_{ij}(r)$ задається рівнянням [8]

$$\chi_i(k) = 4\pi\rho_0 \sum_{j=1}^n c_j F_j(k) / k \int_0^{\infty} g_{ij}(r) \exp(-2r/\lambda(k)) \sin(2kr + \delta_{ij}(k)) dr. \quad (7.8)$$

Оптимізація запропонованої моделі проводиться із врахуванням структурних параметрів однієї, двох або трьох координаційних сфер поглинаючого атома залежно від якості досягнутого опису експериментальної функції $\chi(k)$ [9–11]. Порівняння значень міжатомних відстаней для кристалічних фаз $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ та Al_6Mn , отриманих методом EXAFS і дифракцією рентгенівських променів (табл. 7.1) [9], свідчить про високу точність даних РСП у визначенні локальної структури атомів.

Таблиця 7.1
Значення міжатомних відстаней для двох кристалічних сполук, отриманих методами EXAFS і дифракції рентгенівських променів (РД) [9]

$\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$		Al_6Mn	
EXAFS	РД	EXAFS	РД
Cr:	Cr:	Mn:	Mn:
6Al/Si на 2.44Å	3Si на 2.41 Å	2Al на 2.44 Å	2Al на 2.435Å
3Al на 2.77 Å	3Al на 2.46 Å	2Al на 2.53 Å	2Al на 2.54 Å
3Cr на 2.83 Å	3Al на 2.77 Å	6Al на 2.61 Å	4Al на 2.60 Å
	3Cr на 2.84 Å		2Al на 2.64 Å

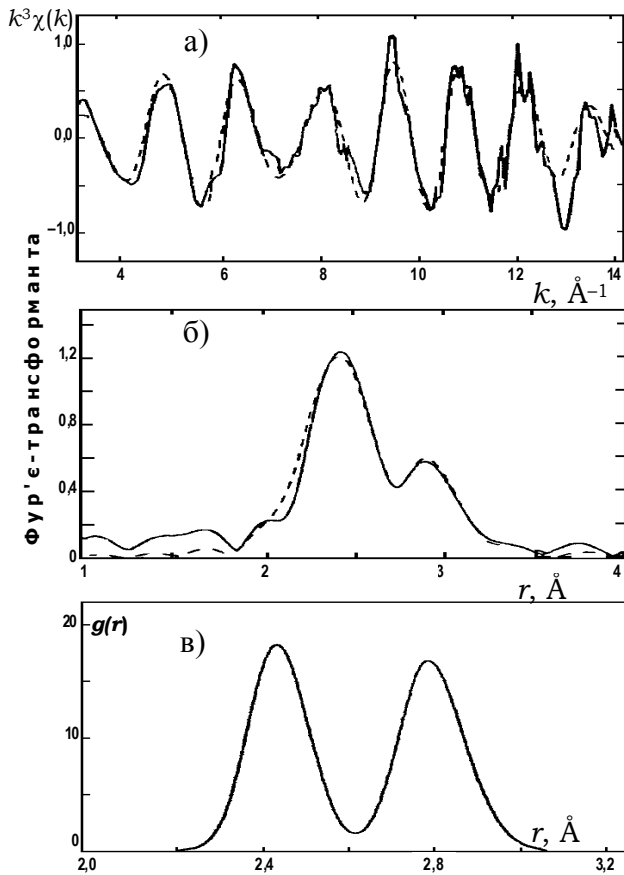


Рис. 7.5. Результати аналізу РСП К-краю Cr у кристалічній сполуці $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$:
 а – експериментальна (суцільна лінія) та розрахована (пунктирна лінія) з використанням оптимізованих значень параметрів із табл. 2, криві $k^3\chi(k)$;
 б – Фур'є-перетворення кривих $k^3\chi(k)$ у відносних одиницях;
 в – нормована функція радіального розподілу атомів, розрахована з модельної кривої $k^3\chi(k)$ [9]

На рис. 7.5 подано експериментальну й модельну криві $k^3\chi(k)$ для кристалічної сполуки $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ та функцію радіального розподілу атомів навколо атома Cr, отриманих із кривих К-краю поглинання рентгєнівських квантів атомом Cr із використанням синхротронного випромінювання [9]. У цій самій роботі наведено результати дослідження методом EXAFS-спектроскопії локальної структури атомів Cr та Mn у складі квазікристалічних ікосаєдричних фаз $\text{Al}_6\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$, Al_5Cr , Al_6Mn , $\text{Al}_6\text{Mn}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}$, $\text{Al}_6\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ та $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{17}\text{Fe}_3\text{Si}_6$, отриманих загартовуванням розплаву на мідному диску, що обертається з великою швидкістю. Для прикладу, на рис. 7.6–7.7 подано опис експериментальних кривих $k^3\chi(k)$ у межах запропонованих моделей і функції радіального розподілу атомів навколо Cr та Mn із використанням оптимізованих значень параметрів локальної структури,

наведених у табл. 7.2 для $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_3\text{Si}_6$ та $\text{Al}_6\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$. Для сплавів $\text{Al}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)$ найкращий опис експериментальних даних досягається при використанні моделі із двома координаційними шарами навколо атома Mn. Отримані при цьому значення $N_1 < N_2$, а $N = 10\text{--}11$ атомів Al на $R_1 = 2,48 \text{\AA}$ та $R_2 = 2,65 \text{\AA}$ близькі до аналогічних параметрів сполуки Al_6Mn .

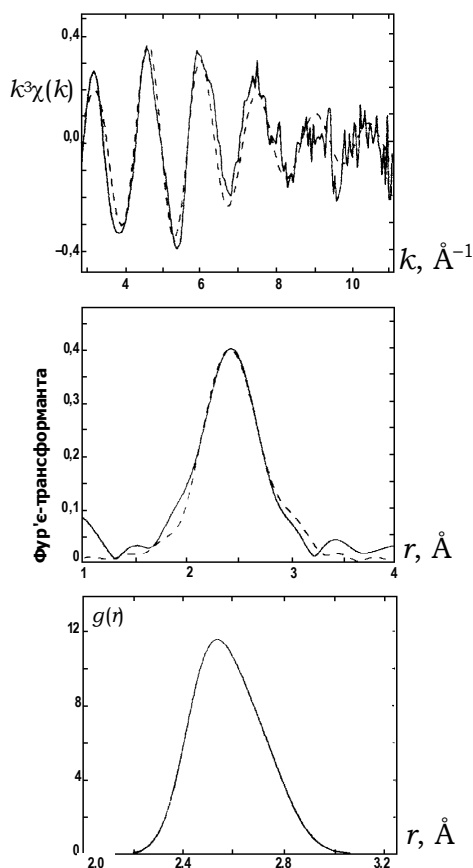


Рис. 7.6. Результати аналізу кривих РСП K -краю Mn для ікосаедричної фази $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_3\text{Si}_6$; модельна крива $k^3\chi(k)$, розрахована із врахуванням двох найближчих координаційних шарів з атомів Al навколо атома Mn. Позначення такі самі, як на рис. 7.5

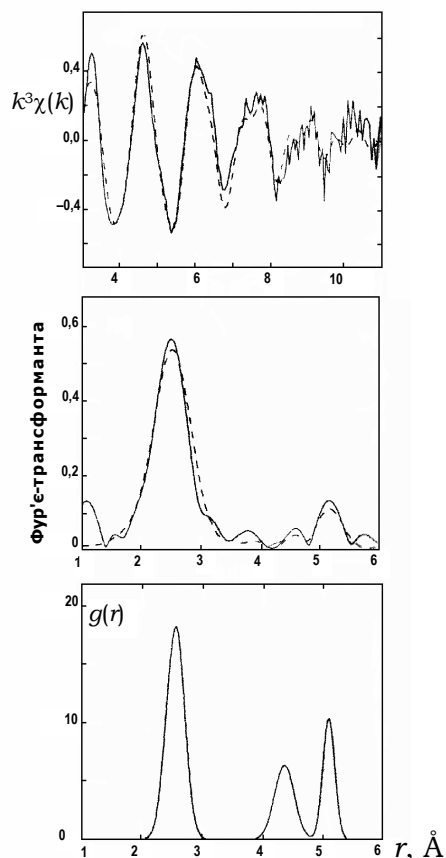


Рис. 7.7. Результати аналізу кривих РСП K -краю Cr для ікосаедричної фази $\text{Al}_6\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$; модельна крива $k^3\chi(k)$, розрахована із врахуванням одного з атомів Al та двох координаційних шарів з атомів Cr у найближчому оточенні атома Cr. Позначення такі самі, як на рис. 7.5

Подібна модель прийнятна й для сплаву $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{11}\text{Fe}_3\text{Si}_6$ (рис. 7.6), однак асиметрія в розподілі атомів Al, що задається $N_1 > N_2$ та $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, має протилежний, ніж для попередніх зразків, характер. Трисферна модель із атомів Al не покращує результатів, порівняно із попередньою, однак отримані значення координаційних чисел (N_1 , N_2 , N_3) характеризуються значно більшою похибкою, хоча в сукупності структурні параметри узгоджуються з параметрами локальної структури Mn в α -AlMnSi.

Таблиця 7.2

А Структурні параметри атома Mn в ікосаедричних квазікристалах
(1 – Al₆Mn; 2 – Al₆(Mn_{0.7}Fe_{0.3}); 3 – Al₆(Mn_{0.3}Fe_{0.7}); 4 – Al₇₄Mn₁₇Fe₉Si₆) на основі сплавів Al-Mn

№ п/п	Дві координаційні сфери Al						Дві координаційні сфери Al						Дві координаційні сфери: 1 – Al; 2 – Mn								
	N_1	N_2	$N_{\text{соз}}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$2\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$2\sigma_2^2, \text{Å}^2$	N_1	N_2	$N_{\text{соз}}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$2\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$2\sigma_2^2, \text{Å}^2$	N_1	N_2	$N_{\text{соз}}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$2\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$2\sigma_2^2, \text{Å}^2$
1	4,5	5,5	10,0	2,48	2,66	0,017	0,040	5,9	4,3	10,2	2,49	2,71	7,9	1,9	9,8	2,55	2,57	2,55	2,57	0,020	0,013
2	3,6	7,6	11,2	2,49	2,65	0,015	0,040	6,3	5,3	11,6	2,51	2,71	10,2	2,3	12,5	2,58	2,59	2,58	2,59	0,024	0,015
3	3,3	7,5	10,8	2,48	2,63	0,009	0,032	8,2	6,4	14,6	2,51	2,73	9,3	2,2	11,5	2,57	2,57	2,57	2,57	0,014	0,007
4	7,8	0,6	8,4	2,55	2,79	0,036	0,006	3,9	3,8	7,7	2,50	2,67	7,9	2,0	9,9	2,56	2,57	2,56	2,57	0,026	0,023

Б Структурні параметри атома Cr в ікосаедричних квазікристалах
(1 – Al₁₃Cr₄Si₄; 2 – Al₆Cr_{0.7}Fe_{0.3}; 3 – Al₅Cr) на основі сплавів Al-Cr

№ п/п	Одна координаційна сфера Al			Дві координаційні сфери Al						Дві координаційні сфери: 1 – Al; 2 – Cr							
	N	$R, \text{Å}$	$2\sigma^2, \text{Å}^2$	N_1	N_2	$N_{\text{соз}}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$2\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$2\sigma_2^2, \text{Å}^2$	N_1	N_2	$N_{\text{соз}}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$2\sigma_1^2, \text{Å}^2$	$2\sigma_2^2, \text{Å}^2$
1	11,2	2,55	0,047	7,3	2,2	9,5	2,51	2,67	0,033	0,019	8,1	1,6	9,7	2,54	2,53	0,021	0,013
2	12,6	2,57	0,043	15,4	1,3	16,7	2,57	2,89	0,047	0,016	11,5	3,8	15,3	2,55	2,55	0,025	0,027
3	13,5	2,57	0,048	13,5	2,0	15,5	2,56	2,83	0,044	0,036	10,9	3,4	14,3	2,56	2,56	0,024	0,023

Експериментальні результати для Cr-умісних сплавів можна коректно описати в межах односферної моделі із дещо асиметричним розподілом найближчих сусідів (табл. 7.2), що ілюструється на рис. 7.7 для сплаву $\text{Al}_6\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$. Додатково на кривих розподілу атомів виявляються чіткі піки на $4,3 \text{ \AA}$ та $511 \pm 0,01 \text{ \AA}$, що відповідають координації атомів Cr, кількість яких в останньому випадку становить $5 \pm 1,5$. Для Mn-умісних сплавів в інтервалі $4\text{--}6 \text{ \AA}$ виявляється пік на $4,7 \text{ \AA}$, що описує внесок від одного атома Mn на відстані $4,5 \text{ \AA}$ та двох атомів Mn на відстані $5,0 \text{ \AA}$.

При інтерпретації даних використовується кристалічна фаза $\alpha\text{-AlMnSi}$ ($\text{Al}_4\text{Mn}_{1.01}\text{Si}_{0.74}$) як модельна сполука для опису структури ікосаедричних квазікристалів [12–13]. У структурі $\alpha\text{-AlMnSi}$ [14] наявні два нееквівалентні за положенням атоми Mn, Mn(1) і Mn(2) та дев'ять атомів Al(Si); Mn(1) має найближчими сусідами 10, а Mn(2) – 9 атомів Al(Si). 12 відстаней Mn-Al перебувають в інтервалі $2,27\text{--}2,84 \text{ \AA}$ із середнім значенням $2,59 \text{ \AA}$. Найближче оточення атома Al складається у середньому із 9,7 атомів Al на $2,83 \text{ \AA}$ та двох атомів Mn на $2,59 \text{ \AA}$. Структуру $\alpha\text{-AlMnSi}$ можна також описати як оцк-пакування ікосаедрів Маккея [15], які, об'єднуючись уздовж осей другого, третього та п'ятого порядків, утворюють ікосаедричні квазікристали $i\text{-AlMnSi}$.

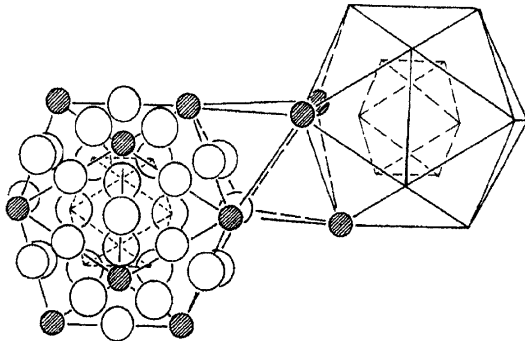


Рис. 7.8. Опис структури кристалічної фази $\alpha\text{-AlMnSi}$ за допомогою ікосаедрів Маккея [17]: темні кружечки – атоми Mn, світлі – атоми Al(Si)

Фрагмент об'єднання двох подвійних ікосаедрів уздовж осі третього порядку через октаедр, утворений атомами Mn, подано на рис. 7.8. Тут атоми Mn розташовані у вершинах ікосаедра в оточенні одного атома Al на $2,425 \text{ \AA}$, п'яти атомів Al на $2,55 \text{ \AA}$ та п'яти атомів Mn на $5,1 \text{ \AA}$. Інші п'ять атомів Mn зі складу сусідніх ікосаедрів розташовуються на середній відстані $4,4 \text{ \AA}$. Отже, за такого опису атом Mn має лише шість атомів Al у найближчому оточенні, що розподілені у двох координаційних шарах. Із наведених вище даних видно, що у досліджених квазікристалічних фазах на основі Al-Cr також існують ікосаедричні структурні одиниці типу ікосаедрів Маккея з атомами Cr у вершинах, а існування піку на $4,3 \text{ \AA}$ вказує на подібність взаємної орієнтації структурних одиниць у досліджених сплавах з тією, що має місце у структурі $\alpha\text{-AlMnSi}$.

Результати, отримані для ікосаедричних сплавів на основі Al-Mn, не узгоджуються з моделлю, що передбачає існування ікосаедрів Маккея. Разом із тим, у [16] експериментально встановлено існування п'яти атомів Mn на відстані 5,04 Å у квазікристалічних фазах Al₆Mn і AlMnSi, що підтверджує правомочність застосування такої моделі до сплавів на основі Al-Mn. Детальне дослідження методом EXAFS локальної структури атомів Al та Mn в ікосаедричних квазікристалах AlMnSi, отриманих загартовуванням розплаву складу Al_{73,2}Mn₂₁Si_{5,8} та фази α-AlMnSi, отриманої відпалюванням сплаву Al₇₃Mn₁₆Si₁₁ при 500 °С, проведено в [17]. Аналіз кривих $\chi(k)$ для *K*-краю Al та Mn вказує на значну подібність локальної структури Al в обох фазах; для атома Mn така подібність помітно слабша (табл. 7.3). Як видно із цієї таблиці, авторам не вдалося отримати надійних доказів на користь ікосаедричної моделі Маккея для квазікристалічної фази AlMnSi, що для атома Al, можливо, пов'язано з відносно невеликим енергетичним інтервалом 27–230 еВ (2,7–7,8 Å⁻¹) вище *K*-краю, для якого отримані спектри рентгенівського поглинання.

Таблиця 7.3
Локальна структура атомів Al і Mn в α-AlMnSi та *i*-AlMnSi за даними дифракції рентгенівських променів (РД) [14], EXAFS-методу [17] і моделювання за допомогою ікосаедрів Маккея (ІМ)

Центр. атом	α-AlMnSi				<i>i</i> -AlMnSi		ІМ	
	РД		EXAFS		EXAFS			
	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	<i>N</i>	<i>R</i> , Å	<i>N</i>	<i>R</i> , Å
Al	9,7 Al	2,83	9,4 Al	2,78	9,4 Al	2,78	1,4 Al	2,425
	2 Mn	2,59	2,5 Mn	2,54	2,5 Mn	2,54	4,3 Al 0,3 Mn 0,7 Mn	2,55 2,425 2,55
Mn	9,5 Al	2,59	9,5 Al	2,59	1 Al 5 Al 2–3 Al	2,37 2,55 2,75	1 Al 5 Al	2,425 2,55

Дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання при 70 К з використанням поляризованого СВ дало можливість виявити відмінність локальної структури атомів Co й Ni в монокристалах декагональних квазікристалів складу Al_{71,5}Ni_{15,5}Co₁₃ та Al₇₅Ni_{14,5}Co_{10,5} [18]. Встановлено, що найближче оточення атома Co до 4,8 Å включно складається лише з атомів Al, у той час як уже перший координаційний шар атома Ni складається з атомів Al (*N* = 7–8) на 2,46 Å та атомів Ni (*N* ≈ 3) на 2,65–2,67 Å. Найкоротша відстань Co-Al

(2,42 Å) менша, ніж Ni-Al (2,46 Å), що зумовлено особливостями взаємодії атомів Co та Ni з алюмінієм. Період ідентичності вздовж осі \bar{c} , на думку авторів, становить 8 Å, що краще узгоджується із результатами дослідження, ніж значення 4 Å, отриманого методом дифракції рентгенівських променів. Отримані результати вказують на більш впорядковане розташування атомів уздовж періоду \bar{c} порівняно із квазіперіодичними декагональними площинами, орієнтованими по нормалі до осі \bar{c} , що відображає загальну тенденцію структури квазікристалів.

Одним із напрямів застосування рентгенівської спектроскопії поглинання є дослідження процесів іонної сольватації у водних розчинах електролітів у надкритичних умовах ($T > 648$ K, $P > 220$ бар), що дає змогу прослідкувати за еволюцією взаємодії розчиненої речовини з розчинником у широкій області значень густини розчину. Ступінь іонної гідратації в надкритичних умовах є важливим фактором, що визначає розчинність, реакційну здатність іону, властивості переносу розчину та корозію. Такі дані є важливими для геохімії, де багато процесів відбуваються в умовах високого тиску та температури за

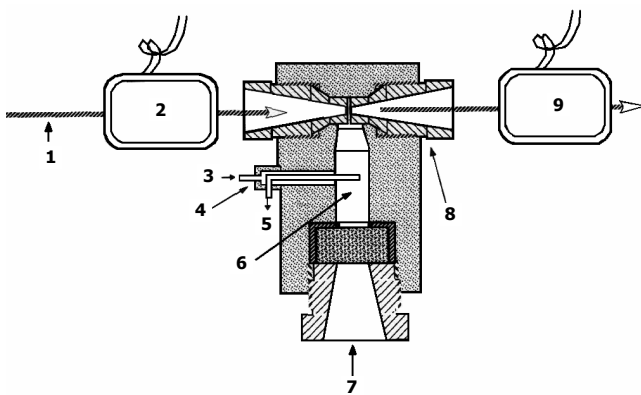


Рис. 7.9. Схема комірки для вимірювання рентгенівських спектрів поглинання у водних розчинах електролітів за високих тиску та температури:
 1 – синхротронне випромінювання;
 2, 9 – іонізаційні детектори;
 4 – пристрій подавання розчину із вхідним (3) та вихідним (5) каналами;
 6 – водний розчин у надкритичному стані;
 7 – сапфірове вікно візуального спостереження;
 8 – канал для проходження випромінювання з алмазним вікном [19]

участю водних розчинів електролітів. Висока світлосила та хімічна вибірковість EXAFS-методу дозволяє отримувати надійну експериментальну інформацію щодо локальної структури іонів у надкритичних умовах для сильно розбавлених розчинів, де взаємодією іон-іон можна знехтувати, що значно спрощує аналіз процесів взаємодії іон-вода. Схему експерименту для дослідження впливу високого тиску та температури на гідратацію іонів Sr^{2+} у водних розчинах $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ із концентрацією 4 мас. % [19] подано на рис. 7.9.

Показано, що в надкритичних умовах ($\rho = 0,44 \text{ г/см}^3$ при 658 К і тиску 268 бар) кількість молекул води в першій гідратній сфері Sr^{2+} суттєво зменшується без помітної зміни відстані Sr-O (табл. 7.4), що посилює реакційну здатність катіонів і може приводити до утворення в розчині іонних пар. Аналогічна тенденція спостерігається й для одновалентного катіону Rb^+ , однак тут має місце зменшення відстані Rb-O в надкритичній області [20]. Дослідження гідратації іону Br^- [21] проведено за звичайних умов, у надкритичній області, що охоплює температурний інтервал 298–748 К, і тиску 1–650 бар у водних розчинах RbBr із концентрацією 0,02, 0,2 та 1,5 моль/л.

Таблиця 7.4
Найближча відстань і кількість найближчих сусідів для Sr^{2+}
у надкритичній воді, у воді за звичайних умов та в полікристалічному SrO [19]

Розчин	$T, \text{ К}$	$P, \text{ бар}$	Кількість атомів кисню	$R_{\text{Sr-O}}, \text{ \AA}$
Sr^{2+} у воді	298	1	7,3	2,62
Sr^{2+} у воді	659	339	3,8	2,59
Sr^{2+} у воді	658	269	3,5	2,58
SrO	298	1	6,0	2,5698

Широкий інтервал зміни значень P, T дозволив детально проаналізувати вплив температури, густини та концентрації на ступінь іонної гідратації. Встановлено, що зменшення густини розчину в 1,5 рази та збільшення концентрації слабо впливають на ступінь гідратації при 698 К, у той час як збільшення температури від 298 до 748 К приводить до суттєвої дегідратації, що супроводжується лінійним зменшенням, зі зростанням температури, числа молекул води в першій координаційній сфері Br^- з $7,1 (\pm 1,5)$ за звичайних умов до $2,8 (\pm 0,4)$ у надкритичних умовах при 698 К та 413 бар, залишаючи практично незмінною відстань $\text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$ на рівні $\sim 3,37 \text{ \AA}$. Отримана залежність подібна до температурної залежності частки водневого зв'язку в чистій воді для температурного інтервалу 298–773 К при $P = 1000 \text{ бар}$ [22], яка лінійно зменшується від 0,55 при 298 К до 0,18 при 773 К. Паралельно відбувається монотонне зростання найближчої міжмолекулярної відстані від $2,805 \text{ \AA}$ при 298 К до $3,04 \text{ \AA}$ при 773 К. Параметри локальної структури Br^- за звичайних умов узгоджуються з результатами рентгенодифракційного дослідження 6 М водного розчину RbBr , для якого $R(\text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}) = 3,4 \text{ \AA}$, а перша координаційна сфера Br^- містить 6–7,5 молекул H_2O [23].

У деяких роботах метод EXAFS-спектроскопії використовується для дослідження гідратації іонів $3d$ -перехідних металів у водних розчинах [24–28]. Показано [24], що у водних розчинах MnCl_2 та MnBr_2 у широкій області концентрацій присутні рівноважні суміші частинок типу $[\text{MnX}_{(6-n)}(\text{H}_2\text{O})_n]^{(n-4)+}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, n = 4, 5, 6$), середні значення n (n_{cp}) яких залежать від концентрації та описуються лінійним рівнянням типу $n_{cp} = M_0 - kc$, де $M_0 = 6$ для нескінченно розведених розчинів, c – концентрація в моль/л; для розчинів MnCl_2 $k = 0,18$, для MnBr_2 $k = 0,25$. Із цього випливає, що входження іонів Br^- до внутрішньої сфери комплексів відбувається за нижчих концентрацій, ніж іонів Cl^- . Для розчинів $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ вищенаведене рівняння має вигляд $n_{cp} = 6 - 0,14c$. Задовільний опис експериментальних кривих $\chi(k)$ досягається при врахуванні внесків від найближчих відстаней у комплексі

Mn-X ($R(\text{Mn-Cl}) = 2,20 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn-Br}) = 2,18 \text{ \AA}$), Mn-O ($R(\text{Mn-O}) = 2,49 \text{ \AA}$) та відстані між іоном Mn^{2+} і киснем молекули води із другої координаційної сфери, що формується за рахунок водневого зв'язку між молекулами води першої та другої сфер і становить $\sim 4,4 \text{ \AA}$. Отримане значення приймається за радіус гідратної оболонки іону Mn^{2+} . Аналогічні результати отримано для розчинів нітрату та перхлорату $\text{Mn}(\text{II})$. Значення кута у зв'язку Mn-O-O становить $\sim 130^\circ$, якщо довжину водневого зв'язку прийняти рівною $2,7 \text{ \AA}$. У твердих тетрагідратах MnCl_2 і MnBr_2 відстань Mn-O між сусідніми комплексами $[\text{MnX}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ становить $4,26$ та $4,38 \text{ \AA}$ відповідно, що зумовлено водневим зв'язком між молекулами води. Дослідження геометричної структури аквакомплексів Cr^{3+} та Zn^{2+} у водних розчинах нітратів дозволило встановити, що структурні параметри першої координаційної сфери, а саме: відстань M-O_I ($\text{Cr-O}_I = 2,00 \text{ \AA}$, $\text{Zn-O}_I = 2,05 \text{ \AA}$) та координаційне число (шість молекул води для обох катіонів) не залежать від концентрації в інтервалі $0,005$ – $2,7$ моль/л, тобто іон-іонна взаємодія не впливає на структуру першої гідратної оболонки [25]. Для обох катіонів надійно фіксується друга координаційна сфера на відстані $\sim 4,0 \text{ \AA}$, однак відстань Cr-O_{II} виявляє тенденцію до збільшення при розведенні розчинів ($4,02 \text{ \AA}$ для $0,01 \text{ M}$ розчину та $3,95 \text{ \AA}$ для $2,6 \text{ M}$ розчину). Значення координаційного числа для другої координаційної сфери Cr^{3+} становить $13,3 \pm 1$, Zn^{2+} – $11,6 \pm 1,6$. Для найбільш концентрованого розчину $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($2,6$ моль/л) друге координаційне число різко зменшується до $6,8 \pm 1,5$. Незважаючи на подібність геометричної структури, аквакомплекси $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ різко відрізняються за кінетичною стійкістю, що виявляється на зна-

ченнях параметру σ_1^2 (див. (7.6)), практично нульового для розчинів Cr^{3+} та дорівнює $\sim 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ для розчинів Zn^{2+} .

З метою встановлення структури внутрішньої та зовнішньої сфер іонів Cr^{3+} методом EXAFS проведено дослідження чотирьох водних розчинів [26], що містять ізольовані хромохлороаквакомплекси $\text{CrCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 1-3$). Установлено, що в першій координаційній сфері комплексів $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ і $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ відстані Cr-O та Cr-Cl становлять у середньому 2,00 та 2,30 \AA , а друга координаційна сфера фіксується в інтервалі 3,9–4,5 \AA . У розчині (1 моль/л), що містить комплекси $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, друга сфера формується 14 молекулами H_2O на відстані 3,97 \AA і повністю схожа до другої гідратної сфери водних розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, перхлоратів та нітратів багатьох дво- та тривалентних катіонів. Для розчинів із комплексами $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$ друга координаційна сфера містить 3,3 (1 моль/л) або 4,9 (0,005 моль/л) лігандів Cl^{1-} на відстані 4,4 \AA та 8,0 (1 моль/л) або 7,2 (0,005 моль/л) молекул H_2O на відстані 3,9 \AA . Порівняно з попереднім розчином має місце скорочення відстані Cr-O₁₁ та зменшення другого координаційного числа. Для комплексу $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, де присутня HCl концентрацією 12 М, ця сфера формується винятково сімома лігандами Cl^{1-} на відстані 4,3 \AA . В останніх двох розчинах зовнішньосферні ліганди Cl^{1-} пов'язані водневим зв'язком із внутрішньосферними молекулами води. Друга гідратна сфера показує високу чутливість до кінетичної стабільності першої координаційної сфери комплексу. Велика сила поля іонів Cr^{3+} приводить до поляризації молекул води з найближчого оточення іонів, що ініціює сильний водневий зв'язок із молекулами другої гідратної сфери, обумовлюючи її достатню стабільність. За даними [27] довжина водневого зв'язку становить близько 1,4 \AA , кількість молекул води ~ 13 , а час перебування молекули води у другій координаційній сфері – 128 пс.

Перша координаційна сфера Ni^{2+} у водних розчинах NiCl_2 із концентрацією 2,78 та 3,74 моль/л складається лише із шести молекул H_2O на відстані 2,07 \AA . Приблизно чотири іони Cl^- на відстані 3,11 \AA та незначна кількість молекул води формують другу координаційну сферу [28].

Метод виявився ефективним при дослідженні локальної структури аморфних сплавів, до складу яких входять атоми компонентів із близькими порядковими номерами, наприклад $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [29]. Дослідити локальну структуру атомів Fe та Ni методом дифракції рентгєнівських променів практично неможливо через їхню близьку розсіювальну здатність, а EXAFS-метод дозволяє отримати від цих елементів

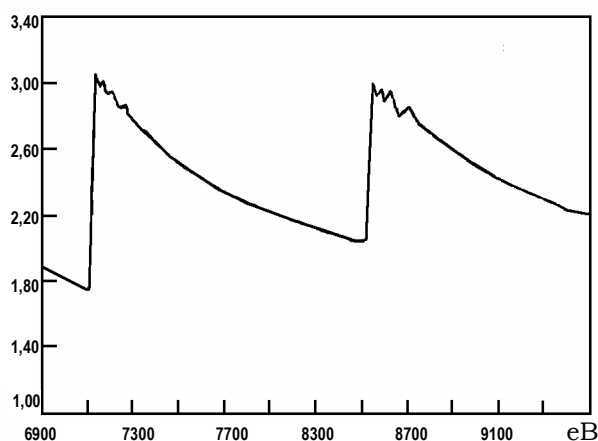


Рис. 7.10. Крива РСП K -краю Fe та Ni в аморфному сплаві $Fe_{40}Ni_{40}V_{20}$ при 77 К [29]

суттєво різні спектри, оскільки K -край поглинання атомів значно відрізняються за енергією (рис. 7.10). Отже, за рентгенівськими спектрами поглинання можна отримувати парціальні характеристики локальної структури атомів: міжатомні відстані та координаційні числа, парціальні криві розподілу атомів для поглинаючих атомів. Очевидно, що при цьому варто надати перевагу дослідженню бінарних систем, для по-

вного опису структури яких потрібно три парціальних кривих розподілу атомів, у той час як для потрібного сплаву необхідно шість кривих. Важливим є і те, що спектри поглинання для атомів сплаву отримують в одному експерименті з однаковою величиною похибки.

Як відомо [29], металічні стекла можна розділити на дві групи: метал-металоїд і метал-метал. До першої з них належать аморфні сплави Fe-V, які характеризуються сильною ковалентною взаємодією між атомами металу та металоїду, завдячуючи чому ці сплави мають високу твердість, високу пластичність, а їхні феромагнітні властивості не поступаються кращим зразкам пермалоевих сплавів. Для аморфного сплаву складу $Fe_{83}V_{17}$, якому відповідає глибока евтектика на фазовій діаграмі [30], коефіцієнт термічного розширення близький до нуля в інтервалі температур ~ 300 К. Деякі фізичні властивості сплавів мають особливості в цій точці при зміні концентрації, що пов'язують зі специфікою ближнього порядку в розташуванні атомів. Із багатьох робіт, присвячених дослідженню структури аморфних сплавів Fe-V, зупинимось детальніше на результатах роботи [31], у якій використана оригінальна методика експериментального визначення парціальних характеристик сплавів із залученням результатів рентгенодифракційного дослідження та EXAFS-спектроскопії. Основна ідея дослідження полягає в тому, що об'єднання результатів із рентгенівського розсіювання та поглинання для одного й того самого зразка дозволяє суттєво збільшити кількість незалежних експериментів, створюючи найсприятливіші можливості для повного структурного

опису багатокомпонентних систем у вигляді необхідної сукупності парціальних функцій розподілу атомів $g_{ij}(r)$.

Дійсно, крива інтенсивності розсіяних рентгенівських променів $I(S)$ від n -компонентного зразка визначається сумою $n(n+1)/2$ функцій $g_{ij}(r)$, а крива $\chi_i(k)$ – сумою n -функцій $g_{ij}(r)$ (див. (7.8)). Знімаючи спектр поглинання для кожного із n -компонентів сплаву, отримуємо n -незалежних рівнянь, що зв'язують отримані криві $\chi_i(k)$ із функціями $g_{ij}(r)$. Таким чином, для експериментального визначення парціальних функцій розподілу бінарної системи необхідно мати дані трьох незалежних експериментів: рентгенівської дифракції, EXAFS-спектр першого та EXAFS-спектр другого компонента. Отримані результати об'єднуються до системи трьох інтегральних рівнянь, які однозначно визначають три парціальні криві парного розподілу атомів $g_{ij}(r)$.

Для аморфних сплавів Fe-B, зважаючи на слабку розсіювальну здатність атомів бору, у рівнянні рентгенівської дифракції, що задає зв'язок кривої розсіювання $I(S)$ з функціями $g_{ij}(r)$, внеском від пар B-B можна нехтувати. Для розв'язку системи рівнянь авторами запропоновано метод регуляризації, що дозволяє отримати надійну інформацію стосовно $g_{ij}(r)$. Запропонований підхід реалізовано при дослідженні атомної структури двох аморфних сплавів Fe-B, загартованих від різних температур. Сплав складу Fe₈₀B₂₀ отримано загартовуванням розплаву від температур 1250 та 1350 °C, сплав складу Fe₈₆B₁₄ – від температур 1310 та 1400 °C. Зразки для дослідження набиралися з тонких стрічок довжиною 25 мм. Експерименти з рентгенівського розсіювання проводилися в дискретному режимі методом "на відбиття" з використанням монохроматизованого MoK $_{\alpha}$ -випромінювання в інтервалі $0,8 \text{ \AA}^{-1} \leq S \leq 16,6 \text{ \AA}^{-1}$ із кроком $\Delta S = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ із набором 10^4 імпульсів у кожній точці, що забезпечило похибку (ϵ) кривої на рівні 1 % ($\epsilon = \sqrt{N}$). Рентгенівські спектри поглинання реєструвалися в діапазоні 300 еВ до та 1000 еВ після краю поглинання зі статистикою 10^5 імпульсів у кожній точці. Така ретельність експерименту зумовлена високою чутливістю кривих $g_{ij}(r)$ до точності вихідних даних.

Отримані парціальні криві парного розподілу $g_{\text{FeFe}}(r)$ та $g_{\text{FeB}}(r)$ за різних температур подано на рис. 7.11, кількісні характеристики ближнього впорядкування атомів – у табл. 7.5.

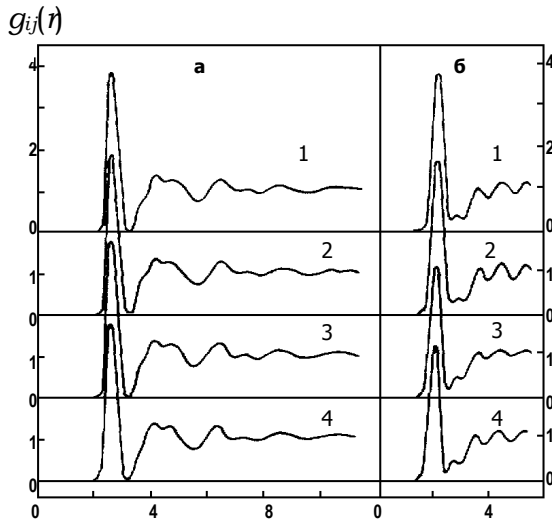


Рис. 7.11. Парціальні криві $g_{\text{FeFe}}(r)$ (а) та $g_{\text{FeB}}(r)$ (б) в аморфних сплавах Fe-B [31]:
 1 – Fe₈₀B₂₀ (1250 °C); 2 – Fe₈₀B₂₀ (1350 °C);
 3 – Fe₈₆B₁₄ (1310 °C); 4 – Fe₈₆B₁₄ (1400 °C)

значення $R_1(\text{Fe}-\text{Fe})$ та N_{FeFe} практично збігаються з відповідними значеннями ($R_1 = 2,579 \text{ \AA}$, $N = 12$) для гцк-ґратки $\gamma\text{-Fe}$ [32], стабільної в інтервалі 911–1392 °C, що вказує на незначну деформацію пакування атомів заліза при додаванні невеликих за розмірами атомів бору, а також на стабілізацію в аморфному стані локальної структури зазначеної модифікації заліза.

Таблиця 7.5
 Найімовірніша міжатомна відстань (R_1) та середнє число атомів i -го сорту у першій координаційній сфері атома j -го сорту (N_{ij}) [31]

Сплав	Fe-Fe		Fe-B		
	$R_1, \text{ \AA}$	N_{FeFe}	$R_1, \text{ \AA}$	N_{FeB}	N_{BFe}
Fe ₈₀ B ₂₀ (1250 °C)	2,58	12,0	2,07	1,55	6,2
Fe ₈₀ B ₂₀ (1350 °C)	2,59	12,0	2,07	1,55	6,2
Fe ₈₆ B ₁₄ (1310 °C)	2,58	12,4	2,05	1,0	6,1
Fe ₈₆ B ₁₄ (1400 °C)	2,57	12,2	2,05	0,97	6,0

Для модифікації $\delta\text{-Fe}$, стабільної в інтервалі від 1392 °C до температури плавлення, характерна оцк-ґратка, для якої $R_1 = 2,539 \text{ \AA}$, $N = 8$, що суттєво відрізняються від параметрів, отриманих для аморфних сплавів.

Криві $g_{\text{FeFe}}(r)$ мають асиметричний перший максимум, висота якого становить $3,8 \pm 0,1$ і не залежить від температури та складу сплаву. На другому та третьому максимумах виявляються характерні розщеплення та вплив на лівому схилі другого максимуму, існування яких було передбачено в роботах з моделювання атомної структури сплавів і підтверджено експериментально. Важливою особливістю першого максимуму є його ізольованість, що характерно для координаційних сфер кристалічних речовин і дозволяє однозначно розрахувати координаційне число. Отримані

На протилежність розглянутим, криві $g_{\text{FeB}}(r)$ достовірно означені лише в області першого максимуму, який симетричний для всіх сплавів, що, поряд із малою шириною та значною висотою, свідчить про наявність правильної конфігурації з атомів заліза навколо атомів бору. Парціальна крива $g_{\text{FeB}}(r)$ особливо важлива для формування уявлень про атомну структуру аморфних сплавів типу перехідний метал-металоїд. В основі сучасних теоретичних моделей лежить припущення про те, що взаємодія між атомами металу та металоїду в кілька разів перевищує взаємодію між атомами металу, завдяки чому навколо атомів металоїду утворюються правильні конфігурації з атомів металу.

На підставі отриманих результатів у [8] зроблено такі **висновки** щодо атомної структури аморфних сплавів Fe-B:

- ♦ атом бору координує шість або сім сильно з ним зв'язаних атомів заліза та перебуває у центрі молекулярної одиниці з фіксованою структурою;
- ♦ відстань і координаційне число для координацій Fe-B в аморфному сплаві суттєво менші, ніж для кристалічного Fe₃B;
- ♦ оточення атомів бору практично не змінюється за зміни складу та температури розплаву, від якої відбувалося загартовування.

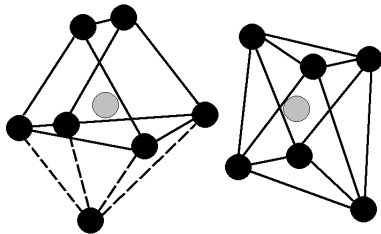


Рис. 7.12. Геометрія локального оточення атома бору (світлі кульки) атомами заліза в аморфних сплавах Fe-B [4]

Найприйнятнішими конфігураціями для атомів бору в аморфних сплавах Fe-B є тригональна призма та октаедр (рис. 7.12), які, об'єднуючись, утворюють розупорядковану структуру сплаву. Стимулюючим моментом при цьому є сильний ковалентний зв'язок між атомами бору та заліза, короткодіючий характер якого обмежує координаційне оточення атомів бору лише першою сферою.

Цікаво порівняти результати проведеного дослідження з іншими, отриманими методом EXAFS для аморфного сплаву Cu₃₃Zr₆₇, який належить до типу метал-метал [8; 31]. Для розрахунку парціальних міжатомних відстаней криві рентгенівського поглинання отримані на *K*-краю міді та цирконію з використанням синхротронного випромінювання. Порівняння міжатомних відстаней для аморфного сплаву та його кристалічного аналогу CuZr₂ подано у табл. 7.6. Як видно, у кристалі найкоротшою є відстань Cu-Zr, далі – Zr-Zr, а відстань Cu-Cu збігається із другою відстанню Zr-Zr. Цілком очевидно, що в розплаві відбулася перебудова ближнього порядку, яка й була зафіксована у процесі за-

гартування. Разом із тим, відстань Cu-Zr в аморфному сплаві практично збігається зі значенням у кристалі та сумою (2,88 Å) атомних радіусів Cu (1,28 Å) та Zr (1,60 Å) [33]. Більше того, відстані Cu-Cu та Zr-Zr в аморфному стані також близькі до суми атомних радіусів, що, відповідно, становлять 2,56 та 3,20 Å. Це дає можливість вважати, що атомна структура аморфних сплавів Cu-Zr задовільно описується моделлю твердих сфер.

Таблиця 7.6
Міжатомні відстані (Å) в аморфному сплаві $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ та кристалічному CuZr_2 [31]

Сплав	Cu-Cu	Cu-Zr	Zr-Cu	Zr-Zr
$\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$	2,53	2,86	2,86	3,26
CuZr_2	3,22	2,89	2,89	3,04

Таким чином, тип хімічної взаємодії між атомами відіграє важливу роль у формуванні ближнього порядку в аморфних сплавах. Якщо зв'язок між атомами ковалентний, як це реалізується між атомами Fe та В у сплавах Fe-B, то навколо атомів металоїду утворюється відносно правильна конфігурація з атомів металу. Металічний зв'язок суттєво слабший за ковалентний, що приводить до хаотичного розподілу атомів в об'ємі сплаву з міжатомними відстанями, які відповідають сумі атомних радіусів, тобто реалізується структура, передбачена моделлю щільного хаотичного пакування твердих сфер.

Слід окремо зупинитися на методиці та результатах дослідження атомної структури аморфного кремнію (a-Si), отриманого методом іонної імплантації поверхні (100) чистого Si іонами Si^+ за температури рідкого азоту з використанням високоенергетичного рентгенівського діапазону синхротронного випромінювання [34]. Досліджувалися зразки у вигляді мембран товщиною 10 та 11 μm , причому один із них відпалювався у вакуумі при 600 °C протягом 1 год для стимуляції структурних змін. Дифракційний експеримент для обох зразків проводився за температури 10 K для мінімізації впливу термічних коливань на форму кривих СФ і РРА. Особливістю цієї роботи є те, що авторам удалося, використовуючи чотири значення енергії рентгенівського синхротронного випромінювання (13.0, 21.74, 43.57 та 60.1 keV) у варіанті на відбивання та на проходження в області малих значень вектора дифракції (табл. 7.7) уперше отримати прецизійні криві СФ для обох зразків в області значень вектора дифракції 0,5–55 Å⁻¹.

Схему апаратурного комплексу подано на рис. 7.13. Використання високоенергетичного рентгенівського випромінювання створює низку проблем, серед яких, наприклад, коректне врахування комптонівсь-

кого розсіювання, яке для легкого Si за великих S перевищує когерентну складову в сумарній кривій розсіювання, коректна екстраполяція атомного фактора до області великих значень вектора S , оскільки табличні дані, подані до $\sim 20 \text{ \AA}^{-1}$. Ретельне врахування вказаних факторів, а також поправок на фон, багаторазове розсіювання, поглинання та поляризацію дало можливість уперше отримати структурний фактор $\alpha\text{-Si}$ з високою точністю в широкій області оберненого простору (рис. 7.14), що забезпечило роздільну здатність кривої розподілу атомів із точністю $0,1 \text{ \AA}$ (рис. 7.15).

Таблиця 7.7

Експериментальні параметри рентгенодифракційного дослідження аморфного кремнію

Режим	I	II	III	IV	V
2θ , град	59–130	45–130	54–130	44–129	4–57
S , \AA^{-1}	30–55	17–40	10–20	4,9–11,9	0,5–6,25
ΔS , \AA^{-1}	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
E , кеВ	60,1	43,569	21,74	13	13
Геометрія зйомки	на відбивання	на відбивання	на відбивання	на відбивання	на відбивання
Φ , град.	44	44	44	40	100

* – кут між поверхнею зразка та первинним пучком

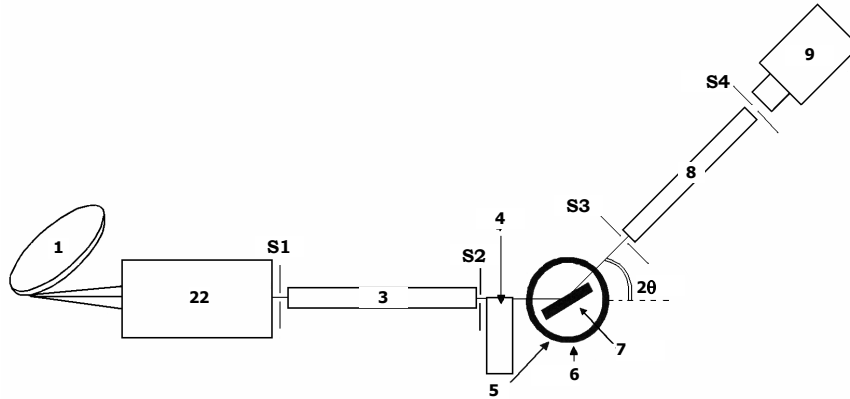


Рис. 7.13. Апаратний комплекс для проведення рентгенодифракційного дослідження аморфного кремнію з використанням високоенергетичного синхротронного випромінювання [34]:

- 1 – джерело синхротронного випромінювання;
- 2 – система монохроматизації та фокусування;
- S1-S4 – щілини для регулювання вертикальної й горизонтальної розбіжності рентгенівського пучка;
- 3 – трубка, наповнена гелієм; 4 – сцинтиляційний лічильник; 5 – криостат;
- 6 – берилієвий кожух; 7 – зразок; 8 – вакуумна трубка;
- 9 – твердотільний германієвий детектор

Вплив термічного відпалювання виявляється у вигляді деякого збільшення висоти другого максимуму КРРА при збереженні незмінності ширини та появі невеликого максимуму при $4,7 \text{ \AA}$ (рис. 7.15), що свідчить про зростання орієнтаційної впорядкованості у розташуванні двох сусідніх тетраедрів, з'єднаних спільною вершиною. Для коректного розрахунку R_1, R_2 та Z_1, Z_2 проводився опис перших двох максимумів КРРА за допомогою гаусових кривих типу

$$G_i(R) = Z_i \frac{\exp\left\{-\frac{(R - R_i)^2}{2\sigma_i^2}\right\}}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}}, \quad (7.9)$$

де R_i, Z_i – радіус та координаційне число i -ї сфери, відповідно, σ_i^2 – середньоквадратична амплітуда термічних коливань.

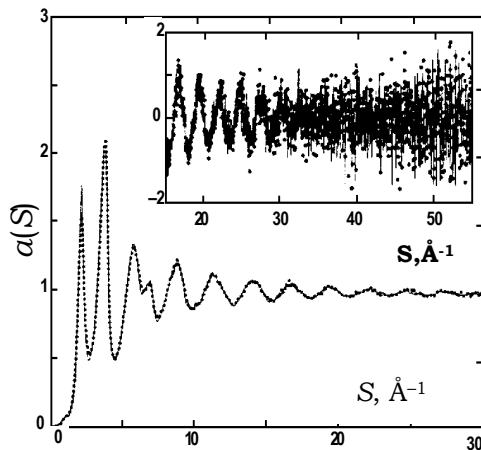


Рис. 7.14. Криві структурного фактора імпантованого (суцільна лінія) та відпаленого (точки) а-Si. На врізанні – функція $S[a(S-1)]$ для обох зразків в області великих S [34]

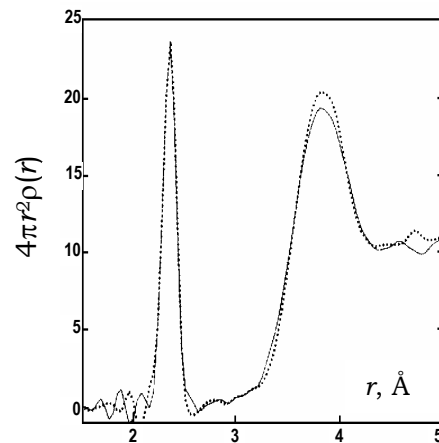


Рис. 7.15. Перші два піки КРРА відпаленого (точки) та імпантованого (суцільна лінія) а-Si [34]

Розраховані значення першого координаційного числа для обох зразків виходять на постійне значення при $S \geq 40 \text{ \AA}^{-1}$. Отримані значення показують, що довжина зв'язку Si-Si в а-Si ($2,350 \pm 0,001 \text{ \AA}$) узгоджується з аналогічним значенням для кристалічного кремнію ($2,355 \pm 0,004 \text{ \AA}$) в межах $0,005 \text{ \AA}$ та залишається незмінною за відпалювання при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, однак число найближчих сусідів при цьому збільшується на 2 % із 3,79 до 3,88, що відповідає наявності одної вакансії на 67 атомів ідеальної чотирикоординованої ґратки та пояснює меншу густину аморфного кремнію порівняно із кристалічним. Збіль-

шення числа найближчих сусідів та інші зазначені зміни на КРРА, ініційовані термічним відпалюванням, узгоджуються з існуючою позицією, відповідно до якої структурні релаксації в аморфному кремнії обумовлені зменшенням точкових дефектів на 2 ат. %. Відстань до других сусідів становить 3,80 Å для обох зразків, у той час як координаційне число зростає в процесі відпалювання від 12,15 до 12,43. Для полікристалічного порошку Si отримані в аналогічному експерименті значення становлять: $R_2 = 3,84 \text{ \AA}$, $Z_2 = 12,15$. Відсутність структурної моделі у вигляді масиву координат атомів суттєво знижує цінність такого унікального високопрецизійного дифракційного експерименту, обмежуючи результати дослідження лише значеннями структурних параметрів R_1 , R_2 та Z_1 , Z_2 .

Локальна структура a-Si, отриманого вищезазначеним методом, досліджувалася методом EXAFS-спектроскопії на К-краю поглинання Si [35]. Залежно від методу приготування та термічної обробки, a-Si може існувати в кількох метастабільних станах, однак різні форми a-Si, отриманого методом іонної імплантації чистого кристалічного кремнію, є найбільш вільними від домішок і характеризуються відтворюваністю їхніх властивостей. Структурні параметри локальної структури a-Si із цитованої роботи ($R(\text{Si-Si}) = 2,351 \text{ \AA}$, $Z_1 = 3,78$) узгоджуються із результатами роботи [34] і даними методу EXAFS для a-Si, отриманого методом напилювання ($R(\text{Si-Si}) = 2,369 \text{ \AA}$, $Z_1 = 3,75$) [36]. На відміну від a-Ge, не встановлено вплив величини іонної дози на локальну структуру a-Si, що, на думку авторів, обумовлено більш високою динамічною швидкістю відпалювання a-Si.

Висока чутливість та експресність методу EXAFS дає можливість досліджувати локальну структуру атомів у розплавах в умовах надвисокого ($> 10 \text{ ГПа}$) тиску й температури та фіксувати особливості її перебудови. У [37] рентгенівську спектроскопію поглинання використано для ідентифікації локальної структури Ge в розплавленому германаті складу $\text{Li}_2\text{O-4GeO}_2$ в області значень тиску до 9 ГПа при 1273 К. Науковий інтерес полягав в отриманні експериментальних даних стосовно можливого фазового переходу типу рідина – рідина, обумовленого зміною локальної структури атомів германію в умовах високого тиску та температури. Відомо, що кристалічний GeO_2 утворює дві поліморфні модифікації: кварцеподібну з чотирикоординованими атомами Ge та рутилоподібну із шестерною координацією атомів Ge. Остання стабільна за звичайних умов, однак зі зростанням температури за нормального тиску переходить у кварцеподібну, яка плавиться, утворюючи рідину із сіткоподібною структурою, де атоми Ge тетраедрично ото-

чені іонами кисню. Оскільки рутилоподібна модифікація безпосередньо плавиться лише за наявності високого тиску ($P > 1$ ГПа), то можна очікувати, що під дією високого тиску локальна структура атомів германію в розплавленому GeO_2 буде іншою, ніж у розплаві за нормального тиску. Наявність поліморфізму в розплавах GeO_2 та германатів можна припустити, виходячи з результатів дослідження склоподібного GeO_2 та скла складу $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$, у яких за високого тиску виявлено зворотний перехід від чотири- до шестикоординованого стану атомів Ge [38–40]. Неможливість безпосереднього дослідження розплаву GeO_2 методом EXAFS обумовлена його високою температурою плавлення (2000 К при 3 ГПа) й термічним розкладанням на германій і кисень, через що було використано германат $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$ з добавкою B_2O_3 для зниження температури плавлення. Спектри поглинання, отримані для K -краю Ge в енергетичному інтервалі 1000 еВ, вище краю поглинання при 1273 К та тиску до 9 ГПа. Отримані XANES-спектри для рідкого германату при 4, 6 та 9 ГПа подано на рис. 7.16 разом зі спектрами рутило- та кварцеподібного GeO_2 за нормальних умов. Видно, що характерні для рутилоподібного GeO_2 два напливи поблизу краю поглинання (вказані стрілками), які свідчать про шестикоординований стан атомів германію, чітко виявляються на спектрах рідкого германату, підтверджуючи аналогічну координацію атомів Ge в розплаві.

На рис. 7.17 подано залежність відстані $R(\text{Ge}-\text{O})$ від тиску для рідкого та склоподібного (за кімнатної температури) германату. Видно, що за нормальних умов у рідкому германаті $R(\text{Ge}-\text{O}) = 1,82$ Å трохи перевищує відповідне значення ($\sim 1,80$ Å) для склоподібного зразка. Така сама тенденція має місце для рідкого ($1,81$ Å при 1373 К) і склоподібного ($1,80$ Å за кімнатної температури) германату натрію $\text{Na}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$.

Величина $R(\text{Ge}-\text{O})$ в розплаві залишається незмінною до 2,5 ГПа, вказуючи на переважно чотирикоординований стан атомів Ge, однак при 3,6 ГПа відбувається різке зростання, досягаючи максимального значення ($\sim 1,92$ Å) при 4 ГПа, що вказує на появу шестикоординованого стану атомів Ge.

Оскільки значення $R(\text{Ge}-\text{O})$ в інтервалі 4–9 ГПа сумірні із розрахованим для рутилоподібної модифікації GeO_2 при 1273 К (на рис. 7.17 – суцільна лінія), а спектри поглинання в цій області тисків (рис. 7.16) вказують на існування шестерної координації для атомів Ge, то можна вважати, що перехід до висококоординованого стану завершується при $P < 4$ ГПа і приводить до стабілізації високощільної модифікації рідкого германату, де атоми Ge перебувають в октаедричній координації. Зауважимо, що вказаний перехід відбувається у вузькому інте-

рвалі значень тиску менше 1 ГПа. Для склоподібних GeO_2 та $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$ зміна координації атомів Ge з четверної на шестерну відбувається при ~ 9 ГПа, що є логічним з огляду на загальмованість кінетичних процесів у цих зразках, порівняно із розплавом.

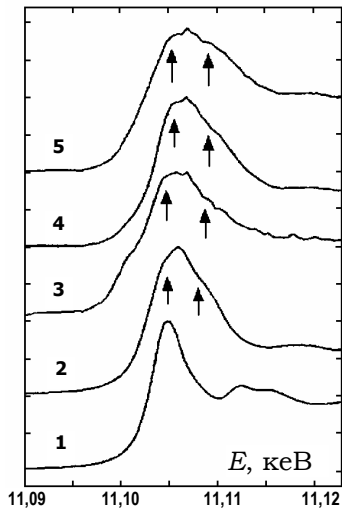


Рис. 7.16. Експериментальні спектри рентгенівського поглинання [37]:
1 – кварцподібний GeO_2 ;
2 – рутилоподібний GeO_2 ;
3, 4, 5 – рідкий германат $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$ при 1273 К і тиску 4, 6 та 9 ГПа відповідно

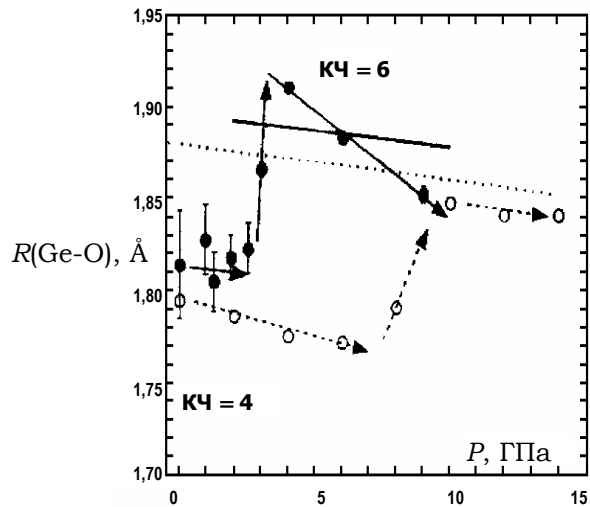


Рис. 7.17. Залежність $R(\text{Ge}-\text{O})$ від тиску для рідкого (темні кружечки) та склоподібного (світлі кружечки) германату $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$ за кімнатної температури. Середнє значення $R(\text{Ge}-\text{O})$ для октаедра GeO_6 у рутилоподібній модифікації GeO_2 за кімнатної температури та 1273 К подано точковою та суцільною лініями відповідно [37]

Отримані результати, по-перше, вказують на те, що зафіксований перехід може бути віднесений до фазових переходів першого роду, а, по-друге, узгоджуються із загальноприйнятною позицією, згідно з якою в таких розплавах, як GeO_2 та SiO_2 з локально тетраедричною молекулярною структурою може реалізуватися перехід типу рідина – рідина в умовах високого тиску.

Як приклад високої чутливості методу EXAFS можна навести результати дослідження локальної структури атомів рідкоземельних елементів (Eu, Ho, Er) у складі стекол $3\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-3\text{GeO}_2$, які відіграють роль люмінесцентних центрів [41] та присутні у вигляді домішки – Eu, Ho по 0,7 мас. %, Er – 1,46 мас. %. Розупорядковані кристали та стекла, доповані іонами перехідних і рідкоземельних металів, є привабливи-

ми матеріалами для створення лазерів, оптичних волокон та інших застосувань в оптоелектроніці. Детальне дослідження структури є вкрай необхідним для коректної інтерпретації електронного парамагнітного резонансу та оптичних спектрів іонів рідкоземельних металів у складі склоподібної матриці. Зважаючи на те, що іони рідкоземельних металів присутні як домішки, єдиним методом дослідження їхньої локальної структури є метод EXAFS. Спектри поглинання, отримані для L_3 -краю поглинання іонів Eu (6,977 кеВ), Ho (8,071 кеВ) та Er (8,358 кеВ) в енергетичному інтервалі, відповідно, 6,8–7,5 кеВ, 7,9–8,5 кеВ та 8,2–8,9 кеВ з використанням рентгенівського СВ (рис. 7.18). Отримані спектри поглинання схожі, а відрізняються лише незначним зсувом максимумів осциляцій, що зумовлено зміною відстані $R(\text{Re-O})$ від 2,33 Å для Eu до 2,25 Å для Er зі збереженням числа атомів кисню в найближчому оточенні на рівні 6 для всіх іонів. Великі значення σ^2 (на рівні $(0,022 \pm 0,020) \text{ \AA}^2$) вказують на значну розупорядкованість локального оточення іонів у дослідженому склі. Недостатня чутливість отриманих первинних даних не дозволила авторам отримати інформацію про характер впорядкування атомів другої координаційної сфери.

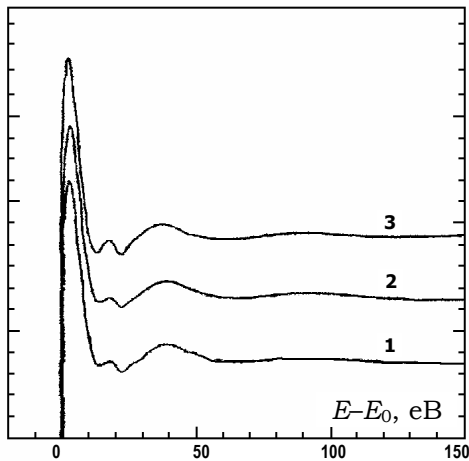


Рис. 7.18. XANES-спектри для скла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, допованого іонами Er (1), Ho (2), Eu (3), отриманих на L_3 -краю поглинання рідкоземельного елемента [41]

Тим не менш, надійно встановлена подібність структури першої координаційної сфери іонів підтверджує, що існуюча відмінність між люмінесцентними центрами Eu^{3+} та Ho^{3+} обумовлена відмінністю у впорядкуванні атомів другої координаційної сфери, тобто середнім ближнім порядком.

Уперше метод EXAFS був застосований до дослідження локальної структури рідких металів у 1980 р. у [42]. Рідкий Zn досліджувався методом на проходження з використанням синхротронного випромінювання в інтервалі значень вектора дифракції $3,1\text{--}13,5 \text{ \AA}^{-1}$ за температур 731 та 782 К. Зразки у вигляді півки товщиною 12 μm

отримували шляхом випаровування Zn чистотою 99,9999 % у вакуумі $5,33 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ із вольфрамового тигля, на підкладку з BN. Для дослі-

дження розплаву зразок попередньо капсулювали за допомогою SiO₂, осаджуючи останній у вигляді півки товщиною 2 μm на BN до та після нанесення цинку. Основна мета – дослідження впливу асиметрії функції парного розподілу атомів найближчого оточення на результати структурного аналізу експериментальних даних, отриманих методом EXAFS. Це особливо виявляється при аналізі даних за підвищених температур і для розплавів, оскільки коливання атомів за таких температур є явно ангармонічними. Ігнорування цього ефекту призводить до нелогічної зміни значення міжатомної відстані R_1 до найближчих сусідів зі зростанням температури. Розрахунок R_1 для твердого та рідкого Zn в інтервалі від 273 до 782 K у наближенні гауссового розподілу атомів першого координаційного шару поглинаючого атома приводить до зменшення R_1 при 782 K на 0,25 Å порівняно із кімнатною температурою. Для врахування ефекту асиметричності в роботі вводиться поняття приведеної інтерференційної EXAFS-функції $\chi'(k)$, яка враховує факт сильного розмиття амплітуди коливань експериментальної кривої $\chi(k)$ для сильно розупорядкованих систем шляхом виключення із (7.6) множників $k^{-1} |f_j(k)| \exp(-2r_j/\lambda)$ та $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$. Зв'язок функції $\chi'(k)$ з функцією розподілу $g(r)$ задається рівнянням

$$\chi'(k) = 4\pi r \int g(r) \sin(2kr) dr . \quad (7.10)$$

Для опису асиметричності в розподілі найближчих атомів запропоновано просту модель, у якій функція $g(r)$ задається співвідношенням

$$g(r)_{ac} = \begin{cases} A(r - R_0)^2 \exp[-B(r - R_0)] & \text{при } r \geq R_0 \\ 0 & \text{при } r < R_0 \end{cases}, \quad (7.11)$$

де A , B , R_0 – параметри моделі. Максимум функції $g(r)_{ac}$ можна знайти при $R_0 + 2/B$. Аналітичний вираз для приведеної інтерференційної функції відповідно до (7.10) має вигляд

$$\chi'(k) = \left[8\pi r A / (B^2 + 4k^2)^3 \right] \left[B(B^2 - 12k^2) \sin 2kR_0 + 2k(3B^2 - 4k^2) \cos 2kR_0 \right]. \quad (7.12)$$

Доцільність запропонованої моделі підтверджено на прикладі аналізу результатів дослідження рідкого Zn. Найкращий опис експериментальної кривої $\chi(k)$ з використанням (7.12) реалізовано для моделі із двома координаційними шарами, розподіл атомів у яких описує функція $g(r)_{ac}$ за (7.11) (рис. 7.19).

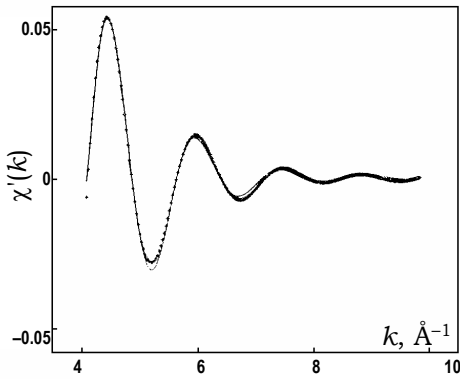


Рис. 7.19. Приведена інтерференційна функція $\chi'(k)$ для рідкого Zn при 731 К: суцільна лінія – експеримент, точкова – розрахована за (7.12) [42]

Отримане значення R_1 становить 2,77 Å для 731 К та 2,79 Å для 782 К, які узгоджуються з результатами рентгенодифракційного дослідження рідкого Zn. Навпаки, при опису розподілу атомів у координаційних шарах за допомогою гауссових кривих отримано нефізичне зменшення R_1 рідкого Zn за збільшення температури. Таким чином, надійна й фізично обґрунтована методика аналізу EXAFS-спектрів для рідких металів має враховувати наявність помітної асиметрії у розподілі найближчих сусідів поглинаючого атома.

Враховуючи це, у [43] детально розглянуто можливості EXAFS-методу як інструменту отримання структурної інформації та запропоновано методику аналізу експериментальних даних для сильно розупорядкованих матеріалів.

Із результатів [42] безпосередньо випливає, що для коректного опису експериментальної кривої $\chi(k)$ в однокомпонентних неупорядкованих системах необхідно використовувати доступну інформацію, отриману експериментально або моделюванням щодо функції парного розподілу атомів, оскільки вони зв'язані рівнянням

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) \rho_0 \gamma^{(2)}(r, k) dr. \quad (7.13)$$

Тут ρ_0 – макроскопічна густина, $\gamma^{(2)}(r, k)$ – EXAFS-сигнал, обумовлений присутністю одного атома на відстані r від поглинаючого атома, та є ядром інтегрального рівняння, що зв'язує $\chi(k)$ та $g(r)$. У найбільш загальному вигляді $\gamma^{(2)}(r, k)$, задається рівнянням

$$\gamma^{(2)}(r, k) = \frac{f(k, r)}{kr^2} \exp(-r/\lambda(k, r)) \sin(2kr + \delta(k, r)). \quad (7.14)$$

У наближенні плоскої хвилі фазова функція $\delta(k, r)$ та довжина вільного пробігу фотоелектрона $\lambda(k, r)$ залежать лише від k . Чутливість функції $\gamma^{(2)}(r, k)$, незважаючи на верхню границю інтегрування в (7.13), зазвичай обмежується найближчим оточенням поглинаючого атома,

що зумовлено впливом двох факторів: перший – це обернено пропорційна залежність від r^2 інтенсивності інтерференційних ефектів, другий – кінцева довжина вільного пробігу фотоелектрона. Наявність експоненціального множника в (7.13) є дуже важливою, оскільки він виступає як фактор збіжності підінтегральної функції, що приводить до значних розбіжностей між структурною інформацією, що міститься у кривій структурного фактора $a(S)$, отриманій у дифракційному експерименті, та $\chi(k)$. Із вищенаведеного стає зрозумілим, що у кривій $\chi(k)$ домінують ефекти від найближчого оточення поглинаючого атома і фактично відсутній вплив від характеру розподілу атомів на далеких відстанях (зазвичай $> 5-7 \text{ \AA}$). Наслідком високої чутливості до найближчого оточення є сильна зміна спектра рентгеновського поглинання при плавленні зразка. Є ще одна відмінність між кривими $a(S)$ та $\chi(k)$. У кривій $\chi(k)$, на відміну від кривої $a(S)$, відсутні внески від області між $r = 0$ та $r = r_{\min}$ – найкоротша відстань між атомами. Крім цього, для кривої $\chi(k)$ відсутній еквівалент, відомий як малокутова межа $a(S)$:

$$\lim_{k \rightarrow 0} a(S) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} (g(r) - 1)r^2 dr = \rho_0 k_B T \chi_T. \quad (7.15)$$

Відсутність такого еквіваленту, поряд з відсутністю даних за малих значень k , є однією із основних причин труднощів, що виникають при аналізі рентгеновських спектрів поглинання для неупорядкованих систем.

Із наведених зауважень цілком очевидно, що Фур'є-перетворення кривої $\chi(k)$ не може давати повну криву $g(r)$. Це можливо, скажімо, при рентгенодифракційному дослідженні в широкій області кутів розсіювання, а лише перший максимум, що характеризує найближче оточення поглинаючого атома. У зв'язку з цим у літературі розглядається загальна проблема: наскільки коректною є форма першого максимуму функції $g(r)$, отриманої з EXAFS-даних і наскільки вона узгоджується із функцією $g(r)$, розрахованою із кривої $a(S)$. Дослідження твердого та рідкого Pb методом EXAFS показує, що координаційне число зменшується вдвічі при плавленні [44], що явно не узгоджується з результатами дифракційних досліджень, згідно з якими координаційне число рідкого Pb перебуває в межах 10–13.

Разом із тим, виходячи з аналізу процесів, що спричиняють тонку структуру рентгеновських спектрів поглинання, зрозуміло, що крива $\chi(k)$ містить унікальну інформацію про характер розподілу атомів із

найближчого оточення й може бути використана для точного визначення форми першого максимуму $g(r)$ у невідпорядкованих системах із подальшим коректним розрахунком структурних параметрів ближнього порядку. Простий та ефективний метод аналізу даних EXAFS полягає у використанні, на першому етапі, модельної кривої $g^m(r)$, отриманої із певних теоретичних міркувань, МД- та МК-розрахунків або експериментальних даних. Важливо, щоб ця крива задовольняла умові (7.15) та вимозі $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$. Тоді, використовуючи (7.13), розраховують криву $\chi^m(k)$ і порівнюють її з експериментальною. Якщо існує невідповідність між кривими, то проводять процедуру оптимізації модельної кривої, доки розрахована крива $\chi^m(k)$ не збігатиметься з експериментальною в межах експериментальної похибки.

Запропонована в [43] методика передбачає розклад кривої $g^m(r)$ на дві частини: перша включає один або два піки в області малих значень r (фактично в області першого максимуму), друга – дальню частину в області великих значень r . Розбиття кривої $g^m(r)$ відбувається за такого значення r' , щоб унеском частини кривої $g^m(r)$ до кривої $\chi(k)$ при всіх $r > r'$ можна було знехтувати. При оптимізації використовується лише перша частина, а значення координаційних чисел фіксуються. Наприклад, якщо використовується лише один пік із параметрами N_1 – координаційне число, R_1 , σ_1^2 та β -параметр асиметричності піку, то в процесі оптимізації покладають $\Delta N_1 = 0$ та $\Delta(R_1^2 + \sigma_1^2) = 0$, у зв'язку з чим незалежними є лише два параметри. Якщо при оптимізації використовують два асиметричні піки, то дотримуються вимоги

$$\Delta(N_1 + N_2) = 0, \quad \Delta\left[N_1(R_1^2 + \sigma_1^2) + N_2(R_2^2 + \sigma_2^2)\right] = 0. \quad (7.16)$$

Запропоновану методику було застосовано до аналізу локальної структури рідкого Pd з використанням спектрів рентгенівського поглинання, отриманих при 1870 К. Як модельну було використано криву $g(r)$, отриману рентгенодифракційним методом при 1853 К. Приклад розкладання кривої $g(r)$ на два асиметричні піки в області першого максимуму та дальню частину в області великих значень r подано на рис. 7.20. Для опису профілю асиметричних піків використовується гама-подібна функція, яка задається співвідношенням

$$p(r) = \frac{2}{\sigma|\beta|\Gamma\left(\frac{4}{\beta^2}\right)} \left(\frac{4}{\beta^2} + \frac{2(r-R)}{\sigma\beta}\right)^{\left(\frac{4}{\beta^2}\right)-1} \exp\left[-\left(\frac{4}{\beta^2} + \frac{2(r-R)}{\sigma\beta}\right)\right], \quad (7.17)$$

де R , σ , β – параметри піку, $\Gamma\left(\frac{4}{\beta^2}\right)$ – гама-функція Ейлера. Покладаючи N -координатне число, профіль асиметричного піку кривої $g(r)$ розраховують із співвідношення

$$g(r) = \frac{Np(r)}{4\pi r^2}. \quad (7.18)$$

На рис. 7.21 подано співвідношення між експериментальною та розрахованою кривою $k\chi(k)$ з використанням експериментальної кривої $g(r)$ рідкого Pd. Видно, що амплітуда осциляцій кривих практично збігається, однак має місце їхній зсув за фазою. Подальша оптимізація кривої $g(r)$ проводилася шляхом зміни параметрів перших двох піків з дотриманням умови (7.16). Остаточний результат наведено на рис. 7.22, з якого видно пріоритетний внесок у сумарну криву $g(r)$ першого піку $\gamma_1^{(2)}$. Хоча внески від другого піку $\gamma_2^{(2)}$ й дальньої частини $\gamma_3^{(2)}$ незначні, вони використовувалися в процедурі оптимізації для корекції значень параметрів першого піку. Повна відповідність кривих $k\chi(k)$ вказує на коректність як запропонованої методики в цілому, так і отриманої кривої $g(r)$, незважаючи на розбіжності з експериментальною кривою в області першого максимуму (рис. 7.23).

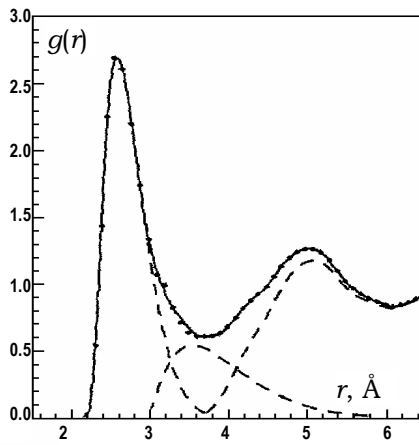


Рис. 7.20. Розкладання експериментальної кривої $g(r)$ рідкого Pd на два піки в області малих значень r [43]

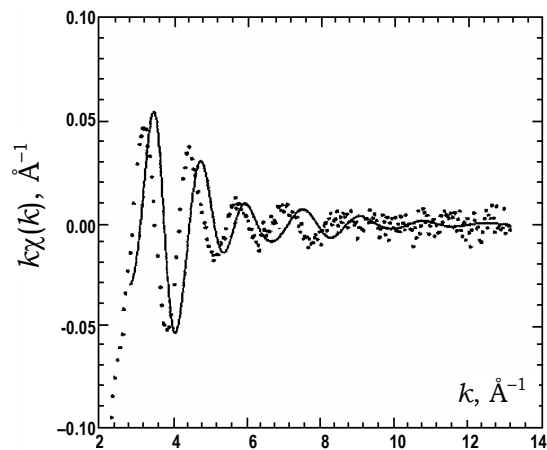


Рис. 7.21. Порівняння кривої $k\chi(k)$ (суцільна лінія), розрахованої з експериментальної кривої $g(r)$ рідкого Pd, із отриманою методом EXAFS (точкова лінія) [43]

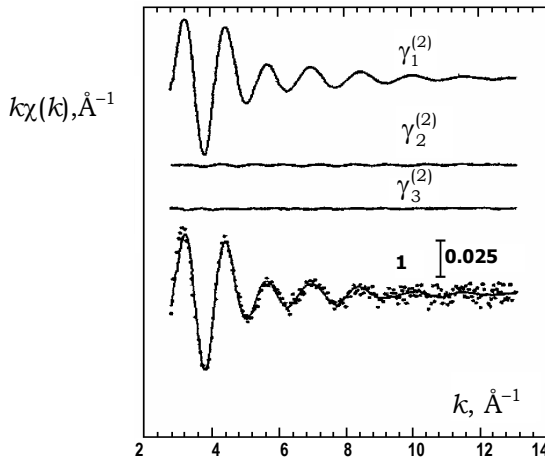


Рис. 7.22. Порівняння оптимізованої кривої $k\chi(k)$ (суцільна лінія) з експериментальними даними (точки) для рідкого Pd; $\gamma_1^{(2)}$, $\gamma_2^{(2)}$, $\gamma_3^{(2)}$ – внески, відповідно, від першого, другого піків та області великих значень r кривої $g(r)$ [43]

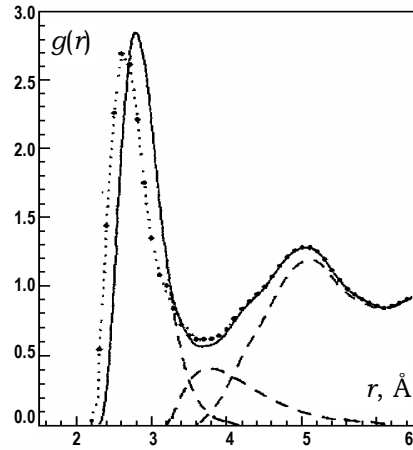


Рис. 7.23. Оптимізована (суцільна лінія) та експериментальна (точки) криві $g(r)$ для рідкого Pd; пунктир – розділення оптимізованої $g(r)$ на два піки та область великих значень r [43]

Зауважимо, що положення першого максимуму експериментальної кривої $g(r)$ дорівнює $2,62 \text{ \AA}$, а оптимізованої кривої – $2,80 \text{ \AA}$, яке узгоджується з відстанню $2,75 \text{ \AA}$ між атомами Pd у твердому стані за кімнатної температури.

Малоймовірно, що відстань Pd-Pd зменшується в рідкому стані при $1580 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, наявність високоточних даних для кривої рентгенівського поглинання дає можливість у межах розглянутої методики отримати надійну інформацію стосовно кривої $g(r)$ в області ближнього впорядкування атомів навіть у випадку використання, як модельної, не дуже точної експериментальної кривої $g(r)$. Тобто метод EXAFS спроможний давати на кількісному рівні власну структурну інформацію щодо парних кореляцій у рідких системах в області екстремально високих температур.

Доцільність використання розглянутої методики підтверджена в [45] при інтерпретації рентгенівських спектрів поглинання рідкого Ge в температурному інтервалі від 950 K , що відповідає глибоко переохолодженому стану ($T_{nl} = 1210 \text{ K}$), до 1600 K . Як модельні використані криві $g(r)$, отримані методами молекулярної динаміки [46] та дифракції нейтронів (1273 K) [47].

Як і для рідкого Pd, для опису експериментальних кривих $\chi(k)$ модельні криві $g^m(r)$ розкладалися на два піки в області першого максимуму, профіль яких описувався за (7.17), і дальню частину за великих значень r , що забезпечує коректний опис експериментальної кривої $\chi(k)$ у всій області значень вектора k (рис. 7.24). Слід звернути увагу, що, на відміну від рідкого Pd (рис. 7.22), внесок від другого піку $k\gamma_2^{(2)}$ є суттєвим і його інтерференція із внеском $k\gamma_1^{(2)}$ забезпечує необхідну якість опису експериментально кривої. Оптимізовані криві $g(r)$ за всіх температур практично повністю збігаються з експериментальними в області 2–6 Å (рис. 7.25), що вказує на доцільність застосування запропонованої методики аналізу даних для рідких металів у широкому температурному інтервалі.

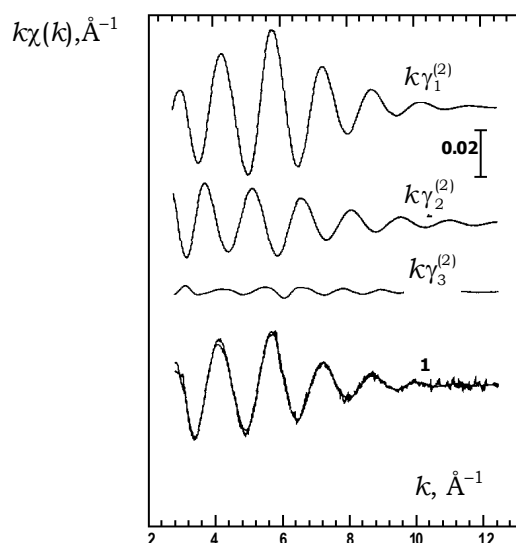


Рис. 7.24. Опис експериментальної кривої $k\chi(k)$ рідкого Ge при 1230 К (1); $k\gamma_1^{(2)}$, $k\gamma_2^{(2)}$, $k\gamma_3^{(2)}$, – внески в $k\chi(k)$ від першого, другого піків і дальньої частини модельної кривої $g^m(r)$, відповідно [45]

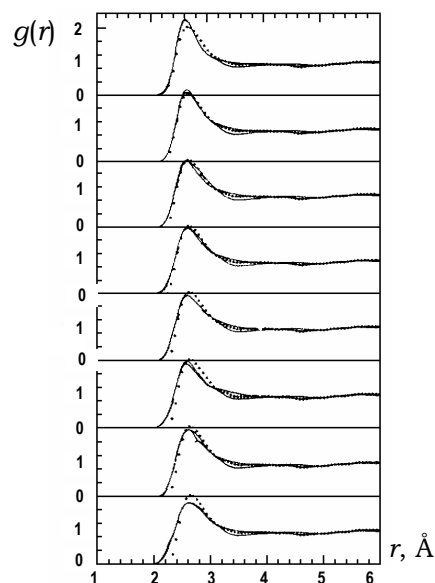


Рис. 7.25. Оптимізовані (суцільна лінія) та експериментальна (точки) при 1273 К криві $g(r)$ рідкого Ge за восьми температур: верхня крива 950 К, нижня – 1610 К [45]

Отримане значення $R_1 = 2,62$ Å практично не залежить від температури, у той час як висота першого максимуму кривої $g(r)$ зменшується від 2,30 для 950 К до 2,00 за температури плавлення та 1,83 –

при 1610 К із паралельним збільшенням напівширини максимуму, що узгоджується з незалежними експериментальними даними. Інтерпретація запропонованої двопікової моделі в межах популярного підходу про наявність ковалентного й металічного типів зв'язків у рідкому Ge є привабливою. Однак, оскільки два піки сильно перекриваються, то, на думку авторів, такий підхід не має фізичного обґрунтування, а є лише засобом для коректного аналізу експериментальних даних. Тим не менше, висока якість запропонованої моделі, на відміну від однопікової, є відображенням складності природи хімічного зв'язку в рідкому Ge.

Особливо ефективно метод EXAFS використовується в комбінації з левітаційним (безконтактним) методом плавлення, який у випадку металічних систем реалізується в електромагнітному варіанті.

Якщо електропровідний матеріал помістити у високочастотне змінне електромагнітне поле, то всередині матеріалу виникає вихровий струм, що взаємодіє з полем, викликаючи левітацію (зависання) зразка, спричинену силою Лоренца, яка пропорційна градієнту прикладеного поля. Одночасно відбувається нагрівання зразка з його подальшим плавленням. Рідкий зразок у вигляді сферичної краплі розташований у потенціальній ямі, утвореній зовнішнім полем, та осцилює навколо положення рівноваги з амплітудою в кілька міліметрів. Крім цього присутні поверхневі осциляції, частота яких залежить від поверхневого натягу (γ) розплаву й становить близько 40 Гц. Для випадку ідеальної сферичної краплі масою M частоту вказаних осциляцій можна оцінити за рівнянням [48]

$$\omega^2 = \frac{32\pi\gamma}{3M}. \quad (7.19)$$

Коливання зразка спричиняє серйозні проблеми при застосуванні традиційного дифракційного методу дослідження структури розплавів із використанням рентгенівських променів або нейтронів, оскільки час експозиції у цьому випадку має бути значно менший, ніж період коливань. Принципово такий варіант дослідження може бути реалізований, однак у цьому випадку особливі вимоги висуваються до світлосили джерела випромінювання та чутливості детектора. При використанні методу EXAFS зазначені проблеми значно спрощуються, що дає можливість об'єднати його з електромагнітною левітацією. Разом із тим для металічних зразків виникає інша проблема: зразок у завислому стані має приблизно сферичну форму діаметром 3 мм, що не дає можливості (через значну товщину) ви-

мірювати спектр поглинання методом на проходження випромінювання. Тому в [48] вимірювали вторинне флуоресцентне випромінювання, що виникає при поглинанні рентгенівських квантів атомами зразка, оскільки інтерпретація отриманого спектра залишається незмінною. При реєстрації спектра рентгенівського поглинання обидва типи осциляції необхідно пригнічувати до мінімуму, підбираючи параметри левітаційної котушки. Розмір пучка підбирають таким чином, щоб при діаметрі рідкої краплі у 5-6 мм він постійно попадав на зразок, незважаючи на його коливання [48–49]. Відсутність механічного контакту з іншими матеріалами дозволяє проводити дослідження в переохолодженому

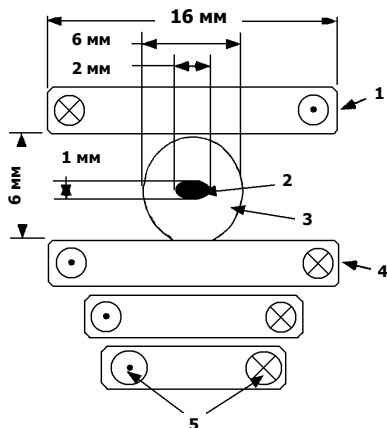


Рис. 7.26. Схема левітаційної котушки зі зразком у напрямку первинного пучка:
1 – верхня; 4 – нижня обмотки;
2 – опромінювана поверхня;
3 – зразок; 5 – напрямок струму [49]

стані. Зазначена методика була реалізована при дослідженні локальної структури атомів твердого та рідкого сплаву $\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$ у широкому температурному інтервалі, включаючи переохолодження нижче температури плавлення (1337°C) більш ніж на 300°C [49]. Схему левітаційної котушки з рідким зразком подано на рис. 7.26. Для реєстрації флуоресцентного випромінювання дві пари фотодіодів концентрично розміщувалися у зворотному напрямку попарно в горизонтальній і вертикальній площині під кутом 16° щодо первинного пучка, що зменшувало вплив коливання зразка на якість отримуваних даних (рис. 7.27).

Для аналізу отриманих спектрів використовувався метод GNXAS, запропонований у [50], який враховує ефекти багаторазового розсіювання фотоелектрона та дозволяє розкласти виміряний спектр рентгенівського поглинання (XAS-сигнал) на внески від n -частинкових функцій розподілу $g_n(r)(GM)$ із врахуванням асиметричності в розподілі атомів. Такий підхід дав можливість виділити із експериментальної кривої $\chi(k)$ парціальні внески від пар Co-Co та Co-Pd (рис. 7.28), розрахувати значення $R_1(\text{Co-Co})$ та $R_1(\text{Co-Pd})$, температурну залежність яких описують рівняння, що подані в табл. 7.8.

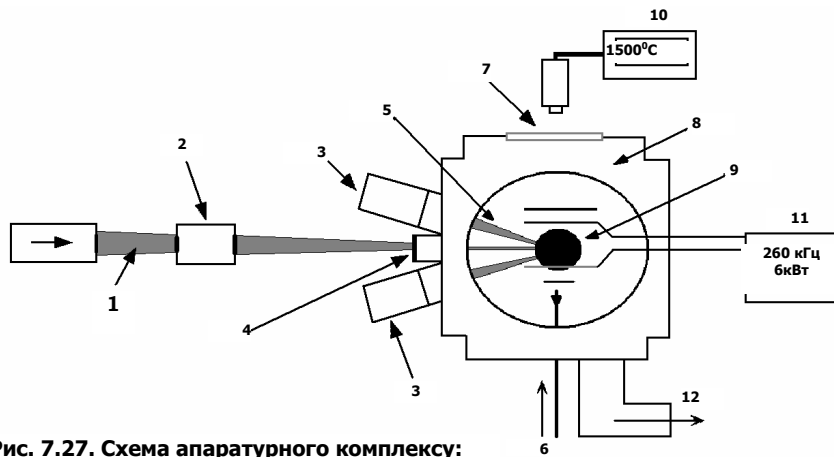


Рис. 7.27. Схема апаратурного комплексу:
 1 – монохроматизоване та сфокусоване СВ;
 2 – іонізаційна камера; 3 – фотодіоди;
 4 – берилієве вікно;
 5 – флуоресцентне випромінювання;
 6 – охолоджуючий газ (96 % He + 4 % H₂);
 7 – кварцове вікно; 8 – камера;
 9 – зразок у левітаційній котушці;
 10 – пірометр;
 11 – високочастотний генератор [49]

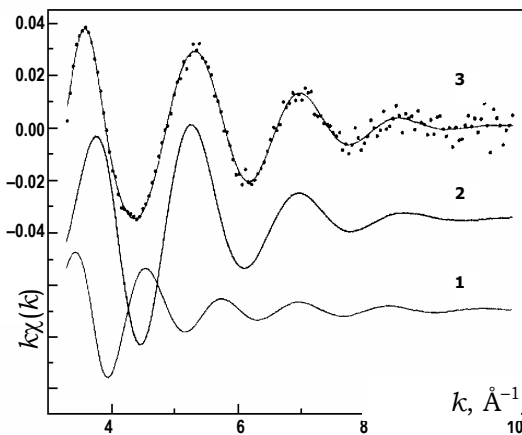


Рис. 7.28. Нормалізована EXAFS-функція (3):
 точки – експеримент, суцільна лінія –
 розрахунок; 1,2 – парціальні криві
 для Co-Pd та Co-Co, відповідно [49]

Таблиця 7.8
 Температурна залежність $\langle R_1 \rangle$ (Co-Co) та R_1 (Co-Pd)
 для першого координаційного шару сплаву Co₅₀Pd₂₀
 у твердому та розплавленому стані

	Твердий сплав	Рідкий сплав
R_1 (Co-Pd), Å	$2,51 + 5,1 \cdot 10^{-5} T$	$2,50 - 0,01 \cdot 10^{-5} (T-1337)$
R_1 (Co-Co), Å	$2,56 + 8,4 \cdot 10^{-5} T$	$2,69 + 4,02 \cdot 10^{-5} (T-1337)$

При нагріванні твердого сплаву спостерігається деяке збільшення обох міжатомних відстаней та їхня стрибкоподібна зміна при плавленні, що призводить до помітного скорочення $R_1(\text{Co-Co})$ та незначного зростання $R_1(\text{Co-Pd})$. Перехід у переохолоджений стан не змінює температурної залежності міжатомних відстаней. Відмінності між твердим і рідким сплавами пояснюються тим, що в рідкому стані міжатомна відстань визначається іонними радіусами компонентів сплаву (для Co $R_{\text{іон}} = 1,25 \text{ \AA}$, для Pd $R_{\text{іон}} = 1,38 \text{ \AA}$). Дійсно, скориставшись рівняннями з табл. 7.8, знаходимо, що при 1340 К $R_1(\text{Co-Co}) = 2,50 \text{ \AA}$, а $R_1(\text{Co-Pd}) = 2,69 \text{ \AA}$, які узгоджуються із сумою іонних радіусів, відповідно, 2,50 \AA та 2,63 \AA .

Представлені температурні залежності фактора Дебая–Уоллера (величина середньоквадратичного зміщення атомів σ^2) для $\sigma_{\text{Co-Co}}^2$ та $\sigma_{\text{Co-Pd}}^2$, які монотонно збільшуються при нагріванні твердого зразка та стрибкоподібно зростають при плавленні за рахунок появи трансляційної складової у тепловому русі атомів. Аналіз отриманих даних показує, що температурна залежність найближчих міжатомних відстаней і σ^2 дають лише 50 % внеску до коефіцієнту термічного розширення. Решта 50 % забезпечуються існуванням у розплаві вакансій, обумовлених зменшенням координаційних чисел атомів.

У [51] подано конструкцію камери, що дозволяє проводити вимірювання рентгенівських спектрів поглинання за температур вище 3000 °C із використанням лазерного нагріву та аеродинамічної левітації. В аеродинамічній методиці сферичний зразок міліметрових розмірів підтримується у стабільному режимі протягом експерименту за допомогою струменя інертного газу (He або Ar). Зазначена методика дає можливість проводити структурні дослідження розплавів тугоплавких оксидів, для яких електромагнітна левітація є неприйнятною. Можливості розробленої апаратури були апробовані при дослідженні структури аморфного та рідкого (при 2800 °C) ZrO_2 методом EXAFS. Спектри рентгенівського поглинання отримані для K -краю Zr і характеризуються суттєвим зменшенням амплітуди осциляцій на кривих $\chi(k)$ при переході від аморфного до рідкого зразка. Розрахунок структурних параметрів найближчого оточення атома Zr проводився методом найменших квадратів з використанням теоретичних значень фазових зсувів та амплітуд розсіювання [7]. Для аморфного ZrO_2 за кімнатної температури атом Zr перебуває в оточенні семи атомів кисню на відстані 2,21 \AA , що збігається з аналогічними параметрами атома Zr у моноклінній модифікації ZrO_2 . У рідкому стані число найближ-

чих сусідів атома цирконію дорівнює 7,5 на відстані 2,23 Å. При плавленні не відбувається помітних змін локальної структури атомів.

Підсумовуючи сказане, можна стверджувати, що, незважаючи на існуючі проблеми, дифракційний метод дослідження невідпорядкованих систем уже тепер може бути доповнений реальним EXAFS-експериментом, що характеризується високою чутливістю до найближчого оточення атомів. Можна підкреслити такі переваги методу рентгенівської спектроскопії поглинання перед дифракційним методом [45]:

- ♦ короткий час фіксації всього спектра, що дозволяє повторити експеримент декілька разів;
- ♦ помітно більша область значень вектора дифракції, що досягається в експерименті;
- ♦ можливість проведення експериментального дослідження та аналізу даних в ідентичних умовах для одного й того самого зразка у кристалічному та рідкому станах, включаючи область переохолодження;
- ♦ існуючі методики дозволяють отримувати спектр рентгенівського поглинання від рідкого зразка за відсутності контакту з тиглем.

Література

1. Боровский И.Б., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Савченко В.П. // Успехи физ. наук. – 1986. – Т. 149, вып. 2. – С. 276–324.
2. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 429–463.
3. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В., Кузьмин А.Ю., Пуранс Ю. // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 971–1000.
4. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск, 1988.
5. Eisenberger P., Brown G.S. // Solid state commun. – 1979. – Vol. 29, № 6. – P. 481–484.
6. Stern E.A. // Phys. Rev. B. – 1974. – Vol. 10, № 8. – P. 3027–3037.
7. Stern E.A., Soyer D.E., Lytle F.W. // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 11, № 12. – P. 4836–4846.
8. Тео В.К., Lee P.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101, № 11. – P. 2815–2832.
9. Netten T.J. van, Schurer P.J., Niesen L. // J. Phys. F: Met.Phys. – 1988. – Vol. 18, № 6. – P. 1037–1047.
10. Аксенов В.Л., Тютюнников С.И., Кузьмин А.Ю., Пуранс Ю. // Физика элем. частиц и атомного ядра. – 2001. – Т. 12, вып. 6. – С.1300–1358.
11. Beagley B., McAuliffe C.A., Smith S.P.B., White E.W. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3. – P. 7919–7930.
12. Elser V., Hanley C.L. // Phys.Rev. Letters. – 1985. – Vol. 55, № 26. – P. 2883–2886.
13. Yang O.B. // Phil. Mag. – 1988. – Vol. 58B, № 1. – P. 47–57.

14. Cooper M., Robinson K. // *Acta Cryst.* – 1966. – Vol. 20. – P. 614–617.
15. Sugiyama K., Kaji N., Hiraga K. // *Acta Cryst.* – 1998. – Vol. C54. – P. 445–447.
16. Stern E.A., Ma Y., Bauer K., Bouldin C.E. // *J. Physique Coll.* – 1986. – Vol. 47, № C3. – P. 371–379.
17. Sadoc A., Flank A.M., Lagarde P. // *Phil. Mag. B.* – 1988. – Vol. 57, № 3. – P. 399–410.
18. Zacharko O., Meneghini C., Cervellino A., Fischer E. // *Eur. Phys. J. B.* – 2001. – Vol. 19. – P. 207–213.
19. Pfund D.M., Darab J.G., Fulton J.L. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, № 50. – P. 13102–13107.
20. Fulton J.L., Pfund D.M., Wallen S.L., Newville M. // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 105, № 6. – P. 2161–2166.
21. Wallen S.L., Palmer B.J., Pfund D.M., Fulton J.L. // *J. Phys. Chem.* – 1997. – Vol. 101, № 50. – P. 9632–9640.
22. Gorbaty Yu.E., Kalinichev A.G. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V.99, №15. – P.5336–5340.
23. Ramos S., Barnes A.C., Neilson G.V., Thiaudiere D. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12, № 8A. – P. A203–A208.
24. Beagly B., McAuliffe C.A., Smith S.P.B., White E.W. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1991. – Vol. 3. – P. 7917–7930.
25. Munos-Paez A., Pappalardo R.R., Marcos E.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 47. – P. 11710–11720.
26. Diaz-Moreno S., Munos-Paez A., Martinez J.M., Pappalardo R.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 50. – P. 12654–12664.
27. Bleuzen A., Foglia F., Furet E., Helm L. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 50. – P. 12777–12787.
28. Sandstrom D.R. // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 71, № 6. – P. 2381–2386.
29. Судзуки К., Фудзиморо Х., Хасимото К. Аморфные металлы. – М., 1987.
30. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. – Киев, 1986.
31. Бабанов Ю.А., Ершов Н.В., Сериков А.В., Швецов В.Р. // *ФММ.* – 1986. – Т. 61, вып. 4. – С. 779–787.
32. Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов / Пер. с англ. в 2-х ч. – М., 1964. – Ч. 2.
33. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Винденбом В.Л. Современная кристаллография: В 2 т. – Т. 2: Структура кристаллов. – М., 1979.
34. Laaziri K., Kucia S., Roorda S., Chicoine M. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, № 19. – P. 13520–13533.
35. Glover C.J., Foran G.J., Ridgway M.C. // *Nucl. Instr. and Meth. B.* – 2003. – Vol. 199. – P. 195–199.
36. Waragi M., Ogata K., Nakano A. // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 10666–10673.
37. Ohtaka O., Arima H., Fukui H., Utsumi W. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, № 15. – P. 155506-1–155506-4.
38. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15, № 36. – P. 6059–6084.

39. **Itie J.P., Polian A., Calas G., Petiau J.** // Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 63, № 4. – P. 398–401.
40. **Ohtaka O., Yoshiasa A., Fukui H., Murai K.** XAFS study of GeO₂ glass under pressure // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14, № 44. – P. 1052–10524.
41. **Witkowska A., Padlyak B., Rybicki J.** // Opt. Mater. – 2007. – Vol. 30, № 5. – P. 699–702.
42. **Crozier E.D., Seary A.J.** // Can. J. Phys. – 1980. – Vol. 58, № 9. – P. 1388–1399.
43. **Filipponi A.** // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – Vol. 6, № 10. – P. 8415–8427.
44. **Stern E.A., Livins P., Zhang Z.** // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43. – P. 8850–8858.
45. **Filipponi A., Cicco A.D.** // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 18. – P. 12322–12336.
46. **Kresse G., Hafner J.** // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, № 20. – P. 14251–14269.
47. **Salmon P.S.** // J. Phys. F. – 1988. – Vol. 18, № 11. – P. 2345–2352.
48. **Jacobs G., Egry I., Mayer K., Platzek D.** // Rev. Sci. Instrum. – 1996. – Vol. 67, № 10. – P. 3683–3687.
49. **Jacobs G., Egry I.** // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 3961–3968.
50. **Filipponi A., Cicco A.D., Natoli C.R.** // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, № 21. – P. 15122–15134.
51. **Landron C., Hennet L., Thiaudiere D., Price D.L.** // Nucl. Instr. and Meth. B. – 2003. – Vol. 199. – P. 481–488.

Розділ 8

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ ЕЛЕКТРОНІВ

У структурних дослідженнях неупорядкованих систем, поряд із рентгенівськими променями та нейтронами, використовується метод дифракції електронів. Усі три методи – рентгенографія, нейтронографія та електроннографія – ґрунтуються на загальних принципах дифракції хвиль або частинок від досліджуваного об'єкта незалежно від його агрегатного стану і тому мають багато спільного. Разом із тим, кожному із методів притаманні деякі особливості, обумовлені характером взаємодії променів з атомами досліджуваної речовини. Електрони розсіюються на атомному потенціалі, що створюється електронами та ядром атома, тому амплітуда атомного розсіювання електронів (f_e) суттєво більша, ніж аналогічна величина (f_p) для рентгенівських променів і нейтронів (f_n). Співвідношення атомних амплітуд становить $f_p : f_e : f_n = 1 : 10^3 : 10^{-1}$, а співвідношення інтенсивностей когерентного розсіювання, відповідно, $1 : 10^6 : 10^{-2}$. Звідси випливає, що для отримання дифракційної картини однакової інтенсивності необхідно використовувати зразки різної товщини залежно від типу випромінювання: для рентгенівських променів $\sim 0,1$ см, для електронів 10^{-6} – 10^{-5} см, для нейтронів $0,1$ – $0,5$ см. Особливості розсіювання електронів у зразку значно спрощують ідентифікацію структурних параметрів легких елементів у присутності більш важких, а також дають можливість досліджувати характер розподілу атомів в аморфних плівках, отриманих, наприклад, методом термічного випаровування у вакуумі, електрохімічного осадження і т. д. Отже, рентгенографічний експеримент дає можливість отримати інформацію про характер розподілу електронної густини, а електроннографічний – про розподіл атомного

потенціалу [1]. Важливим є те, що максимуми синтезу Фур'є, побудованого за даними обох методів, збігаються з центрами рівноваги атомів.

Датою народження електроннографії як методу дослідження структури речовин слід вважати 1927 р., коли К. Девісон і Л. Джермер спостерігали дифракцію електронів від металічної плівки аналогічну дифракції рентгенівських променів від кристалу. Якщо електрони рухаються у вакуумі під дією електричного поля напругою U , то їхня кінетична енергія визначається енергією поля, тобто [2]

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = eU, \quad (8.1)$$

де v – швидкість, p – імпульс електрона. Відповідно до гіпотези де Бройля, рух електрона-частинки супроводжується хвилею з довжиною хвилі λ , що описується простим співвідношенням $p = h/\lambda$, підставляючи яке до (8.1), отримуємо

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{12.236}{\sqrt{U}}. \quad (8.2)$$

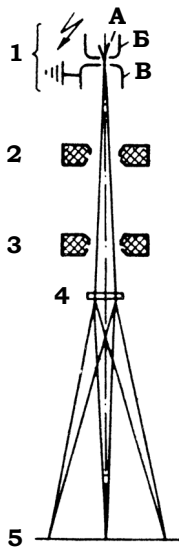


Рис. 8.1. Оптична схема електроннографа:
 1 – джерело електронів (А – катод, Б – фокусуєчий електрод, В – анод);
 2, 3 – магнітні лінзи; 4 – зразок;
 5 – фотопластинка

Тут U задається в електрон-вольтах. Наприклад, при $U = 10000$ В, $\lambda = 0,122$ Å. Дуже зручний спосіб генерації потоку електронів з потрібною довжиною хвилі, що реалізується в електроннографі, оптичну схему якого наведено на рис. 8.1 [2].

Переваги електроннографічного методу порівняно з рентгено- та нейтроннографією полягають у використанні малої кількості зразка, високій чутливості, малому часі експозиції (декілька секунд). Це дозволяє досліджувати кінетику структурних перетворень, можливості візуального спостереження дифракційної картини, що допомагає контролювати якість дифракційної картини та вибирати найцікавіші ділянки зразка, плавне регулювання довжини хвилі,

можливості структурної діагностики та класифікації високодисперсних матеріалів, які є рентгеноаморфними. Указані особливості привели до

становлення газової електронोगрафії – методу дослідження структури молекул у газовій фазі [3].

Разом із тим, висока інтенсивність взаємодії електронів з матеріалами приводить до появи помітного фону на електронोगрамах, що є особливо небажаним при дослідженні аморфних матеріалів через значну розмитість інтерференційних максимумів та їх малу інтенсивність порівняно із кристалічними матеріалами. Для подолання цієї проблеми використовують механічний пристрій – пелюстковий сектор, що обертається (кут розкриття змінюється як $1/f_e^2(S)$) та розміщується перед фотопластиною. Використання такої методики дає можливість чітко фіксувати значну кількість максимумів (до 10) на електронोगрамах аморфних матеріалів, що ілюструється на рис. 8.2 для випадку аморфного Ge [4]. Це дало можливість отримувати коректну криву розсіювання електронів у широкому інтервалі значень вектора дифракції, що суттєво підвищило роздільну здатність методу в цілому.

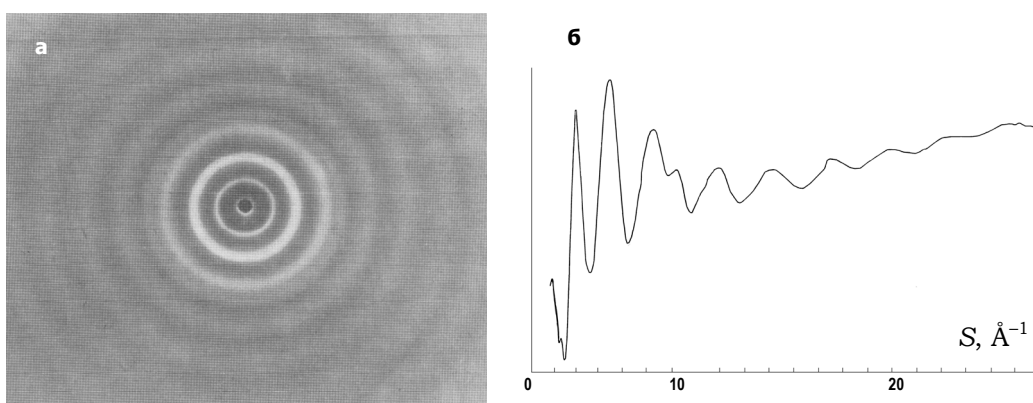


Рис. 8.2. Електронोगрама аморфного Ge, отримана з використанням пелюсткового сектора при $U = 100$ кеВ (а) та її мікрофотограма (б) [4]

Як і в інших дифракційних методах в електронोगрафії, для отримання детальної інформації про характер впорядкування атомів в аморфній речовині, використовують криву радіального розподілу атомів, розраховану з когерентної складової експериментальної кривої інтенсивності розсіяних електронів за методикою, що подано в розд. 3. Експериментальна крива розсіювання складається з когерентної та некогерентної складових і фону $\Phi(S)$, який утворюється внаслідок багаторазового розсіювання електронів у зразку, на краях діафрагм і через інші фактори. Фон становить значну частину експериментальної інтенсивності та має обов'язково враховуватися. Для важких елементів частка некогерентної складової незначна і інтенсив-

ність цієї складової швидко зменшується при збільшенні кута розсіювання. Практично, у більшості експериментів, унеском від некогерентного розсіювання можна знехтувати, або обчислювати за методиками Я. Стеціва та О. Миколайчука.

Для одержання якісної електронोगрами передусім треба виготовити досконалий об'єкт – аморфну плівку. Найдоцільніше застосовувати для цього метод термічного випаровування у вакуумі з подальшою конденсацією на підкладку за певної температури. Багато речовин (напр., Ce, Si, Te, Se) при конденсації на підкладки з температурою $T = 300$ К утворюють аморфні плівки. До таких плівок висувається низка вимог, що зумовлюється характером експерименту. По-перше, аморфна плівка (особливо для речовин з малим атомним номером) має бути якомога тонша, щоб звести до мінімуму багаторазове розсіювання та внесок некогерентного розсіювання в загальну картину. По-друге, надто тонкі плівки потребують спеціальних покриттів на об'єктивних сітках, які можуть приводити до зміни інтенсивності дифракційної картини. Оптимальну товщину плівки та інші параметри термічного випаровування в кожному окремому випадку добирають експериментально.

Для прецизійного вимірювання кутів розсіювання та залежності $I^{exp}(S)$ необхідно точно виміряти константу електронोगрафа, що задається виразом $L\lambda$ (L – відстань від зразка до фотопластинки, λ – довжина хвилі) для даних умов експерименту. Для цього доцільно нанести на частину зразка еталонну речовину та поряд з електроногорамою аморфної плівки отримати електроногораму еталона. Експериментальну інтенсивність у відносних одиницях обчислюють після мікрофотометрирування електроногорам, отриманих при кратних експозиціях і приведених до одного часу експозиції.

Нормування експериментальної кривої $I^{exp}(S)$ та проведення лінії фону здійснюється за методикою Я. Стеціва, що детально описана в розд. 4 (див. (4.7)–(4.11)). На рис. 8.3–8.4 подано, відповідно, криві $S[a(S)-1]$ та радіального розподілу атомів, розраховані із кривих розсіювання електронів (рис. 8.2) з енергіями 80 та 100 кеВ аморфними плівками Ge та Si товщиною ~ 300 Å [4]. В обох випадках параметри ближнього порядку, а також розраховані з отриманих даних значення середньоквадратичного зміщення атомів і температури Дебая збігаються з аналогічними значеннями для кристалічного стану (табл. 8.1). Сильна тенденція атомів Ge та Si до тетраедричної координації, обумовленої ковалентним зв'язком, приводить до формування тривимірної сітки, розупорядкованість атомів у якій досягається довільним значенням кута при вершині сусідніх тетраедрів [5].

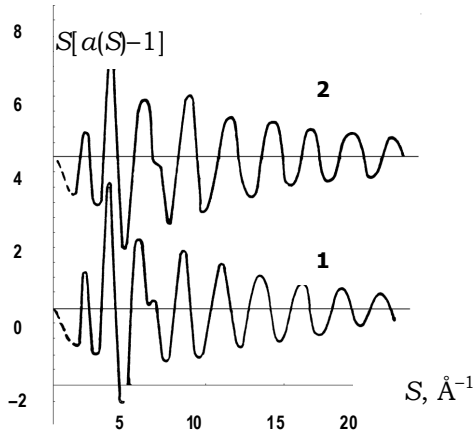


Рис. 8.3. Криві для аморфного Ge (1) та Si (2) [4]

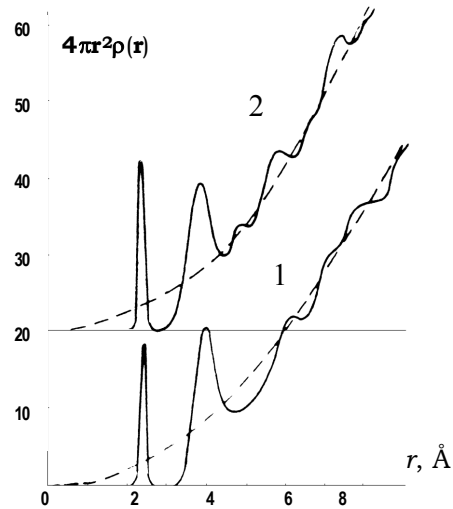


Рис. 8.4. Криві для аморфного Ge (1) та Si (2) [4]

Таблиця 8.1

Міжатомні відстані (R_i) в Å та координаційні числа (N_i) у кристалічних та аморфних Ge та Si [4]

	Кристалічний					Аморфний				
	R_1	R_2	R_3	N_1	N_2	R_1	R_2	R_3	N_1	N_2
Ge	2,45	4,0	–	4	12	2,45	4,00	4,69	4	12
Si	2,36	3,85	4,9	4	12	2,35	3,84	4,50	4	12

Структура ближнього порядку аморфних плівок вуглецю та бору товщиною ~ 500 Å досліджувалася методом дифракції електронів у [6].

Аналіз отриманих кривих радіального розподілу атомів для аморфного вуглецю в області $r \leq 6$ Å показав, що перший структурний максимум за $R_1 = 1,44$ Å та $N_1 = 3,0$ є повністю ізольований; параметри другого та четвертого максимумів становлять $R_2 = 2,48$ Å, $R_4 = 3,7$ та $N_2 = 9,0$, $N_4 = 12$ (рис. 8.5).

Третій максимум сильно розмитий і, залежно від способу виділення другого та четвертого максимумів, $R_3 = 3,3 \pm 0,2$ Å, а $N_3 = 3,0-4,1$. У кристалічній ґратці графіту атоми розташовані шарами, утворюючи правильну гексагональну сітку, кожний атом якої на відстанях $R_1 = 1,42$ Å, $R_2 = 2,45$ Å, $R_3 = 2,83$ Å, $R_4 = 3,75$ Å має, відповідно, 3, 6, 3 та 6 сусідніх атомів. Крім цього, на відстані 3,34 Å кожний атом має одного, а на відстані 3,63 Å – дев'ять сусідніх атомів, що розташовані в найближчих шарах.

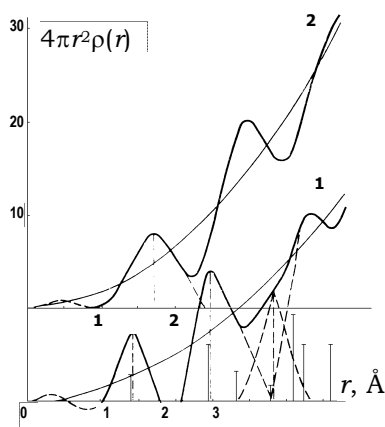


Рис. 8.5. Криві радіального розподілу атомів для аморфних плівок вуглецю (1) та бору (2) [6]

Із наведених даних видно, що значення радіусів перших трьох координаційних сфер і координаційних чисел графіту та аморфної вуглецевої плівки практично збігаються. При цьому в область другого максимуму експериментальної КРРА попадають друга та третя координаційні сфери графіту. Разом із тим має місце відмінність у значеннях координаційних чисел при $r \approx 3,3$ Å. Таким чином, отримані дані дають можливість говорити про подібність розташування атомів у перших трьох координаційних сферах графіту та аморфної вуглецевої плівки. На КРРА аморфного бору перших два максимуми виділяються на відстанях $R_1 = 1,75$ Å та $R_2 = 3,0$ Å із координаційними числами 5, 6 та 17, відповідно. У тетрагональній модифікації кристалічного бору на середній відстані $R_1 = 1,784$ Å розташовано шість атомів, що близькі до експериментальних значень, отриманих для аморфних плівок.

Подібність структури ближнього порядку в аморфних плівках розглянутих елементів та їх кристалічних аналогах значною мірою зумовлена ковалентним характером міжатомного зв'язку. Тому цікаво розглянути результати дослідження структури аморфних плівок Ni та Fe, у яких зв'язок між атомами має металічний характер [7]. Аморфні плівки отримували методом термічного випаровування металів чистотою 99,99 % у вакуумі $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па з подальшою конденсацією на полівінілову плівку товщиною 100 Å за температури рідкого гелію. За оцінкою, товщина отриманих аморфних плівок становила 90 та 20 Å, відповідно, для Fe та Ni. Такі жорсткі умови зумовлені високою схильністю аморфних плівок металів до кристалізації за деякої, доволі низької, температури T_x , а також залежністю останньої від товщини плівки. Наприклад, для Fe $T_x = 4$ K, для Co – 33 K, для Ni ~ 70 K. Плівка Fe товщиною 25 Å кристалізується при 50–60 K, а при товщині 150 Å – аморфну плівку заліза взагалі не можна отримати [8]. Зрозуміло, що єдиним методом отримання інформації про структурний стан таких плівок є дифракція електронів. Криві розсіювання отримані з використанням сектора до $S_{\max} = 20$ Å⁻¹; криві $a(S)$ -1, подані на рис. 8.6, характеризуються високим першим піком і чітким розщепленням другого піку. Розраховані криві $g(r)$ (рис. 8.7) також характеризуються розщепленням другого максимуму, причому відношення $R_2/R_1 = 1,67$,

$R_2/R_1 = 1,96$, $R_3/R_1 = 2,51$, $R_4/R_1 = 3,39$ для аморфної плівки Fe помітно відрізняються від аналогічних значень для рідкого Fe: $R_2/R_1 = 1,87$, $R_3/R_1 = 2,64$, $R_4/R_1 = 3,53$. Квазікристалічні моделі на основі розмитих оцк-, гцк-, оцт- ґраток і структури β -W не дають можливості коректно описати експериментальні криві $g(r)$ досліджених аморфних плівок.

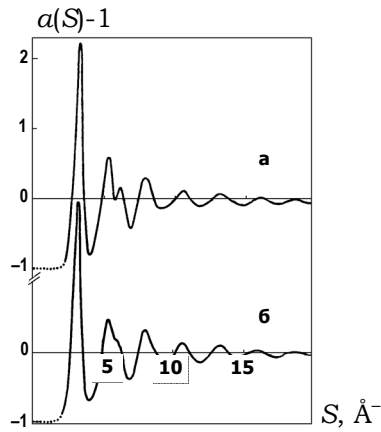


Рис. 8.6. Криві $a(S)-1$ для аморфних плівок Fe (а) та Ni (б) [7]

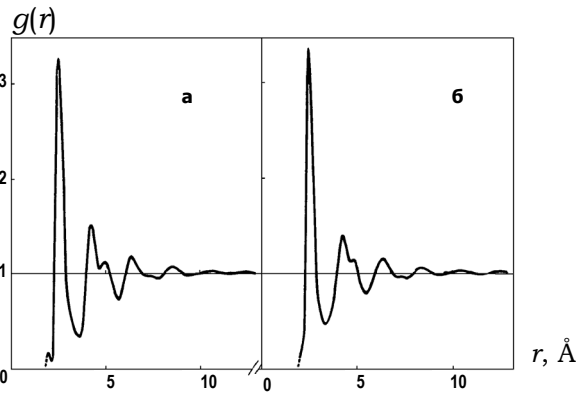


Рис. 8.7. Криві $g(r)$ для аморфних плівок Fe (а) та Ni (б) [7]

Найбільш повний опис кривих $g(r)$ отримано з використанням моделі хаотичного щільного пакування твердих сфер, запропонованої Бенналом [9] та алгоритму Беннета [10], який дозволяє будувати комп'ютерні моделі аморфних матеріалів. Ідея полягає в тому, що в процесі конденсації тверді сфери осаджуються на початковий зародок у вигляді правильного трикутника таким чином, щоб кожна наступна сфера перебувала в контакті із трьома іншими. Зрозуміло, що при цьому чотири контактуючих сфери утворюють тетраедр, а всю модель можна розглядати як політетраедричний кластер, де присутні елементи ікосаедричної симетрії. Для аморфної плівки Fe крива $g(r)$, розрахована для кластера зі 190 сфер, практично збіглася з експериментальною; аналогічний результат для аморфної плівки Ni досягнуто для кластера із 71 сфери, але як вихідний зародок виступав ікосаедр. Ситуація практично не змінюється, якщо для аморфного Fe за вихідний зародок брати тетраедр, декаедр або ікосаедр. Співвідношення R_i/R_1 для розрахованих кривих у всіх випадках узгоджуються з експериментом. Таким чином, структура тонких аморфних плівок Fe та Ni, отриманих методом низькотемпературної конденсації у вакуумі, задовільно описується моделлю хаотичного щільного пакування твердих

сфер з ікосаедричною симетрією. Цікаво, що подібний висновок зробили автори [11], описуючи структуру рідких металів Fe та Ni.

Метод електроннографії успішно використовується й для дослідження аморфних плівок багатокомпонентних систем, результати яких систематизовано в [12–13]. Для прикладу, на рис. 8.8–8.9 подано результати дослідження атомного впорядкування в аморфних халькогенідах арсену [14] з використанням пелюсткового сектора, що дало змогу отримати криві розсіювання до $S_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$. У наведених на рис. 8.9 кривих радіального розподілу атомів сумарна функція атомної густини $\rho(r)$ пов'язана із парціальними функціями $\rho_{ij}(r)$ співвідношенням

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) \quad (\text{див. (3.14)}).$$

Кристалічна структура халькогенідів арсену складається із гофрованих шарів, у яких атоми As зв'язані ковалентно із трьома атомами S(Se, Te), а атоми S(Se, Te) – із двома атомами As. Для всіх аморфних халькогенідів сумарне значення координаційного числа, розраховане за величиною площі першого максимуму кривої розподілу, становить 2,4 атома, що можливо у випадку, якщо атоми As оточені трьома атомами халькогену, а атоми халькогену – двома атомами As. Положення першого максимуму відповідає найближчій відстані між атомами арсену та халькогену, яка становить 2,25 Å для As_2S_3 , 2,40 Å для As_2Se_3 та 2,68 Å – для As_2Te_3 і непогано узгоджується з відповідними даними для кристалічного стану. Автори вважають, що в аморфних халькогенідах арсену до певної міри зберігається шарувата структура, характерна для кристалів, однак самі шари розміщені хаотично – вони можуть деформуватися та пересікатися, унаслідок чого втрачається дальній порядок у розташуванні атомів.

Із [8] відомо, що під дією експлуатаційних навантажень в аморфних матеріалах відбуваються процеси структурної релаксації, обумовлені перегрупуванням атомів, що приводить до небажаної зміни їхніх властивостей. Експериментальні й модельні дослідження процесів, що відбуваються при відпалюванні аморфних матеріалів, указують на невелику зміну міжатомних відстаней, загострення та зміну співвідношення висот піків кривих СФ, особливо в області другого, розщепленого піку. Зазначені зміни зумовлені тим, що в аморфних плівках існують локальні об'єми, де густина має відмінні значення від середнього статистичного, які можна розглядати як структурні дефекти, а також області ближнього порядку як з підвищеною, так і з заниженою енергією щодо її середнього, найімовірнішого, значення. Оскільки за низькотемпературного відпалювання дифузійні процеси обмежені, то за структурної релаксації відбувається лише зміщення атомів на малі

відстані. Із наведених на рис. 8.10 кривих $G(r) = g(r) - 1$ для аморфних плівок системи Fe-Co-Ni-Si-B видно, що за однакового вмісту металоїдів часткова заміна нікелю на кобальт викликає зміщення першого максимуму в бік менших значень r і появу на його правій гілці невеликого напливу [15].

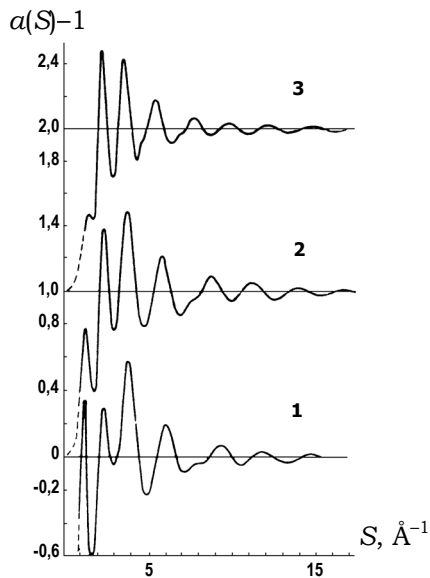


Рис. 8.8. Криві для аморфних халькогенідів арсену: 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2Se_3 ; 3 – As_2Te_3 [14]

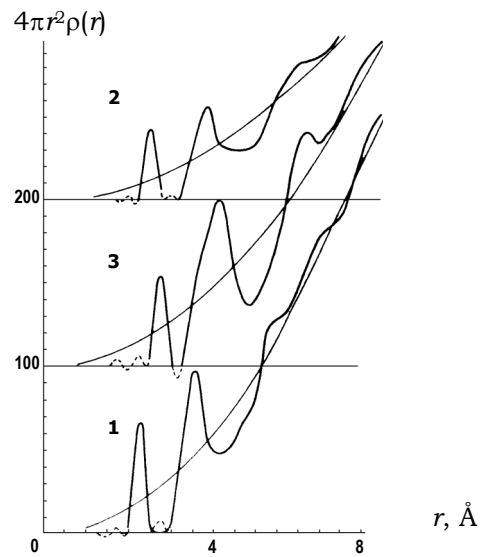


Рис. 8.9. Криві радіального розподілу атомів для аморфних халькогенідів арсену: 1 – As_2S_3 ; 2 – As_2Se_3 ; 3 – As_2Te_3 [14]

Спостерігається також зміна співвідношення висот обох піків другого максимуму, що свідчить про певні відмінності в характері впорядкування атомів у ближньому оточенні для сплавів різного складу. При низькотемпературному відпалюванні положення та форма другого максимуму на кривих $G(r)$ та $a(S)-1$ змінюються. Спостереження за такими змінами дає змогу вивчати процеси структурної релаксації аморфних плівок. Параметр релаксації $R(T, t)$ визначається величиною зміни другого максимуму $\Delta[a(S)-1]$ за формулою

$$R(T, t) = \frac{1}{S_2 - S_1} \int_{S_1}^{S_2} S |\Delta[a(S)-1]| dS, \quad (8.3)$$

де S_1 та S_2 задають область існування другого піку кривої $a(S)-1$. За ізотермічного відпалювання параметр $R(T, t)$ змінюється з часом, звичайно за логарифмічним законом.

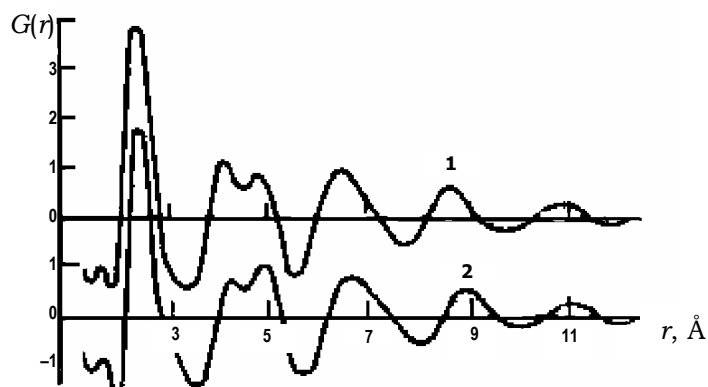


Рис. 8.10. Криві $G(r)$ для аморфних плівок $\text{Fe}_{5.8}\text{Co}_{59.7}\text{Ni}_{23.8}\text{Si}_{8.2}\text{B}_{2.5}$ (1) та $\text{Fe}_{5.7}\text{Co}_{71.7}\text{Ni}_{11.9}\text{Si}_{8.2}\text{B}_{2.5}$ (2) [15]

Використання методу дифракції електронів для дослідження структури розплавів ускладнюється тим, що рідка плівка, яка утримується металічною рамкою, перебуває під впливом сил поверхневого натягу й електромагнітного поля, яке викликає появу вихрових струмів у плівці. Указані фактори можуть суттєво впливати на характер упорядкування атомів. Перша робота з електроннографічного дослідження рідких одно- та двокомпонентних металічних розплавів [16] фактично підтвердила ці побоювання. Наприклад, форма кривих радіального розподілу атомів (рис. 8.11) і значення структурних параметрів ближнього порядку для рідкого Al не є коректними: середнє значення міжатомної відстані R_1 змінюється від 2,7 Å при 943 K до 2,98 Å при 1123 K, а N_1 , відповідно, від 11,4 до 9, що не підтверджено у жодній із наступних робіт з дослідження структури рідкого Al рентгено- та нейтронографічними методами. Більш оптимістично виглядають результати [17], у якій криві СФ рідких Pb та Al, отримані електроннографічним методом в інтервалі до $S_{\text{max}} = 6 \text{ \AA}^{-1}$, узгоджуються з результатами рентгенівських і нейтронографічних досліджень (рис. 8.12). У цілому ж, щодо дослідження розплавів, метод дифракції електронів на сьогодні не може конкурувати із традиційними дифракційними методами з використанням рентгенівських променів і нейтронів.

Успіхи, які досягнуті при вивченні закономірностей структуроутворення та ближнього впорядкування в елементарних і багатокомпонентних аморфних плівках електроннографічним методом, значною мірою зобов'язані науковцям Львівської наукової школи (Й.Д. Набитович, Я.І. Стеців, О.І. Андрієвський та ін.), багаторічні дослідження яких посприяли суттєвому вдосконаленню дифракційного експери-

менту, забезпечили високий рівень обробки й інтерпретації електронографічних даних.

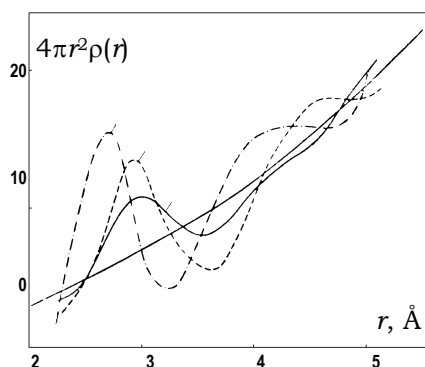


Рис. 8.11. Криві радіального розподілу атомів для рідкого Al при 943 К (пунктирна лінія), 993 К (точкова лінія) та 1123 К (суцільна лінія) [16]

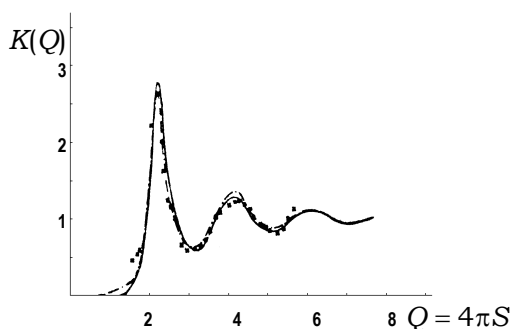


Рис. 8.12. Криві $\alpha(S)$ для рідкого Pb, отримані рентгенографічним (—), нейтронографічним (---) та електронографічним (x x x x) методами [17]

Література

1. Пинскер З.Г. Дифракция электронов. – М.; Л., 1949.
2. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М., 1970.
3. Теоретические основы газовой электронографии / Под ред. Л. Чиркова. – М., 1974.
4. Стецов Я.И. // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 1. – С. 118–123.
5. Аморфные полупроводники: Пер. с англ. / Под ред. М. Бродски. – М., 1982.
6. Полтавцев Ю.Г., Захаров В.П., Позднякова В.М. // Кристаллография. – 1973. – Т. 18, № 2. – С. 425–426.
7. Ichikawa T. // Phys. stat. sol.(a). – 1973. – Vol. 19, № 2. – P. 707–716.
8. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные метал: Пер. с япон. – М., 1987.
9. Бернал Дж. Д. // Успехи химии. – 1961. – Т. 30, № 10. – С. 1312–1323.
10. Bennett C.H. // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 43, № 6. – P. 2727–2734.
11. Schenk T., Holland-Moritz D., Simonet V., Bellissent R. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 89, № 7. – P. 075507-1–075507-4.
12. Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ. – М., 1972.
13. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. – М., 1983.
14. Набитович И.Д., Стецов Я.И., Андрейко А.М. // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 3. – С. 620–621.
15. Куницький Ю.А., Купина Я.І. Електронна мікроскопія. – К., 1998.
16. Бублик А.И., Бунтарь А.Г. // Кристаллография. – 1958. – Т. 3, № 1. – С. 32–42.
17. Brah A.S., Dobson P.J., March N.H., Unvala B.A. // Electron Diffr. 1927–1977. Invt. And Contrib. Pap. – London, 1977; Bristol-London, 1978. – P. 430–434.

Розділ 9

ДИФРАКЦІЯ НЕЙТРОНІВ

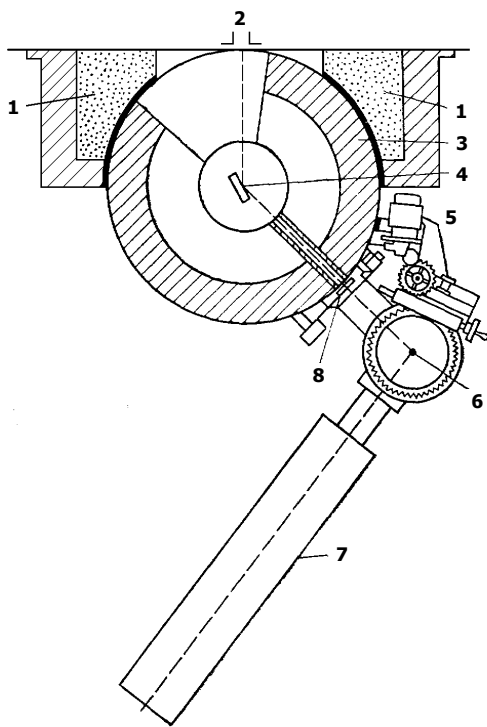


Рис. 9.1. Схема нейтронного спектрометра

Нейтрони широко застосовуються у практиці дифракційних досліджень завдяки їхнім хвильовим властивостям. Нейтронам, що рухаються зі швидкістю v , відповідає хвиля де Бройля довжиною $\lambda = h/mv$. Середня швидкість теплових нейтронів визначається із співвідношення $mv^2/2 = 3k_B T/2$, що приводить до значення $\lambda = 1,44 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$, яка має той самий порядок, що й міжатомні відстані. Нейтрон – це нейтральна частинка з магнітним моментом, що дозволяє у ряді випадків отримувати результати, недоступні рентгенівським променям. Схема нейтронного спектрометра (рис. 9.1) подібна до рентгенівського дифрактометра, відрізняючись від останнього більш високим рівнем радіаційного захисту.

Джерелом теплових нейтронів є ядерний реактор. Пучок нейтронів для дослідження вирізається коліматором 2 довжиною 50–150 см, що розташований у захисній оболонці реактора, і далі попадає на монохроматор 4, виставленим під певним значенням бреггівського кута стосовно потрібної довжини хвилі. Частіше всього як монохроматори використовуються монокристали Cu, Pb, Al, піролітичний графіт тощо. Монохроматор розташований у захисній оболонці із парафіну 1 та

свинцю **3**. За допомогою монохроматора із суцільного спектра вирізається пучок з інтервалом довжин хвиль $0,15 \text{ \AA}$, тобто ступінь монохроматизації $\Delta\lambda/\lambda \approx 0,1$, що на два порядки перевищує власну ширину лінії рентгенівського характеристичного спектра. Велика спектральна ширина монохроматизованого пучка нейтронів не дозволяє визначати періоди кристалічної ґратки за нейтронограмами з точністю, меншою $0,1 \text{ \AA}$. Використання подвійного монохроматора покращує ступінь монохроматизації і, відповідно, точність вимірювання періодів ґратки в $1,5\text{--}2$ рази. Досліджуваний зразок **6** розташований на гоніометрі **5**, що має надійний захист. За необхідності пучок нейтронів може перекриватися кадмієвою заслінкою **8**. Розсіяні зразком нейтрони реєструються детектором **7**, що заповнений BF_3 , зі значним вмістом ізотопу ^{10}B . Ядро цього ізотопу поглинає нейтрони, що спричиняє його розпад за схемою $^{10}\text{B} + n = ^7\text{Li} + \alpha$. α -частинка викликає іонізаційний ефект, що приводить до розряду в детекторі. Для отримання ефективності реєстрації розсіяних нейтронів на рівні $70\text{--}80\%$ використовують детектори довжиною $50\text{--}60 \text{ см}$.

Густина потоку монохроматизованих нейтронів ($\sim 2,5 \cdot 10^4$ нейтрон/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$) значно менша густини потоку пучка монохроматизованих рентгенівських променів, що становить $\sim 10^8$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Якщо врахувати, що інтенсивність розсіяних нейтронів ще менша, а швидкість реєстрації навіть при використанні нейтронного пучка від потужних реакторів при дифракційних дослідженнях не перевищує $10^2\text{--}10^3$ імпульсів за хвилину, то стає зрозумілим, чому отримання нейтронограми в інтервалі бреггівських кутів від 0 до 45° займає від 10 до 100 год. Разом із тим низько- та високотемпературні дослідження спрощуються за рахунок того, що нейтрони не поглинаються стінками криостата та високотемпературної камери. Детальніший опис експериментальних методів дослідження дифракції нейтронів можна знайти в [1–2].

При дослідженні рідких металів використовуються зразки у вигляді тонких пластинок розміром $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ і товщиною, що вибирається за таких умов, щоб втрати інтенсивності становили $\sim 10\%$. Для надання рідкому металу потрібної форми зразок ставиться в металічну комірку у вигляді квадратної або круглої металічної рамки. За високих температур, коли суттєвим стає тиск парів металу, використовуються циліндричні зразки, розташовані в тонкостінних запаяних кюветах із плавленого кварцу [3]. Нагрівання зразка здійснюється спіральним або циліндричним нагрівачем із танталової фольги, або висо-

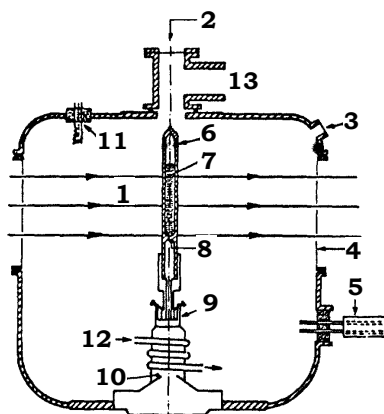


Рис. 9.2. Схема високотемпературної вакуумної комірки: 1 – пучок нейтронів; 2 – вікно; 3 – вікно для пірометра; 4 – вікно з Al для нейтронного пучка; 5 – високочастотний генератор; 6 – кварцовий контейнер; 7 – зразок; 8 – W/W-Re термопара; 9 – фіксуюче кільце; 10 – центруючий циліндр; 11 – манометр; 12 – водяне охолодження; 13 – патрубок вакуумної системи [5]

кочастотним генератором. В останні роки ефективно використовується левітаційний метод у комбінації з лазерним нагрівом, що запобігає контакту розплавленого зразка з контейнером. При дослідженні хімічно активних металів, наприклад Li, зразок розташовується в тонкостінному ванадієвому контейнері, що заповнений високоочищеним аргоном [4]. Для прикладу, на рис. 9.2 подано схему комірки для дослідження структури рідкого Ga в температурному інтервалі від кімнатної до 1303 K [5]. Нагрівання здійснювалось індукційним методом за допомогою високочастотного генератора, а зразок містився у вакуумованому ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) кварцовому циліндрі, внутрішній і зовнішній діаметри якого становили, відповідно, 10 та $12 \pm 0,5$ мм.

Оскільки основні положення теорії розсіювання залишаються незмінними незалежно від джерела випромінювання, то наведені вище співвідношення є прийнятними й при розгляданні дифракції нейтронів від неупорядкованих систем із врахуванням деяких поправок на фізичну природу нейтронів. Тому розглянемо деякі аспекти застосування нейтронів у дифракційних дослідженнях для прояснення їхніх переваг і недоліків, порівняно з рентгенівськими променями [6–8].

1. Нейтрони розсіюються ядрами атомів, розсіювання на електронах досягає помітної величини лише в магнітних матеріалах. Амплітуда розсіювання або довжина розсіювання b для різних хімічних елементів є величиною одного порядку, оскільки розміри ядра дуже малі порівняно із довжиною хвилі, що дає можливість надійно ідентифікувати атоми легких елементів, наприклад водню, у нейтронографічному експерименті, які є "невидимими" для рентгенівських променів. Це дає можливість досліджувати орієнтаційну кореляцію водневмісних молекул розчинника, наприклад H_2O , навколо іонів у водних розчинах електролітів. Разом із тим, сумарна функція розпо-

ділу атомів, отримана при розсіюванні нейтронів $g^N(r)$, може бути значно складнішою в аналізі, ніж відповідна функція, отримана методом дифракції рентгенівських променів $g^R(r)$. Наприклад, водний розчин галогеніду металу в рентгенівському експерименті може розглядатися як трикомпонентна система (катіон, аніон і вода), і для опису $g^R(r)$ необхідно шість парціальних функцій, у той час як у нейтронному експерименті ця система розглядається як чотирикомпонентна (катіон, аніон, кисень та водень), і для опису $g^N(r)$ необхідно 10 парціальних функцій розподілу. Суттєва відмінність від рентгенівських амплітуд розсіювання полягає в тому, що амплітуда розсіювання нейтронів може бути як додатною, так і від'ємною величиною, наприклад, для ^1H , ^7Li , ^{48}Ti , ^{51}V , ^{54}Mn . Залежність амплітуди розсіювання нейтронів від ізотопного складу широко використовується для експериментального визначення парціальних функцій розподілу атомів, відомого як метод ізотопного заміщення [8]. При аналізі розсіювання нейтронів необхідно враховувати ізотопний склад зразка, що визначається поширеністю ізотопів у природі. Довжина когерентного розсіювання для суміші ізотопів даного елемента визначається як

$$b = \sum_i x_i b_i,$$

де x_i – масова частка i -го ізотопу, а b_i – довжина його когерентного розсіювання.

2. Амплітуда розсіювання нейтронів у статичному наближенні не залежить від кута розсіювання, а це означає, що: по-перше, розрахунок функцій розподілу атомів може бути здійснений шляхом застосування Фур'є-перетворення безпосередньо до (3.19) після внесення необхідних поправок до експериментальної кривої; по-друге, розсіяна зразком інтенсивність за великих значень вектора \vec{S} у цьому випадку є точнішою, ніж у рентгенівському експерименті. Однак на практиці за рахунок недостатньої потужності джерел нейтронів кутовий інтервал фіксації розсіяних променів у рентгенівському експерименті суттєво більший, ніж у нейтронному, хоча ситуація тут швидко змінюється. Використання реакторів із високою щільністю потоку нейтронів, особливо потужних електронних прискорювачів, які забезпечують високу інтенсивність енергетичного спектра імпульсних нейтронів в області $\lambda < 0,5 \text{ \AA}$, дозволило суттєво збільшити кутовий інтервал ($S_{\text{max}} > 25 \text{ \AA}^{-1}$) і роздільну здат-

ність дифракційного експерименту [9–10]. Оскільки енергія розсіяного нейтрона визначається за часом його польоту, то використання такої методики для проведення досліджень неупорядкованих систем доволі ефективно. Надійна фіксація кривої розсіювання в області великих значень дифракційного вектора забезпечує високу роздільну здатність кривої розподілу атомів, що дозволяє у ряді випадків (напр., при значних відмінностях атомних радіусів компонентів сплаву) отримувати надійну інформацію щодо парціальних структурних характеристик досліджуваного зразка в рамках одного експерименту.

Зазначену методику реалізовано при нейтроннографічному дослідженні аморфного сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$, збагаченого ізотопом ^{11}B в інтервалі $0,4\text{--}48 \text{ \AA}^{-1}$ [11]. Криву структурного фактора подано на рис. 9.3 до $S_{\text{max}} = 24 \text{ \AA}^{-1}$, яка й використовувалася при Фур'є-перетворенні, оскільки незначні осциляції за більших значень вектора дифракції практично зливалися з фоном. Статистична похибка в $a(S)$ становила 1,2 % при 20 \AA^{-1} , що забезпечило чітке розщеплення другого піку $a(S)$ та тонку структуру другого максимуму приведеної кривої розподілу атомів $G(r) = g(r) - 1$ при $S_{\text{max}} = 24 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 9.4).

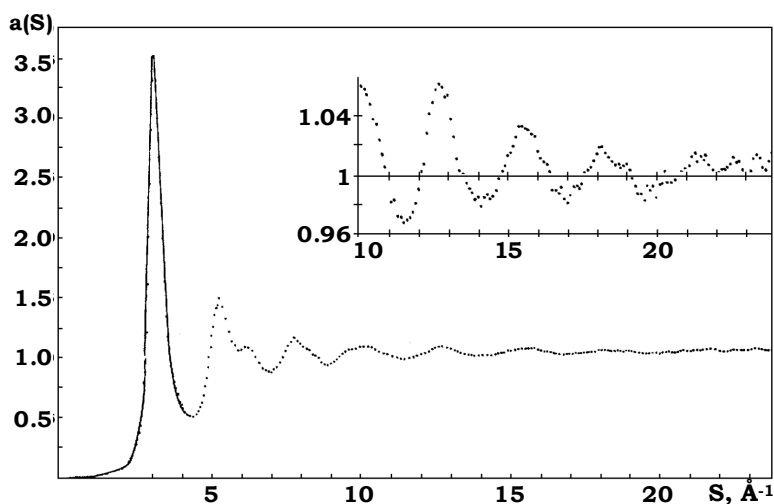


Рис. 9.3. Структурний фактор для аморфного сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ [11]

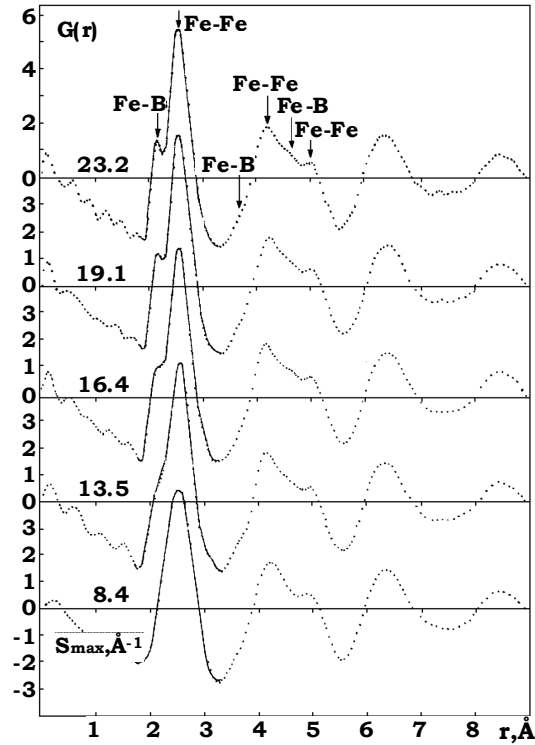


Рис. 9.4. Приведена крива розподілу атомів для аморфного сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$ за різних значень S_{max} [11]

Із рисунку видно, як зі збільшенням S_{max} зростає роздільна здатність кривої $G(r)$, що виявляється у вигляді напливів на другому максимумі, положення яких відповідають внескам від різних координацій.

Показовим є чітке розщеплення першого максимуму кривої $G(r)$, починаючи із $S_{\text{max}} = 16,4 \text{ \AA}^{-1}$, що дає можливість безпосереднього розрахунку парціальних характеристик найближчого оточення атомів заліза та бору. Оскільки $G(r) = 0,758G_{\text{FeFe}}(r) + 0,225G_{\text{FeB}}(r) + 0,017G_{\text{BB}}(r)$, то внесок від координацій В-В не враховувався. Отримані значення середніх міжатомних відстаней становлять 2,16 та 2,55 \AA для координацій Fe-B і Fe-Fe відповідно, а найближчими сусідами атома В є 8,3 атомів Fe; найближчими сусідами атома Fe є 1,9 атомів В на 2,16 \AA та 10,6 атомів Fe на 2,55 \AA .

Рівень флуктуації відстані Fe-B ($0,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$) значно менший, ніж для Fe-Fe ($0,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$), що вказує на більш сильну взаємодію між

різнорозмірними атомами та зумовлює хімічний порядок у розташуванні атомів найближчого оточення. Наявність кореляції у розташуванні атомів на більш далеких відстанях, що виявляється в тонкій структурі другого максимуму кривої $G(r)$, указує на існування середнього порядку в аморфному сплаві $\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$.

Отримані результати відзначаються високим рівнем надійності та коректності інтерпретації, що стало можливим завдяки використанню в дифракційному експерименті високоенергетичних імпульсних нейтронів з малою довжиною хвилі.

3. Поправки, які вводяться до експериментальних кривих розсіювання нейтронів, мають значно більший вплив, ніж у рентгенівському експерименті. Поглинання нейтронів деякими ізотопами звичайних елементів (напр., ^{10}B) є настільки сильним, що дуже ускладнює отримання надійних даних для їхньої ідентифікації. Внесок некогерентного розсіювання до дифракційної кривої буває настільки великим, що унеможливає коректне виділення когерентної складової. Така ситуація має місце при дослідженні водних розчинів, оскільки розсіювання нейтронів на атомі водню є повністю некогерентним, що приводить до необхідності використання D_2O замість H_2O [7]. Разом із тим, така особливість дає можливість ефективно досліджувати процеси самодифузії молекул води у водних розчинах електролітів методом квазіпружного розсіювання нейтронів, у часовому масштабі $10^{-(10-12)}$ с, що є вкрай важливим для розуміння механізму процесів перенесення та іонної гідратації [12–13].

4. При дифракції нейтронів необхідно враховувати внески до кривої розсіювання від непружного розсіювання, обумовленого обміном енергією (імпульсом) між нейтроном і частинками зразка, що приводить до значних динамічних поправок, які можуть бути точно враховані для важких ядер. Для легких металів, наприклад Li , поправка Плачека на ефект непружного розсіювання набуває великого значення, оскільки останній спричиняє зменшення ступеня когерентності та інтенсивності розсіювання при великих кутах. Детальний розгляд зазначених проблем представлено в роботах [6; 14].

5. У рентгенівських експериментах через сильне поглинання рентгенівських променів використовується зазвичай геометрія "на відбивання", що, до певної міри, обмежує експериментальні можливості та приводить до низки проблем. Наприклад, наскільки структура поверхневого шару передає структурні властивості об'єму у випадку розплавів хімічно активних металів або ж проблема з легкими розплавами типу Zn . Коректне вирішення вказаних питань потребує додаткових

технічних рішень, що приводять до ускладнення експерименту. Значені ускладнення повністю відсутні в нейтронному експерименті, де можна використовувати доволі об'ємний зразок у герметичному контейнері та проводити дослідження за методом "на проходження" нейтронного пучка. Інша перевага такого методу полягає в можливості коректного дослідження малокутової частини структурного фактора, що має важливе значення для теорії рідини [6]. Вважається, що саме ця область структурного фактора ($0 < S < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) є найчутливішою до форми потенціалу міжатомної взаємодії [15]. Малокутове розсіювання нейтронів широко використовується для дослідження процесів агрегації частинок у розчинах різної природи [16–17]. Разом із тим, реалізація методу "на проходження" суттєво збільшує тривалість дифракційного експерименту, оскільки спочатку отримують криву розсіювання від кювети зі зразком, а потім – від пустої кювети, різниця між якими задає криву розсіювання від досліджуваного зразка. Крім того, у нейтронному експерименті завжди спостерігається фон, який має бути вимірний без зразка та врахований в експериментальних даних.

Нейтрони, як і рентгенівські промені, застосовуються для дослідження розплавів різної природи в широкому температурному інтервалі. У [18] проведено дослідження структури рідкого Al_2O_3 при 2473 К методом дифракції нейтронів. Оксид алюмінію є одним із найважливіших високотемпературних керамічних матеріалів із широким спектром технологічного застосування. Розуміння властивостей і структури його розплаву становить суттєвий інтерес як для теорії, так і для практики розробки нових конструкційних матеріалів. Ураховуючи високу температуру плавлення, використовувався безконтактний метод аеродинамічної левітації у комбінації з лазерним нагрівом. Рідкий зразок у вигляді кульки діаметром 2,2 мм підтримувався у стаціонарному стані струменем аргону. Отримана крива структурного фактора за положеннями піків відрізняється від аналогічної кривої, отриманої в рентгенодифракційному експерименті [19], оскільки в першому випадку дифракційна картина формується переважно розсіюванням на координаціях Al–O та O–O, а в другому – пріоритетним є внесок від розсіювання на координаціях Al–Al. Для цього дослідження така відмінність є важливою, оскільки в нейтронному експерименті більш надійно фіксується характер ближньої координації атомів, якими є саме Al–O та O–O. Загальна крива парного розподілу атомів $g(r)$ і парціальні криві $g_{ij}(r)$ [20], розраховані зі структурної моделі рідкого Al_2O_3 , реконструйованої з експериментальної кривої структурного фактора, подано на рис. 9.5–9.6.

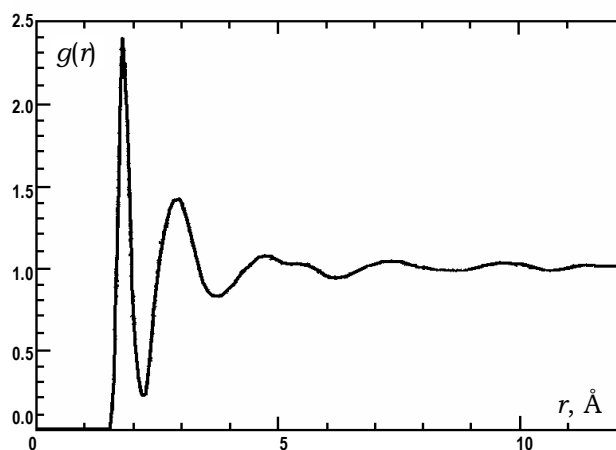


Рис. 9.5. Крива парного розподілу атомів для рідкого Al_2O_3 при 2473 К [18]

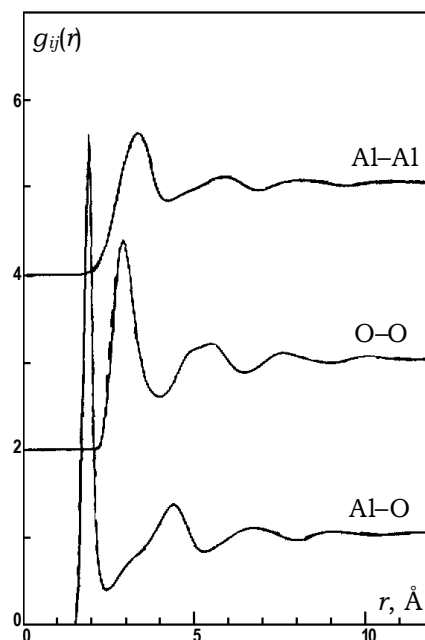


Рис. 9.6. Парціальні криві парного розподілу атомів для рідкого Al_2O_3 [20]

Значення найближчих міжатомних відстаней, розрахованих із кривих $g_{ij}(r)$, становлять $(1,78 \pm 0,05)$ Å для Al-O, 2,84 Å для O-O та 3,25 Å для Al-Al. Методом рентгенівської дифракції [19] для відстані O-O отримано значення 3,08 Å, що відповідає положенню другого максимуму кривої $g(r)$, яке варто розглядати як середнє значення із двох відстаней 2,84 та 3,25 Å, які не розділяються в рентгенівському експерименті. Число атомів кисню в найближчому оточенні атома алюмінію становить $4,2 \pm 0,3$, а атом кисню перебуває в оточенні трьох атомів алюмінію.

Аналіз структурних моделей показав, що локальна структура атомів алюмінію характеризується наявністю конфігурацій, у яких координаційне число алюмінію знаходиться в межах від 3 до 6 з переважно трикоординованими станами атомів кисню [20]. Пріоритетними є конфігурації з координаційним числом алюмінію за киснем 4 та 5; найхарактерніше значення координаційного числа кисню -3. Основною є тетраедрична координація атомів алюмінію, кількісний уміст якої оцінюється на рівні 62%; ~ 24% атомів алюмінію перебуває у

п'ятикоординуваних станах, які трактуються як октаедричне впорядкування з однією кисневою вакансією, і лише 2 % атомів алюмінію містяться у складі октаедрів. Отримані результати вказують на те, що плавлення стабільної модифікації $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ супроводжується суттєвою зміною структури й координації атомів, що пояснює складну поведінку розплаву при його охолодженні. Наприклад, якщо швидкість охолодження становить $\sim 10^5$ K/c, то утворюється аморфна Al_2O_3 ; за дещо меншої швидкості – метастабільна модифікація $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, у той час як за швидкості в межах 1–100 K/c – лише $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким чином, локальна структура атомів рідкого Al_2O_3 , у якій присутні конфігурації з різною координацією атомів алюмінію (у т. ч. і тетраедричні), є складнішою та динамічнішою, порівняно із простою тетраедричною структурою рідкого SiO_2 , що, імовірно за все, обумовлено відмінностями в характері хімічного зв'язку.

Аналіз літературних даних показує, що криві структурного фактора одноатомних розплавів, отримані в рентгенівському та нейтронному дифракційних експериментах, збігаються, незалежно від природи хімічного зв'язку, що ілюструє рис. 9.7 на прикладі рідкого Ga [21].

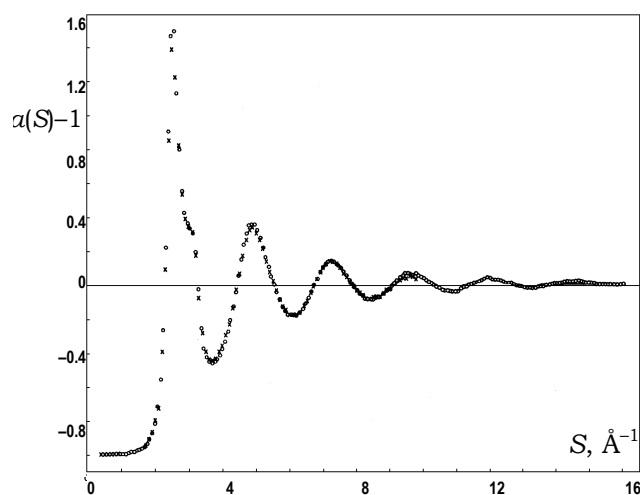


Рис. 9.7. Криві $a(S)-1$ для рідкого Ga (293 K), отримані з використанням дифракції рентгенівських променів ($\circ\circ\circ\circ$, $\lambda = 0,71$ Å) та нейтронів ($\times\times\times$, $\lambda = 1,1$ Å) [21]

Аналогічний збіг має місце для рідкого Pb [6] та аморфного Se [22]. Інша картина спостерігається для багатокомпонентних систем (особливо за наявності атомів водню або дейтерію), що зумовлено різним механізмом взаємодії рентгенівських променів і нейтронів з атомами.

На рис. 9.8–9.9 подано загальні криві радіального розподілу атомів $4\pi r^2\rho(r)$ для аморфних $\text{TbNi}_2\text{D}_{2.4}$ та $\text{TbFe}_2\text{D}_{3.0}$, отриманих з експериментальних даних із використанням рентгенівських променів та нейтронів [23]. Відмінності між кривими зумовлені тим, що амплітуди розсіювання рентгенівських променів для атомів металів (Ni, Fe, Tb) набагато більші, ніж для атома D, а амплітуди розсіювання нейтронів для всіх атомів близькі.

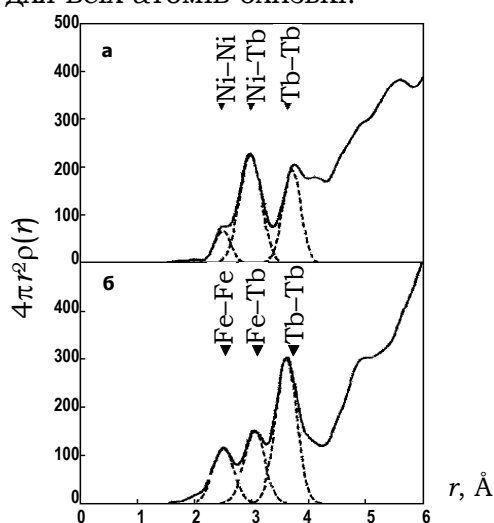


Рис. 9.8. Криві аморфних сплавів $\text{TbNi}_2\text{D}_{2.4}$ (а) та $\text{TbFe}_2\text{D}_{3.0}$ (б), отриманих методом дифракції рентгенівських променів [23]

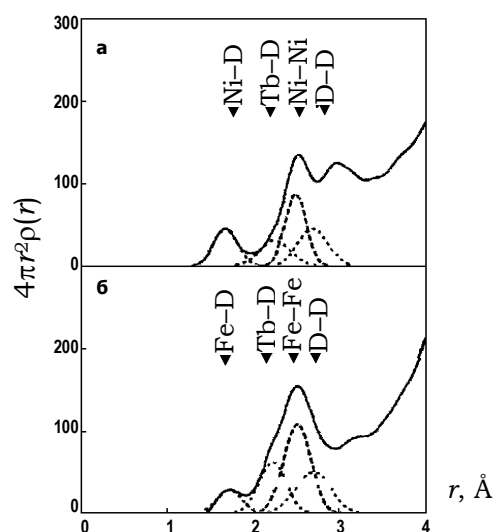


Рис. 9.9. Криві аморфних сплавів $\text{TbNi}_2\text{D}_{2.4}$ (а) та $\text{TbFe}_2\text{D}_{3.0}$ (б), отриманих методом дифракції нейтронів [23]

У зв'язку з цим перші три максимуми кривих $4\pi r^2\rho(r)$ з рентгенівського експерименту відповідають координаціям Ni–Ni (Fe–Fe), Ni–Tb (Fe–Tb) і Tb–Tb, а на відповідних кривих з нейтронного експерименту перший максимум відповідає координації Ni–D (Fe–D), що дає можливість дослідити локальну структуру атомів D. Разом із тим, наявність інформації щодо міжатомних відстаней Ni–Ni (Fe–Fe), Ni–Tb (Fe–Tb) і Tb–Tb, отриманої із рентгенівського експерименту, дає можливість провести коректне розкладання другого максимуму кривих (див. рис. 9.8), на внески від окремих координацій, серед яких найбільш цінними є Ni–D (Fe–D) і D–D. Виділення окремих координацій і розрахунок координаційних чисел проведено в наближенні гауссівського розподілення атомів з використанням методу найменших квадратів (пунктирні лінії на рис. 9.8–9.9). Отримані результати подано в табл. 9.1.

Таблиця 9.1
Значення координаційних чисел N_{ij} (атоми) та міжатомних відстаней R_1
для аморфних сплавів $TbNi_2D_{2.4}$ і $TbFe_2D_{3.0}$,
отриманих методом дифракції рентгенівських променів та нейтронів [23]

Результати рентгенодифракційного дослідження						
Зразок	М-М*		М-Тб		Тб-Тб	
	N_{ij}	$R_1, \text{Å}$	N_{ij}	$R_1, \text{Å}$	N_{ij}	$R_1, \text{Å}$
TbNi₂D_{2.4}	4,46	2,48	4,19	2,97	5,28	3,65
TbFe₂D_{3.0}	8,61	2,51	2,44	3,05	8,00	3,62
Результати нейтронодифракційного дослідження						
Зразок	D-М		D-Тб			
	N_{ij}	$R_1, \text{Å}$	N_{ij}	$R_1, \text{Å}$		
TbNi₂D_{2.4}	1,74	1,68	2,19	2,24		
TbFe₂D_{3.0}	0,98	1,73	3,03	2,23		

* М-Ni або Fe

Для обох зразків сумарне значення координаційного числа атомів D становить ~ 4 , що вказує на тетраедричне оточення атомів D атомами металів. Певна відмінність між зразками полягає в тому, що для $TbNi_2D_{2.4}$ кількість атомів Ni та Tb у координаційному оточенні D доволі близькі: 1,74 атомів Ni, 2,19 атомів Tb, а для $TbFe_2D_{3.0}$ кількість атомів Tb утричі перевищує кількість атомів Fe. Детальніший аналіз із залученням структурних моделей, реконструйованих з експериментальних кривих СФ, показав, що $\sim 40\%$ атомів D у $TbNi_2D_{2.4}$ мають своїми найближчими сусідами $2Ni + 2Tb$, і лише кілька відсотків мають своїм оточенням $4Ni$ або $4Tb$. Менш однорідною є локальна структура атомів D у $TbFe_2D_{3.0}$, серед яких 40% мають найближчими сусідами $4Tb$ із подальшим помітним зменшенням у напрямі $1Fe + 3Tb$, $2Fe + 2Tb$, $3Fe + 1Tb$, $4Fe$. Отримані результати щодо локальної структури атомів D стали можливими лише завдяки використанню в дифракційному експерименті нейтронів. Із наведеного матеріалу цілком очевидним є висновок про взаємодоповнюваність і доцільність сумісного використання у структурних дослідженнях невпорядкованих систем дифракції рентгенівських променів та нейтронів. Разом із тим, при аналізі такої інформації, особливо для водневмісних систем, слід бути уважним та обережним. Відомо, що при нейтронографічному дослідженні структури водних розчинів електролітів проводять заміну атомів H, які розсіюють нейтрони некогерентно, на атоми D [7]. При цьому, як зазначалося вище, інтерпретація даних значно ускладнюється, оскільки суттєво зростає кількість координацій, що дають внесок в експериментальну криву розсіювання нейтронів. Аналогічний

експеримент на недейтерованому зразку з використанням рентгєнівських променів простіший для аналізу, оскільки атоми Н є "невидимими" і не дають внеску у криву розсіювання. У цьому випадку результати рентгєнівського експерименту у вигляді розрахованих із кривих розподілу атомів значень парціальних координаційних чисел і міжатомних відстаней можуть бути з успіхом використані при аналізі даних нейтронного експерименту й розробці детальнішої структурної моделі досліджуваної системи [7]. До унікальних потрібно також зарахувати можливість дослідження, за допомогою нейтронної дифракції, сплавів із близькими атомними номерами, що є надзвичайно складним завданням для рентгєнівських променів.

Зважаючи на те, що нейтронний експеримент реалізується у варіанті "на проходження" через зразок, важливим є їхнє використання при дослідженні легких розплавів із можливим порушенням стехіометрії при плавленні, до яких належать, наприклад, телуриди та арсеніди металів II та III груп періодичної системи елементів. Дослідження атомного впорядкування в розплавлених HgTe (948 K), CdTe (1373 K) та ZnTe (1573 K) проведено з використанням дифракції нейтронів із $\lambda = 0,73 \text{ \AA}$ у кутовому інтервалі до $S_{\text{max}} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ [24]. Зразки розташовувалися в запаяних циліндричних кварцових ампулах, які нагрівалися за допомогою нагрівача, виготовленого з ванадієвої фольги у формі циліндра. Отримані криві структурного фактора для ZnTe та CdTe практично однакові та суттєво відрізняються від кривої для HgTe

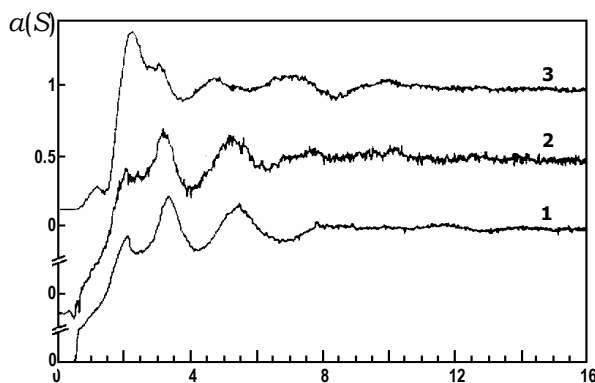


Рис. 9.10. Криві структурного фактора для рідких ZnTe (1), CdTe (2) і HgTe (3) [24]

(рис. 9.10), яка через наявність плеча на правій гілці першого піку близька до відповідних кривих рідкого Ge та AsGa. Отримані значення середніх відстаней до перших та других сусідів, а також значення першого координаційного числа (~ 4 атоми) для рідких ZnTe та CdTe збігаються із відповідними значеннями для цих телуридів у твердому стані, кристалічні ґратки яких належать

до структурного типу ZnS-сфалерит. Таким чином, у розплавах вказаних телуридів зберігається характерна для твердого стану тетраедрична координація атомів, а, отже, і тип хімічного зв'язку. При плав-

ленні HgTe відбувається суттєва перебудова структури ближнього оточення атомів, що супроводжується збільшенням (на 5 %) середньої відстані до найближчих атомів, більш помітним зменшенням відстані до наступних сусідів (із 4,54 Å для твердого стану до 4,2 Å для розплаву) та збільшенням першого координаційного числа до 6.

Отримані результати узгоджуються зі збільшенням густини при плавленні HgTe та подальшому нагріванні розплаву до 1023 К, що характерно для таких напівпровідників, як Ge, Si тощо. Таким чином, при плавленні HgTe має місце перехід напівпровідник – метал, що супроводжується утворенням більш щільного, порівняно із тетраедричним, шестикоординованого ближнього оточення атомів та руйнуванням системи жорстких sp^3 -гібридних зв'язків.

Тетраедрична координація атомів у рідкому CdTe зазнає суттєвих змін при додаванні Cd, що приводить до переходу напівпровідник–метал у розплавах Cd_xTe_{1-x} ($0,5 \leq x \leq 1$) у концентраційному інтервалі $0,7 < x < 0,8$ [25]. Перехід супроводжується суттєвою трансформацією кривих структурного фактора та парного розподілу атомів у напрямку їхньої подібності до відповідних кривих рідкого Cd. Паралельно відбувається різке зростання координаційного числа для розплаву $Cd_{0,8}Te_{0,2}$ (10,9) і значень R_1 (2,96 Å) та R_2 (-5,56 Å), які практично збігаються з аналогічними параметрами для рідкого Cd, -10,5, 2,96 Å та 5,55 Å.

Широко використовується метод дифракції нейтронів при дослідженні багатокомпонентних металічних [26] і солевих розплавів [27]. Цікавою особливістю кривих СФ розплавів галогенідів міді є існування передпіку при $S = 0,91 \text{ \AA}^{-1}$, який найбільш чітко виявляється для CuI (рис. 9.11) і свідчить про наявність хімічного ближнього порядку. Отримані значення відстаней $Cu^+ - X^-$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) узгоджуються із сумою іонних радіусів, особливо для хлориду та бромиду міді. Найвище значення координаційного числа Cu^+ за галогеном зафіксовано для CuI на рівні 3,36 при 938 К, що дало можливість запропонувати модель локальної структури розплаву у формі тетраедра, утвореного іонами I^- , у центрі якого знаходиться Cu^+ (рис. 9.11). У цьому випадку відношення іонних радіусів $R_{Cu^+}/R_{I^-} = 0,74/2,06 = 0,36$ перебуває в межах стабільності (0,22–0,41) іонної структури з тетраедричною координацією [28].

Наявність таких упорядкованих структурних одиниць обумовлює появу передпіку на кривих СФ. Просторове розділення пар $Cu^+ - Cu^+$ у запропонованій моделі приводить до появи двох відстаней I_1 та I_2 (рис. 9.12), що зафіксовано на кривих радіального розподілу атомів, і для CuI становлять 3,56 та 4,37 Å при 665 °С.

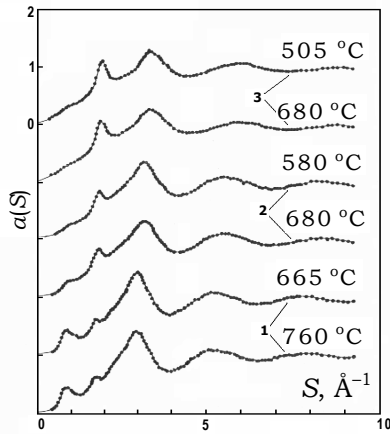


Рис. 9.11. Криві $\alpha(S)$ для рідких галогенідів Cu(I) : 1 – CuI ; 2 – CuBr ; 3 – CuCl [27]

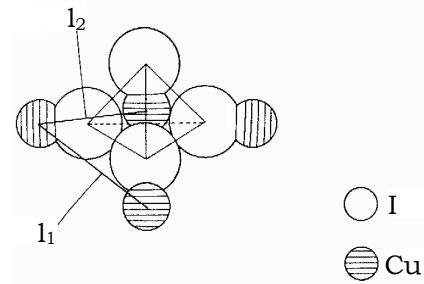


Рис. 9.12. Модель структурної одиниці для рідкого CuI [27]

На завершення підкреслимо ще одну особливість нейтронів – можливість дослідження магнітної структури аморфних матеріалів у випадку, за якого атоми мають магнітні моменти. Це приводить до взаємодії нейтронного й магнітного моментів атомів та появи магнітного розсіювання. Амплітуда магнітного розсіювання (b_m) задається виразом [29]:

$$b_m = (r_0 \gamma / 2) M f \sin \alpha, \quad (9.1)$$

де $r_0 = e^2 / mc$ – класичний радіус електрона, γ – магнітний момент нейтрона в ядерних магнетонах Бора ($\gamma = 1,913 \mu_{B_n}$, $\mu_{B_n} = \mu_B / 1826$ – ядерний магнетон Бора, а $\mu_B = e \hbar / 2mc$ – електронний магнетон Бора), M – магнітний момент атома в одиницях μ_B , α – кут між вектором розсіювання \vec{S} і магнітним моментом \vec{M} , f – "формфактор", що зменшується зі зростанням S . Якщо магнітні моменти всіх нейтронів паралельні, то такий пучок називається поляризованим. У цьому випадку амплітуда розсіювання магнітними атомами набуває вигляду $b^\pm = b + b_m$, де $b_m = \pm (r_0 \gamma / 2) M f$, якщо магнітний момент атома перпендикулярний до вектора \vec{S} та є додатним – за паралельної, і від'ємним – за антипаралельної орієнтації відносно магнітного моменту нейтрона.

Якщо пучок нейтронів неполяризований, то в експерименті отримують усереднену інтенсивність розсіювання для магнітних моментів атомів (напр., Co в аморфних сплавах $\text{Co}_x\text{P}_{1-x}$), які перпендикулярні вектору дифракції \vec{S} (див. (3.19)):

$$I(S) = \left\langle \left[n_{\text{Co}} (b_{\text{Co}}^{\pm})^2 + n_{\text{P}} b_{\text{P}}^2 \right] \right\rangle + \quad (9.2)$$

$$+ n_{\text{Co}}^2 \langle b_{\text{Co}}^{\pm} \rangle^2 i_{\text{CoCo}}(S) + 2n_{\text{Co}} n_{\text{P}} \langle b_{\text{Co}}^{\pm} b_{\text{P}} \rangle i_{\text{Co}}(S) + n_{\text{P}}^2 \langle b_{\text{P}} \rangle^2 i_{\text{PP}}(S).$$

Розкриваючи отриманий вираз за умови $\langle b_m \rangle = 0$, маємо

$$I(S) = \left[n_{\text{Co}} (b_{\text{Co}}^2 + b_m^2) + n_{\text{P}} b_{\text{P}}^2 \right] + n_{\text{Co}}^2 (b_{\text{Co}}^2 + b_m^2) i_{\text{CoCo}}(S) + \quad (9.3)$$

$$+ 2n_{\text{Co}} n_{\text{P}} b_{\text{Co}} b_{\text{P}} i_{\text{CoP}}(S) + n_{\text{P}}^2 b_{\text{P}}^2 i_{\text{PP}}(S),$$

або $I(S) = I_n(S) + I_m(S)$, де $I_n(S)$ – інтенсивність, обумовлена розсіюванням нейтронів на ядрах з амплітудами b_{Co} та b_{P} , $I_m(S)$ – інтенсивність магнітного розсіювання з амплітудами b_m або 0. Якщо магнітні моменти кобальту паралельні вектору \vec{S} , то можна отримати $I_n(S)$, оскільки в цьому випадку $b_m = 0$ (9.1) для $\alpha = 0$). Деталі методики можна знайти в [30], присвяченій дослідженню локальної атомної та магнітної структури аморфних сплавів $\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$ ($x = 0,14, 0,17, 0,25$).

Література

1. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов / Пер. с англ. / Под ред. Э.Л. Бурштейна. – М., 1957.
2. Гуревич И.И., Тарасов Л.И. Физика нейтронов низких энергий. – М., 1965.
3. Bellissent-Funel M.C., Bellissent R. // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 65, № 2–3. – P. 383–388.
4. Olbrich H., Ruppertsberg H., Steeb S. // Z. Naturforsch. – 1983. – Vol. 38A, № 12. – P. 1328–1336.
5. Bizid A., Defrain A., Bellissent R., Tourand G. // J. Physiq. – 1978. – Vol. 39, № 5. – P. 554–560.
6. Физика простых жидкостей: Экспериментальные исследования / Пер. с англ. / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М., 1973.
7. Magini M., Lichery G., Paschina G., Piccaluga G. X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions: Hydration and Complex Formation. – Florida, 1988.
8. Fischer H.E., Barnes A.C., Salmon P.S. // Rep. Prog. Phys. – 2006. – Vol. 69. – P. 233–299.
9. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы: / Пер. с англ. / Под ред. Ц. Масумото. – М., 1987.
10. Klug J., Altstadt E., Beckert C., Beyer R. // Nucl. Instr. and Meth. – 2007. – Vol. A577. – P. 641–653.
11. Svab E., Kroo N., Ishmaev S.N., Sadikov I.P. // Solid state commun. – 1982. – Vol. 44, № 8. – P. 1151–1155.
12. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – К., 1991.

13. **Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P.** // *J. Mol. Liquids.* – 2008. – Vol. 137. – P. 1–24.
14. **Rodrigues Palomino L.A., Dawidowski J., Blostein J.J., Cuello G.J.** // *Nucl. Instr. and Meth.* – 2007. – Vol. B258. – P. 453–470.
15. **Казимиров В.П., Баталин Г.И., Романова А.В., Зискинд Е.Л.** // *ФММ.* – 1976. – Т. 42, Вып. 3. – С. 501–506.
16. **Свергун Д.И., Фейгин Л.А.** Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М., 1986.
17. **Bako I., Palinkas G., Dore J.C., Fischer H.** // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 388. – P. 468–472.
18. **Landron C., Soper A.K., Jenkins T.E., Greaves G.N.** // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – Vol. 293–295. – P. 453–457.
19. **Ansell S., Krishnan S., Weber J.K.R., Felten J.J.** // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78, № 3. – P. 464–466.
20. **Landron C., Hennet L., Jenkins T.E., Greaves G.N.** // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86, № 21. – P. 4839–4842.
21. **Narten A.H.** // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 56, № 3. – P. 1185–1189.
22. **Henninger E.H., Buschert R.C.** // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol. 46, № 2. – P. 586–591.
23. **Itoh K., Sawada T., Aoki K., Fukunaga T.** // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 392. – P. 6–11.
24. **Gaspard J.P., Raty J.-Y., Ceolin R., Bellissent R.** // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – Vol. 205–207. – P. 75–78.
25. **Prigent G., Bellissent R., Ceolin R., Fischer H.E.** // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – Vol. 250–252. – P. 297–300.
26. **Jong P.H.K., Verkerk P., de Graaf L.A., Howells W.S.** // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1995. – Vol. 7, № 3. – P. 499–511.
27. **Shirakawa Y., Saito M., Tamaki S., Inui M.** // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1991. – Vol. 60, № 8. – P. 2678–2683.
28. **Шаскольская М.** Кристаллография. – М., 1976.
29. **Металлические стекла: Пер. с англ. / Под ред. Г. Бека и Г. Гюнтеродта: В 2 ч. – Ч. 2: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства.** – М., 1986.
30. **Xianyu Z., Ishikawa Y., Fukunaga T., Watanabe N.** // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1985. – Vol. 15, № 8. – P. 1799–1812.

Розділ 10

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РІДИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЛЕВІТАЦІЙНИХ МЕТОДІВ

У цьому розділі представлено результати робіт з дослідження розсіювання рентгенівських променів від розплавленого зразка, позбавленого будь-якого фізичного контакту із твердими поверхнями камери, у якій він розташований. Розплавлена речовина контактує тільки з інертним газом і фотонним рентгенівським, а в деяких випадках – лазерним випромінюванням. У науковій літературі для характеристики цих методів застосовуються терміни **безконтейнерний** або **левітаційний** метод. Суть цього методу полягає в тому, що розплавлений зразок піднімається від будь-якої поверхні під дією додаткової зовнішньої сили та стабільно утримується в підвішеному стані протягом всього експерименту.

Безконтейнерні методи значно розширили можливості дослідження структури розплавленої речовини за умови надвисоких температур і в переохолодженому стані з одночасним забезпеченням високого ступеня чистоти зразка. Звичайно ці методи передбачають використання високоінтенсивного рентгенівського спектра синхротронного випромінювання, що забезпечило отримання структурної інформації, недоступної в попередніх дослідженнях.

При структурних дослідженнях високотемпературних розплавів, що розташовані в тиглі, виникають дві проблеми:

- ♦ взаємодія з тиглем і наявність домішок;
- ♦ вплив стінок тигля на результати структурних досліджень.

Оскільки останні потребують великих витрат часу: від кількох хвилин до кількох годин, особливо при використанні традиційних рентгенівських трубок, то взаємодія розплав – тигель за температур, більших 2000 К, може призвести до непередбачуваних наслідків. Левітаційний

метод особливо ефективний при структурних дослідженнях рідини в метастабільному переохолодженому стані, оскільки при цьому усувається гетерогенне зародкоутворення, обумовлене контактом зразка зі стінками тигля. Значний інтерес до такого роду досліджень викликаний можливими фазовими переходами першого роду та схильністю рідини до зародкоутворення, яка суттєво залежить від величини переохолодження. Наприклад, фазові переходи першого роду рідина – рідина в переохолоджених сумішах оксид алюмінію – оксид ітрію [1] відбуваються, найімовірніше, за механізмом, що має місце при плавленні Si та Ge [2]. Інші цікаві явища стосуються існування магнітного впорядкування в переохолоджених рідких сплавах Co–Pd [3], метастабільних областей розшарування [4] і рідин, що показують нестабільний стан при переохолодженні [5]. Однак дослідження кореляції між зміною структури та властивостей, що спостерігаються в процесі переохолодження, проходять з обмеженим успіхом, звідки випливає необхідність вдосконалення методики й підвищення точності дифракційного експерименту в екстремальних умовах і розвиток теоретичних моделей для пояснення та розуміння явищ, що при цьому спостерігаються.

На сьогодні використовується кілька безконтейнерних методів для вивчення високотемпературної рідини в нормальному й переохолодженому станах [5–6]. Найбільш широко застосовуються методи електромагнітної левітації (EML) [6], левітації конічного сопла або аеродинамічної левітації (CNL) [7–8], електростатичної левітації (ESL) [9] та аероакустичної левітації (AAL) [10]. EML і CNL – первинні методи, які застосовуються при рентгенодифракційних дослідженнях, у той час як технічна складність експериментального обладнання, задіяного в методах ESL та AAL, дещо обмежила їхнє використання в структурних дослідженнях.

Метод EML використовується лише при роботі з металічними зразками діаметром більше 3 мм, які стабільно утримуються між двома наборами протифазних спіралей. Живлення спіралей, які одночасно використовуються для індукційного нагріву зразка, здійснюється за допомогою високочастотного генератора (100–500 кГц). У методі CNL використовується аеродинамічне перекачувальне сопло, через яке продувається інертний газ, що підтримує зразок у стабільному стані. Для нагрівання використовується лазер, розташований за межами камери.

Роботи за означеною методикою розпочалися близько десяти років тому. Структурні результати були отримані для рідкого Si [11], Al_2O_3 [12], бору [13], Y_2O_3 [14–15], $Co_{80}Pd_{20}$ [16] та YAG [17] як у нормальному, так і в переохолодженому станах. У дослідженнях левітаційних

рідин паралельно з рентгенівським використовувався й метод EXAFS-спектроскопії [18–24].

10.1. Експериментальні методи

Використання левітаційної методики передбачає точне розміщення рідкого зразка в центрі гоніометра. Для цього левітаційна система монтується безпосередньо на рентгенівському гоніометрі (шестикружний гоніометр Хубера). Більшість гоніометрів, що використовуються для дослідження рідин, розроблені для роботи у вертикальній площині з доступом до поверхні зразка. Такий доступ легко забезпечується в методі CNL, однак неможливий у методі EML через наявність левітаційних спіралей. Коротко зупинимося на описанні вузлів апаратурного комплексу з використанням методу левітації, рентгенівських променів та методах аналізу.

10.2. Опис апаратури

Систему CNL, об'єднану із шестикружним просвічуючим рентгенівським гоніометром Хубера та використанням синхротронного випромінювання, схематично подано на рис. 10.1. Вузол левітації фіксується в центрі гоніометра. Лазер, що нагріває, відхилений на 15° щодо нормалі для уникнення контакту з рентгенівським детектором. Сопло й напірна камера встановлені на трьох трубках, двома з яких циркулює вода для охолодження сопла, а третьою – подається газ, що далі підводиться в напірну камеру сопла. Уся система знаходиться в екологічно контрольованому відсіку з відповідними портами дифракції рентгенівських променів від рідин, що левітують, нагрівання лазерним променем, пірометрії, інжекції зразка та його орієнтації, виміру тиску тощо.

Верхня частина камери – сфера діаметром 22,5 см із двома берилієвими вікнами: перше – маленьке вікно для первинних рентгенівських променів – знаходиться в кінці радіальної труби порту. Друге, вигнуте вікно, шириною ~ 8 мм і товщиною 0,127 мм, охоплює область бреггівських кутів у $\sim 120^\circ$ навколо номінального положення зразка в центрі камери. Контроль витрат газу здійснюється за допомогою еле-

ктронних регуляторів. Вакуумна система забезпечує тиск у робочій камері на рівні 1 Па. Регулювання подачі газу дозволяє підтримувати тиск у діапазоні $(0,1-0,8) \cdot 10^5$ Па протягом усього експерименту.

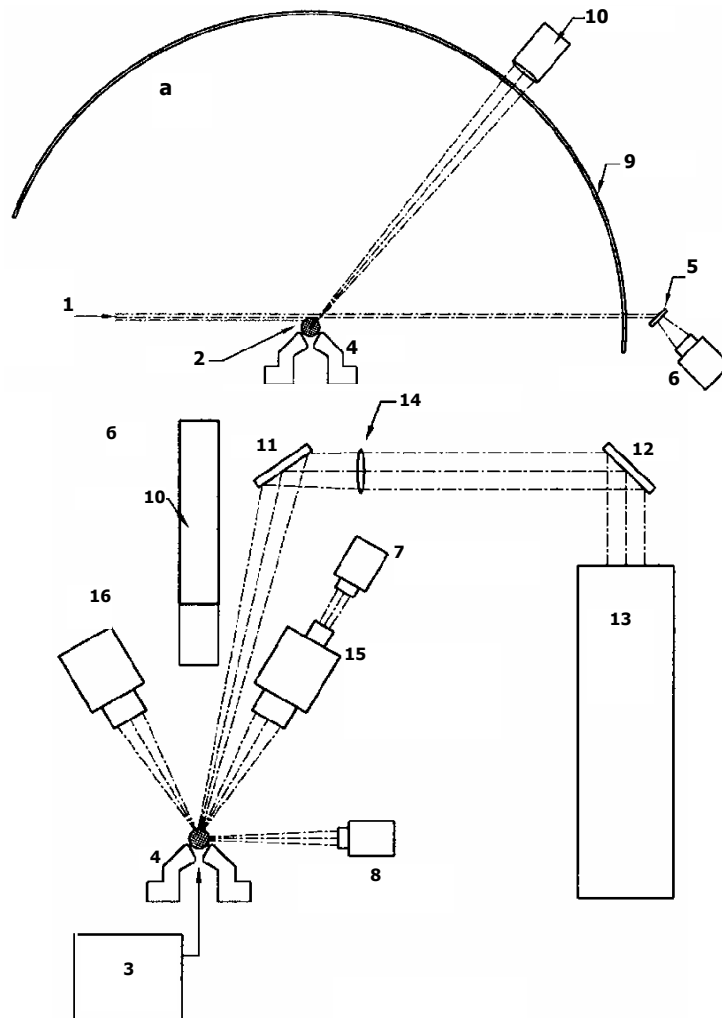


Рис. 10.1. Принципова схема апаратурного комплексу для дослідження структури з використанням рентгенівських променів і левітації рідкого зразка:
а – вид з боку, б – вид ззаду:

- 1 – первинний рентгенівський пучок; 2 – зразок; 3 – система подачі газу;
4 – сопло; 5 – флуоресцентний екран; 6 – відеомікроскоп; 7, 8 – відеокамери;
9 – берилієве вікно; 10 – детектор; 11, 12 – дзеркала; 13 – лазер;
14 – лінза із ZnSe; 15, 16 – пірометри [6]

Для нагрівання зразка та підтримання його за фіксованої температури використовується лазер на CO_2 потужністю 270 Вт, розташований за межами робочої камери. Вимірювання температури здійснюється двома пірометрами з робочою довжиною хвилі 0,65 та 1–2,5 мкм відповідно.

Точна фіксація положення зразка досягається контрольованим переміщенням сопла з використанням люмінесцентного екрана, що спостерігає тінь зразка в рентгенівському пучку.

Рідкий зразок може переміщуватися, нагріватися, плавитися та перебувати у стабільному стані протягом 3 год, що достатньо для експериментального дослідження дифракції рентгенівських променів.

Детальніший опис методики аеродинамічної левітації можна знайти в [7–8; 25]. У стані левітації виконується умова рівноваги сил, що діють на зразок,

$$\int [\rho v^2 + P] dA = mg. \quad (10.1)$$

Тут, ρ , v і P – густина газу, вертикальна швидкість газового потоку та тиск газу, відповідно, m – маса зразка, g – прискорення вільного падіння. Інтегрування проводиться за повною поверхнею A зразка.

Вільна левітація та левітація з використанням конічного сопла відрізняються величиною внесків у лівій частині (10.1). Стабільна вільна левітація має місце, коли сила газового потоку, що діє на зразок, удвічі перевищує його вагу. Левітація в конічному соплі має місце, коли сила газового потоку менша ваги зразка та обумовлена, в основному, різницею тиску газу на різні частини поверхні зразка. Різниця тисків становить малу частину від величини загального тиску: наприклад, сферичний зразок рідкого оксиду алюмінію діаметром 3 мм перебуває у стані левітації при різниці тисків приблизно 10^2 Па, що становить 0,1 % від загального тиску в одну атмосферу.

При проведенні експерименту, камеру спочатку відкачують до граничного вакууму, потім продувають і заповнюють усю систему аргоном до досягнення потрібного тиску в інтервалі $(0,1-0,8) \cdot 10^5$ Па. Тиск і подача газу контролюються спеціальним пристроєм, що розташований поза камерою. Звичайні витрати газу для левітації металічних розплавів при $0,4 \cdot 10^5$ Па становлять від 150 до 600 см³ на хв. У цьому випадку використовується лише аргон. При дослідженні оксидів, для левітації зразка використовують повітря, чистий кисень або азот.

Нагрівання зразка здійснюється стандартним лазером на CO_2 , промінь від якого направляється на зразок за допомогою двох дзеркал і лінзи із ZnSe , розміщеної між ними (див. рис. 10.1). Прилад має два незалежних регулятори потужності лазера, один із яких знаходиться у приміщенні, де генерується рентгенівське випромінювання, а другий – поза ним у блоці електроніки. Другий регулятор використовується для незалежного управління потужністю лазера. Для створення безпечних умов, усі операції з лазером заблоковані разом із дверима доступу до приміщення, де генерується рентгенівське випромінювання.

Вимірювання температури здійснюється одночасно двома автоматичними оптичними пірометрами, розташованими під кутом 45° по обидва боки вертикальної площини. Температурні вимірювання проводилися на тій ділянці поверхні зразка, яка найбільш близька до опромінюваної первинним рентгенівським пучком. Мінімальні розміри цієї ділянки становлять приблизно 1 мм для пірометра з робочою довжиною хвилі 0,65 мкм та 1,9 мм для інфрачервоного пірометра ($\lambda = 1\text{--}2,5$ мкм). Температура зразка під час експерименту підтримується сталою в межах ± 20 К, що є цілком достатнім, зважаючи на слабку температурну залежність структурних параметрів, за умови, що вказаний інтервал не перетинається із критичними точками (фазові переходи першого або другого роду).

Застосування термопар або термометрів опору в безконтейнерних методах практично неможливе, оскільки елементи цих пристроїв знаходяться в контакті та, відповідно, взаємодіють зі зразком. Через це пірометрія або радіометрія має суттєве значення для температурних вимірювань в експериментах такого типу. Головне завдання при цьому – отримання спектральних коефіцієнтів випромінювання, які визначають реальну величину температури за результатами вимірювання. Коефіцієнти випромінювання для рідких Al_2O_3 [26], Cu [27] та Ni [28–29] є в літературі, їхні значення використовуються для корекції температури випромінювання. В інших випадках коефіцієнти випромінювання досліджуваних матеріалів визначають за допомогою отриманих пірометром значень температур, що спостерігалися в точці плавлення, та їхнім подальшим зіставленням з відомими температурами плавлення або температурами ліквідусу. У подальшому передбачалося, що спектральний коефіцієнт випромінювання не залежить від температури.

Температура випромінювання T_a пов'язана з істинною температурою T через закон Вина, точність якого становить більш ніж 1 %, якщо добуток λT менший, ніж 3000 мкм · К. Співвідношення між істиною температурою й температурою випромінювання задається рівнянням

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} = \frac{\lambda}{C_2} \ln(\varepsilon_\lambda), \quad (10.2)$$

де ε_λ – спектральний коефіцієнт випромінювання матеріалу, зафіксований пірометром, λ – ефективна довжина хвилі, $C_2 = 1,4388$ см·К – друга константа випромінювання Планка. Інфрачервоний пірометр ($\lambda = 1\text{--}2,5$ мкм) використовується для низькотемпературних вимірювань і діагностичних цілей. При роботі з пірометром необхідно врахувати поправки на коефіцієнт передачі лінз із близьким фокусуванням та на коефіцієнт пропускання вікна, який дорівнював 92 % для пірометра з $\lambda = 0,65$ мкм та 91 % – для сапфірового вікна інфрачервоного пірометра. Значення коефіцієнтів пропускання визначалися експериментально. Абсолютна точність вимірювання температури випромінювання, із врахуванням зазначених поправок, становила $\pm 4^\circ$ при 2000 К.

Точність вимірювання температури випромінювання була перевірена на рідкому нікелі, температура плавлення якого 1729 ± 4 К [30]. Експериментальне значення температури випромінювання з використанням аеродинамічної левітації становило 1599 ± 3 К (при $\lambda = 0,65$ мкм) у точці плавлення нікелю, після корекції на коефіцієнт пропускання вікна та коефіцієнт передачі лінз. Використання недавно отриманого коефіцієнта випромінювання 0,362 [28–29] для рідкого Ні дало можливість визначити істинну температуру плавлення $1726 \pm 4^\circ$, що узгоджується з табличними даними.

Один із недоліків методу аеродинамічної левітації з конічним соплом полягає в існуванні температурного градієнта між вершиною зразка, що нагрівається лазерним променем, та нижньою частиною, куди надходить холодний газ. Проведені дослідження показали, що максимальна різниця температур становить ~ 25 К для розплавлених металів та $\sim 50\text{--}75$ К – для розплавлених оксидів. Перевага у використанні дифракції рентгенівських променів у цьому плані полягає в тому, що розсіювання має місце від області поверхні зразка, температура якої вимірюється пірометриєю. Температурні градієнти набувають більшого значення для нейтронної дифракції та ЯМР-досліджень, які використовуються у варіанті на просвічування зразка.

10.3. Рентгенівські методики та аналіз даних

Для структурних досліджень рідких зразків у стані левітації можуть бути, у принципі, використані всі відомі рентгенівські методики, включаючи та EXAFS-спектроскопію. Найпростіший варіант передбачає використання монохроматизованого рентгенівського випромінювання в комбінації із закріпленням на гоніометрі детектором, який сканує криву розсіювання в широкому діапазоні кутів розсіювання. Ускладнення, які виникають у цьому випадку, пов'язані з необхідністю забезпечення, максимально можливої для аеродинамічної левітації, стабільності зразка в часі. Використання енергодисперсійного методу ускладнюється сферичною формою зразка, складним рентгенівським формфактором і типовим профілем кривої розподілу енергії суцільному спектра, що знижує точність отримуваних даних в області малих і великих значень вектора дифракції та приводить до необхідності багаторазових вимірювань.

Методика, яка застосовувалася у [31], ґрунтувалася на використанні синхротронного випромінювання рентгенівського діапазону з реєстрацією розсіяного випромінювання твердотільним детектором із роздільною здатністю 300 еВ у кутовому інтервалі $5\text{--}110^\circ$ по 2θ із роздільною кутовою здатністю $0,1^\circ$. Енергія первинних рентгенівських променів знаходилася в інтервалі 6–21 кеВ. Експериментальна крива розсіяних променів фіксувалася в діапазоні $0,8\text{--}15 \text{ \AA}^{-1}$. В отриману криву інтенсивності вводилися всі необхідні поправки (див. розд. 4), після чого вона використовувалася для розрахунку кривих структурного фактора та функції розподілу атомів.

Процедура корегування проводилася шляхом моделювання експериментального профілю кривої методом Монте-Карло, яка передбачала вдосконалення інструментальних параметрів, таких, як профіль фотонної густини, ефективність детектора, положення зразка в пучку, його радіуса та густини з використанням повного набору отриманих даних. На другому етапі проводиться індивідуальний аналіз використаних значень атомних формфакторів та їхньої температурної залежності. У деяких випадках формфактори приймалися температурно незалежними. Тривалість одного експерименту в зазначеному діапазоні значень вектора дифракції становила 10–15 хв. Розрахунок

кривих $a(S)$ та $g(r)$ проводився за стандартною методикою з використанням рівнянь, наведених у розд. 3.

Розглянуту методику було застосовано для дослідження структури кількох категорій розплавів: оксидних, рідких (кремній та бор), плавлення яких супроводжується зміною характеру впорядкування атомів та електронної структури, металічних розплавів тощо. У кожному випадку визначені експериментальні структурні фактори, $a(S)$ і парні кореляційні функції $g(r)$, координаційні числа, найближчі міжатомні відстані і т. д. Зважаючи на специфіку експерименту та новизну отриманих структурних даних, проводилося їхнє порівняння з літературними даними та результатами молекулярно-динамічного моделювання досліджених систем.

Розглянемо як приклад дослідження левітаційним методом структури рідкого оксиду алюмінію, який широко використовується при виробництві високотемпературної кераміки. Стабільна у твердому стані модифікація α - Al_2O_3 має структуру корунду, де атоми Al перебувають в октаедричних позиціях, в оточенні шістьох атомів кисню на відстані 1,91 Å. Метастабільна фаза γ - Al_2O_3 описується дефектною шпінельною структурою, у якій координація атомів Al знаходиться в межах від трьох до п'яти, з перевагою тетрагональної координації. Міжатомні зв'язки в рідкому стані досліджувалися методом ЯМР-спектроскопії [8], які показали, що середнє координаційне число алюмінію по кисню дорівнює $4,5 \pm 1$. Структурні фактори рідкого Al_2O_3 , отримані для нормального (2663 K) та переохолодженого (2223 K) на 104° стану, подано на рис. 10.2 [12]. Аномаліями в $a(S)$ за малих значень S можна знехтувати, оскільки вони є результатом неточного врахування розсіювання від повітря. Два видимих піки локалізуються при 2,05 та 4,50 Å⁻¹. Функція парного розподілу атомів (рис. 10.3) характеризується наявністю сильного першого максимуму при 1,76 Å та двох максимумів при 3,08 та 4,25 Å. На рис. 10.4 подано парціальні функції $g_{ij}(r)$ для рідкого Al_2O_3 , отримані методом молекулярної динаміки.

Для переохолодженого стану характерні більш високі осциляції структурного фактора порівняно з нормальною рідиною при температурі вище плавлення. Положення максимумів на кривих $a(S)$, $g(r)$ та значення координаційного числа N_1 подано в табл. 10.1.

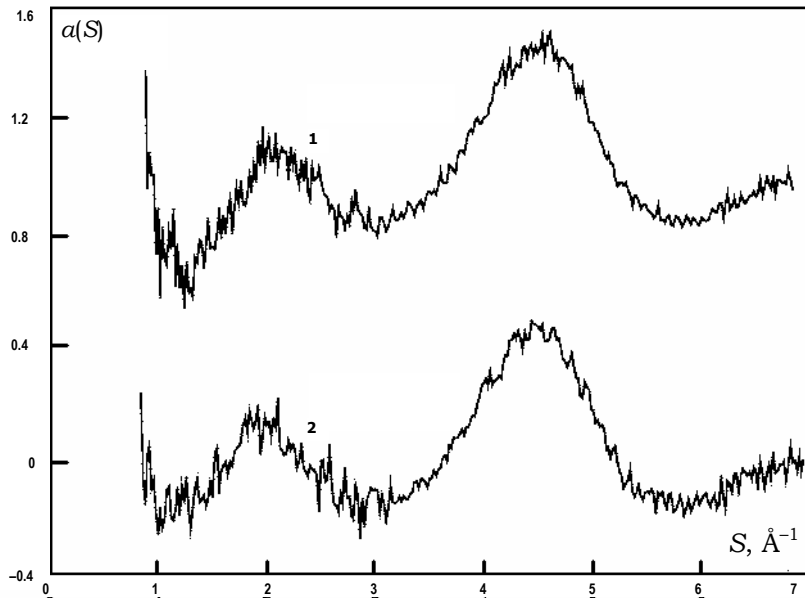


Рис. 10.2. Структурний фактор $\alpha(S)$ для рідкого Al_2O_3 при 2223 К (1) та 2663 К (2) [12]

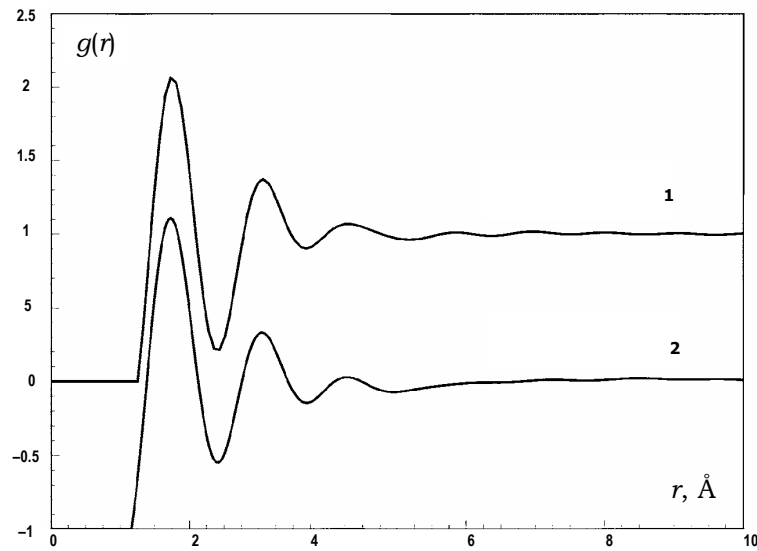


Рис. 10.3. Функція парного розподілу $g(r)$ для рідкого Al_2O_3 при 2223 К (1) та 2663 К (2) [12]

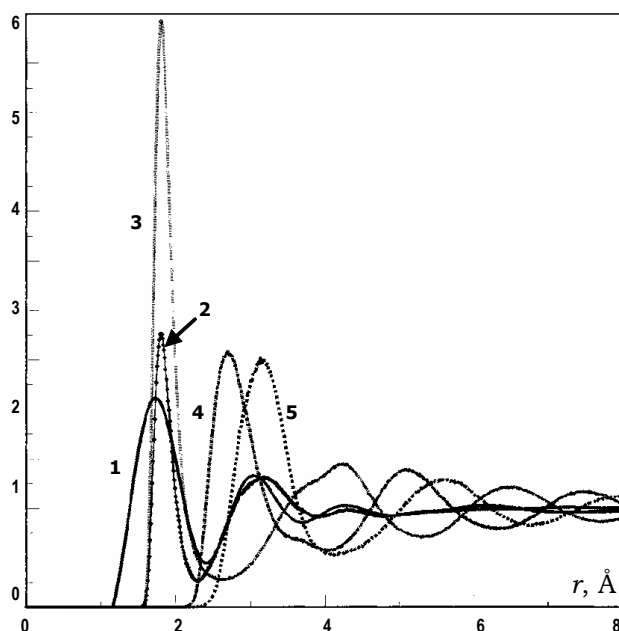


Рис. 10.4. Експериментальна (1) при 2663 К та розрахована (2) при 2300 К за методом молекулярної динаміки криві $g(r)$ для рідкого Al_2O_3 ; парціальні криві $g_{ij}(r)$: $g_{\text{AlO}}(r)$ (3), $g_{\text{OO}}(r)$ (4) та $g_{\text{AlAl}}(r)$ (5) [12]

Таблиця 10.1

Структурні параметри для рідкого оксиду алюмінію [12]

T, K	$S_1, \text{Å}^{-1}$	$S_2, \text{Å}^{-1}$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	N_1
2663	2,02	4,46	$1,75 \pm 0,03$	$3,06 \pm 0,08$	$4,4 \pm 1$
2223	2,00	4,48	$1,75 \pm 0,03$	$3,05 \pm 0,08$	$4,4 \pm 1$

Положення піків на кривій $a(S)$ можна використати для класифікації характеру впорядкування в розплаві, згідно з методикою, запропонованою в [31]. Для цього положення першого максимуму $R_1 = 1,76 \text{ Å}$ кривої $g(r)$ приймається як відстань між найближчими атомами, а розраховане значення відстані d_c із густини – як середня відстань між атомами в розплаві, яка для рідкого Al_2O_3 дорівнює $3,08 \text{ Å}$. Перший пік структурного фактора при $S_1 = 2,05 \text{ Å}^{-1}$ має типовий для сіткоподібних стекел вигляд. Порівняння добутків $S_1 R_1 = 3,61$ та $S_1 d_c = 6,31$ свідчить, що перший пік кривої $a(S)$ вказує на існування проміжного ближнього порядку [31]. Аналогічне порівняння добутків для другого піку ($S_2 = 4,5 \text{ Å}^{-1}$) $S_2 R_1 = 7,9$ і $S_2 d_s = 13,9$ свідчить про

існування топологічного ближнього впорядкування, що зумовлено існуванням ланцюжків, утворених зв'язками Al–O. Для високотемпературної модифікації α -Al₂O₃ найінтенсивніший дебаєвський рефлекс при $S = S_1 = 2\pi/d_{012} = 1,80 \text{ \AA}^{-1}$ (d_{012} – міжплощинна відстань) спостерігається для атомних площин (012).

Положення інших рефлексів перебувають в інтервалі 2,46–4,57 \AA^{-1} із середнім значенням $S_2 = 3,04 \text{ \AA}^{-1}$. Для розплаву $S_1 = 2,05 \text{ \AA}^{-1}$ і $S_2 = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$, тобто плавлення спричиняє помітне зростання S_1 та S_2 . Пік, який можна було б очікувати між двома вказаними, що свідчив би про існування хімічного ближнього порядку – відсутній, найімовірнішою причиною чого може бути невелика різниця атомних факторів Al³⁺ та O²⁻.

Перший максимум кривої $g(r)$ при 1,76 \AA однозначно інтерпретується як відстань Al–O та узгоджується із сумою іонних радіусів Al³⁺ (0,36 \AA) і O²⁻ (1,36 \AA), характерних для тетраедричної координації, яка дорівнює 1,72 \AA . Для октаедричної координації атомів алюмінію відстань Al–O (α -Al₂O₃) дорівнює 1,91 \AA . Розходження в 0,15 \AA між октаедрично- та тетраедрично координованим атомом алюмінію дорівнює різниці в довжині зв'язку між октаедрично- та тетраедрично координованим атомом кремнію у склоподібному SiO₂.

Якщо всі атоми алюмінію розташовані в тетраедричній координації, то найкоротша відстань O–O дорівнюватиме $r_{\text{Al-O}} \times 1,633 = 2,87 \text{ \AA}$, а відстань Al–Al = $2r_{\text{Al-O}} \sin(\psi/2)$, де ψ – кут у зв'язку Al–O–Al. Якщо другий пік на 3,08 \AA є суперпозицією відстаней O–O та Al–Al, що очевидно із рис. 10.4, то кут ψ має бути більший, ніж 122°. Інтегрування першого максимуму $g(r)$ дає координаційне число алюмінію на рівні $4,4 \pm 1$, що близьке до тетраедричної координації та вказує на значну кількість у розплаві тетраедрів AlO₄⁵⁻, які можуть об'єднуватися ребрами або через вершини аналогічно тому, що має місце в γ -Al₂O₃. Наявність такого впорядкування пояснює існування невеликого максимуму на $g(r)$ при 4,25 \AA , який слід розглядати як відстань Al–O між двома тетраедрами AlO₄⁵⁻, з'єднані вершинами.

Отже, отримані результати вказують на те, що при плавленні Al₂O₃ відбувається перехід від шестерної октаедричної координації атомів алюмінію до переважно тетраедричної, що узгоджується з результатами ЯМР-дослідження. Чотирикоординований стан алюмінію зафіксовано у склоподібному Al₂O₃, отриманому загартовуванням із розплаву, а також у бінарних оксидних сумішах за значного вмісту Al₂O₃. Результати структурного дослідження рідкого оксиду алюмінію з використанням левітаційного методу узгоджуються з результатами рен-

тено- та нейтронографічного дослідження аморфного Al_2O_3 [32], для якого координаційне число алюмінію дорівнює 4,1, а максимуми на кривих $g(r)$ локалізуються при 1,80 та 3,20 Å. Як і для рідкого Al_2O_3 вони характеризують, відповідно, відстань Al–O та середнє значення від суми відстаней O–O та Al–Al, а отримані результати у цілому не суперечать наявності переважно тетраедричної координації атомів алюмінію з кутом зв'язку між сусідніми тетраедрами AlO_4^{5-} зі спільною вершиною, рівним 125° . Очевидно, що наявність тетраедричних блоків у розплавленому Al_2O_3 має привести до помірної іонної провідності. Це припущення було підтверджено в [33], де експериментально отримане значення електропровідності рідкого глинозему дорівнювало 6 ± 1 (Ом · см)⁻¹.

Таким чином, застосування левітаційних методів для дослідження надвисокотемпературних розплавів підтвердило їхню доцільність і високі потенціальні можливості. Можливо, завдяки цим методам, у недалекому майбутньому можна очікувати значні позитивні зміни в багатьох галузях металургії, матеріалознавства тощо.

Література

1. Aasland S., McMillan P.F. // Nature. – 1994. – Vol. 369, № 6482. – P. 633–636.
2. Poole P.H., Grande T., Angell C.A., McMillan P.F. // Science. – 1997. – Vol. 275, № 5298. – P. 322–323.
3. Platzek D., Notthoff C., Herlach D.M., Jacobs G. // Appl. Phys. Lett. Science. – 1994. – Vol. 65, № 13. – P. 1723–1724.
4. Weber J.K.R. // Solid State Inorg. Chem. – 1997. – Vol. 34. – P. 847–852.
5. Weber J.K.R., Felten J.J., Cho B., Nordine P.C. // Nature. – 1998. – Vol. 393, № 6687. – P. 769–771.
6. Krishnan S., Price D.L. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12, № 12. – P. R145–R176.
7. Winborne D.A., Nordine P.C., Rosner D.E., Marley N.F. // Metall. Trans. B – 1976. – Vol. 7. – P. 711–716.
8. Coutures J.P., Massiot D., Bessada C., Echegut P. // C.R. Acad. Sci. Paris. – 1990. – Vol. 310. – P. 1041–1044.
9. Bolsaitis P., Spjut R.E., Elliot J.F. // High Temp. High Pressures. – 1989. – Vol. 21. – P. 601–615.
10. Weber J.K.R., Hampton D.S., Merkley D.R., Rey C.A. // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – Vol. 65, № 2. – P. 456–465.
11. Ansell S., Krishnan S., Felten J.J., Price D.L. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – Vol. 10, № 3. – P. L73–L78.

12. **Ansell S., Krishnan S., Weber J.K.R., Felten J.J.** // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 78, № 3. – P. 464–466.
13. **Krishnan S., Ansell S., Felten S., Volin K.J.** // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81, № 3. – P. 586–589.
14. **Krishnan S., Ansell S., Price D.L.** // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, № 7. – P. 1967–1969.
15. **Ansell S., Krishnan S., Price D.L.** *Computer-Aided Design of High Temperature Materials.* – N. Y., 1999. – P. 34–46.
16. **Krishnan S., Ansell S., Price D.L.** // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – Vol. 250–252. – Part. 1. – P. 286–292.
17. **Weber J.K.R., Krishnan S., Ansell S., Hixson A.** // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 84, № 16. – P. 3622–3625.
18. **Landron C., Hennet L., Berthet P., Coutures J.P.** // *Japan. J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 38, Suppl. 38–1. – P. 87–92.
19. **Landron C., Launay X., Rifflet J.C., Echegut P.** // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 1997. – Vol. 124, № 4. – P. 627–632.
20. **Landron C., Hennet L., Coutures J.P., Gailhanou M.** // *Europhys. Lett.* – 1998. – Vol. 44, № 4. – P. 429–435.
21. **Jacobs G., Egly I., Maier K., Platzek D.** // *Rev. Sci. Instrum.* – 1996. – Vol. 67, № 10. – P. 3683–3687.
22. **Egly I., Lohofer G., Gorges E., Jacobs G.** // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – Vol. 8, № 47. – P. 9363–9368.
23. **Jacobs G., Egly I., Gorges E., Langen M.** // *Int. J. Thermophys.* – 1998. – Vol. 19, № 3. – P. 895–903.
24. **Jacobs G., Egly I.** // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59, № 6. – P. 3961–3968.
25. **Weber J.K.R., Nordine P.C.** // *Microgravity Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 7. – P. 279–282.
26. **Krishnan S., Weber J.K.R., Schiffman R.A., Nordine P.C.** // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, № 4. – P. 881–883.
27. **Krishnan S., Weber J.K.R., Nordine P.C., Schiffman R.A.** // *High Temp. Sci.* – 1991. – Vol. 30. – P. 137–153.
28. **Krishnan S., Nordine P.C.** // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 80, № 3. – P. 1735–1742.
29. **Krishnan S., Yugawa K.J., Nordine P.C.** // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55, № 13. – P. 8201–8206.
30. **Cezairliyan A., Miiller A.P.** // *Int. J. Thermophys.* – 1984. – Vol. 5, № 3. – P. 315–320.
31. **Price D.L., Moss S.C., Reijers R., Saboungi M.L.** // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. – Vol. 21, № 32. – P. L1069–L1072.
32. **Hemmati M., Wilson M., Madden P.A.** // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103, № 20. – P. 4023–4028.
33. **Enderby J.E., Ansell S., Krishnan S., Price D.L.** // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71, № 1. – P. 116–118.

Розділ 11

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРЦІАЛЬНИХ СТРУКТУРНИХ ФАКТОРІВ

Однією з найважливіших проблем у дослідженні структури неупорядкованих систем є отримання парціальних параметрів, які дають можливість кількісно описати характер упорядкування атомів на ближніх і середніх відстанях. Для повного опису структури багатокомпонентної системи необхідно знати $n(n + 1)/2$ парціальних функцій (n – число незалежно розсіювальних компонентів) – парціальних структурних факторів або парціальних функцій розподілу атомів, зважаючи на те, що вони пов'язані відповідними співвідношеннями (розд. 3). Один із підходів ґрунтується на використанні структурної моделі досліджуваної системи, отриманої методом Монте-Карло, молекулярної динаміки, оберненого Монте Карло або іншими, відомими в літературі, методами. Інший підхід передбачає розрахунок зазначених структурних характеристик з експериментальних кривих СФ, отриманих у дифракційному експерименті. Один із методів, який ґрунтується на використанні "нульового" сплаву при дослідженні дифракції нейтронів, було розглянуто в розд. 3. У цьому ж розділі ми зупинимось на інших експериментальних підходах до визначення парціальних СФ.

У найпростішому випадку неупорядкованої двоатомної системи загальний структурний фактор є адитивною сумою трьох парціальних СФ з відповідними коефіцієнтами, які залежать від концентрації та розсіювальної здатності компонентів. Отже, для отримання парціальних СФ необхідно мати систему із трьох рівнянь, кожне з яких відрізнялося б від двох інших значеннями вагових коефіцієнтів. Ця умова вимагає проведення трьох незалежних дифракційних експериментів з використанням різних типів випромінювання, наприклад, рентгеновського, нейтронів та електронів. Як варіант – повне, або часткове, у комбінації з рентгеновським випромінюванням, ізотопне заміщення. Інший варіант – використання рентгеновського експерименту для двох ізоморфних зразків плюс нейтронний експеримент. Останній підхід

був реалізований у [1] при визначенні парціальних СФ аморфного сплаву $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ з використанням трьох експериментальних СФ, два з яких було отримано методом дифракції рентгенівських променів і нейтронів, а третій – методом дифракції рентгенівських променів від структурно ізоморфного зразка $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{30}$. Суть такого підходу полягає в заміні частини атомів одного елемента на атоми іншого, який подібний до вихідного за розмірами та хімічними властивостями.

Для зручності викладення матеріалу наведемо рівняння, що зв'язує загальний СФ двоатомного розплаву з парціальними СФ,

$$a(S)-1 = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 W_{ij} [a_{ij}(S)-1], \quad (11.1)$$

де $W_{ij} = n_i n_j f_i(S) f_j(S) / \langle f^2 \rangle$ – вагові коефіцієнти, $\langle f^2 \rangle = \sum_i n_i f_i^2(S)$. Із

цього рівняння стає зрозумілою вищенаведена методика знаходження парціальних СФ як результат розв'язку системи трьох незалежних рівнянь, кожне з яких відрізняється значеннями вагових коефіцієнтів від двох інших. І чим більша різниця в коефіцієнтах, тим коректнішим буде розв'язок.

Звичайну процедуру розрахунку парціальних СФ наведено нижче. Систему трьох рівнянь записують у матричному вигляді

$$I = W \times A, \quad (11.2)$$

де

$$I = \begin{pmatrix} a_1(S)-1 \\ a_2(S)-1 \\ a_3(S)-1 \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} w_{11}(1) & w_{12}(1) & w_{22}(1) \\ w_{11}(2) & w_{12}(2) & w_{22}(2) \\ w_{11}(3) & w_{12}(3) & w_{22}(3) \end{pmatrix}, \quad A = \begin{pmatrix} a_{11}(S)-1 \\ a_{12}(S)-1 \\ a_{22}(S)-1 \end{pmatrix}.$$

Розв'язок цього рівняння з використанням методу найменших квадратів (МНК) має вигляд

$$A^* = [W^T \times W]^{-1} \times W^T \times I, \quad (11.3)$$

де W^T – обернена матриця W . Отриманий розв'язок є єдиним, якщо $\det|W| \neq 0$.

Однак, у більшості випадків, нормований визначник вагових коефіцієнтів дуже малий, тобто система рівнянь погано визначена, що призводить до великої похибки в парціальних СФ, а часто – і до неможливості знаходження розв'язку. Для прикладу, на рис. 11.1 подано парціальні функції для аморфного сплаву $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$, отримані з експерименту із дифракції нейтронів на зразках із різним ізотопним складом.

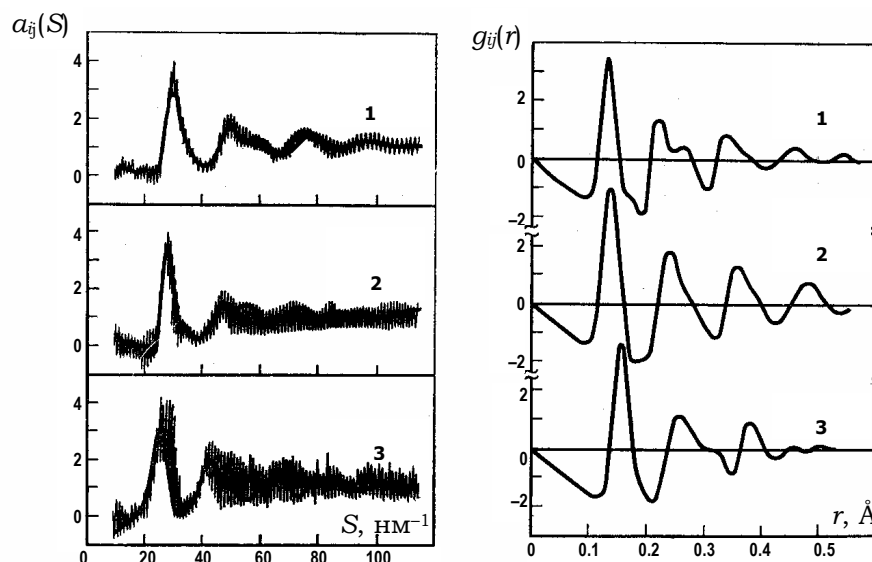


Рис. 11.1. Парціальні функції для аморфного сплаву $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$:
1 – Cu–Cu; 2 – Cu–Zr; 3 – Zr–Zr

Як видно, парціальні СФ, за винятком першого піка, погано визначені, отже, і розраховані з них парціальні функції $g_{ij}(r)$ також містять значний елемент суб'єктивізму. Аналогічна картина спостерігається для аморфних сплавів Pd–Si, Fe–P, Fe–Si та інших. Для врахування експериментальних похибок у [1] запропоновано розв'язувати рівняння

$$I = W \times A - E, \quad (11.4)$$

де E – вектор експериментальної похибки. Одна із серйозних проблем, що виникає при розв'язанні (11.4), полягає в тому, що дуже малі похибки в E призводять до великих похибок у кінцевому результаті при погано визначеному W . Один із методів, що використовується в таких випадках – це ridge-analysis method, який, у сукупності із методом МНК, зменшує похибки в кінцевому результаті.

Коректність парціальних СФ, отриманих за цією методикою для аморфного сплаву $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$, підтверджується тим, що вони повністю відтворюють експериментальні криві загального СФ для всіх трьох експериментів (рис. 11.2 а). Хоча на кривих $a_{ij}(S)$ величина похибки не наведена, поведінка їх в області малих кутів розсіювання є некоректною (рис. 11.2 б). У цілому ж, структурні параметри ближнього оточення атомів, розраховані з парціальних функцій $g_{ij}(r)$, узгоджуються з відповідними параметрами кристалічної сполуки NiZr_2 (табл. 11.1).

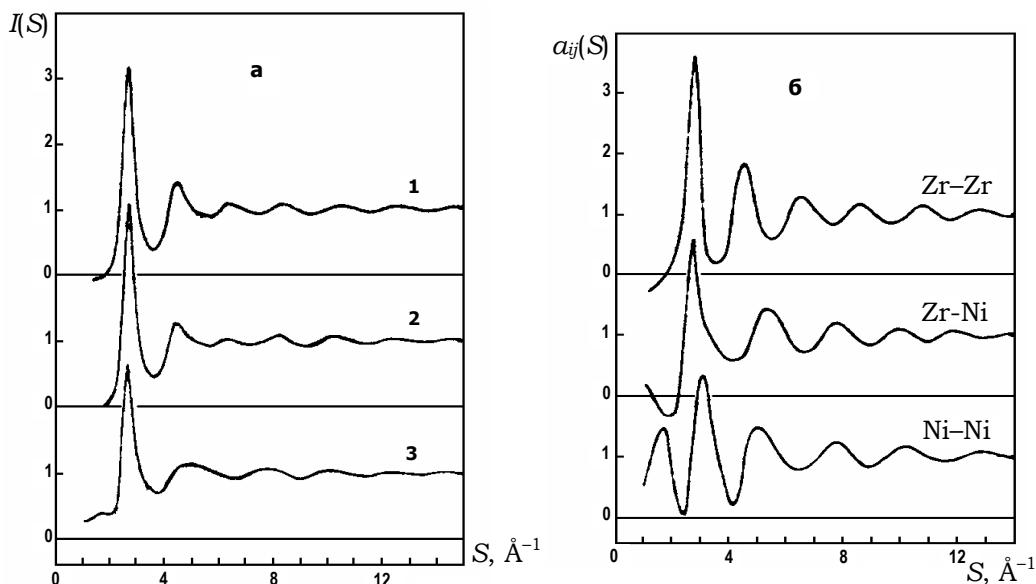


Рис. 11.2. Експериментальні криві СФ, отримані методом дифракції рентгенівських променів, для $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{30}$ (1), $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ (2) і дифракції нейтронів для $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ (3) (а); розраховані парціальні криві СФ для аморфного сплаву $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ (б) [1]

Таблиця 11.1

Міжатомні відстані та координаційні числа для найближчого оточення атомів в аморфному $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ та кристалічному NiZr_2 [1] сплавах

Атомна пара	Аморфний $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$		Крист. NiZr_2	
	$R, \text{Å}$	N (ат.)	$R, \text{Å}$	N (ат.)
Ni-Ni	2,66	2,3	2,62	2
Ni-Zr	2,6	5,4	2,76	8
Zr-Ni	2,69	2,9	2,76	4
Zr-Zr	3,15	9,0	3,298*	11*

* середні значення для відстаней 2,98, 3,07, 3,36, 3,43 Å з координацією 1, 2, 4 та 4 атоми, відповідно.

У методі розсіювання нейтронів різні набори значень коефіцієнтів W_{ij} у (11.1) можна отримати заміщенням елементів досліджуваного зразка на їх ізотопи, які мають різні значення амплітуди розсіювання. При цьому слід враховувати, щоб, по-перше, у елементів, які входять до складу досліджуваної системи, були стабільні ізотопи, а, по-друге, зразки мають бути структурно ідентичними, що технологічно складно реалізувати у випадку неупорядкованих систем.

У [2] метод ізотопного заміщення використовувався для визначення парціальних структурних факторів рідкого Tl_2Se . Досліджувалися три

зразки з різним ізотопним складом: $^{nat}\text{Tl}_2^{nat}\text{Se}$, $^{203}\text{Tl}_2^{76}\text{Se}$, $^{205}\text{Tl}_2^{nat}\text{Se}$. Отримані загальні СФ для рідкого Tl_2Se подано на рис. 11.3 а.

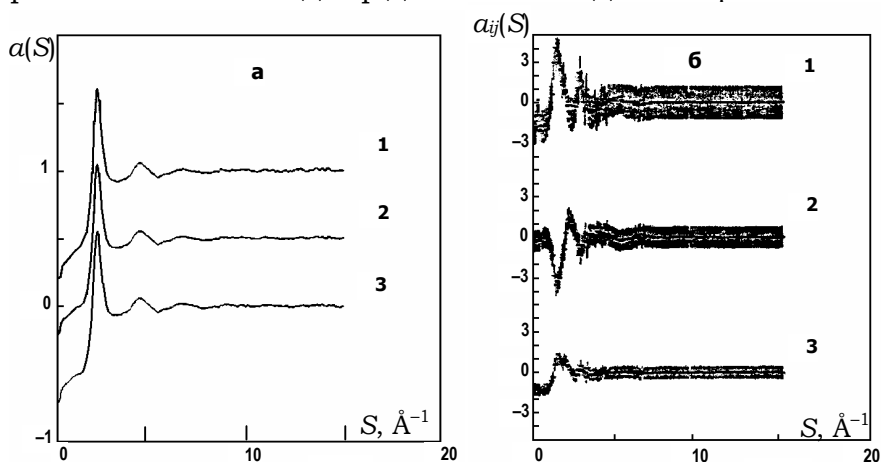


Рис. 11.3. Експериментальні криві СФ рідкого Tl_2Se різного ізотопного складу (а):

1 – $^{206}\text{Tl}_2^{76}\text{Se}$; 2 – $^{205}\text{Tl}_2^{nat}\text{Se}$; 3 – $^{nat}\text{Tl}_2^{nat}\text{Se}$;

парціальні криві СФ для рідкого Tl_2Se (б): 1 – $a_{\text{SeSe}}(S)$; 2 – $a_{\text{TeSe}}(S)$; 3 – $a_{\text{TeTe}}(S)$ [2]

Розрахунок парціальних кривих СФ проводився за рівнянням (11.4). Отримані парціальні структурні фактори (особливо $a_{\text{SeSe}}(S)$) характеризуються суттєвими помилками, які підвищуються при збільшенні вектора дифракції. Розраховані парціальні функції $g_{ij}(r)$ вказують на сильну гетерокоординацію з найближчою відстанню Tl–Se 3,2 Å, широким розподілом для координацій Tl–Tl із максимумом при 4,5 Å та Se–Se при 4,8 Å. На кривій $g_{\text{SeSe}}(r)$ не виявлено характерної для зв'язків Se–Se відстані 2,34 Å, які були знайдені в інших селенідах і телуридах, багатих на халькоген. Відстань Tl–Se виявилася близькою до суми (3,29 Å) іонних радіусів Tl^+ та Se^{2-} , що вказує на переважно іонний характер зв'язку між ними. Зважаючи на суттєві похибки в $g_{ij}(S)$, до отриманих результатів слід ставитися з обережністю.

Розглянемо ще один аспект застосування методу ізотопного заміщення, що широко використовується для отримання парціальних характеристик водних розчинів електролітів. Для дослідження методом розсіювання нейтронів беруть два розчини одного і того самого електроліту однакової концентрації, але з різним ізотопним складом певного елемента.

Проводять експериментальне дослідження цих зразків і знаходять різницю між отриманими кривими СФ або $g(r)$ обох розчинів. В отриманих різницях будуть присутні лише парціальні внески від координацій ізотопного елемента. Наприклад, для водного розчину MXn за-

гальна функція атомного розподілу $G(r) = g(r) - 1$ задається сумою 10 парціальних функцій з відповідними коефіцієнтами

$$G(r) = x_1 G_{\text{MO}}(r) + x_2 G_{\text{MH}}(r) + x_3 G_{\text{XO}}(r) + x_4 G_{\text{XH}}(r) + x_5 G_{\text{MX}}(r) + \\ + x_6 G_{\text{MM}}(r) + x_7 G_{\text{XX}}(r) + x_8 G_{\text{HO}}(r) + x_9 G_{\text{OO}}(r) + x_{10} G_{\text{HH}}(r), \quad (11.5)$$

де коефіцієнти $x_i = n_i n_j b_i b_j$ зв'язані з амплітудою (b) розсіювання нейтронів. У (11.5) $G_{\text{HO}}(r)$, $G_{\text{OO}}(r)$, $G_{\text{HH}}(r)$ описують структуру води, $G_{\text{MX}}(r)$, $G_{\text{MM}}(r)$, $G_{\text{XX}}(r)$ – структуру розчину, тобто характер розподілу іонів, а $G_{\text{MO}}(r)$, $G_{\text{MH}}(r)$, $G_{\text{XO}}(r)$, $G_{\text{XH}}(r)$ – гідратну структуру іонів, що визначається характером взаємодії іон – розчинник. Різниця функцій $G(r)$, отриманих для двох однакових розчинів, але з різними ізотопами, скажімо елемента M , матиме вигляд

$$\Delta G(r) = (x_1 - x'_1) G_{\text{MO}}(r) + (x_2 - x'_2) G_{\text{MH}}(r) + (x_5 - x'_5) G_{\text{MX}}(r) + (x_6 - x'_6) G_{\text{MM}}(r). \quad (11.6)$$

Якщо розглядати структуру лише першої координаційної сфери, то в (11.6) залишаються лише два перших доданки. Вибір ізотопів у цьому випадку обмежений тим, що вони мають суттєво відрізнятися амплітудами розсіювання. Зазвичай використовують такі комбінації: $^1\text{H} - ^2\text{H}(\text{D})$, $^6\text{Li} - ^7\text{Li}$, $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca} - ^{44}\text{Ca}$, $^{54}\text{Fe} - ^{56}\text{Fe} - ^{57}\text{Fe}$, $^{58}\text{Ni} - ^{60}\text{Ni} - ^{62}\text{Ni} - ^{64}\text{Ni}$. Детальніше методику розглянемо на прикладі дослідження розчинів NiCl_2 у D_2O різної концентрації [3]. Досліджувалися такі серії зразків в D_2O : $2\text{M}^{\text{nat}}\text{NiCl}_2$, $2\text{M}^{68}\text{NiCl}_2$, $0,5\text{M}^{58}\text{NiCl}_2$, $0,5\text{M}^{62}\text{NiCl}_2$, $0,1\text{M}^{58}\text{NiCl}_2$, $0,1\text{M}^{62}\text{NiCl}_2$ (M – молярна концентрація). Оскільки амплітуда розсіювання нейтронів не залежить від вектора дифракції, то загальний СФ задається таким рівнянням

$$a(S) - 1 = \sum_i \sum_j n_i n_j b_i b_j [a_{ij}(S) - 1]. \quad (11.7)$$

Різниця між СФ, отриманими для двох розчинів однакового складу, але з різними ізотопами Ni , визначатиметься внесками від розсіювання нейтронів лише на координаціях нікелю, тобто

$$\Delta_{\text{Ni}}(S) = A[a_{\text{NiO}}(S) - 1] + B[a_{\text{NiD}}(S) - 1] + C[a_{\text{NiCl}}(S) - 1] + D[a_{\text{NiNi}}(S) - 1], \quad (11.8)$$

де

$$A = 2n_{\text{Ni}} n_{\text{O}} b_{\text{O}} (b_{\text{Ni}} - b'_{\text{Ni}} b), \quad B = 2n_{\text{Ni}} n_{\text{D}} b_{\text{D}} (b_{\text{Ni}} - b'_{\text{Ni}}), \quad C = 2n_{\text{Ni}} n_{\text{Cl}} b_{\text{Cl}} (b_{\text{Ni}} - b'_{\text{Ni}} b),$$

$D = 2n_{\text{Ni}}^2 (b_{\text{Ni}}^2 - (b'_{\text{Ni}})^2)$, а b_{Ni} і b'_{Ni} – амплітуди розсіювання для різних ізотопів нікелю, що входять до складу першого та другого розчину відповідно. Фур'є-перетворення $\Delta_{\text{Ni}}(S)$ дає функцію розподілу атомів навколо атому нікелю:

$$G_{\text{Ni}}(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0r} \int_0^\infty S\Delta_{\text{Ni}}(S)\sin(Sr)dS = A[g_{\text{NiO}}(r)-1] + B[g_{\text{NiD}}(r)-1] + C[g_{\text{NiCl}}(r)-1] + D[g_{\text{NiNi}}(r)-1]. \quad (11.9)$$

Координаційне число атому Ni знаходять за величиною площі першого максимуму кривої $4\pi r^2\rho_0g_{\text{Ni}}(r)$. У табл. 11.2 подано значення коефіцієнтів у рівнянні (11.9), звідки видно, що $A, B \gg C, D$, отже, у кривій $G_{\text{Ni}}(r)$ присутні в основному внески від координацій Ni–O та Ni–D, які визначають структурні параметри першої гідратної сфери іонів Ni^{2+} , розрахованих із кривих $G_{\text{Ni}}(r)$ (рис. 11.4).

Таблиця 11.2
Значення коефіцієнтів рівняння (11.9) [3], мбарн

Зразок у D_2O	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
2M NiCl_2	8,499	19,431	1,121	0,081
0,5M NiCl_2	2,633	6,002	0,087	0,013
0,1M NiCl_2	0,569	1,270	0,007	0,001

Розраховані параметри гідратної структури іону Ni^{2+} залишаються практично незмінними в дослідженому інтервалі концентрацій і становлять $R_{\text{NiD}} = 2,06 \text{ \AA}$, $R_{\text{NiO}} = 2,68 \text{ \AA}$, $N_{\text{NiO}} = 5,6$ та $N_{\text{NiD}} = 11,6$ атомів у середньому. Аналогічний підхід реалізовано в [4].

Однак тут досліджувалися розчини NiCl_2 у D_2O та H_2O таких концентрацій: 2M $^{nat}\text{NiCl}_2$ у D_2O , 2M $^{62}\text{NiCl}_2$ у D_2O , 2M $^{nat}\text{NiCl}_2$ у H_2O і 2M $^{62}\text{NiCl}_2$ у H_2O . Для кожної пари розчинів отримують $\Delta_{\text{Ni}}(S)$ аналогічно (11.8), а далі знаходять їхню різницю: $\Delta_{\text{Ni}}^{(2)}(S) - \Delta_{\text{Ni}}^{(1)}(S)$.

У наближенні, що $a_{\text{NiH}}(S)$ та $a_{\text{NiO}}(S)$ однакові в розчинах із H_2O і D_2O , з отриманої різниці можна розрахувати $a_{\text{NiH}}(S)$ і далі $g_{\text{NiH}}(r)$, що подано на рис. 11.5, порівняно з $g_{\text{MgH}}(r)$, отриманою методом молекулярно-динамічного моделювання структури розчину MgCl_2 в H_2O . Перший пік відповідає відстані Ni–O (2,68 \AA), а інтегрування за другим піком у межах від 3,1 \AA до ~5,5 \AA дає координаційне число 36 ± 4 , що відповідає присутності 18 ± 2 молекул H_2O у другій сфері Ni^{2+} .

Унаслідок великої трудомісткості вищеописаних методів розрахунку парціальних структурних факторів був розроблений інший метод розділення парціальних структурних факторів – метод аномального розсіювання рентгенівських променів (anomalous X-ray scattering – AXS).

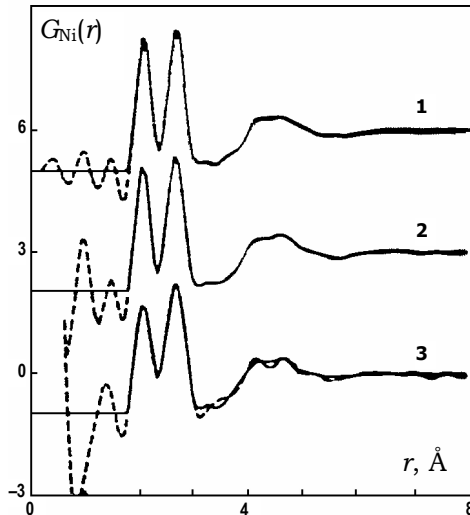


Рис. 11.4. Криві $G_{Ni}(r)$ для розчинів $NiCl_2$ у D_2O різної концентрації: 1 – 2М; 2 – 0,5 М; 3 – 0,1 М [3]

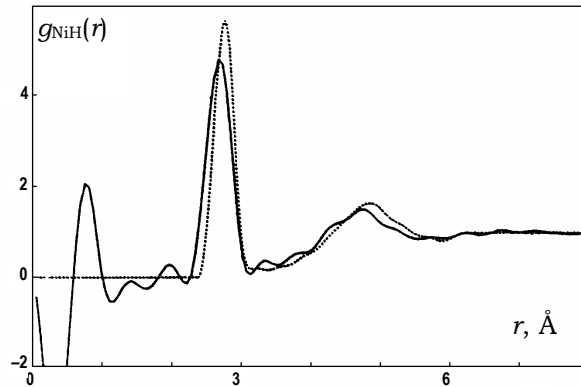


Рис. 11.5. Розрахована крива $g_{NiH}(r)$ для водного розчину $NiCl_2$ (суцільна лінія) порівняно з $g_{MgH}(r)$, отриманою з молекулярно-динамічного моделювання (точки) [4]

Відомо [5], що аномальне розсіювання для рентгенівського випромінювання з'являється поблизу краю поглинання досліджуваного елемента, коли енергія падаючого випромінювання близька до енергії електрона K - або L -оболонки [6], і вираз для атомного фактора розсіювання елемента при цьому задається (2.22).

Якщо провести два дослідження з енергією падаючого випромінювання нижче краю поглинання, наприклад, елемента A , то різниця інтенсивностей $\Delta i_A(S, E_1, E_2)$ змінюватиметься лише за рахунок різниці реальних частин внесків аномального розсіювання до атомного фактора (що пов'язано із присутністю в області енергій вище краю поглинання ефектів, обумовлених EXAFS, XANES тощо) і може бути представлено як

$$\Delta i_A(S, E_1, E_2) = \frac{[I(S, E_1) - \langle f^2(S, E_1) \rangle] - [I(S, E_2) - \langle f^2(S, E_2) \rangle]}{n_A [f'_A(E_1) - f'_A(E_2)] \times W(S, E_1, E_2)} = \frac{n_A \Re[f_A(S, E_1) + f_A(S, E_1)] [a_{AA}(S) - 1] + n_A \Re[f_A(S, E_2) + f_A(S, E_2)] [a_{AA}(S) - 1]}{W(S, E_1, E_2)} \quad (11.10)$$

де $W(S, E_1, E_2) = \sum_{k=A, \dot{A}} n_k \Re[f_k(S, E_1) + f_k(S, E_2)]$, \Re – реальна частина виразу в дужках.

Зауважимо, що для (11.6) $E_2 > E_1$. Рівняння (11.10) містить два парціальні структурні фактори $a_{AA}(S)$ та $a_{AB}(S)$. Подібним чином можна визначити $\Delta i_A(S, E_1, E_2)$, використовуючи випромінювання з енергіями E_3, E_4 , меншими за край поглинання для елемента B . Таким чином, ми отримуємо два рівняння, що містять всі три парціальних структурних фактори. Третім рівнянням для отримання системи рівнянь є вираз для інтенсивності розсіювання $i(S, E_5)$ при енергії первинного випромінювання E_5 , що лежить поза межами області краю поглинання обох елементів системи $A-B$.

Систему лінійних рівнянь, які дозволяють розрахувати парціальні структурні фактори, можна записати

$$\begin{pmatrix} \Delta i_A(S, E_1, E_2) \\ \Delta i_A(S, E_3, E_4) \\ i(S, E_5) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{n_A \Re\{f_A(S, E_1) + f_A(S, E_2)\}}{W(S, E_1, E_2)} & \frac{n_A \Re\{f_A(S, E_1) + f_A(S, E_2)\}}{W(S, E_1, E_2)} & 0 \\ 0 & \frac{n_A \Re\{f_A(S, E_3) + f_A(S, E_4)\}}{W(S, E_3, E_4)} & \frac{n_A \Re\{f_A(S, E_3) + f_A(S, E_4)\}}{W(S, E_3, E_4)} \\ n_A^2 f_A^2(S, E_5) & 2n_A n_A f_A(S, E_5) f_A(S, E_5) & n_A^2 f_A^2(S, E_5) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{AA}(S) - 1 \\ a_{AA}(S) - 1 \\ a_{AA}(S) - 1 \end{pmatrix} \quad (11.11)$$

При розв'язанні системи рівнянь (11.11) похибки в експериментальних кривих можуть суттєво спотворити кінцевий результат, тобто тут є проблема, яка обговорювалася раніше.

У [5] за допомогою методу AXS було проведено розрахунок парціальних структурних факторів для розплавів системи Ni-Si. У ході дослідження використовувались Co-, Cu- і Mo-K α -випромінювання. Експериментальні криві загального структурного фактора для розплаву складу Ni₅₀Si₅₀ подано на рис. 11.6, а розраховані з них за описаною методикою парціальні СФ – на рис. 11.7.

Унаслідок наявності експериментальних похибок отримані результати далекі від точності. При збільшенні значення вектора дифракції величина похибки у кривих суттєво збільшується. Але, як показано у [5], просте згладжування отриманих даних дає парціальні криві, розрахований із яких загальний СФ (автори вважали, що парціальні СФ не залежать від складу системи) збігається з експериментально отриманим.

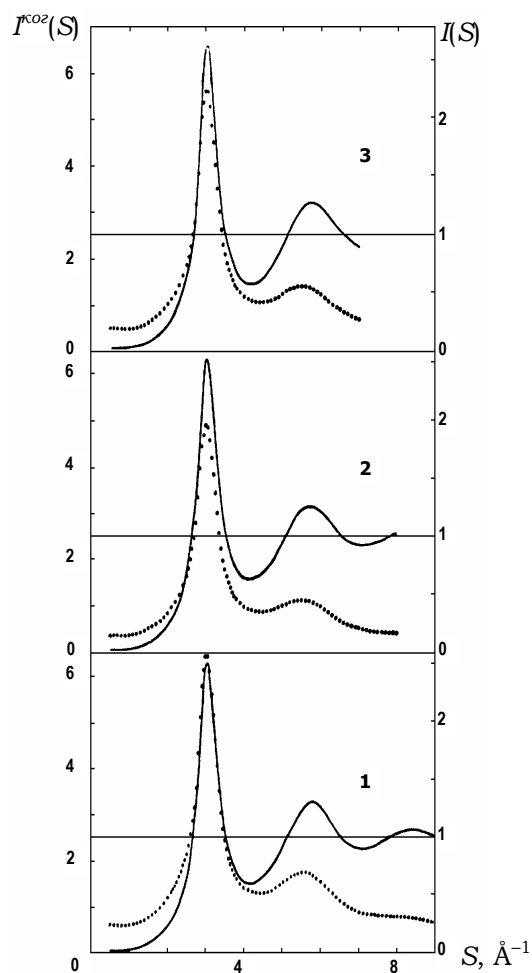


Рис. 11.6. Загальний структурний фактор (суцільна лінія) і криві інтенсивності когерентного розсіювання (точки) [5]

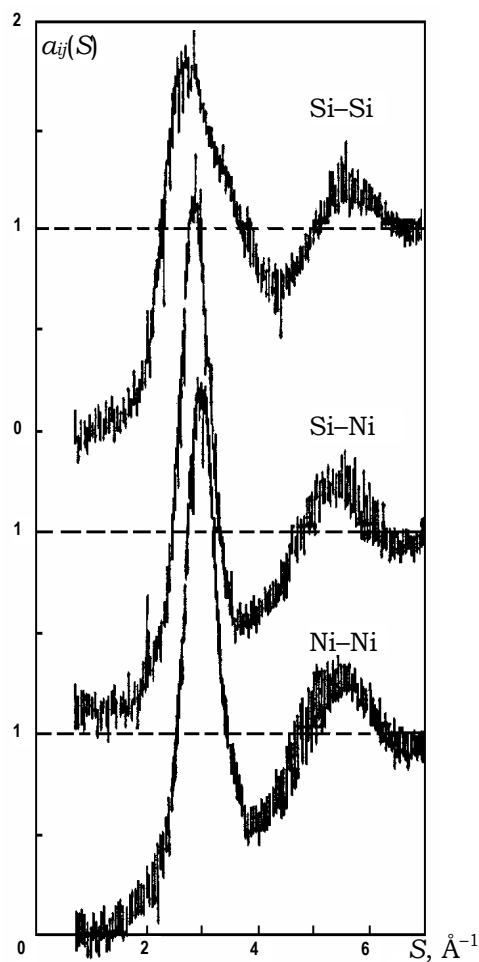


Рис. 11.7. Парціальні криві структурного фактора для рідкого $\text{Ni}_{50}\text{Si}_{50}$ [5]

У [7] проілюстровано ще один підхід до визначення парціальних структурних факторів, який ґрунтується на використанні методики, запропонованої Ендербі зі співробітниками [8]. Якщо вважати, що парціальні структурні фактори не залежать від складу, то для їхнього розрахунку достатньо провести дифракційне дослідження трьох зразків різного складу з використанням лише рентгенівського випромінювання. Таким чином може бути отримана система рівнянь, подібна до (11.4). Розв'язок цієї системи дає парціальні структурні фактори розплавів у дослідженій області концентрацій.

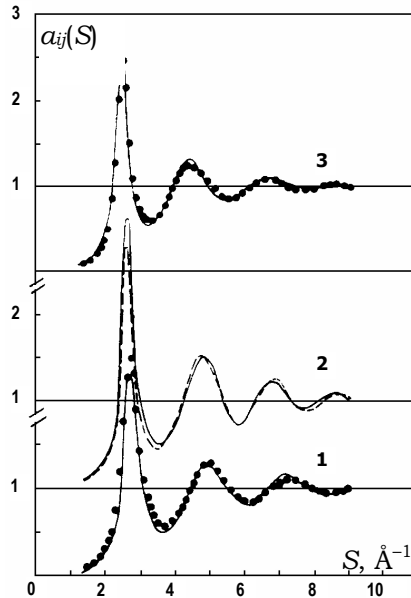


Рис. 11.8. Парціальні структурні фактори $a_{AlAl}(S)$ (1), $a_{AlMg}(S)$ (2) та $a_{MgMg}(S)$ (3) для розплавів Al-Mg, отриманих методом А (суцільна лінія) та Б (пунктир). Точки – криві $a(S)$ для чистих Al та Mg

максимумів і мінімумів кривих $a_{ij}(S)$, отриманих обома методами, а також відповідні значення для рідких Al та Mg. Обидва підходи в даному випадку дають результати, що цілком задовільно узгоджуються між собою. Зрозуміло, що такий підхід може бути застосований до обмеженого класу розплавів, утворення яких не супроводжується помітними енергетичними ефектами, а самі розплави є структурно однорідними. У розплавах зі значною взаємодією компонентів можливе утворення мікрогруповань, характер ближнього впорядкування атомів у яких близький до відповідних інтерметалічних сполук і парціальні характеристики атомів інші, ніж у розплавах чистих компонентів.

Перевірка цього підходу в [7] проводилася шляхом дослідження розплавів систем Na-K та Al-Mg. Розраховані криві парціальних структурних факторів для розплавів Al-Mg порівняно із кривими СФ для чистих металів подано на рис. 11.8.

Видно, що розходження кривих $a_{AlAl}(S)$ та $a_{MgMg}(S)$ з відповідними кривими для чистих Al і Mg незначне, що дозволяє використовувати останні як парціальні криві бінарного розплаву при розв'язку системи рівнянь (11.4). Парціальні криві $a_{AlMg}(S)$ отримані з використанням зазначеного підходу (метод Б) порівняно з парціальними кривими $a_{AlMg}(S)$, розрахованими з використанням загальних кривих СФ для трьох різних за концентрацією розплавів методом А. У табл. 11.3 подано (положення перших двох

Таблиця 11.3
Положення екстремальних точок на кривих СФ для рідкого Al, Mg та парціальних кривих $a_{ij}(S)$ рідких сплавів Al-Mg [7]

	Рідкий Al	$a_{AlAl}(S)$ (A)	$a_{AlMg}(S)$ (A)	$a_{AlMg}(S)$ (Б)	$a_{MgMg}(S)$ (A)	Рідкий Mg
$S_1^{\max}, \text{Å}^{-1}$	2,68	2,70	2,55	2,55	2,41	2,43
$S_1^{\min}, \text{Å}^{-1}$	3,70	3,70	3,50	3,48	3,15	3,25
$S_2^{\max}, \text{Å}^{-1}$	4,96	4,95	4,75	4,65	4,30	4,23
$S_2^{\min}, \text{Å}^{-1}$	6,15	6,10	5,82	5,73	5,40	5,57

У розд. 7 було наведено ще один підхід до розрахунку парціальних СФ аморфних сплавів Fe–B, який базується на об'єднанні результатів рентгенівського експерименту та методу EXAFS з використанням методу регуляризації при обробці даних.

Таким чином, незважаючи на перспективність і принципову можливість ретельного кількісного аналізу розподілу атомів у неупорядкованих системах на основі парціальних структурних функцій, існують значні експериментальні обмеження його широкого застосування. Напрями розвитку методу парціальних функцій видаються очевидними. По-перше, суттєве підвищення точності експериментальних даних, що є цілком можливим, враховуючи швидкі темпи використання синхротронного випромінювання та високоенергетичних імпульсних нейтронів у дифракційних дослідженнях.

По-друге, використання математичних методів мінімізації впливу експериментальних похибок на кінцевий результат при розв'язанні системи рівнянь. По-третє, більш широке залучення методу EXAFS [9], оскільки в цьому випадку кількість експериментів дорівнює кількості парціальних функцій. Разом із тим, як зазначено в [10], існують обмеження принципового характеру. У рідкій або аморфній системі не має існувати мікронеоднорідностей структурного (пакування атомів, конфігураційний або топологічний ближній порядок) або концентраційного типів у мікрооб'ємах розміром декілька атомних діаметрів, тобто на тих відстанях, де крива розподілу атомів перестає відхилятися від одиниці.

Література

1. Lee A., Etherington G., Wagner C. N. J. // J. Non-Crystalline Solids. – 1984. – № 61–62. – P. 349–354.
2. Barnes A.C., Guo C. // J. Phys. – 1994. – № 6. – P. A229–A234.
3. Powell D.H., Neilson G.W. // J. Phys. – 1990. – № 2. – P. 3871–3878.
4. Howell D.H., Neilson G.W., Enderby J.E. // J. Phys. – 1989. – № 1. – P. 8721–8733.
5. Waseda Y., Tamaki S. // Phi. Mag. – 1975. – Vol. 32, № 5. – P. 951–960.
6. Waseda Y., Saito M., Park C., Omote K. // J. Synchrotron Rad. – 1998. – № 5. – P. 923–925.
7. Waseda Y., Ohtani M. // Phys. Stat. Sol. B. – 1971. – Vol. 48, № 1. – P. K77–K81.
8. Enderby J.E., North D.M., Egelstaff P.A. // Adv. Phys. – 1967. – Vol. 16, № 62. – P. 171–175.
9. Sakurai M., Kakinuma F., Matsubara E., Suzuki K. // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – Vol. 312–314. – P. 585–588.
10. Аморфные металлические сплавы / В.В. Немешкаленко, А.В. Романова, А.Г. Ильинский и др. – К., 1987.

Розділ 12

ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ РОЗУПОРЯДКОВАНИХ КОНДЕНСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Дифракційний метод був і залишається єдиним і надійним експериментальним методом прямого дослідження структури неупорядкованих систем. Як було розглянуто в попередніх розділах, використання більш потужних джерел рентгенівського випромінювання або нейтронів, сучасної методики проведення експерименту та вдосконалених схем реєстрації розсіяного випромінювання підвищують роздільну здатність і точність дифракційного експерименту. Однак суттєвим обмеженням на шляху більш широкого впровадження дифракційного методу в дослідженні структури неупорядкованих систем є невідповідність затрачених зусиль рівню інтерпретації отримуваних результатів. Це, у першу чергу, обумовлено недосконалістю методів аналізу експериментальних даних для отримання інформації про локальну атомну структуру.

Традиційний підхід до аналізу структури неупорядкованих систем, який був розвинений понад 40 років тому, передбачає представлення локального впорядкування на основі статистичних функцій розподілу - структурних факторів та функцій радіального розподілу атомів з їхнім подальшим детальним аналізом: інтерпретації положення піків, розрахунку координаційного числа тощо [1]. Проте, як показує аналіз наявних даних, отримувана із експериментальних даних функція розподілу атомів у більшості випадків є маловиразною та слабоінформативною. Основна проблема полягає в тому, що на відміну від систем, де присутня трансляційна симетрія, розупорядковані системи (рідини, стекла і т. п.) не мають добре визначеної локальної структури, і координаційне число для їхніх атомів є усередненим параметром. Тут можна говорити про розподіл значення координаційного числа атомів у межах вибраного сферичного шару. Таким чином, інформацію, отриману на підставі детального аналізу функції парного розподілу атомів та найімовірнішого значення координаційного числа, вико-

ристовують для створення простої картини усередненої локальної структури. Цей рівень інтерпретації дифракційних даних у більшості випадків є недостатнім для опису взаємозв'язку між характером просторового впорядкування частинок і фізико-хімічними властивостями.

Для аналізу особливостей локального порядку та закономірностей його формування необхідно розглядати не усереднені величини, а детальне взаємне розташування частинок. Прямі експериментальні методи, які давали б можливість отримати повну голографічну картину розташування атомів чи молекул у неупорядкованих системах, на жаль, відсутні. У зв'язку з цим значного поширення набув інший підхід дослідження – моделювання структури, що значною мірою пов'язано із вдосконаленням методології та бурхливим розвитком обчислювальної техніки [2]. Моделі неупорядкованих речовин пройшли великий шлях розвитку: від механічних моделей Бернала до сучасних квантово-механічних розрахунків, які враховують електронну структуру атомів і складну взаємодію між ними.

Звичайно, повністю замінити експеримент моделлю неможливо, оскільки вона завжди відображає тільки певну частину фізико-хімічних властивостей реальних систем. Модель дає теоретичні дані про структуру, тому потребує ретельного узгодження з експериментальними даними. Тільки гармонійне поєднання експерименту й моделювання може претендувати на певну достовірність отримуваної інформації про структуру досліджуваної системи.

Перед тим, як розглянути певні методи моделювання та їхній вклад у наше розуміння структури й фізико-хімічних властивостей неупорядкованих систем, потрібно обов'язково обговорити два питання:

1. Що ми розуміємо під терміном структура неупорядкованої системи?
2. Модель є відображенням реальної структури досліджуваної системи чи засіб отримання корисної інформації про реальну структуру?

12.1. Поняття "структура неупорядкованих систем"

Поняття "структура неупорядкованої системи" (рідини, аморфного тіла), на відміну від поняття "структура кристалу", довгий час не мало загальноприйнятого визначення, і різні дослідники вкладали в нього різний зміст. Причина такого становища полягає в суттєвих відмінностях локального оточення атомів у розупорядкованих і кристалічних системах, а також у тому, що кристалографія сформувалася як

наука значно раніше фізики рідкого стану. Окрім цього, потрібно підкреслити суттєву різницю між характером теплового руху в рідких і кристалічних системах.

Для прикладу розглянемо різницю структури між твердими конденсованими фазами: кристалами й аморфними речовинами (скелами). Ідеальний кристал характеризується тим, що еквівалентні атоми в різних елементарних комірках, на які можна розбити завдяки трансляційній симетрії об'єму системи, мають ідентичне локальне оточення. Еквівалентні атоми мають певні визначені координаційні числа та відстані до сусідніх атомів. У той самий час у скелках взагалі відсутнє поняття еквівалентних атомів, оскільки відсутня трансляційна симетрія. Кожний атом характеризується своїм локальним оточенням: координаційним числом і відстанями до сусідів. Тобто, неупорядкована система характеризується розподілами КЧ і відстаней до найближчих сусідів у локальному оточенні атомів. На рис. 12.1 це ілюструється для "простої" ідеальної кристалічної та склоподібної систем.

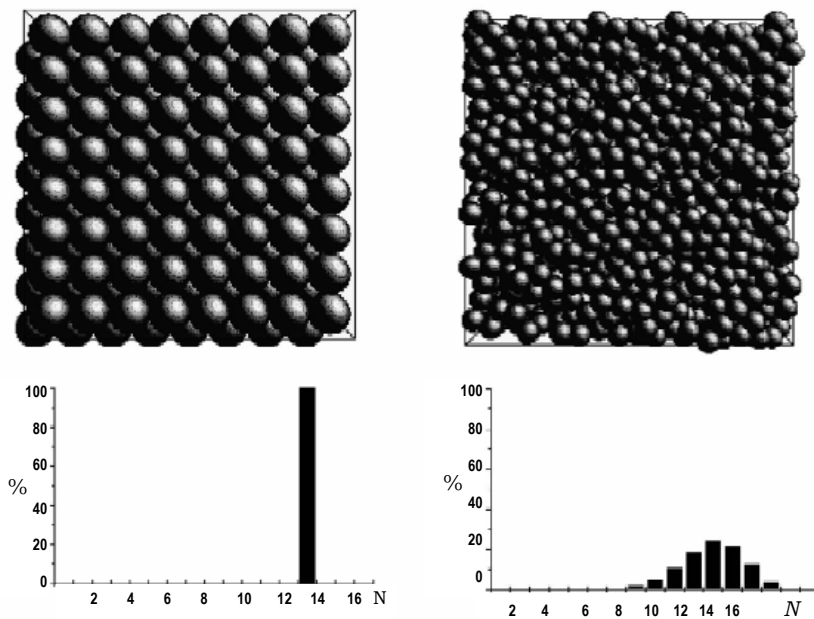


Рис. 12.1 Ліворуч "проста" кристалічна система (верх) і відповідний їй розподіл КЧ (низ). Праворуч еквівалентні зображення для типової аморфної структури

Розвинена раніше картина для стекол базується на усередненій структурі локального оточення, і хоча вона відображає різницю між присутністю та відсутністю трансляційної симетрії, проте не може служити адекватним відображенням структури розупорядкованої системи. Наприклад, у випадку аморфного чи кристалічного SiO_2 кожний атом кремнію має добре визначене локальне оточення (тетраедричну координацію по кисню), проте загалом їхня структура, отже й фізико-хімічні властивості, сильно відрізняються.

Сучасний рівень розвитку методів моделювання дозволяє отримувати тривимірні моделі (список координат атомів, а іноді і їх швидкостей), які певним чином узгоджені з експериментальними даними. Усе більше дослідників схиляються до визначення структури неупорядкованих систем як списку координат атомів та закону, який визначає їхнє розташування. Таке визначення з'явилося ще на початку 80-х рр. ХХ ст. [3], коли активно обговорювалось питання структури некристалічних систем. Отже, **структура – це список координат + закон**. Закон у цьому випадку – геометричні співвідношення в пакуванні атомів, які можуть бути знайдені на основі аналізу модельної конфігурації атомів. На відміну від кристалів, знаходження закону розташування атомів у неупорядкованих системах, виходячи зі списку координат, – складна проблема. Певні шляхи розв'язання цієї задачі розглянуто у розд. 14.

Навіть, якщо ми певним чином визначили для себе поняття "структура неупорядкованої системи", потрібно зазначити, що може існувати кілька ієрархічних типів структури (принаймні, два) однієї і тієї самої речовини. Це відбувається внаслідок різного часу розгляду "ансамблю" атомів чи молекул (різного просторово-часового усереднення атомних координат). Відомо, що в результаті теплового руху атоми чи молекули у кристалах завжди коливаються навколо певних центрів рівноваги. І якщо б вдалося зробити миттєвий голографічний знімок кристалу, зафіксувати миттєвий структурний "ансамбль" атомів, то в ньому не було б, суворо кажучи, ні симетрії, ні періодичності. У реальних кристалах, які володіють трансляційною симетрією, як координати атомів розглядаються положення рівноваги їхніх коливань, причому час усереднення має бути більший за період (τ_0) коливання частинок біля їхнього положення рівноваги. Тут потрібно зазначити різницю між характером теплового руху атомів чи молекул у рідинах, аморфних тілах та у кристалічних системах. У рідинах, крім часу τ_0 (який, напр., для води становить близько 10^{-13} с), є ще характерний час "осілого життя" (τ_D), який показує середній час існування даного локального оточення частинки (для води при ~ 0 °С він рівний $\sim 10^{-11}$ с). У зв'язку з цим для рідини існують три

варіанти часового усереднення і в кожному з них можна шукати принцип (закон) розташування частинок, тобто є принаймні три конкретизації загального визначення структури рідини (у випадку кристалу чи аморфної речовини – дві). Миттєвою, або *I*-структурою називають такі конфігурації, які розглядаються за час $t \ll \tau_0$. Коливально-усереднена, або *V*-структура, характеризує положення частинок, які розглядаються за час t , причому $\tau_0 \ll t < \tau_D$. Нарешті, дифузійно-усереднена, або *D*-структура описує положення частинок, усередненні за час, який набагато більший часу існування локальної рівноваги ($t \gg \tau_D$). Ця класифікація була запропонована І. Фішером [4], а її подальший розвиток і термінологія розглядаються в [5]. Оскільки в усереднених структурах список і закон належать не до реальних положень частинок, то з метою визначення об'єкта структури вводять особливе поняття "структурний ансамбль", тобто сукупності тих точок у просторі, координати яких перелічуються у списку, а закономірності їхнього положення визначаються законом усередненої структури даного типу. Кожному типу усередненої структури має відповідати свій ансамбль (найбільш імовірні положення частинок у результаті усереднення). Ці ієрархічні ансамблі, які існують у різних часових діапазонах, повинні мати дещо спільне, адже кожне наступне усереднення відбувається за певною кількістю більш "короткоживучих" ансамблів. Проте потрібно надалі зазначити, що кожний із типів структури відображає певні фізико-хімічні властивості речовини, які можуть бути зафіксовані за даний проміжок часу. Розглянемо кожну конкретизацію структури докладніше із запропонованих у [5].

Об'єктом миттєвої структури (*I*-ансамбль) є сукупність миттєвих координат частинок, їхні положення в один і той самий момент часу. Якщо система перебуває у стані термодинамічної рівноваги, то *I*-ансамбль є не що інше, як ансамбль Гіббса. Можна задати багато варіантів реалізації ансамблю Гіббса (напр., різні посудини з однією і тією самою речовиною за сталої температури), але вивчати структуру можна, звичайно, і в одній реалізації ансамблю Гіббса, зважаючи на те, що всі можливі системи із ансамблю реалізуються з однаковою ймовірністю [6]. *I*-структура – це список координат в одній із реалізацій ансамблю Гіббса, а також закон розташування частинок, характерний для цієї реалізації. Вивчення конкретних реалізацій *I*-ансамблів становить великий інтерес, оскільки вони генеруються різноманітними статистичними методами: молекулярної динаміки, методом Монте-Карло та Оберненим методом Монте-Карло. Як зазначалося вище, достатньо однієї реалізації

ансамблю Гіббса (який є I -ансамблем), щоб визначити всі рівноважні макроскопічні властивості речовини.

Об'єктом V -структури є сукупність локальних положень рівноваги – центрів атомних коливань (V -ансамбль). У цілому немає загального методу машинного моделювання для знаходження V -ансамблю. Можливо, що для цього потрібно прослідкувати рух частинок за деякий час $t_1 < \tau_D$. Але не виключено, що потрібно знати лише миттєві положення частинок. Наприклад, у [7] пропонують відновлювати елементи V -структури шляхом відкидання невеликих граней і ребер у багатогранниках Вороного, побудованих для I -ансамблю. У [8] реалізовано V -структуру води в машинному експерименті за допомогою простого усереднення положень частинок за час $\sim \tau_0$. Найадекватнішим методом одержання V -ансамблю є метод МД. Наприклад, у [9] було одержано "коливально-усереднену" конфігурацію (V -структуру) аморфного кремнію усередненням координат кожного атома по 50 послідовних конфігураціях МД-моделі, що рівномірно розподілені за часом з інтервалом $\Delta t = 0,21$ пс. На рис. 12.2 подано функції парного розподілу атомів, розраховані для I - та V -конфігурацій.

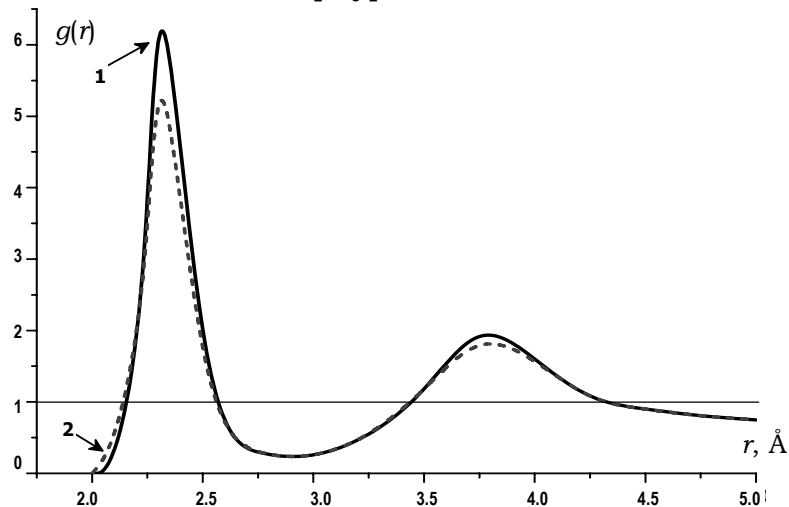


Рис. 12.2. Парна кореляційна функція $g(r)$ для аморфного кремнію:
 1 – для коливально-усередненої (V -конфігурація);
 2 – для миттєвої (I -конфігурація) структур [9]

Зазначимо, що, по-перше, миттєва й коливально-усереднена структури відрізняються одна від одної та, по-друге, V -конфігурація є більш впорядкованою, порівняно із I -конфігурацією атомів кремнію. Особливо суттєва різниця між цими конфігураціями є у випадку вод-

них розчинів. При аналізі миттєвих I -ансамблів, реалізованих за допомогою методів Монте-Карло та молекулярної динаміки, водневий зв'язок взагалі не може бути визначений однозначно. Це узгоджується з висновком роботи [10], де стверджується, що водневий зв'язок може бути точно визначений тільки для коливально усереднених структур. Однак, у випадку систем зі складним механізмом рухливості молекул (для водних розчинів – це наявність водневого зв'язку), отримати фізично обґрунтовану V -структуру простим усередненням неможливо. Одним із алгоритмів отримання таких ідеалізованих ансамблів, які автори [10] пропонують називати "власними", є пошук ближнього порядку для миттєвої структури з мінімумом потенціальної енергії. У рамках чисельного експерименту такий пошук може полягати в різкому зниженні температури модельованої системи. Отримані таким чином структури пропонують називати F -структурами. Аналогічний підхід розвивається в роботі [11], де автори пропонують терміни "суттєва", "прихована" структури. Підкреслюючи роль цих досліджень, області в конфігураційному просторі, що відповідають даній власній структурі (напр., F -структурі), називають областями Стіллінджера–Вебера.

Отже, у дослідженні структури будь-якої конденсованої фази може бути виділено два рівня: вивчення власних структур та вивчення їхніх термічних збуджень чи флуктуацій (миттєвих структур). У випадку кристалічних об'єктів ці рівні опису структури іноді називають статичними й динамічними структурами. Цей підхід є особливо ефективний при дослідженні структури водних розчинів.

Результат усереднення положення частинок рідини за час $t \gg \tau_D$ не може бути охарактеризований яким-небудь особливим положенням частинок (типу локальних положень рівноваги) і, відповідно, не являє собою реалізацію будь-якого ансамблю (списку координат усіх частинок). Він може бути описаний функціями розподілу, наприклад функцією радіального розподілу частинок. У зв'язку з цим вважають, що не існує, в аспекті розглянутих вище I - та V -структур, особливої D -структури, оскільки відсутній відповідний їй ансамбль, отже, і специфічні для нього закономірності. Оскільки будь-яка вимірювана властивість речовини є середнім по ансамблю системи, то вона дає інформацію лише про статистичний розподіл (напр., дифракційний експеримент) або про середні величини по цих розподілах (напр., термодинаміка), але ніколи не про саму реалізацію ансамблю як списку положення частинок. Отже, " D -структура" еквівалентна терміну "статистичний опис".

На сьогодні відсутні експериментальні методи, які могли б дати інформацію про I - та V -структури. Вони дозволяють охарактеризувати статистичний розподіл частинок, тобто отримати відомості про D -структуру, хоча обернений метод Монте-Карло для реалізації відповідної конфігурації потребує саме даних дифракційного експерименту. Як було зазначено вище, традиційно під структурою кристалів і рідин мають на увазі V -структуру (або т. зв. власну структуру), а миттєві положення частинок дають розупорядковану картину, деталі якої можуть бути несуттєві для структурної моделі. Однак, за рахунок певної невизначеності переходу від миттєвих до коливально усереднених ансамблів атомів чи молекул, найбільшого поширення в моделюванні та аналізі структури непорядкованих конденсованих систем набули все-таки I -ансамблі.

Із вищенаведеного випливає, що, по-перше, унаслідок суттєвої відмінності між структурами непорядкованих і кристалічних систем, які потребують іншого підходу в аналізі та трактуванні, а по-друге, при розгляді будь-якої структури потрібно зазначати просторово-часове усереднення. Таким чином, детально розглянувши поняття структура непорядкованої системи, перейдемо до іншого, заданого вище, запитання.

12.2. Модель – це відображення реальної структури чи засіб отримання корисної інформації про реальну структуру?

Одним із хибних уявлень про моделі й моделювання структури є те, що вони дозволяють відобразити реальну структуру досліджуваних систем. Не може простіший об'єкт (будь-яка модель звичайно не враховує всіх нюансів та особливостей структури реальних природних об'єктів) відображати повністю структуру більш складного об'єкта, незважаючи на наявність чи відсутність трансляційної симетрії. Неможливо повністю зрозуміти чи відобразити в моделі "правильну структуру" будь-якого матеріалу в тому розумінні, щоб знати, чи відтворити точну позицію всіх атомів, чи навіть будь-якої підмножини атомів [12]. Це стосується не тільки рідин, аморфних речовин, але й реальних кристалічних матеріалів. Структуру речовини не можна розглядати як статичну. Навпаки, це складна динамічна система, і потрібно пам'ятати, що існує суттєва відмінність між миттєвою структурою й усередненою за певний час. Сьогодні не існує загального мето-

ду моделювання, який би однаково зрозуміло описував структуру речовини у всьому часовому діапазоні. Окрім цього, кожна модель у своїй основі містить або експериментальну інформацію про структуру, або гіпотезу, яка певним чином пов'язана з результатами попередніх структурних досліджень. Відомо, що експериментальні дані забезпечують неповну інформацію про кореляцію між атомами (дифракційні методи дослідження) чи про розподіл електронної густини (електронна мікроскопія). Тобто модель у своїй основі містить неповну інформацію про реальний об'єкт моделювання, яка також може включати ще значні систематичні похибки експерименту. У такому разі некоректно задавати запитання типу: "Наскільки модель відповідає реальній ("правильній") структурі досліджуваної системи?", оскільки неможливо коректно відповісти, що вважається "правильною" структурою. І, звичайно, некоректно говорити про відтворення "правильної" (реальної) структури речовини за допомогою будь-якого із існуючих сьогодні методів моделювання, незважаючи на те, яким чином генерується модель: на основі певної структурної гіпотези, на основі експериментальних дифракційних досліджень, чи методами, які враховують взаємодію між атомами.

Вивчаючи структуру будь-якої речовини (кристалічної, аморфної чи рідкої), дослідники завжди прагнуть, у першу чергу, пояснити її взаємозв'язок із фізико-хімічними властивостями. Тому варто було б запитувати: "Наскільки модель є корисною для опису взаємозв'язку між структурою та певними фізичними властивостями досліджуваної системи?" У [13] стверджується: якщо модель допомагає нам зрозуміти досліджувану систему чи певну наукову проблему, пов'язану з нею, робити передбачення фізико-хімічних властивостей, які можуть бути перевірені експериментом, то у такому разі вона безумовно корисна, незважаючи на те, що кожний атом не розташовуватиметься у "правильному місці" і точно деякі атоми знаходитимуться у "неправильних місцях".

Потрібно зазначити, що незважаючи на метод моделювання, чи об'єкт моделювання, завжди буде існувати певний діапазон структурних моделей, які описують задовільно експериментальні структурні дані (хімічний ближній порядок, дифракційні дані і т. д.). Завдання дослідників полягає не тільки у створенні моделей структури, але й в оцінці цього діапазону можливих структур. Будь-яка модель не може служити відтворенням реальної структури досліджуваної системи. Але, якщо модель відтворює експериментальні дані та дає інформацію, яка при експериментальній перевірці підтверджується, то така модель є корисною для нашого розуміння структури та її взаємозв'яз-

ку із фізико-хімічними властивостями. Будь-яка модель має право на існування доти, доки не з'явиться інша модель, що відтворює (передбачає) фізико-хімічні властивості більшою мірою.

12.3. Механічні моделі щільних пакувань

Однією з перших механічних моделей розупорядкованої системи (одноатомної рідини) була модель, запропонована Дж. Берналом [14]. Експерименти Бернала полягали в тому, що сталі кульки упаковувались у гумові мішки, переміщувались і опускались у чорну фарбу. Згодом, за допомогою вимірювальних пристроїв, визначалися координати кожної кульки та розраховувалася радіальна функція розподілу. Було показано, що можна сконструювати модель щільного випадкового пакування кульок, функція розподілу для якої узгоджується з експериментом і не містить кристалічних областей (за винятком обмежувальних площин). Розраховані значення координаційного числа (КЧ) для кожної частинки перебували в межах від 5 до 11 [15]. У реальній рідині розташування атомів чи молекул навколо будь-якої точки безперервно змінюється внаслідок неперервного переміщення частинок. Проте функція розподілу координаційних чисел залишається незмінною за сталих значень температури та тиску. Отриманий результат потрібно розглядати як характерний прояв нерегулярності рідини: у рідині є велика кількість еквівалентних, проте різних реальних структур, що призводить до зростання її ентропії порівняно із кристалом.

Було показано, що в таких моделях реалізується певний набір порожнин, у які не можна помістити жодного додаткового атома. Існує тільки п'ять типів багатогранників із трикутними гранями (дельтаєдрів), які задовольняють цій вимозі: тетраедр, октаедр, тригональна призма, архімедова антипризма, тетрагональний додекаедр. Установлено [14], що в об'ємі переважають тетраедри та октаедри (48 та 27 %), а великі порожнини зустрічаються рідше: тригональні призми – 8 %, архімедові антипризми – 2 %, тетрагональні додекаедри – 15 %, які покриті сіткою з тетраєдрів та октаєдрів.

Незалежно від Бернала, вивчення щільно упакованої системи сталіх сфер проводив Скотт [16], використовуючи більш досконалу техніку для вимірювання координат центрів сфер. Отримана ним модель дуже схожа на модель Бернала, а результати аналізу статистично еквівалентні.

Берналом також була побудована модель випадкового щільного пакування (ВЩП) за допомогою сфер і спиць [14]. Ця модель була достатньо велика, щоб виключити вплив крайових ефектів. У регулярних одноатомних структурах зі щільним пакуванням (напр., у кубічній гранецентрованій) можуть існувати тільки два із п'яти вищезгаданих дельтаедрів: правильні тетраедр та октаедр. Інші багатогранники в регулярній (кристалічній) структурі не реалізуються; навіть невелика їхня кількість виключає можливість утворення регулярної ґратки великих розмірів.

Як виявилось, найпоширенішою конфігурацією атомів у моделях ВЩП є тетраедр. Тетраедри, сполучаючись один із одним, утворюють певну структуру, яку Бернал назвав псевдоядром. Назва "ядро" пов'язана з тим, що об'єднання тетраедрів утворюють щільну тверду структуру, а "псевдо" – процес утворення такої структури не може продовжуватись більше кількох атомних радіусів і не може призвести до утворення регулярного пакування. Щільність пакування сфер у тетраедрі (відношення об'єму сфер до повного об'єму тетраедра) становить 0,7795 та перевищує аналогічне значення 0,7405 для кубічної гранецентрованої ґратки. Уперше було помічено цікаву властивість ВЩП – наявність майже прямих ліній атомів довжиною до шести атомних діаметрів, які Бернал назвав колінеаціями (collineations). При цьому відхилення від прямої лінії не перевищували 5–10°.

Колінеація, на думку автора, може відігравати певну роль у процесах переносу в рідині. Якщо колінеація закінчується діркою, то вся лінія може зміститись у поздовжньому напрямку, заповнюючи дірку. Отже, модель структури ВЩП можна апроксимувати сукупністю одномірних, більш-менш лінійних, випадково орієнтованих ланцюжків атомів, які перетинаються в кожній точці.

Наступним кроком уперед стала механічна модель ВЩП, запропонована Фіннеєм [17] із 7994 кульок. Для отриманої моделі максимальний коефіцієнт пакування η становив 0,6366, середнє число граней поліедрів Вороного (ПВ) дорівнювало 14,25 (геометричне координатне число), середнє число ребер граней ПВ – 5,16. Порівняння експериментальної ФПР для аморфного $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ [18] із кривою, розрахованою з моделі Фіннея (рис. 12.3), указує на їхнє задовільне узгодження: збігаються положення максимумів та відтворюється розщеплення другого максимуму. Можна сказати, що модель Фіннея виявилась першою, яка відтворила експериментальну ФПР для аморфного матеріалу.

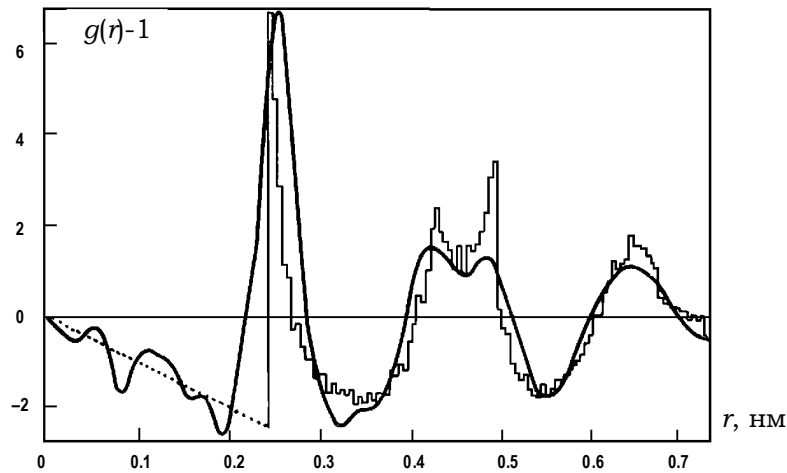


Рис. 12.3. Порівняння ФРР, розрахованої для моделі ВЩУ Фіннея із 7994 атомів, та експериментальної ФРР для аморфного $Ni_{76}P_{24}$ [17]

Реалізація механічних моделей та їхні дослідження – трудомістке завдання, тому пізніше, завдяки появі потужних обчислювальних машин, було отримано математичні аналоги механічних моделей. Докладніше про це – у розд. 12.6.

12.4. Квазікристалічні моделі

Квазікристалічний підхід історично почав розвиватися після перших рентгенодифракційних досліджень рідин, результатом яких було встановлення впорядкованості в розташуванні частинок на невеликих відстанях від довільно вибраної частинки, що отримало назву **ближній порядок**. Для характеристики ближнього порядку Церніке та Прінс [19] увели функцію радіального розподілу атомів $4\pi r^2 \rho(r)$ ($\rho(r)$ – радіальна функція розподілу атомної густини), яка задається таким чином, що $4\pi r^2 \rho(r) dr$ визначає число атомів або молекул, що знаходяться у сферичному шарі товщиною від r до $r + dr$ на відстані r від центрального атома.

Подальший розвиток такого підходу показав наявність подібності властивостей рідини та твердих тіл у температурному інтервалі поблизу температури кристалізації, що стимулювало розвиток квазікристалічних моделей [4; 20].

Першою з них була модель на основі "розмитої" кристалічної ґратки, відома як модель "структурної" дифузії. Для ідеального кристалу, що не містить дефектів, функції $\rho(r)$ і ФРРА відрізняються від нуля в ряді дискретних значень $r_1 < r_2 < \dots < r_j$ ($j = 1, 2, 3, \dots$). Отже, щодо ближнього порядку ідеальний кристал можна описати сукупністю дискретних значень відстаней, які можна розрахувати для будь-якої кристалічної структури [1]. Радіальний розподіл атомів у кристалі прийнято зображати вертикальними прямими, висота яких n_j – це число атомів, центри яких лежать на сфері радіусом r_j . Вважається, що при переході від кристалу до рідини положення атомів буде "розмиватись" за законом Больцмана. Іншими словами, вертикаль, що зображає n_j у кристалі, трансформується у криву гауса. У результаті отримуємо вираз для функції парного розподілу атомів $g(r)$

$$g_j(r) = \frac{n_j}{\sqrt{2\pi\bar{\xi}^2}} e^{-\frac{(r-r_j)^2}{\bar{\xi}^2}}, \quad (12.1)$$

де $\bar{\xi}_j^2 = 2Dr_j$, а D – коефіцієнт "структурної" дифузії. Тоді повна функція $g(r)$, яка враховує теплові коливання атомів навколо статистично розкиданих положень рівноваги та ліквідацію дальнього порядку, матиме вигляд

$$g(r) = \sum_j \frac{n_j}{\sqrt{2\pi(\alpha + 4Dr_j)}} e^{-\frac{(r-r_j)^2}{\alpha + 4Dr_j}}, \quad (12.2)$$

де $\alpha = 2k_B T/f$, k_B – стала Больцмана, f – фактор квазіпружної сили. На основі цього рівняння можна розрахувати модельні функції радіального розподілу атомів, виходячи із певних кристалічних ґраток.

Однак квазікристалічна модель відтворює не структуру досліджуваного стану, а лише відповідні їй функції розподілу, нерідко обмежуючись при цьому лише якісною відповідністю. Таке застосування має формальний характер. Звичайно ж будь-яка модель має кількісно описувати експериментальні функції розподілу на основі точного математичного формалізму з мінімально можливим числом параметрів. Однак, це є необхідною, але не достатньою умовою, оскільки остання передбачає наявність масиву координат атомів, що дає можливість детально проаналізувати характер локального оточення атомів. Удосконалення квазікристалічної моделі було запропоновано в роботі [21], де отримали вираз для функції розподілу у вигляді

$$4\pi r^2 g(r) = \frac{r}{\sqrt{\pi}} \sum_j \frac{n_j}{r_j \sigma_j} \left\{ e^{\left(\frac{(r-r_j)^2}{2v_j^2} \right)} - e^{\left(\frac{(r+r_j)^2}{2v_j^2} \right)} \right\}, \quad (12.3)$$

де r_j – радіус-вектор стосовно вибраної точки відліку, $\sigma_j = \alpha + \beta r_j$, α та β – константи.

Параметри r_j та n_j не збігаються точно з радіусами r_j^0 і координаційними числами n_j^0 координаційних сфер кристалічного тіла. У найпростішому випадку їх записують як $r_j = k r_j^0$, що аналогічно ізотропному розтягненню (стисненню) вихідної кристалічної ґратки, та $n_j = \rho^* / \rho k^3 (1 - \beta / r_j) n_j^0$, де множник у круглих дужках дає правильну асимптотичну поведінку функції розподілу. Таким чином, квазікристалічна модель в інтерпретації [21] задається чотирма параметрами – r_1^0 , α , k , β .

У [22] запропонована ідея, згідно з якою кожній точці r_j відповідає деяка локальна структура, що характеризується певним чином орієнтованою відносно початку координат мікрокристалічною ґраткою. "Структурна" дифузія реалізується через флуктуацію значень векторів r_j і кутів Ейлера, які характеризують відповідно положення та орієнтацію ґраток. Фактично це є ансамбль мікрокристаліків, які випадково орієнтовані, деформовані й розмежовані неупорядкованою фазою. Виходячи з цих положень, було отримано формулу для розрахунку функції розподілу

$$4\pi r^2 g(r) = \frac{r}{\rho \sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2D(r-r_0)}} \sum_j \frac{n_j}{r_j} \left\{ e^{\left(\frac{(r-r_j)^2}{4D(r-r_0)} \right)} - e^{\left(\frac{(r+r_j)^2}{4D(r-r_0)} \right)} \right\}, \quad (12.4)$$

де r_j – радіус-вектор відносно вибраної точки відліку, D , r_0 – параметри, ρ – атомна густина.

Квазікристалічні моделі на основі розмитих за вказаним алгоритмом границьованої кубічної (ґцк), об'ємноцентрованої кубічної (оцк) та гексагональної ґраток не спромоглись коректно описати всю сукупність експериментальної інформації для аморфних і рідких металів.

У подальшому квазікристалічна концепція була дещо покращена за рахунок введення обмеження масштабу композиційного впорядкування аморфних сплавів на основі структури кристалічних фаз [23]. Найважливіші аморфні матеріали кристалізуються у структурах типу

Fe_3C або Ni_3P , у зв'язку з чим локальне впорядкування аморфних матеріалів описували на основі даних кристалічних фаз, у межах моделі визначеної локальної координації [24]. Згідно з цією моделлю у структурі аморфних сплавів метал-металоїд є тригональні призми та інші поліедри, утворені металічними атомами, які зустрічаються у відповідних кристалічних сполуках. У цьому випадку локальна структура аморфного сплаву $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ описується тригональними призмами, утвореними атомами паладію з атомом кремнію всередині, які з'єднані між собою ребрами та хаотично орієнтуються у просторі.

Незважаючи на певні успіхи в описуванні експериментальних кривих СФ та ФРРА, при застосуванні квазікристалічних моделей виникає низка проблем:

- 1) невідомо як потрібно оточувати кожну структурну одиницю (мікрокристалик) областями із частковим упорядкуванням, щоб виконувалась топологічна сумісність і був відсутній дальній порядок;
- 2) висока енергія поверхні розділу між мікрокристаликами призводить до нестабільності аморфної фази;
- 3) велика кількість поверхневих атомів стосовно внутрішніх, що дестабілізує аморфну фазу.

Наприклад, якщо розміри мікрокристаликів дорівнюють трьом елементарним коміркам, то близько половини атомів лежать на поверхні [25]. Тут доречно навести висловлювання І. Фішера [4], який уважав, що будь-яка квазікристалічна модель рідини може застосовуватись лише у вузькій області стану поблизу лінії плавлення. Як альтернатива розглянутій моделі виникла пропозиція описувати результуючу структуру у вигляді аморфного кластера.

12.5. Топологічні моделі пакувань

Добре відомо, що кристалічні структури, які постулює кристалографія, є деякими ідеальними ґратками. У реальних кристалічних структурах є різноманітні дефекти: дислокації, домішки тощо. Тому цікавим для невпорядкованих систем (напр., аморфних металів) є отримання деякої стандартної структури, на основі якої можна було б, уводячи різноманітні дефекти, наблизитись до розуміння реальної структури невпорядкованих матеріалів.

Такі моделі є фактично кластерами, які не мають трансляційної періодичності кристалічної ґратки, а утворюються за рахунок повторю-

ваності локального тетраедричного пакування. У [26] наведено деякі з таких кластерів, які навіть стабільніші, ніж кристалічні кластери з такою ж кількістю атомів. На рис. 12.4 подано деякі з них: семиатомний (а) – декаедр, де п'ять атомів утворюють п'ятикутник в одній площині, а два інших розташовуються зверху і знизу площини; 13-атомний – ікосаедр (б), у якому 12 атомів оточують 13-й.

Ікосаедр є найстабільнішою конфігурацією, яка відповідає мінімуму енергії. Однак тетраедричне пакування не може заповнити весь простір. Для декаедру сумарна невідповідність кутів становить $7,5^\circ$, а зі збільшенням кількості атомів невідповідність накопичується, що призводить до значних деформацій. Тому великі кластери із тетраедрів стають енергетично не вигідними. Кластери, які складаються з октаедрів і тетраедрів, не мають такого обмеження в розмірі. Наприклад, 55-атомний кластер Маккея [26] (рис. 12.4 в), 127-атомний кластер, який складається із тринадцяти 13-атомних ікосаедрів, сполучених октаедрами (рис. 12.4 г) та 471-атомний кластер, який можна розглядати, як тринадцять 55-атомних кластерів Маккея (рис. 12.4 д), що є взаємопроникними.

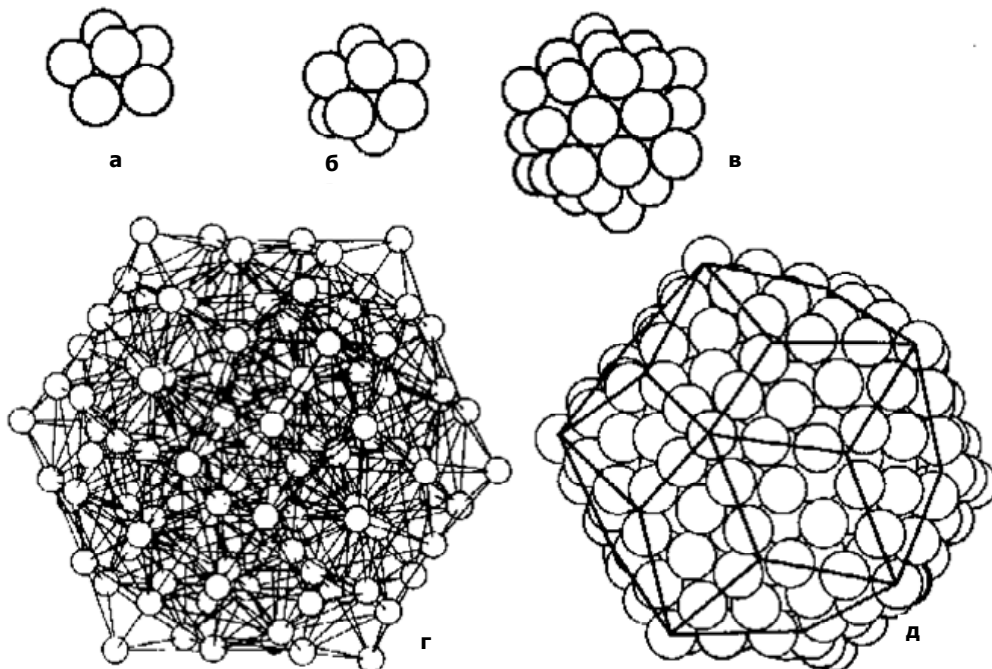


Рис. 12.4. Кластери, які не мають трансляційної періодичності кристалічної ґратки [26]

Оскільки неможливо заповнити евклідовий простір лише некристалічними фігурами, наприклад ікосаедрами, то цілком прийнятним є перехід до іншого простору, що відрізняється від евклідового і який можна заповнити даними поліедрами [27]. Системи з випадковим щільним пакуванням можуть бути класифіковані за допомогою проєкції однозначно упорядкованих у просторі постійної кривизни структур на традиційний тривимірний простір. При переході з такого простору на традиційний евклідовий виникають дефекти розклинювання, які розглядаються як дефекти сполучення в аморфних металах. Для розуміння цього підходу можна навести такий приклад: площину неможливо щільно заповнити правильними п'ятикутниками, проте ними можна заповнити двовимірний сферичний простір, тобто вписати у сферу додекаедр. Звичайно ж, перехід від евклідового простору до тривимірного сферичного позбавлений такої наочності.

У [27], використовуючи чотиривимірний простір позитивної кривизни (простір Рімана), як ідеальний аморфний кластер запропонували 120-вершинний багатогранник (політоп-120), утворений із 600 тетраедрів. Із цього політопу можна отримати й інші кластери, які відповідають певним класам аморфних металів. Процедура отримання структурних моделей на основі заповнення викривленого простору містить такі етапи [23]:

- 1) аналіз дифракційних даних для даного класу матеріалів, установлення індивідуальних характеристик ближнього порядку;
- 2) вибір відповідного цьому локальному порядку політопу з метою заповнення викривленого тривимірного простору;
- 3) проєктування отриманої "ґратки" на тривимірний евклідовий простір;
- 4) збільшення моделі до розмірів, які визначаються потужністю комп'ютера;
- 5) проведення релаксаційної процедури стандартними методами;
- 6) включення процедури термореалізації, що передбачає врахування теплових коливань.

Як було сказано вище, для отримання реальної структури необхідно спроектувати чотиривимірну сферу на тривимірний простір Евкліда, що викликає неоднорідні деформації лінійних розмірів тетраедрів. Проєкція політопу-120 призводить до утворення дефектів пружної деформації та площин з порушенням локальним упорядкуванням.

Найважливішим для моделей даного класу є здатність до передбачення найбільш стійких структур неупорядкованих матеріалів, а також проведення класифікації структур і визначення ідеальної струк-

тури, на основі якої можна однозначно ідентифікувати різноманітні дефекти. Найбільш широко цей метод використовувався для аморфних матеріалів [28].

12.6. Моделі випадкового щільного пакування твердих сфер і випадкової структурної сітки

Поява та бурхливий розвиток обчислювальної техніки сприяли значному прогресу в опису властивостей і структури некристалічних речовин: простих рідин (рідкі метали, зріджені інертні гази), розплавів, розчинів та аморфних тіл. Застосування ЕОМ для створення моделей, дослідження на їхній базі локальної структури та порівняння з експериментальними даними дозволило отримувати детальнішу інформацію про характер упорядкування атомів у некристалічних матеріалах.

Серед перших успішних машинних моделей були моделі випадкового пакування твердих сфер і випадкової структурної сітки. Паралельно із квазікристалічною моделлю для опису структури аморфних матеріалів почали застосовувати неперервну випадкову структурну сітку як деяку ідеалізовану структурну модель [25]. У даній моделі всі зв'язки насичені, і координація атомів кожного типу відповідає вимозі нормальної ковалентності. Також потрібно згадати модель, яка пізніше стала класичною, – модель випадкової тетраедричної сітки Полка [25], що являє собою структуру із "кульок" та "паличок" і містить 440 атомів.

Що стосується одноелементних аморфних матеріалів, то ковалентні зв'язки у випадковій структурній сітці визначаються однозначно. Для багатокомпонентних систем існує два способи визначення зв'язків у моделях. Перший – модель сітки з випадковими ковалентними зв'язками, тобто розподіл типів зв'язків між атомами є статистичним. Другий спосіб враховує відносні енергії зв'язків і ґрунтується на припущенні, що для всіх складів більш вигідні гетерополярні зв'язки між атомами – модель хімічно впорядкованої сітки. Довжини зв'язків у даних моделях збігаються з відповідними кристалічними фазами, або ж рівні сумі ковалентних радіусів атомів. Статистичний характер сітки виникає за рахунок статистичного розподілу двограних кутів між сусідніми тетраедрами. Модель випадкової структурної сітки дає непогані результати для опису структури аморфних матеріалів.

Досліджуючи аморфні матеріали, Беннетт [29] реалізував модель на основі послідовного укладання твердих сфер на початковий зародок

із трьох сфер таким чином, щоб кожна наступна сфера знаходилася у контакті із трьома та залишалася нерухомою. Аналогічний механізм реалізується у випадку осадження пари при абсолютному нулі, а отриманий агрегат сфер не містить елементів кристалічності. При реалізації моделі дотримувались одного із двох критеріїв: "глобального" – сфера додається в положення, яке найближче до центра зародкового кластера, та "локального", коли сфера має перебувати на найменшій відстані від площини, у якій знаходяться центри трьох найближчих сфер. "Локальна" модель містила 1500 сфер, а "глобальна" – 3999 з коефіцієнтами пакування, відповідно $\eta = 0,60$ та $\eta = 0,62$. Оскільки дані величини менші значення $\eta = 0,6366$, отриманого Берналом [14] і Фінеєм [17], то було зроблено висновок про непридатність моделей для опису аморфних речовин, що підтвердилося порівнянням отриманих ФПР із даними Фінея.

Алгоритм Беннетта було використано в багатьох роботах з моделювання структури аморфних тіл. Наприклад, у [30] на основі модифікованого "глобального" методу Беннетта із зародком у вигляді правильного тетраедра було отримано декілька різних моделей. При їхній будові кожна наступна тверда сфера додавалася в положення, яке містилося на відстані від σ до $k\sigma$ до трьох найближчих твердих сфер у моделі. Моделі відрізнялися одна від одної значенням k ($k = 1,06, 1,2, 1,3, 1,4, 1,6$ і $2,0$).

Кількість сфер у реалізованих моделях становила відповідно 4000, 4000, 4000, 3460 і 1770, а коефіцієнт пакування зростає зі збільшенням параметра k від мінімального значення 0,492 до максимального 0,627. На рис. 12.5 представлено ФПР для отриманих ансамблів твердих сфер з різними значеннями k .

Значення η для $k = 2,0$ збігалося з отриманим Беннеттом, звідки автори зробили висновок, що дана модель еквівалентна беннеттівській. Порівняння розрахованих ФПР з експериментальними для аморфного заліза показало, що найкраще узгодження має місце при $k = 1,2$.

Іншою модифікацією була модель, запропонована в [31], у якій початковим зародком теж виступав правильний тетраедр, проте сфери додавались у положення, які вибирались випадково на відстанях, рівних діаметру сфери. Узгодження розрахованої та експериментальної ФПР для тонких плівок аморфних металів виявилось задовільним [32–33] (рис. 12.6). Уведення до моделі теплових флуктуацій і зниження регулярності тетраедрів дозволяє використовувати її для опису рідкого стану.

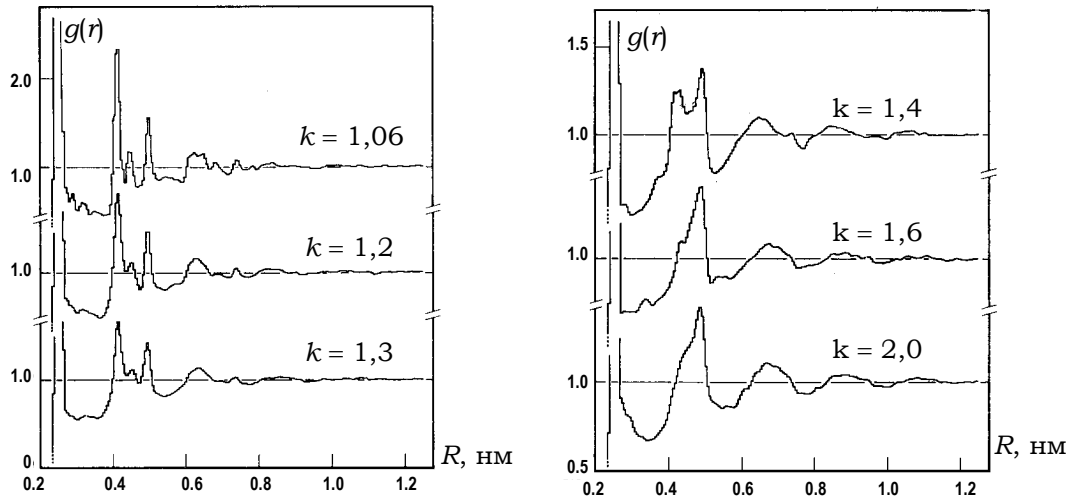


Рис. 12.5. Гістограми функцій парного розподілу для ансамблів, отриманих на основі модифікованого "глобального" методу Беннетта [30] з різними значеннями параметра k

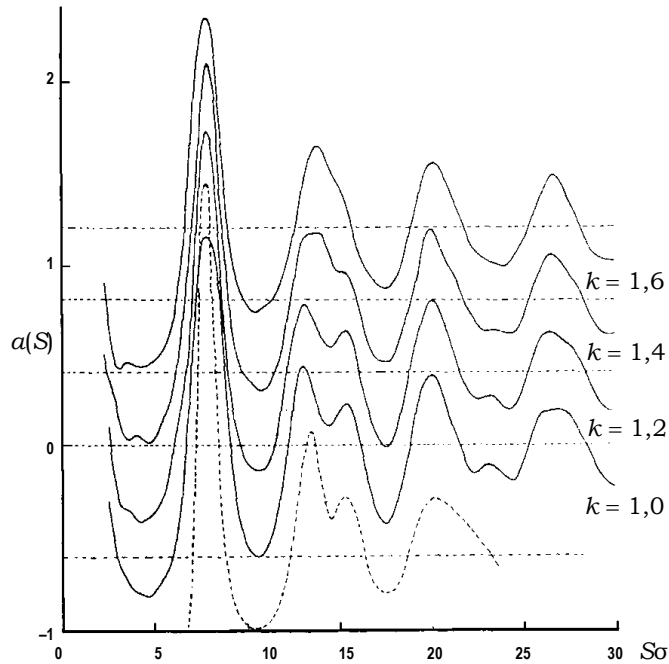


Рис. 12.6. Структурні фактори, розраховані для моделі випадкового тетраедричного пакування із різними значеннями k (суцільна лінія) порівняно з експериментальним СФ для S_0 (пунктир) [32]

Описані моделі ігнорували колективні перегруповування, необхідні для досягнення високих значень коефіцієнта пакування η , у зв'язку з чим Фінней [34] запропонував алгоритм для побудови максимально ущільнених упаковок шляхом стискування твердосферного газу. Суть алгоритму полягає в тому, що в межах сфери випадково розміщують певну кількість атомів (у даному випадку 500), потім рухаючи атоми знімають перекривання між ними. Далі радіус кожної сфери збільшують на певну величину і знову знімають перекривання, яке виникло внаслідок цього. У результаті таких операцій досягається високий коефіцієнт пакування $\eta = 0,665$. Він на 4 % більший за $\eta = 0,637$, що розрахований з попередніх щільних пакувань [17], які автор називає "розширені щільні пакування".

Отримана ФПР виявляє деякі відмінності: відбувається зростання інтенсивності розщеплення другого максимуму при збільшенні густини. Відмінність між максимально ущільненими та розширеними щільними пакуваннями полягає в топологічних характеристиках полієдрів Вороного, побудованих для даних моделей.

Наступним важливим кроком у моделюванні було застосування процедури релаксації випадкового щільного пакування сфер, або структурних одиниць-кластерів, що передбачає врахування потенціалу міжчастинкової взаємодії. Як кластер найчастіше обиралась група атомів, утворених деформованими тетраедрами [31] або ікосаедрами [35]. Взаємодія враховується у випадку, коли відстань між атомами менша, ніж r_{\max} . У межах лінійного наближення для одного з компонентів повної сили F_x , який діє на i -тий атом з боку всіх інших атомів, що потрапляють до сфери r_{\max} , використовують вираз [23]

$$F_x(r_i + \Delta r_i) = F_x(r_i) + \sum_j \frac{\partial F_x(r_i)}{\partial(r_{ji})} \Delta r_{ji}, \quad (12.5)$$

де r_i – положення атома до переміщення, Δr_i – його релаксаційне зміщення. Локальний мінімум досягається у випадку, коли $F_x(r_i + \Delta r_i)$ дорівнює нулю.

На рис. 12.7 подано приклад релаксації моделі Беннетта з потенціалом Морзе порівняно з експериментальною $g(R)$ для рідкого кобальту [32]. Процедуру релаксації було застосовано для 888 внутрішніх атомів 3999-атомної моделі Беннетта [29].

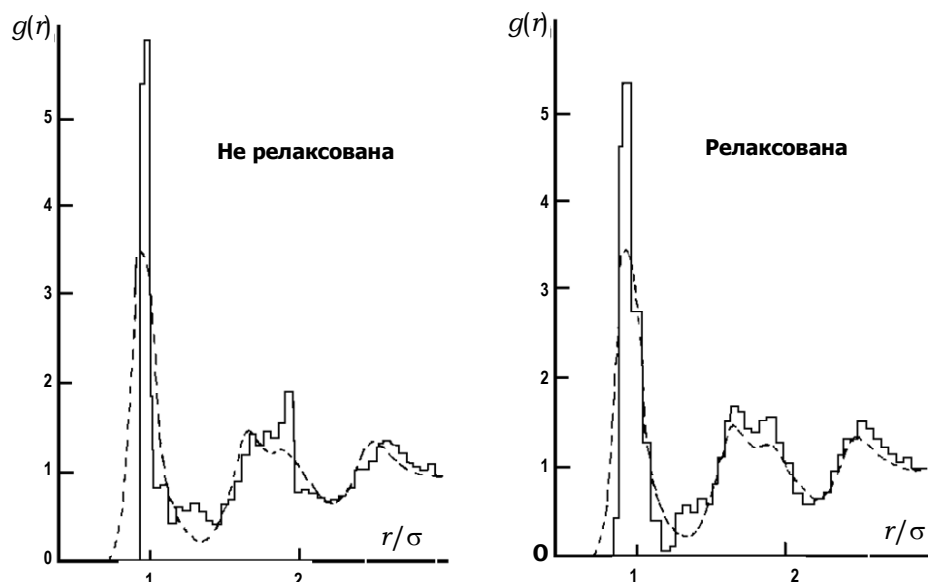


Рис. 12.7. Функції парного розподілу, отримані для нерелаксованої та релаксованої із потенціалом Морзе, моделі Беннетта, порівняно з експериментальною $g(r)$ для кобальту (пунктир) [32]

Як видно з рисунку, розраховані ФПР для цієї моделі краще узгоджуються з експериментом, ніж сама модель Беннетта. Для випадку двокомпонентних систем можна навести приклад [36], у якій модель ВЩП твердих сфер, яка відповідає металічному склу $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, було релаксовано з використанням потенціалу Леннарда-Джонса. Виявилось, що отримана модель добре відтворює структурні характеристики ближнього порядку стекол типу перехідний метал – металоїд, а саме – відсутність контакту між атомами металоїду. Однак цей шлях не знайшов широкого застосування через труднощі з вибором потенціалу та неможливість релаксації значних конфігурацій атомів.

12.7. Моделювання структури води

Найскладніший об'єкт для моделювання серед неупорядкованих систем – вода та водні розчини. Складність полягає в першу чергу внаслідок наявності водневих зв'язків між молекулами в розчині та складної динамічної структури, яка передбачає присутність різноманітних кластерів із різними часовими діапазонами існування [37]. Во-

да та водні розчини є унікальними системами, структура та властивості яких дуже сильно відрізняються від усіх інших речовин.

Багато вчених пропонували різноманітні варіанти опису структури води, які часто суттєво відрізнялися між собою. Проте яку з цих модельних структур води вважати "прийнятною"? Очевидно, що "прийнятною" модельною структурою можна вважати тільки ту, яка краще пояснює та описує фізико-хімічні властивості води та її розчинів. Однак, навіть на сьогодні, коли пройшло понад 100 років від першої серйозної структурної моделі, відсутня теорія, яка б дозволила пояснити всі експериментальні властивості води.

До цього часу запропоновані різноманітні моделі структури рідкої води, детальний огляд яких наведено у роботі [38]. У даній роботі ми обмежимося основними етапами розвитку уявлень про структуру води, які лягли в основу багатьох її моделей.

Гідрольна теорія будови води. У 1904 р. фізиком Уільямом Сазерлендом була запропонована теорія, згідно з якою вода в рідкому стані, крім молекул, складається також із часток $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ і т. п., які, відповідно, назвав дигідролем, тригідролем, тетрагідролем. Це дослідження моделі води, яку спочатку називали гідрольною, а пізніше кластерною, дозволило пояснити певні властивості води. Однак експериментально визначити кількість молекул у полігідролях не вдалося, і дослідники довгий час будували структурні моделі води, вибираючи її випадково.

Двоструктурні моделі. Завдяки появі такого потужного прямого методу дослідження атомної структури води, як дифракція рентгенівських променів, можна встановити, що вода є впорядкованою рідиною, молекули якої зв'язані водневими зв'язками. Тобто експериментально було підтверджено наявність ближнього порядку. Це був несподіваний результат, оскільки в той час панувала *теорія неперервності* рідкого й газового стану Ван-дер-Ваальса, яка не робила якісної відмінності між рідинами та газами. Наявність незаперечних фактів існування локального впорядкування потребували нових моделей структури.

Одною із перших моделей, які визнавали існування ближнього порядку у водних розчинах, була модель Дж. Бернала та Р. Фаулера [39], яка припускала наявність у рідкій воді двох різних типів структур. Одна з них зберігає льодоподібну конфігурацію, де в локальному оточенні молекули води зберігаються чотири сусіди, причому ці сусіди зв'язані водневими зв'язками, утворюючи тетраedr. Друга структура характеризується щільною упаковкою молекул і практично не взаємодіє із льодоподібною за рахунок водневого зв'язку. Зі зростанням тем-

ператури молекули відриваються від тетраедричного каркасу, утворюючи більш щільну упаковку молекул.

Згідно із двоструктурною моделлю зменшення об'єму при плавленні льоду відбувається за рахунок зміни тривимітоподібної (менш щільне пакування) структури льоду кварцеподібним (більш щільним) розташуванням молекул з координаційним числом 4. Збільшення густини води між 0 і 4 °С також обумовлене перетворенням структур тривимітоподібна-кварцеподібна. Зображення води у вигляді двох структур було значним внеском до розвитку моделі води та суттєво впливало на велику кількість наступних теорій структури чистої води та її розчинів. Наприклад, у 50-ті рр. дуже поширеною була модель води як суміші двох "мікрофаз", які відрізняються багатьма властивостями (густиною, стискуваністю і т. п.). При цьому пропонувалося, що в менш щільній "мікрофазі" молекули сполучаються між собою водневими зв'язками, а в більш щільній – ці зв'язки відсутні. Одним із найяскравіших прикладів візуалізації цієї ідеї був рисунок, що зображав кластери води, які складаються із зв'язаних водневим зв'язком молекул, що "плавають" серед вільних молекул [40].

Моделі молекулярних асоціатів. Деякі структурні моделі води, які раніше широко використовувались, на сьогодні мають лише історичне значення. У них вода зображалася як рівноважна суміш малих агрегатів молекул води. Ейкен, наприклад, висунув ідею щодо наявності у структурі води восьмимірних асоціатів $(\text{H}_2\text{O})_8$, які утворюються у випадку такої орієнтації двох сусідніх молекул, коли потенціальна енергія їхньої взаємодії стає мінімальною [37]. Припускалося існування в рідкій воді різноманітних кільцеподібних структур.

Моделі із заповненням пустот. Кларатна модель води. Уявлення про тетраедричне оточення молекул приводять до висновку щодо великої ажурності структури води та наявності у ній пустот. Це дозволило О.Я. Самойлову запропонувати модель, відповідно до якої ближня впорядкованість у розташуванні молекул води може бути охарактеризована як розмита тепловим рухом структура звичайного гексагонального льоду Ih. При цьому пустоти цієї ажурної структури частково заповнені вільними молекулами води [41]. Зі зростанням температури проходить заповнення цих порожнин і порушення льодоподібної структури води.

У 1959 р. Лайнус Полінг, вивчаючи будову кларатів (сполук води з атомами інертних газів), запропонував кларатну будову води. На його думку, чиста вода має структуру, аналогічну структурі гідратів газів (додекаедрична пустота, яка утворена молекулами води, зайнята мо-

лекулами газів), у якій положення відповідних молекул газу замінені молекулами води [42]. Тобто, згідно з цією моделлю, рідка вода являє собою "гідрат води". Значним недоліком моделі Полінга є те, що в ній передбачається наявність у структурі води помітного дальнього впорядкування, а це суперечить результатам дифракційних досліджень.

Модель дефектних водневих зв'язків. У цій моделі водневі зв'язки розглядаються скоріше як дефектні, ніж розірвані, що мають місце в попередніх моделях. Фактично було запропоновано модель структури води як *неперервної сітки* із водневих зв'язків. Вважається, що молекули в рідині, подібно молекулам льоду, мають по чотири зв'язки. Однак сітки, утворені молекулами, трактуються як нерегулярні й перемінні на противагу впорядкованим кристалічним ґраткам декількох типів, що були знайдені для льоду. Дж. Поплом [43] була зроблена спроба описати воду як неперервну сітку, яка містить вигнуті водневі зв'язки. Молекули H_2O , зберігаючи повністю водневі зв'язки при невеликому їхньому вигині, займають місця в тетраедричному каркасі, а зі збільшенням вигину намагаються заповнити пустоти. Попл довів, що його модель може пояснити діелектричну сталу води та зменшення об'єму льоду при плавленні.

Саме ці моделі найкраще узгоджуються з більшістю відомих експериментальних даних про структуру води. Область молекулярних оточень, які розглядаються в цих моделях, відповідає напівширині незв'язаних валентних смуг води. Завдяки широко розповсюдженій системі водневих зв'язків, які є в цих моделях, пояснюється велика діелектрична стала води та її енергія пароутворення, аномальна рухливість протонів у рідині тощо.

У 60-ті рр. ХХ ст. почалася тенденція до зближення трьох основних груп моделей води. Прибічники класичної моделі трьох фаз починають уважати, що в щільній "мікрофазі" молекули утворюють водневі зв'язки, прибічники ж кларатних моделей говорять про те, що молекули у пустотах зв'язані водневим зв'язком з каркасними молекулами. Таким чином, двоструктурна та пустотна моделі наближаються до моделей, що враховують неперервність сітки водневих зв'язків.

З часом існування неперервної сітки з водневих зв'язків у структурі води стало фактом, у якому ніхто не сумнівався (особливо після застосувань перколяційних досліджень до аналізу структури води у роботах [44]). Поріг перколяції для тривимірної сітки, у кожному вузлі якої можуть сходитися чотири зв'язки відповідно до цих робіт, лежить у діапазоні від 1,6 до 1,7. Саме таке мінімальне число водневих зв'язків має припадати в середньому на одну молекулу води (вузол

даної сітки) для того, щоб кластер, зв'язаний водневими зв'язками, охоплював усю систему (але не обов'язково всі молекули). Згідно з оцінками існуючих на той момент моделей води, у всіх моделях середнє число водневих зв'язків на молекулу переважало знайдений поріг перколяції. Навіть для моделі, запропонованій у роботі [40], на молекулу води припадало в середньому 1,85 зв'язків [38]. Приймаючи модель неперервної сітки, дослідників цікавило: по-перше, наскільки ця сітка водневих зв'язків неоднорідна, по-друге, чи правомірно виділяти у цій сітці області, які можна трактувати як дві різні "мікрофази" у двоструктурних моделях.

Континуальні моделі структури води, як було зазначено в роботі [45], будуються на основі флуктуаційної концепції водневого зв'язку, тобто уявлення про різноманітність локальних квазірівноважних конфігурацій окремих водневих зв'язків. Основою структури рідкої води є випадкова, тетраедрично координована сітка водневих зв'язків з великими флуктуаціями властивостей окремих зв'язків.

Слід зазначити, що жодна із розглянутих теорій не описує повністю існуючі експериментальні фізико-хімічні властивості води. Однак певну перспективність має об'єднання ідеї заповнення пустот із ідеєю кооперативного характеру водневих зв'язків.

Інший підхід до опису структури води ґрунтується на створенні, у першу чергу, структурної моделі одиночної молекули води (простої "цеглинки" у структурі води), а вже потім із цих молекул генерують різноманітні моделі за допомогою методів комп'ютерного моделювання. Одна з популярних моделей молекули – це модель, запропонована Н. Бьєрумом [46]: три атомні ядра утворюють рівнобедрений трикутник з ребром 0,99 Å. Два позитивні точкові заряди на атомах водню та два негативних заряди на електронних парах кисню розташовуються у вершинах тетраедра (рис. 12.8).

Для того, щоб відтворити експериментальну величину дипольного моменту рівну 1,87 Дебая, заряди у вершинах тетраедра мають бути 0,171 від заряду електронів. Ця модель молекули води передбачала багато експериментальних властивостей води, проте її недоліком можна вважати жорсткість молекули, тобто в ній всі відстані та кути між атомами залишаються фіксованими.

Наступним кроком у розвитку моделі молекули води було створення моделі, що придатна для опису коливань, у якій атоми жорстко не фіксуються: атоми зв'язані не "стержнями", а "пружинками", які можуть розтягуватися та згинатися. Така модель молекули являє собою набір формул, які описують сили взаємодії між атомами та широко викорис-

товується в комп'ютерних розрахунках поведінки молекул води методами молекулярної динаміки й Монте-Карло.

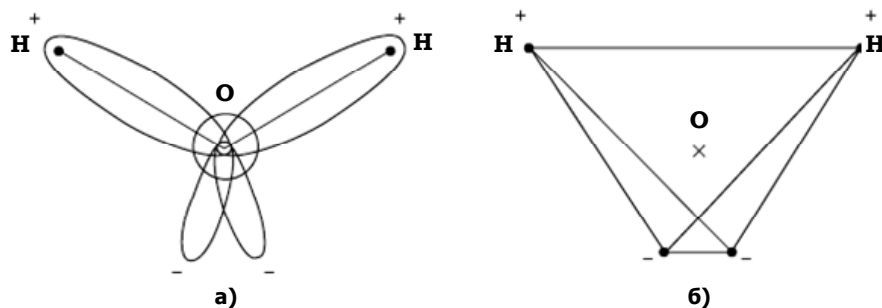


Рис. 12.8. Розподілення позитивних і негативних зарядів у молекулі води (а) та її тетраедрична модель (б)

Сьогодні всі дослідники погоджуються з тим, що основою структури води є сітка водневих зв'язків, яка охоплює всі молекули води. Їхні погляди відрізняються в тому, яким чином формується ця сітка та яка її будова.

Література

1. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Л., 1977.
2. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. – Фрунзе, 1987.
3. Наберухин Ю.И. // Журн. структурн. химии. – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 62–80.
4. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М., 1961.
5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л., 1975.
6. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М., 1977.
7. Галишев А.Е., Скрипов В.П. // ЖСХ. – 1980. – Т. 21, № 2. – С. 46–50.
8. Hirata F., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. – 1981. – Vol. 74, № 12. – P. 6867–6874.
9. Лучников В.А., Медведев Н.Н., Апельхаген А., Гайгер А. // Расплавы. – 1997. – № 3. – С. 95–104.
10. Собственные структуры конденсированных систем. Машинное моделирование леннард-джонсовских систем / Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. – Киев, 1986. – (Препр. / ИТФ 86–68 р).
11. Stillinger F.H., Weber T.A. // J. Chem. Phys. Rev. – 1984. – Vol. 80, № 9. – P. 4434–4437.
12. MacGreevy R.L. // J. Phys. Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13, № 46. – P. R877–913.

13. McGreevy R.L., Zetterström P. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 7, № 9. – P. 41–47.
14. Бернал Дж., Кинг С. *Физика простых жидкостей*: В 2 ч. – М., 1971. – Ч. 2.
15. Бернал Дж. Д. // *Успехи химии*. – 1961. – Т. 30, № 10. – С. 1312–1323.
16. Skott G.D. // *Nature*. – 1962. – Vol. 194, № 9. – P. 956–957.
17. Finney J.L. // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* – 1970. – Vol. 319, № 3. – P. 479–493.
18. Cargill G.S. // *J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 41, № 5. – P. 2248–2250.
19. Крокстон К. *Физика жидкого состояния*. – М., 1978.
20. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. – Л., 1975.
21. Наберухин Ю.И. *Структурные модели жидкостей*. – Новосибирск, 1981.
22. Вагс S. // *Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 39, № 1. – P. 159–161.
23. Полухин В.А., Ватолин Н.А. *Моделирование аморфных металлов*. – М., 1985.
24. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы*. – М., 1987.
25. *Аморфные полупроводники* / Под ред. М. Бродского. – М., 1982.
26. *Металлические стекла*: Пер. с англ. / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтергодта. – Вып. 2: Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства. – М., 1986.
27. Kleman M.K., Sadoc J.F. // *J. Phys. Lett. (France)*. – 1979. – Vol. 40, № 21. – P. 1569–1574.
28. Chaudhari P., Levi A., Steinhardt P. J. // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43, № 20. – P. 1517–1520.
29. Bennett C.H. // *J. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43, № 6. – P. 2727–2734.
30. Ichikawa T. // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1975. – Vol. 29, № 1. – P. 293–302.
31. Leung P.K., Quinn J.J., Wright J.G. // *Phil. Mag. B.* – 1978. – Vol. 38, № 2. – P. 127–140.
32. Leung P.K., Wright J.G. // *Phil. Mag. B.* – 1974. – Vol. 30, № 1. – P. 185–194.
33. Leung P.K., Wright J.G. // *Phil. Mag. B.* – 1974. – Vol. 30, № 5. – P. 995–1008.
34. Finney J.L. // *Mat. Sci. and Eng.* – 1976. – Vol. 23, № 2–3. – P. 199–205.
35. Briant C.L., Burton J.J. // *Phys. status solidi (B)*. – 1978. – Vol. 85, № 1. – P. 393–402.
36. Lewis L.J., Harris R. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1984. – Vol. 61–62, p. 1. – P. 547–552.
37. Антонченко В.Я. *Физика воды*. – К., 1986.
38. Маленков Г.Г. // *ЖСХ*. – 2006. – Т. 47. – С. 5–35.
39. Bernal J.D., Fowler R.H. // *J. Chem. Phys.* – 1933. – Vol. 1. – P. 515–548.
40. Némety G., Scheraga H.A. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 36, № 12. – P. 3382–3416.
41. Самойлов О.Я. // *ЖСХ*. – 1965. – Т. 6. – С. 798–808.
42. Полинг Л. *Общая химия*. – М., 1974.
43. Pople J.A. // *Proc. Roy. Soc. A.* – 1951. – Vol. 205, № 1081. – P. 163–178.
44. Stanley H.E., Teixeira J., Geiger A., Blumberg R.L. // *Physica A.* – 1981. – Vol. 106, № 1–2. – P. 260–277.
45. Наберухин Ю.И. *Континуальная модель строения воды и водных растворов неэлектролитов*: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Новосибирск, 1986.
46. Bjerrum N. // *Science*. – 1952. – Vol. 115, № 2989. – P. 385–390.

Розділ 13

СУЧАСНІ МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ

13.1. Метод молекулярної динаміки (МД)

Класичний метод молекулярної динаміки був винайдений ще в середині 50-х рр. ХХ ст. Його сутність полягає в розрахунку на комп'ютері траєкторій руху частинок, що моделюють певний фізичний об'єкт. Ним може бути велика молекула, газ, рідина чи тверде тіло. Спочатку застосування методу МД було сильно обмежене внаслідок малої обчислювальної потужності комп'ютерів. Проте, із розвитком обчислювальної техніки, МД отримала широке застосування для моделювання різноманітних фізико-хімічних систем і процесів. Знаючи траєкторію кожної частинки в модельній системі (цю інформацію неможливо отримати в жодному експерименті), можна розраховувати, як термодинамічні (енергію, ентропію), так і кінетичні (коефіцієнт дифузії, в'язкість) властивості системи. Метод МД широко використовується для моделювання структури та властивостей некристалічних конденсованих систем. Кількість робіт із цієї тематики вимірюється тисячами. І якщо в перших роботах модельних систем були десятки атомів, то тепер вони можуть містити сотні тисяч атомів. Однак, як і на початку використання цього методу, і на сьогодні однаково гостро постає проблема вибору потенціалу міжчастинкової взаємодії. У літературі існує велика кількість монографій та оглядів з алгоритму й застосуванню методу МД [1–5]. Тому при розгляданні методу МД ми обмежимося основними поняттями.

Молекулярна динаміка – це процес, завдяки якому генеруються атомні траєкторії системи з N -частинок шляхом прямого чисельного інтегрування рівнянь руху Ньютона з відповідним завданням потенціалу мі-

жчастинкової взаємодії та прийнятними початковими й періодичними граничними умовами. Сьогодні метод молекулярної динаміки розвивається у трьох основних напрямках: класичний метод [6], *ab initio* МД (Par-Carinello МД) [7] та квантова молекулярна динаміка [8].

Для проведення моделювання в межах класичної МД потрібне знання потенціалу міжчастинкової взаємодії в аналітичному або табульованому вигляді. Переважно, точна форма потенціалу взаємодії невідома, тому вибір потенціалу повністю покладається на дослідника. Це, мабуть, є основним джерелом похибок структурних моделей, що реалізовані за допомогою методу класичної МД. Для уникнення цього гострого питання в моделюванні було створено метод *ab initio* МД. Основна відмінність методу класичної МД від *ab initio* МД полягає в тому, що в останньому потенціал міжчастинкової взаємодії не задається, а розраховується практично без використання вихідної інформації про нього. У цьому випадку процес розрахунку потенціалу можна назвати комбінацією класичного підходу та квантової механіки. Третій варіант МД – це квантова МД, де потенціал міжчастинкової взаємодії розраховується виключно в рамках квантової механіки за допомогою числового рішення рівняння Шредінгера для системи взаємодіючих частинок.

13.1.1. Алгоритм методу МД

Якщо ж абстрагуватись від конкретної форми потенціалу та шляху його отримання, то опис методу МД можна представити таким чином. Нехай ми маємо систему з N -однакових частинок, що містяться в області простору з об'ємом V за температури T . Положення всіх частинок задається набором радіус-векторів за кількістю N : $\{\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \dots, \vec{r}_N(t)\}$, де $\vec{r}_j(t)$ – положення j -ї частинки в момент часу t . Знання положення частинок у різні моменти часу означає, що нам відомо, як рухаються частинки, їхні траєкторії тощо. Модель має певну енергію

$$E = K + U, \quad (13.1)$$

де K – кінетична, а U – потенційна складова загальної енергії. Фактично загальна кінетична енергія системи є сумою індивідуальних кінетичних енергій частинок, її можна представити у вигляді

$$K = \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^N \vec{v}_j^2, \quad (13.2)$$

де m – маса частинки, \vec{v}_j – швидкість j -ї частинки. Потенціальна енергія системи є потенціалом міжчастинкової взаємодії $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ і залежить від положення всіх частинок. Для знаходження траєкторій частинок у МД-моделі потрібно розв'язати рівняння руху Ньютона, $F = m \cdot a$, добре відоме з механіки. Рівняння руху для N -частинкової системи складне при $N > 2$, оскільки рівняння для кожної частинки пов'язане з іншими рівняннями через потенційну енергію системи

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}_j}{\partial t^2} = -\nabla_{\vec{r}_j} \bar{U}(\{\vec{r}\}), \quad (13.3)$$

де m – маса частинки, \vec{r}_j – радіус-вектор j -ї частинки, ∇ – оператор Лапласа. При інтегруванні рівняння руху частинок весь часовий інтервал поділяється на елементарні інтервали (часові кроки моделювання) Δt . Звичайно крок за часом обирають таким чином, щоб він був на два порядки менший за період осциляції частинки в потенціальній ямі. Унаслідок цього силу, що діє на частинку протягом Δt , можна вважати незмінною. Це значно спрощує розрахунок положень частинок у системі з часом. Отже, еволюцію моделі в часі можна представити схемою

$$\{\vec{r}(t_0)\} \Rightarrow \{\vec{r}(t_0 + \Delta t)\} \Rightarrow \{\vec{r}(t_0 + 2\Delta t)\} \Rightarrow \dots \Rightarrow \{\vec{r}(t_0 + N_t \Delta t)\}, \quad (13.4)$$

де $\vec{r}(t_0)$ – положення частинки в початковий момент часу, Δt – часовий крок, N_t – кількість часових кроків Δt у часовому інтервалі моделювання. Найпростіший шлях інтегрування при відомому U – це розкласти вираз $\vec{r}_j(t_0 + \Delta t)$ у ряд Тейлора:

$$\vec{r}_j(t_0 + \Delta t) = \vec{r}_j(t_0) + \vec{v}_j(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_j(t) (\Delta t)^2 + \dots, \quad (13.5)$$

де $\vec{v}_j(t)$ – швидкість, \vec{a}_j – прискорення j -ї частинки в момент часу t . Якщо записати подібний вираз для моменту часу $\vec{r}_j(t_0 - \Delta t)$ та додати його до (13.5), то отримаємо

$$\vec{r}_j(t_0 + \Delta t) = -\vec{r}_j(t_0 - \Delta t) + 2\vec{r}_j(t_0) + \vec{a}_j(t_0) (\Delta t)^2 + \dots. \quad (13.6)$$

Потрібно зазначити, що ліва частина (13.6) – це необхідна нам величина (положення j -ї частинки на наступному часовому кроці). Фактично нам потрібне тільки прискорення j -ї частинки \vec{a}_j у момент часу t_0 . Для цього, використовуючи (13.3) і записавши $\vec{F}_j(\{\vec{r}(t_0)\})/m$ замість прискорення, де $\vec{F}_j(\{\vec{r}(t_0)\})$ – фактично права частина (13.3), отримуємо

положення кожної частинки в наступний момент часу. При зміщенні за шкалою часу ще на один крок процедура повторюється.

Описана процедура називається **методом центральної різниці Верле (алгоритмом Верле)**. Відомі й інші алгоритми інтегрування, але цей є, мабуть, найпоширенішим, тому що не потребує великих об'ємів оперативної пам'яті ЕОМ для роботи.

Коротко процедуру моделювання методом МД можна представити у вигляді такої схеми:

1. Задається вихідна конфігурація атомів (початкові координати всіх частинок).
2. Кожному атому (частинці) надається швидкість, розподіл швидкостей відповідає температурі моделювання.
3. На основі потенціалу міжатомної взаємодії розраховуються сили, що діють на кожну частинку системи.
4. Відбувається зміщення системи по шкалі часу на елементарний крок Δt з відповідним розрахунком положень і швидкостей кожної частинки в модельній конфігурації.
5. Зберігаються поточні положення та швидкості усіх частинок.
6. Якщо досягнуто останній крок моделювання, тоді переходимо до п. 7, в іншому випадку – до п. 3.
7. Аналізуються отримані та збережені дані.

Вибір і розрахунок потенціалу міжчастинкової взаємодії – це основна відмінність між трьома основними напрямками МД (класичною, *ab initio* та квантовою). Оскільки потенціал взаємодії відіграє ключову роль у молекулярній динаміці, тому спочатку зупинимось на основних видах потенціалів міжчастинкової взаємодії.

13.1.2. Потенціали міжчастинкової взаємодії

Одним із найпростіших потенціалів міжчастинкової взаємодії є потенціал "жорстких сфер". Він описує систему, де єдиною взаємодією між частинками може бути тільки абсолютно пружне зіткнення (напр., система, що складається зі сталених кульок із радіусом R_0). Загальний вигляд потенціалу подано на рис. 13.1 а, із якого видно, що в ньому відсутня область притягання між двома частинками. Відстань між центрами частинок не може бути меншою за $2R_0$, а на відстанях, більших за $2R_0$, взаємодія між ними відсутня. Слід зазначити, що при використанні цього виду потенціалу потрібно дуже обережно ставитись

до вибору часового кроку моделювання. При завищеному значенні кроку моделювання можлива ситуація, коли частинки, що стикаються на певному етапі, отримують дуже великі значення швидкості, і система "розлітається".

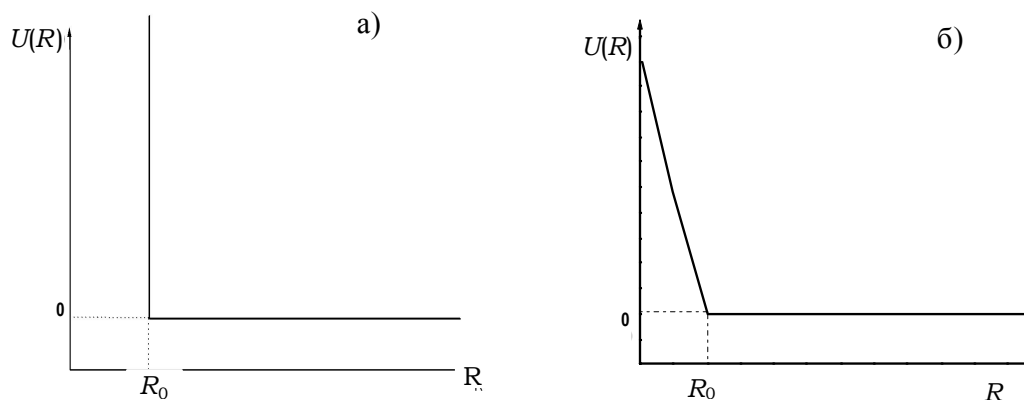


Рис. 13.1. Потенціал "жорстких" (а) та "м'яких сфер" (б)

Удосконаленим випадком потенціалу "жорстких сфер" є так званий потенціал "м'яких сфер" (рис. 13.1 б). Згідно із рис. 13.1, різниця між цими потенціалами спостерігається при $R < R_0$. На цьому проміжку, при зменшенні R для потенціалу "м'яких сфер", $U(R)$ поступово зростає до певного значення. Основним недоліком розглянутих потенціалів є відсутність взаємодії частинок при відстанях, більших $R > R_0$ (відсутність області притягання). Використання потенціалів "жорстких і м'яких сфер" є виправданим у випадку, коли структура та властивості некристалічної системи визначаються в основному відштовхувальною частиною потенціалу міжатомної взаємодії та нечутливістю до його детальної форми.

Одним із широкоживаних є електростатичний потенціал, який в аналітичному вигляді описує рівняння

$$U(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{R_{ij}}, \quad (13.7)$$

де q – заряд відповідної частинки; R_{ij} – відстань між ними. Цей вид потенціалу, в основному, використовується для моделювання нескладних систем з іонним типом зв'язку.

Наступним кроком у розробці потенціалів міжчастинкової взаємодії можна вважати потенціал Леннарда-Джонса, який, на відміну від

попередніх, крім відштовхування ще описує притягання частинок. В аналітичному вигляді потенціал можна описати формулою

$$U(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^6}. \quad (13.8)$$

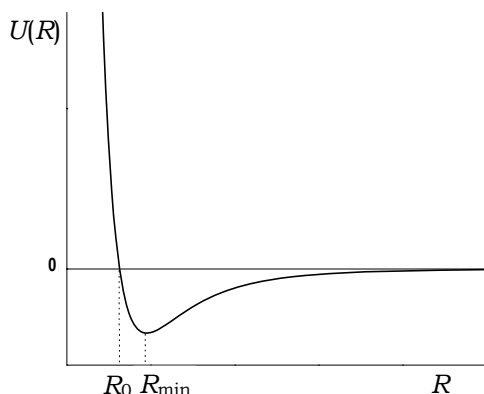


Рис. 13.2. Потенціал Леннарда-Джонса

Загальний вигляд потенціалу Леннарда-Джонса подано на рис. 13.2. Він використовується в основному для рідких інертних газів і різноманітних теоретичних модельних систем, які досліджують щільне некристалічне пакування у простих рідинах. Однак, із літератури відомі випадки використання даного аналітичного виразу потенціалу та для складніших систем [9]. Особливість такого потенціалу міжчастинкової взаємодії у тому, що в ньому

присутні як область відштовхування ($R < R_0$), так і область притягання ($R > R_0$). Причому відштовхування обернено пропорційне 12-му ступеню, а притягання – 6-му. Також зустрічаються потенціали, у всьому подібні до потенціалу Леннарда-Джонса, але з іншими ступенями при R .

Моделювання систем з металічним типом зв'язку ускладнене проблемою вибору потенціалу, оскільки існує дуже багато різноманітних варіантів, що намагаються описати цю взаємодію. Серед них можна виділити так звані "псевдопотенціали", які користуються найбільшою популярністю у дослідників і дають відносно непогані результати щодо опису некристалічних металічних систем. Перевагою цього методу є те, що сили взаємодії в металі аналізуються шляхом розглядання іон-іонної, іон-електронної та електрон-електронної взаємодії незалежно від того, є система періодичною чи неупорядкованою. Внесок до потенціалу, що виникає внаслідок обмінної взаємодії та кореляції між електронами провідності, враховується шляхом уведення модифікованої діелектричної функції Хартрі. У загальному випадку вираз для потенціалу міжчастинкової взаємодії у межах методу псевдопотенціалу має вигляд [10]

$$U(R) = \frac{Z^2 e^2}{R} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi} \int_0^{\infty} G(s) \frac{\sin(sR)}{sR} ds, \quad (13.9)$$

де $G(s)$ – характеристична функція

$$G(s) = \left[\frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0 s^2} \right]^{-2} |W(s)|^2 \frac{\varepsilon(s) - 1}{[1 - f(s)]\varepsilon(s)}, \quad (13.10)$$

де $W(s)$ – формфактор псевдопотенціалу; Z та e – валентність металу та заряд електрона відповідно; Ω_0 – атомний об'єм; $f(s)$ – функція, що враховує внесок від обмінної взаємодії та кореляцій між електронами провідності; $\varepsilon(s)$ – модифікована діелектрична функція Хартрі, що задається рівнянням

$$\varepsilon(s) = 1 + [1 - f(s)] \frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0 s^2} \left(\frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \left[\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - s^2}{8k_F s} \ln \left| \frac{2k_F + s}{2k_F - s} \right| \right], \quad (13.11)$$

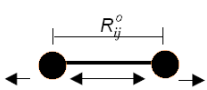
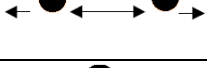


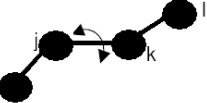
E_F – енергія електрона на поверхні Фермі; k_F – хвильовий вектор Фермі.

Існують кілька розповсюджених апроксимацій функції $W(s)$. Однією з них є модельний потенціал Ашкрофта, що задається як

$$W(s) = - \left(\frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0 s} \right) \cos(sR_c a_0), \quad (13.12)$$

де a_0 – радіус Бора; R_c – параметр, який має зміст радіуса іонного остова. При моделюванні систем з ковалентним типом взаємодії потрібно враховувати, що для ковалентного зв'язку велику роль відіграють його локалізація та направленість у просторі. У табл. 13.1 подано основні типи потенціалів, які використовуються для врахування ковалентної взаємодії між атомами.

Таблиця 13.1
Приклади потенціалів міжчастинкової взаємодії для моделювання систем, що містять ковалентні зв'язки [6]

Назва потенціалу	Ілюстрація	Аналітичний вираз
Квадратичне розтягування зв'язку		$U(R_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (R_{ij} - R_{ij}^0)^2$
Розтягування зв'язку Морзе		$U(R_{ij}) = k(1 - e^{-a(R_{ij} - R_{ij}^0)})^2$
Кутові коливання зв'язку		$U(\nu_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\nu_{ijk} - \nu)^2$
Коливання двограних кутів		$U(\xi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k_{ijkl} (\xi_{ijkl} - \xi_0)^2$
		$U(\varphi_{ijkl}) = k_\varphi (1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_0))$

13.2.3. Потенціал *ab initio* МД

У методі класичної МД обов'язковою початковою умовою моделювання є завдання потенціалу міжчастинкової взаємодії, який базується на емпіричних або теоретичних розрахунках електронної структури. В основному, взаємодія частинки з оточенням розбивається на подвійні взаємодії, які можуть бути представлені в аналітичному або табульованому вигляді. Проте можуть розглядатися потрійні та багаточастинкові складові взаємодії частинки з її оточенням. Отримання потенціалу в аналітичному чи табульованому вигляді є важкою та неоднозначною процедурою. А оскільки форма потенціалу детермінує структурну модель, то основним питанням будь-якої варіації класичного МД є те, наскільки адекватно запропонований потенціал описує міжчастинкову взаємодію в модельній конфігурації. Із розвитком класичної МД паралельно розвивалися і методи отримання потенціалів, які набували все складнішого вигляду при врахуванні багатьох нюансів взаємодії. До цього часу проблема отримання та вибору потенціалу залишається основною перешкодою при реалізації класичного МД.

Для подолання цієї проблеми класичний метод МД було розширено на сукупність методів, названих *ab initio* МД, основною ідеєю яких є розрахунок сили, що діє на ядро з боку електронної структури "миттєвого оточення". Таким чином, електронні змінні не задаються на початку моделювання, а розглядаються як активні ступені вільності. Це дає можливість наближеного розв'язання багатоелектронної проблеми, яка виникає під час розрахунку взаємодій типу іон – електрон [7]. Проте, потрібно підкреслити, що проблема вибору адекватного опису міжчастинкової взаємодії в цьому випадку теж залишається. Вона полягає вже у виборі конкретного наближення для розв'язку рівняння Шредінгера.

В основі методу розрахунку потенціалу лежить нерелятивістська квантова механіка, яка описується через залежну від часу функцію Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) = H\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \quad (13.13)$$

з використанням стандартного Гамільтоніана

$$\begin{aligned} H &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I, i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} = \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I\}) = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \end{aligned} \quad (13.14)$$

для електронних $\{r_i\}$ і ядерних $\{R_I\}$ ступенів вільності. Основною метою є виділення ядерного та електронного внесків із загальної хвильової функції $\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t)$. Найпростішим шляхом розділення є рівняння

$$\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \approx \psi(\{r_i\}; t) \chi(\{R_I\}; t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{E}_e(t') \right], \quad (13.15)$$

де ядерна $\langle \chi; t | \chi; t \rangle = 1$ та електронна $\langle \psi; t | \psi; t \rangle = 1$ хвильові функції нормалізуються роздільно в кожний момент часу, а $\tilde{E}_e = \int dr dR \psi^*(\{r_i\}; t) \chi^*(\{R_I\}; t) H_e \psi(\{r_i\}; t) \chi(\{R_I\}; t)$. Підстановка (13.15) до (13.14) та (13.13) дає (після множення ліворуч на $\langle \psi |$ та $\langle \chi |$, а також урахування збереження енергії $d\langle H \rangle / dt \equiv 0$) співвідношення

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi + \left\{ \int dR \chi^*(\{R_I\}; t) V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I\}) \chi(\{R_I\}; t) \right\} \psi, \quad (13.16)$$

$$i\hbar \frac{d\chi}{dt} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int dr \psi^*(\{r_i\}; t) H_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \psi(\{r_i\}; t) \right\} \chi. \quad (13.17)$$

Ці рівняння визначають базис залежного від часу самоузгодженого поля (time-dependent self-consistent field – TDSCF). Як ядра, так і електрони рухаються в самоузгодженому полі (за законами, які описують рівняння (13.16) і (13.17)).

Наступним кроком у переході до класичної МД є апроксимація ядер у класичні точкові частинки. Класичним шляхом для такого переходу є написання відповідної хвильової функції у вигляді

$$\chi(\{R_I\}; t) = A(\{R_I\}; t) \exp[iS(\{R_I\}; t)/\hbar], \quad (13.18)$$

де A – амплітудний фактор, S – фаза коливань. Після трансформації ядерної хвильової функції (13.17) і розділення на явну та уявну частини дістанемо

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int dr \psi^* H_e \psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (13.19)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A(\nabla_I^2 S) = 0. \quad (13.20)$$

Найважливішим для поставленої мети є (13.19), яке містить доданок, що залежить від \hbar , що зникає при введенні обмеження $\hbar \rightarrow 0$. Таким

чином, результуюче рівняння є ізоморфним до рівняння руху у вигляді Гамільтона–Якобі

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\{R_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad (13.21)$$

із класичною формою Гамільтоніана

$$H(\{R_I\}, \{P_I\}) = T(\{P_I\}) + V(\{R_I\}), \quad (13.22)$$

визначеною в доданках, що залежать від координат $\{R_I\}$ і спряжених імпульсів $\{P_I\}$. При використанні єднального переходу $P_I \equiv \nabla_I S$ рівняння руху Ньютона відповідає (13.19) за $\hbar \rightarrow 0$. Це дозволяє переписати рівняння руху Ньютона як

$$m \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = -\nabla_I \int dr \psi^* H_e \psi = -\nabla_I V_e^E(\{R_I(t)\}). \quad (13.23)$$

Таким чином, ми отримуємо рівняння руху частинки, що залежить лише від її положення. Координати частинки – аргумент функції V_e^E , що є, відповідно, потенціалом взаємодії частинки із силовим полем системи.

13.2.4. Реалізація методу МД

Якщо характер взаємодії між частинками певним чином ураховано, то наступним кроком реалізації методу МД є генерація початкових координат частинок. Найчастіше використовують кубічну модельну конфігурацію, де координати частинок задаються за допомогою декартової системи. Але у принципі можна використовувати й іншу симетрію вихідної модельної комірки.

Існує кілька основних підходів для реалізації вихідної модельної конфігурації, які, в основному, залежать від того, яку систему моделюють. Наприклад, для моделювання кристала за початкову конфігурацію атомів береться його кристалічна структура. Для неспорядкованих систем (аморфних тіл чи рідин), як правило, користуються випадковим розміщенням частинок із врахуванням твердосферного потенціалу, хоча можна використовувати і кристалічну структуру. Потрібно зазначити, що при генерації вихідної атомної конфігурації враховується експериментальне значення атомної густини. Якщо моделюється молекулярна система, то на початковому етапі приймаються молекули з певними ступенями вільності. Початкові швидкості частинок модельної конфігурації задаються на основі розподілу Больцмана із врахуванням температури дослідження.

Добре відомо, що на границі системи її властивості значно відрізняються від властивостей в об'ємній фазі. Для уникнення цього ефекту в модельних конфігураціях усі пакети МД підтримують використання періодичних граничних умов (periodic boundary conditions – PBC). При застосуванні періодичних граничних умов вихідна комірка трансляється за всіма напрямками векторів, які формують її базис. Наприклад, основна кубічна комірка, яка задається трьома векторами \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , оточується ще 26 такими самими транслятованими комірками (образами). У ході моделювання враховуються взаємодії між всіма частинками системи, що дозволяє уникнути крайових ефектів. Для усунення врахування взаємодії між частинкою та її трансляційними копіями потенціал міжчастинкової взаємодії обривають на половині довжини ребра комірки або збільшують розміри базової комірки. Усі ж характеристики системи розраховують з використанням координат, швидкостей та імпульсів частинок *лише основної комірки*. Якщо при моделюванні, наприклад, частинка виходить через праву границю комірки, то одночасно вона входить в основну комірку через протилежну, ліву границю. Таким чином зберігається густина та енергія системи.

Наступним кроком у підготовці моделювання є вибір ансамблю та параметрів системи. Залежно від об'єкта та мети моделювання, використовують різні типи ансамблів. Одним із найпопулярніших ансамблів для моделювання конденсованих систем є *NVT*-ансамбль, де постійні значення кількості частинок (N), об'єму системи (V) та температури (T) (т. зв. ізохорно-ізотеричний ансамбль). Більш специфічні типи ансамблів: *NVE*, *NVP*, *NPT*, де E , P – енергія та тиск системи відповідно. Однією із обов'язкових умов при реалізації МД є присутність методу контролю за перебігом процесу моделювання. Якщо моделюється

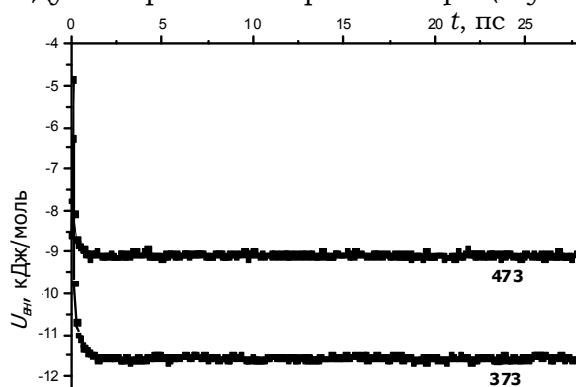


Рис. 13.3 Внутрішня енергія для рідкого натрію (1) і рідкого калію (2) залежно від часу моделювання [11]

певний рівноважний стан системи, тоді має бути обернений критерій знаходження конфігурації у цьому стані. Наприклад, для *NVT*-ансамблю як такий критерій можна використати тиск або внутрішню енергію системи. На рис. 13.3 подано залежність внутрішньої енергії модельних систем рідкого калію та натрію від часу. Видно, що рівновага в системах настає не відразу, а лише після

2–2,5 пс від початку моделювання. Якщо б ми розраховували будь-які рівноважні характеристики системи з урахуванням даних у діапазоні часу від 0 до 2,5 пс, то результати, звичайно, були б спотворені.

Як обговорювалося раніше, результати моделювання залежать від того, яким чином задається характер міжатомної взаємодії, тому необхідним є порівняння результатів моделювання з наявними експериментальними даними. Основний контроль здійснюють шляхом порівняння модельних та експериментальних кривих функції парного розподілу та похідних від неї (напр., СФ). Проте, як виявилося, у багатьох випадках цього буває недостатньо, тому додатково ще використовують порівняння експериментальних і розрахованих із модельних систем динамічних характеристик (коефіцієнти само-дифузії, в'язкість і т. п.).

Такі характеристики модельних систем є чутливішими до конкретної форми потенціалу, але мають суттєвий недолік – дуже обмежену кількість експериментальних результатів для порівняння.

13.2.5. Застосування методу МД для моделювання реальних систем

Як зазначалося вище, кількість робіт із моделювання розплавів, розчинів, аморфних речовин методом молекулярної динаміки вимірюється тисячами. Фактично огляд різноманітних прикладів застосування методу МД є завданням якщо не окремої монографії, то великого її розділу, що було успішно реалізовано в низці робіт [1–2; 4]. Обмежимося застосуванням методу молекулярної динаміки для моделювання структури та властивостей рідких металів, наприклад, рідкого Al.

Для початку розглянемо моделювання рідкого алюмінію за допомогою класичної молекулярної динаміки. Наприклад, у [9] для моделювання розплавів було використано потенціал Леннарда–Джонса. Незважаючи на те, що потенціал в основному застосовують для опису взаємодії у зріджених інертних газах, отримана із моделі функція не погано збігається із експериментальною функцією $g(r)$. Якщо ж розглянути коефіцієнти самодифузії, то узгодження значно гірше (табл. 13.2). Це підтверджує більшу чутливість цієї характеристики до форми опису міжатомної взаємодії, ніж форма функції парного розподілу атомів.

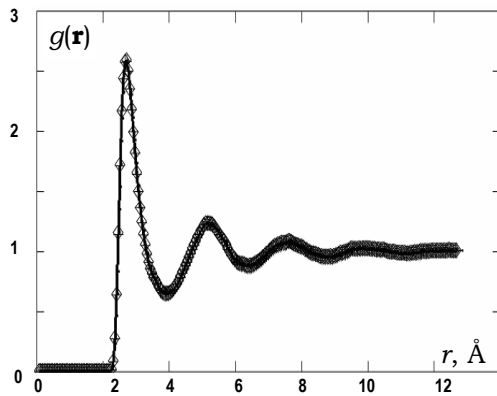


Рис. 13.4. Експериментальна (лінія) та модельна (значки) криві $g(r)$ для рідкого Al при 970 К [9]

Таблиця 13.2
Значення коефіцієнта самодифузії ($D \cdot 10^9$, м²/с), отриманих із різноманітних МД-моделей рідкого Al

Експериментальні дані	Ab initio МД [14]	Псевдопотенціал [11]	Багаточастинковий ЕАМ потенціал [13]	Леннарда–Джонса [9]
6,8 (1000 К)	6,5 (1000 К)	7,6 (973 К) 9,6 (1073 К) 10,9 (1173 К)	8,0 (980 К) 10,1 (1080 К) 12,3 (1180 К)	11,0 (970 К) 11,1 (1073 К)

У [12] для моделювання рідкого алюмінію (за температур від 1000 до 1500 К із кроком у 100 К) методом МД було використано ЕАМ-потенціали (embedded atom method potential) міжатомної взаємодії Мейя та Мішина. Узгодження між експериментальними й модельними функціями $g(r)$ є кращим у випадку використання потенціалу Мейя, хоча в обох випадках опис експериментальних даних непоганий. Також у цій роботі методом нерівноважної молекулярної динаміки (NEMD – non-equilibrium molecular dynamics method) було розраховано в'язкість розплавів за різних температур. Порівняння експериментальних і розрахованих із моделей значень в'язкості показує, що при застосуванні потенціалу Мейя МД-модель краще відтворює транспортні властивості рідкого алюмінію за всіх досліджених температур.

Схожі дослідження рідкого Al проведені в [13], де використовувався отриманий методом ЕАМ багаточастинковий потенціал. За допомогою методів рівноважної й нерівноважної молекулярної динаміки було проведено дослідження транспортних властивостей рідкого металу в діапазоні температур від 980 до 1180 К. Рівноважні МД-моделі міс-

тили 1372 атоми, а нерівноважні – 256 атомів. Рівноважне МД-моделювання тривало від 10^6 до 4×10^6 ітерацій із кроком за часом 10^{-15} с. Для кожної температури нерівноважне МД-моделювання тривало 32000 кроків зі швидкостями відносного зсуву (shear-strain rate) $1,89 \times 10^{11}$ с $^{-1}$ та $1,89 \times 10^{13}$ с $^{-1}$. Отримані результати в'язкості непогано узгоджуються з експериментальними даними та корелюють з результатами, наведеними в [12] при використанні потенціалу Мейя. Розраховані з моделей коефіцієнти самодифузії подано в табл. 13.2. Узгодження з експериментальними даними тут краще, ніж у представлених у [9].

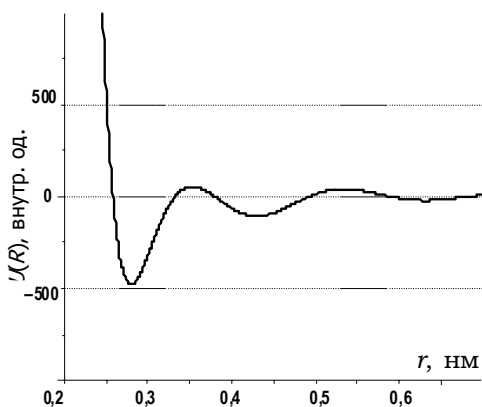


Рис. 13.5. Парний потенціал взаємодії для рідкого Al при 973 K [11] (внутр. од. = $1,6605 \cdot 10^{-23}$ Дж)

рідких лужних, лужноземельних і легких (за атомною вагою) металів. Для більш важких металів існують певні проблеми в аналітичному виразі формфактора $W(S)$ (див. (13.12)), що призводить до великої складності або неможливості розрахунку потенціалу.

Результати моделювання з використанням псевдопотенціалу добре узгоджуються з експериментальними (рис. 13.6, табл. 13.2) та даними, що отримані при використанні ab initio МД [14].

Крім псевдопотенціалу в [11] для реалізації моделювання класичною МД був застосований також потенціал Мішіна [15]. Значення коефіцієнта самодифузії для рідкого алюмінію при цьому значно відрізняється як від літературних даних, так і від значень, отриманих для МД-моделей при використанні псевдопотенціалу. Це підтверджує недостатню коректність потенціалу для опису транспортних властивостей розплавів алюмінію та збігається з висновками, зробленими у [12].

Найскладнішим видом заздалегідь заданого потенціалу можна вважати результати розрахунку за методом псевдопотенціалу. Загальний вигляд такого потенціалу для рідкого алюмінію при 973 K подано на рис. 13.5 [11]. Видно, що потенціал схожий на потенціал Леннарда-Джонса, але тут присутні осциляції на відстанях більших, ніж R_1 . Це дає додаткові області притягання й відштовхування на далеких відстанях. Використання такого типу потенціалу зустрічається при моделюванні структури та властивостей

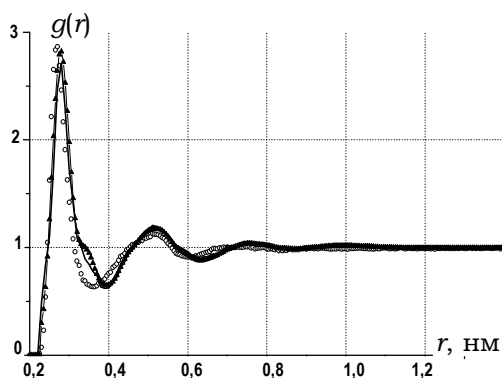


Рис. 13.6. Криві $g(r)$, отримані методами МД (\circ), оберненого Монте-Карло (—) та експеримент (\blacktriangle) для рідкого Al при 973 K [11]

Із наведеного огляду моделювання структури та властивостей рідкого алюмінію можна зробити певне узагальнення. При виборі потенціалу для класичного МД-моделювання слід бути обережними, оскільки криві СФ та $g(r)$ недостатньо чутливі до конкретної форми використаного потенціалу. У зв'язку з цим збіг модельних та експериментальних кривих СФ і $g(r)$ є не повним критерієм адекватності отриманої моделі реальній структурі досліджуваного розплаву.

Точнішим критерієм може виступати значення коефіцієнта самодифузії, або інших характеристик транспортних властивостей розплавів.

Основні корисні (й унікальні) можливості методу МД можна описати такими твердженнями:

- ♦ **Уніфіковане дослідження всіх фізичних властивостей.** Використовуючи молекулярну динаміку, можна отримати термодинамічні, структурні, механічні, динамічні та транспортні властивості системи, яка може перебувати в газовому, рідкому та твердому станах. Також можуть досліджуватись різноманітні рівноважні й нерівноважні фізико-хімічні процеси.

- ♦ **За допомогою методу МД можна досліджувати фундаментальну проблему взаємозв'язку структури речовини та її властивостей.**

- ♦ **Повний контроль над вхідними даними, початковими й періодичними умовами.**

- ♦ **Детальна інформація про траєкторії частинок дає змогу спостерігати за системою на атомному рівні й розраховувати її мікро- і макроскопічні властивості.** Ця унікальна інформація, на жаль, не може бути отримана в будь-якому експериментальному методі дослідження структури чи властивостей речовини.

Проте слід сказати й про негативні риси даного методу моделювання:

- ♦ для випадку класичної (частково *ab initio*) МД існує проблема невизначеності потенціалів, що описують реальну взаємодію частинок (для *ab initio* це зводиться до відсутності аналітичних або табульованих даних про хвильові функції);

- ♦ обмеження потужностей ЕОМ. Поки що ЕОМ накладають великі обмеження на граничний розмір моделі та час моделювання.

На рис. 13.7 схематично подано різні методи моделювання на діаграмі розмір моделі-час: *QS* (квантове моделювання), *MD* (молекулярна динаміка), *BD* (броунівська динаміка) та *HD* (гідродинамічна динаміка). Чорними точкам позначено найдовше (~ 1 мкс) моделювання та моделювання, здійснене за максимальної кількості частинок ($N = 5 \times 10^9$). Таким чином діапазони порядку секунд-мікромолей для моделювання поки що недосяжні.

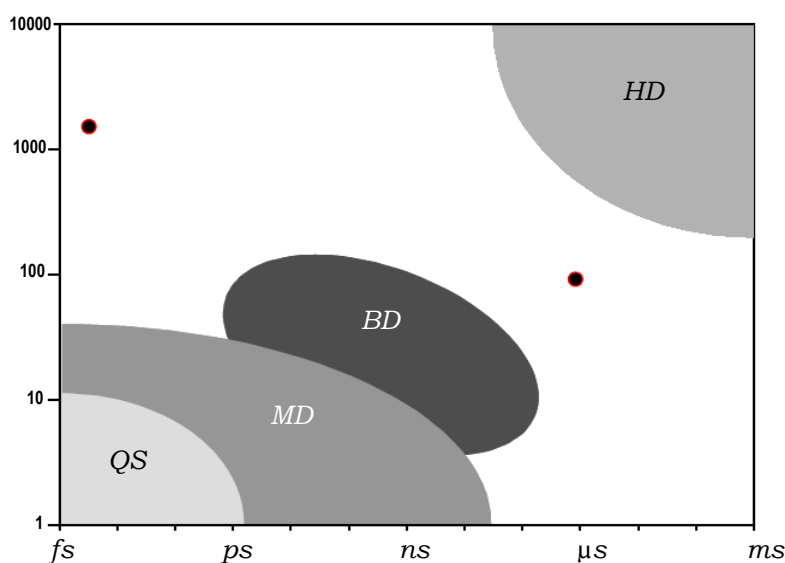


Рис. 13.7. Діаграма: розмір моделі-час для різних методів моделювання [6]

13.2. Метод Монте-Карло

В обчислювальній математиці методами Монте-Карло прийнято називати такі, у яких рішення повністю детермінованих задач замінюється наближеним розглядом, за допомогою введення стохастичних елементів, що відсутні при вихідному формулюванні задачі. У статистичній механіці класичних рідин і газів цей термін "метод Монте-Карло" використовується для визначення конкретного методу, що був розроблений Метрополісом та іншими [16]. Відповідно, різноманітні адаптації цього методу для моделювання квантово-механічних (некласичних) систем визначають терміном "квантовий метод Монте-Карло". Як сам метод (алгоритм, обмеження та різноманітні варіації),

так і його застосування до різноманітних некристалічних конденсованих матеріалів знайшли широке відображення у великій кількості монографій та оглядів [2–5; 17–19]. У цьому розділі обмежимося розглядом найважливіших основ алгоритму та застосуванням класичного методу Монте-Карло, тобто його реалізації в рамках статистичної механіки класичних систем. Опис квантового методу Монте-Карло наведено, наприклад в [20].

13.2.1. Основи методу Монте-Карло

Моделювання за допомогою методу Монте-Карло полягає в побудові послідовності молекулярних (атомних) конфігурацій шляхом випадкових зміщень частинок моделі. На відміну від детермінованих рівнянь методу молекулярної динаміки, тут використовуються стохастичні елементи. Найхарактернішою рисою є побудова ланцюга Маркова, де окремими марківськими станами є точки у звичайному конфігураційному просторі, що використовує статистична механіка (NVT – N молекул в об'ємі V за температури T). Ланцюгом Маркова (точніше, простим ланцюгом Маркова) називається послідовність подій, у якій імовірність певної події залежить від попередньої. У складніших випадках на певну подію впливає результат уже кількох попередніх подій.

Конфігураційний простір системи вважатимемо дискретним, визначаючи положення частинки до деякої величини $\Delta x = \Delta y = \Delta z = (\Delta V)^{1/3}$ за кожною із координат. Величина ΔV (об'єм елементарної комірки у просторі координат x - y - z) характеризує точність задання положення частинки в реальному фізичному об'ємі. Число конфігурацій системи залежить від величини ΔV і становить $B = (V / \Delta V)^N$. Конфігураційний простір системи можна подати як сукупність конфігураційних станів (комірок) з номерами $i = 1, \dots, B$, кожний із яких система займає з імовірністю u_i . Імовірність заповнення певного стану системи можна представити як

$$u_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t_i}{t}, \quad (13.24)$$

де t – загальний час спостереження за системою, t_i – час перебування в i -стані. При цьому виконується умова нормування $\sum_i^B u_i = 1$.

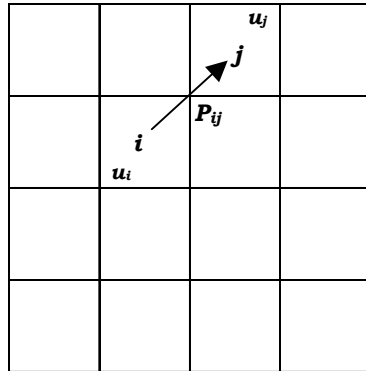


Рис. 13.8. Ілюстрація переходу між конфігураційними станами i та j

Якщо система перебуває в i -стані (комірці), якому відповідає ймовірність u_i , і відомий стан j з ймовірністю u_j , то існує ймовірність p_{ij} переходу $i \rightarrow j$, яка є значною за умови, що $u_j > u_i$ (рис. 13.8). Відповідно до принципу мікроскопічної зворотності, для будь-яких станів i та j :

$$p_{ij}u_i = u_j p_{ji}. \quad (13.25)$$

Оскільки перехід $i \rightarrow j$ (у т. ч. $i \rightarrow i$) обов'язково існує, то наявна і рів-

$$\sum_j p_{ij} = 1.$$

Середня величина будь-якої класичної (не квантової) величини $\langle f \rangle$ визначається як

$$\langle f \rangle = \frac{\int_{\Omega} f(x)P(x)dx}{\int_{\Omega} P(x)dx}, \quad (13.26)$$

де $P(x)$ – ненормована густина ймовірності для M -мірного вектора x в області Ω , а $f(x)$ – будь-яка гладка функція x . У випадку усереднення за канонічним ансамблем Гіббса для систем із N молекул в об'ємі V з температурою T отримуємо, що $x = (r_1, r_2, \dots, r_N)$, де r_i – вектор координат i -ї молекули, а $P(x) = \exp(-\beta U_N(r_1, r_2, \dots, r_N))$. Тут $\beta = 1/kT$, $U_N(r_1, \dots, r_N)$ – потенціальна енергія системи, а k – постійна Больцмана.

У методі Монте-Карло середнє типу (13.26) обчислюється у вигляді

$$\langle f \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n f[x(t)] = \bar{f}. \quad (13.27)$$

Середнє в цьому виразі обчислюється за послідовністю точок $x(t)$, $t = 1 \dots n$, які є результатом випадкового блукання ланцюга Маркова (з дискретним параметром – "часом" t). При переході до дискретного простору та за умови малості елементу об'єму цього простору Δx рівняння (13.26) можна наближено представити у вигляді

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^B f(x_i)u_i, \quad (13.28)$$

де

$$u_i = \frac{P(x_i)}{\sum_j P(x_j)}. \quad (13.29)$$

Слід зазначити, що (13.24) та (13.29) еквівалентні.

Метрополіс та інші [16] запропонували для числового розрахунку канонічно середніх використовувати такий метод генерації конфігурацій, за якого частота появи випадкової конфігурації була пропорційна величині $\exp(-U_i/kT)$. При цьому ймовірність появи певної i -конфігурації визначається як

$$u_i = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{L_i}{L} = \frac{\exp(-U_i/kT)}{\sum_{i=1}^B \exp(-U_i/kT)}, \quad (13.30)$$

де L – загальна кількість випробовувань, L_i – число випробовувань, за яких спостерігалася i -конфігурація. Кожна нова конфігурація приймається або відкидається, а критерієм служить ймовірність конфігурації u_i , яка пропорційна больцманівському фактору цієї конфігурації (див. (13.29)).

Метод Монте-Карло може застосовувати для розрахунку U_i потенціал міжатомної взаємодії будь-якого виду. Важливо лише, щоб виконувалися достатні умови стохастичної збіжності з реалізації ланцюга Маркова [17].

Умова ергодичності для ймовірностей переходу: якщо i та j є допустимими конфігураційними станами (тобто для них $u_i > 0$ та $u_j > 0$), то для деякого кінцевого n , яке залежить від i та j , ймовірність переходу за n кроків $p_{ij}^{(n)}$ відрізняється від нуля. Це означає, що всі конфігураційні стани є досяжними з будь-якого вихідного стану.

Умова стаціонарності

$$\sum_{i=1}^B u_i p_{ij} = u_j \quad \text{для всіх } j. \quad (13.31)$$

Не важко переконатися, що умови нормування ймовірностей і принцип мікроскопічної зворотності (13.25) є достатніми для виконання (13.31).

У методі молекулярної динаміки асимптотично точні рішення для середніх за часом значень фазових функцій отримують шляхом інтегрування вздовж ньютонівських траєкторій у фазовому просторі (координат та імпульсів частинок) після деякого проміжку часу, що необхідний для затухання початкового процесу забування вихідних

умов моделювання. У методі Монте-Карло середні за ансамблем обчислюються за допомогою випадкових блукань у конфігураційному просторі. Хоча траєкторія МД проходить у повному фазовому просторі координат та імпульсів, методи Монте-Карло й молекулярної динаміки приводять до асимптотично однакових результатів у випадку розгляду рівноважного стану системи.

13.2.2. Алгоритм класичного Монте-Карло

Метод Монте-Карло (МК) зводиться до вибору матриці переходів p_{ij} , яка має задовольняти умовам ергодичності та стаціонарності, після чого обчислювальна машина програмується на реалізацію відповідного ланцюга Маркова та розрахунок середнього за (13.27). Відповідно до центральної граничної теореми Маркова [17], реалізація середнього має асимптотичний нормальний розподіл із середнім $\langle f \rangle$ і певною дисперсією $\sim \sigma^2/n$. Звичайно матриця переходів будується так: у системі випадково (або почергово) вибирається частинка та розглядається її випадкове зміщення, що приводить до переходу із конфігураційного стану i у j . Позначимо відповідну зміну повної конфігураційної енергії через ΔU_{ij} . Тоді, якщо $\Delta U_{ij} < 0$, перехід рахується прийнятним, і попередня конфігурація замінюється новою. Це відповідає співвідношенню $u_j > u_i$. Але якщо $\Delta U_{ij} > 0$, то перехід може відбутися лише із імовірністю $p_{ij} = \exp(-\Delta U_{ij}/kT)$. У такому разі випадковим чином вибирають число в інтервалі від 0 до 1 і порівнюють з величиною $\exp(-\Delta U_{ij}/kT)$. Якщо експонента більша за випадкове число, то перехід приймається, у протилежному випадку перехід відкидається. Отже, густина станів у конфігураційному просторі стає пропорційною бoльцманівському фактору $\exp(-\Delta U_{ij}/kT)$. Завдяки цьому повне середнє з реалізації марківського процесу \bar{f} будь-якої функції при $n \rightarrow \infty$ прямує до середнього за канонічним ансамблем $\langle f \rangle$.

Таким чином, базовий алгоритм методу МК:

1. Задається початкова конфігурація із застосуванням періодичних граничних умов. Приймають, що система складається з N -частинок у кубічній комірці об'ємом V (можна використовувати й інші багатогранники, що заповнюють простір без розривів), яка оточена своїми

трансльованими образами: комірками, які мають аналогічне розташування частинок. Центральна комірка вважається основною, і при зміщенні будь-якої частинки в ній одночасно такі самі зміщення відбуваються в усіх інших комірках, що її оточують. Потенціал взаємодії задається аналітично або ж у вигляді таблиць. При підрахунку повної енергії системи враховують взаємодію частинок в основній комірці із частинками в усіх комірках. Для куба зі стороною L атомна густина $\rho = N/L^3$ має узгоджуватись із реальною густиною системи за температури моделювання T .

2. Після того, як конфігурацію було задано, на основі потенціалу обчислюють повну енергію конфігурації (повну потенціальну енергію) U_0 . Імовірність такої початкової конфігурації, відповідно, пропорційна

$$P_0 \sim \exp(-U_0/kT), \quad (13.32)$$

де k – стала Больцмана.

3. Одна із частинок (атомів чи молекул) зміщується випадково на величину заданого кроку, після чого розраховується повна енергія U_i нового конфігураційного стану i . Імовірність такої конфігурації

$$P_i \sim \exp(-U_i/kT), \quad (13.33)$$

таким чином $P_i/P_0 \sim \exp(-(U_i - U_0)/kT) = \exp(-\Delta U/kT)$.

4. Якщо $\Delta U < 0$, то нова конфігурація приймається та замінює попередню. Якщо ж $\Delta U > 0$, то конфігурація приймається із імовірністю $\exp(-\Delta U/kT)$, інакше вона відкидається.

5. Процедура повторюється із другого кроку.

Оскільки приймаються тільки певні зміщення атомів, то внутрішня енергія системи зменшується доти, доки не буде досягнуто рівноважного значення, навколо якого вона коливатиметься. Конфігурації розглядаються як статистично незалежні за умови, що вони розділені принаймні N прийнятими рухами, після чого масив координат зберігається.

13.2.3. Моделювання за допомогою методу Монте-Карло

Застосування методу Монте-Карло для моделювання некристалічних речовин наведено в багатьох оглядах і монографіях [3–4; 17–18; 21]. Ми обмежимося розглядом застосування методу Монте-Карло для дослідження модельних некристалічних пакувань.

У [22] методом Монте-Карло побудовані моделі за різних значень густини й температури, взаємодія між атомами у яких описувалась потенціалом Леннарда-Джонса. Метою роботи було дослідження пус- того простору отриманих моделей за допомогою пробних частинок, що мали діаметр, менший за атоми матриці. Така інформація є важ- ливою, оскільки кінетика хімічних реакцій у склоподібних (аморфних) матеріалах великою мірою залежить від того, яким чином реагуючі частинки рухаються вільним об'ємом матеріалу.

Кожна із моделей некристалічного пакування містила 100 тис. ато- мів із потенціалом Леннарда-Джонса, заданому у вигляді $V_{LJ}(R) = 4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$, у кубічній комірниці з періодичними гранич- ними умовами за трьох різних значень зведеної густини 0,7, 0,85 і 0,9 та дев'яти різних значень зведеної температури T^* від 0,8 до 0 із кро- ком 0,1 ($\rho^* = \sigma^3\rho$, а $T^* = kT/\epsilon$, де σ , ϵ – параметри в потенціалі Леннар- да-Джонса, а ρ , T – атомна густина й температура системи, відповід- но). Процедура розрахунку полягала в генерації випадкового розрі- дженого пакування атомів, яке згодом стискували простим масшта- буванням координат для досягнення необхідної густини. Температуру встановлювали схожим чином: спочатку задавали максимальну тем- пературу ($T^* = 0,8$) і проводили релаксацію в NVT -ансамблі (мініміза- цію повної енергії конфігурації за допомогою методу МК), а потім те- мпературу знижували на 0,1 і знову проводили релаксацію для отри- мання наступної конфігурації. Релаксацію на кожному етапі прово- дили доти, доки середнє зменшення енергії за один цикл (один крок процедури Монте-Карло для кожного атома) не досягало значення 10^{-6} , а зміна тиску за 1000 циклів набувала значення, меншого за амплі- туду його осциляцій. Як результат, кожний етап становив від 2000 циклів за найвищої температури до 100 тис. циклів за найнижчої. Кі- нцеві конфігурації кожного етапу релаксації використовувались як моделі твердої матриці для наступного етапу аналізу пустого простору та вивчення дифузії частинок домішки.

На рис. 13.9 подано загальний вигляд двох структурних моделей за найвищої та найнижчої температур за $\rho^* = 0,7$. На основі подібних зображень усіх моделей дійшли висновку, що за найвищої темпера- тури ($T^* = 0,8$) усі моделі однорідні: атоми практично рівномірно ро- зподілені за об'ємом (рис. 13.9 а). Проте при зменшенні температури суцільність моделі втрачається і, як наслідок, утворюються великі порожнини зі щільним пакуванням атомів між ними (рис. 13.9 б). При

густині 0,7 порожнини з'являються вже за температури 0,7. Із підвищенням густини до 0,85 температура, за якої з'являються порожнини, знижується до 0,3. І тільки за $\rho^* = 0,9$ порожнини не з'являються взагалі. Розмір порожнин досягає до 10 діаметрів частинок матриці, тому в малих моделях, де число частинок має порядок близько 1000, вивчати такі порожнини у принципі неможливо. Це доводить необхідність конструювання великих моделей для аналізу пустого простору некристалічних систем. Автори зауважують, що розглянуті моделі є ще далекими від експериментальної ситуації, але реалізований підхід дозволяє отримати корисну інформацію вже для більш реалістичних моделей.

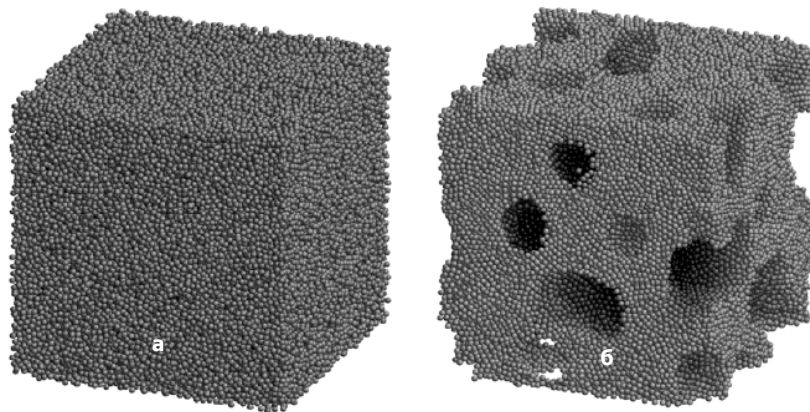


Рис. 13.9. Структурні моделі некристалічного пакування, що містять по 10^5 частинок, за однакової зведеної густини пакування 0,7 та різних зведених температур: 0,8 (а) і 0,1 (б)

Потрібно підкреслити, що метод Монте-Карло тепер рідше застосовують для моделювання реальних некристалічних систем, ніж метод молекулярної динаміки. Однак і сьогодні цей метод залишається одним із основних методів генерації структурних моделей рідин, аморфних і полімерних систем. Як і у випадку методу молекулярної динаміки, тут гостро стоїть питання розрахунку чи вибору потенціалу міжомної взаємодії.

13.3. Метод оберненого Монте-Карло

Кількість та якість експериментальної інформації з дослідження структури неупорядкованого стану дифракційними методами зростає. Зважаючи на неоднозначність вибору потенціалу взаємодії в методах молекулярної динаміки чи Монте-Карло, логічно є поява іншої групи методів структурного моделювання, що використовують результати дифракційного експерименту. Прямою інформацією з дифракційного дослідження є загальний структурний фактор і функція парного розподілу атомів. Отримання парціальних характеристик на основі декількох незалежних дифракційних експериментів, за рахунок ізотопного заміщення при розсіюванні нейтронів чи за допомогою аномального розсіювання рентгенівських променів, на жаль, має обмежене застосування. Причиною цього є великі похибки при розв'язанні відповідної системи рівнянь через близькість факторів розсіювання атомів у різних методах. Тому для отримання структурних моделей в основному використовують загальні експериментальні СФ ($a(S)$) та ФПР ($g(r)$).

Серед таких методів найважливіші: силовий алгоритм, метод оберненого Монте-Карло та методи, що ґрунтуються на основі реконструкції потенціалу із дифракційних даних, які останнім часом здобувають усе більшої популярності.

Метод оберненого Монте-Карло, відомий у літературі як метод RMC (Reverse Monte-Carlo method) – загальний метод структурного моделювання, що базується на експериментальних даних [23]. Перші застосування методу RMC стосувалися моделювання структури рідин та аморфних сполук (стекло). На сьогодні ж цей метод успішно застосовують для аналізу структури багатьох типів різноманітних систем, включаючи кристалічні й магнітні структури [24]. Для моделювання неупорядкованих систем метод оберненого Монте-Карло може використовувати не тільки результати одиночних експериментальних досліджень, але й різноманітні комбінації експериментальних даних різного походження. Наприклад, RMC-моделювання було успішно реалізовано на основі таких одиночних експериментальних досліджень, як дифракція нейтронів [25–27], електронів [28–29], рентгенівського випромінювання, включаючи аномальне розсіювання [30–33], даних EXAFS-спектроскопії [34] тощо. Багато структурних моделей отримано на основі кількох незалежних експериментів: сумісного використання даних з

нейтронного та рентгенівського розсіювання [35–38], при цьому можуть використовуватися кілька нейтронодифракційних експериментів за рахунок ізотопного заміщення [39–40], результатів дифракції нейтронів, рентгенівського випромінювання та EXAFS [41], комбінації дифракційних даних (розсіювання нейтронів, електронів чи рентгенівського випромінювання) з даними ЯМР тощо [42–43].

13.3.1. Базовий алгоритм методу оберненого Монте-Карло

Метод оберненого Монте-Карло є різновидом методу Монте-Карло (МК) (див. 13.3), однак тут мінімізується не енергія системи, а різниця між експериментальним ($a^E(S)$) і модельним ($a^M(S)$) структурними факторами [23]

$$\chi^2 = \sum_i (a^E(S_i) - a^M(S_i))^2 / \sigma^2(S_i), \quad (13.34)$$

де χ^2 – фактор збіжності, $\sigma(S)$ – стандартне відхилення нормального розподілу для експериментального структурного фактора, S – вектор дифракції. Фактично від класичного методу Монте-Карло метод RMC відрізняється вибором іншої матриці переходу між конфігураційними станами модельної системи. Однак, на відміну від МК, модельні конфігурації, отримані за допомогою RMC, – нерівноважні. Це не дозволяє використовувати їх для розрахунку рівноважних властивостей системи, як у випадку методу Монте-Карло чи МД.

Для багатокомпонентної системи у випадку, коли моделювання проводиться з використанням структурних факторів, отриманих з кількох незалежних дифракційних експериментів, наприклад нейтронної та рентгенівської дифракції, фактором збіжності є величина

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_k \sum_i [(a_k^E(S_i) - a_k^M(S_i))^2 / \sigma_k(S_i)^2]. \quad (13.35)$$

Тут береться сума факторів збіжності за k незалежних дифракційних експериментів.

Метод називають оберненим, оскільки в методі Монте-Карло спочатку отримують модель на основі мінімізації енергії системи, а вже потім порівнюють її з експериментальними даними. У цьому ж методі навпаки – генерують модель, порівнюючи її на кожному етапі з експериментальними даними. Метою методу є створення структурної

моделі (тобто ансамблю атомів, який часто називають ще конфігурацією), яка узгоджується з одним чи більше наборами експериментальних даних у межах їх похибок за умови виконання ряду обмежень. В основі методу RMC лежить припущення, згідно з яким експериментальний структурний фактор $a^E(S)$ містить лише статистичні похибки з нормальним розподілом. Імовірність різниці між модельним та експериментальним структурним фактором $e_i = a^M(S_i) - a^E(S_i)$

$$p(e_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(S_i)} \exp\left(-\frac{e_i^2}{2\sigma(S_i)^2}\right), \quad (13.36)$$

де $\sigma(S_i)$ – стандартне відхилення нормального розподілу. Загальна ймовірність за всіма m точками експериментального СФ

$$P = \prod_{i=1}^m p(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)^m \exp\left(-\sum_{i=1}^m \frac{e_i^2}{2\sigma(S_i)^2}\right), \quad \text{де} \quad \bar{\sigma} = \left(\prod_{i=1}^m \sigma(S_i)\right)^{1/m}. \quad (13.37)$$

Записуючи експоненту відповідно до χ^2 із (13.34), намагаються створити статистичний ансамбль атомів, СФ якого задовольнятиме вищевказаному розподілу ймовірності.

Базовий алгоритм методу RMC, розвинений для аморфних і рідких систем [24]:

1. Задається вихідна конфігурація атомів з періодичними граничними умовами, як і в методі класичного Монте-Карло. Зазвичай використовують кубічну комірку, проте може бути обрано будь-яку геометрію. Конфігурацією прийнято називати комбінацію атомних координат і відповідні геометрії комірки, де вони розташовуються. Позиції атомів у модельній конфігурації можуть вибиратися кількома способами: 1) випадково; 2) займати положення заданої кристалічної структури; 3) також може бути використана будь-яка модель у вигляді координат атомів, яку створено іншим методом (напр., методом молекулярної динаміки чи методом Монте-Карло). Довжина ребра основної комірки має обиратися такою, щоб задовольнялася умова $g_{\alpha\beta}^{M_0}(r > L/2) = 1$. Якщо ця умова не виконуватиметься, то можуть траплятися кореляції між частинкою та її аналогом в інших комірках, що генеруються згідно з умовою періодичних граничних умов.

2. Для заданої початкової конфігурації розраховуються парціальні функції парного розподілу

$$g_{\alpha\beta}^{M_0}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}^{M_0}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho c_\alpha}, \quad (13.38)$$

де ρ – атомна густина, c_α – концентрація атомів типу α і $n_{\alpha\beta}^{M_0}$ – кількість атомів типу β на відстані від r до $r + dr$ від центрального атому типу α , що усереднена, відповідно за всіма атомами типу α в конфігурації. Індекс "o" означає "old", тобто результати стосуються попередньої конфігурації.

3. Наступний крок – розрахунок загального СФ для конфігурації атомів із використанням Фур'є-трансформації парціальних функцій парного розподілу ($g_{\alpha\beta}^{M_0}(r)$) у парціальні структурні фактори $a_{\alpha\beta}^{M_0}(S)$:

$$a_{\alpha\beta}^{M_0}(S) - 1 = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{\alpha\beta}^{M_0}(r) - 1] \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr, \quad (13.39)$$

де S – вектор дифракції. Як правило, за верхню межу інтегрування беруть величину r_{\max} , за якої $g_{\alpha\beta}^{M_0}(r) = 1$, тобто половина ребра основної комірки.

4. Розраховується загальний структурний фактор модельної конфігурації із отриманих парціальних. У випадку, коли експериментальні дані забезпечуються дифракцією нейтронів, формула розрахунку має вигляд

$$a_0^M(S) = \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta a_{\alpha\beta}^{M_0}(S), \quad (13.40)$$

тут c_α – концентрація, а b_α – довжина когерентного розсіювання для часток α . Для даних розсіювання рентгенівського випромінювання

$$a_0^M(S) = \sum_\alpha \sum_\beta c_\alpha c_\beta k_\alpha k_\beta a_{\alpha\beta}^{M_0}(S), \quad (13.41)$$

де $k_\alpha^2(S) = f_\alpha^2(S) / \sum_i c_i f_i^2$ – відносна розсіювальна здатність атомів типу α ,

f_i – атомний фактор розсіювання для атомів типу i -го компоненту. Для результатів EXAFS у випадку, коли спектр вимірюється для краю адсорбції часток α

$$a_{0\alpha}^M(S) = \sum_\beta 4\pi\rho \int r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) f_\beta(S, r) dr, \quad (13.42)$$

де ρ – атомна густина, $f_{\beta}(S, r)$ – внесок до спектра EXAFS простого атому типу β на відстані r , що розраховується відповідно до стандартного аналізу даних EXAFS.

5. Обчислюється різниця між експериментальним і модельним структурними факторами

$$\chi_0^2 = \sum_i (a^E(S_i) - a_0^M(S_i))^2 / \sigma^2(S_i). \quad (13.43)$$

Сума в даному випадку береться за всією сукупністю експериментальних точок. Величина $\sigma(S)$ номінально являє собою експериментальну похибку. Зазвичай використовують стандартну величину похибки σ , оскільки розподіл систематичних похибок невідомий. Мінімальне значення S_i у наборі експериментальних даних не має бути більшим чи рівним $2\pi/L$, де L – мінімальна довжина ребра модельної комірки. Для одночасного опису результатів кількох незалежних експериментів, наприклад використання даних дифракції нейтронів, рентгенівського розсіювання та даних EXAFS, окремі значення χ^2 просто підсумовуються для отримання одного значення (див. (13.35)). Відповідна вагова частка різних наборів даних визначається вибором різних значень σ .

6. Зміщують випадково один із атомів на величину заданого кроку. Якщо при цьому підхід між будь-якими двома атомами системи стане менший, ніж задане на початку обмеження мінімального підходу (залежно від типу атомів), тоді рух відкидається, вибирається новий атом і здійснюється новий рух.

7. У випадку прийняття на попередньому етапі певного руху атома для нової конфігурації, що позначається індексом "n" – "new", розраховують парціальні ФПР ($g_{\alpha\beta}^{M_n}(r)$) і парціальні СФ $a_{\alpha\beta}^{M_n}(S)$, новий загальний СФ $a_n^M(S)$ та різницю χ_n^2 :

$$\chi_n^2 = \sum_i (a^E(S_i) - a_n^M(S_i))^2 / \sigma^2(S_i). \quad (13.44)$$

Як видно з базового алгоритму RMC для підгонки модельної конфігурації до експериментальних даних використовується функція структурного фактора, хоча у принципі можна використовувати й розраховану з експериментальних даних функцію парного розподілу [44]. На рис. 13.10 подано приклад моделювання простої тестової двовимірної системи, яка складається з частинок однакового розміру, методом RMC [24]. Модельна конфігурація в цьому випадку описує функцію парного розподілу (пунктир на рисунку), яку отримано для двовимір-

ної системи методом класичного Монте-Карло із використанням потенціалу Леннарда-Джонса. Модельні конфігурації та відповідні їм ФПР подано із кроком 2500 прийнятих атомних рухів. Добре видно розмиття чіткої кристалічної структури й перехід до розупорядкованого стану. Потрібно зазначити, що модельна ФПР характеризується певним статистичним "шумом" (дрібними флуктуаційними осциляціями) унаслідок невеликих лінійних розмірів конфігурації. Для уникнення цього потрібно збільшити кількість атомів у модельній системі, і за рахунок усереднення за більшою кількістю частинок функція набуде плавного вигляду.

Для методу оберненого Монте-Карло більш логічною та привабливою є генерація структурних моделей розупорядкованих систем на основі експериментальних функцій структурного фактора. За такого підходу автоматично зникає проблема врахування впливу розрахункових похибок, які виникають, наприклад унаслідок "ефекту обриву" [45]. Цей ефект при дифракційному дослідженні речовин, у яких відсутня трансляційна симетрія, виникає через обмеження області оберненого простору, що зумовлено кінцевим значенням довжини хвилі випромінювання. Похибки, що завжди виникають при перерахунку експериментального СФ у ФПР, можуть призвести до того, що модельна конфігурація, яка описує експериментальну ФПР, не відповідатиме фізично можливій структурі. Наприклад, для систем, які мають ковалентну взаємодію, зможуть реалізуватися тричленні кільця із дуже сильним, нефізичним напруженням та деформацією зв'язку.

При реалізації алгоритму параметр χ^2 поступово зменшується, доки не досягне рівноважного значення, навколо якого він далі коливатиметься. Результуюча конфігурація визначатиме тривимірну структуру, структурний фактор для якої узгоджується з експериментальним у межах похибки. При цьому використовується весь об'єм експериментальної інформації, отриманої внаслідок дифракційного дослідження зразка, а не окремі характеристики експериментальних кривих – положення піків, координаційні числа тощо. У цьому випадку можна говорити не тільки про якісне, а й про кількісне узгодження моделі з експериментальними дифракційними даними.

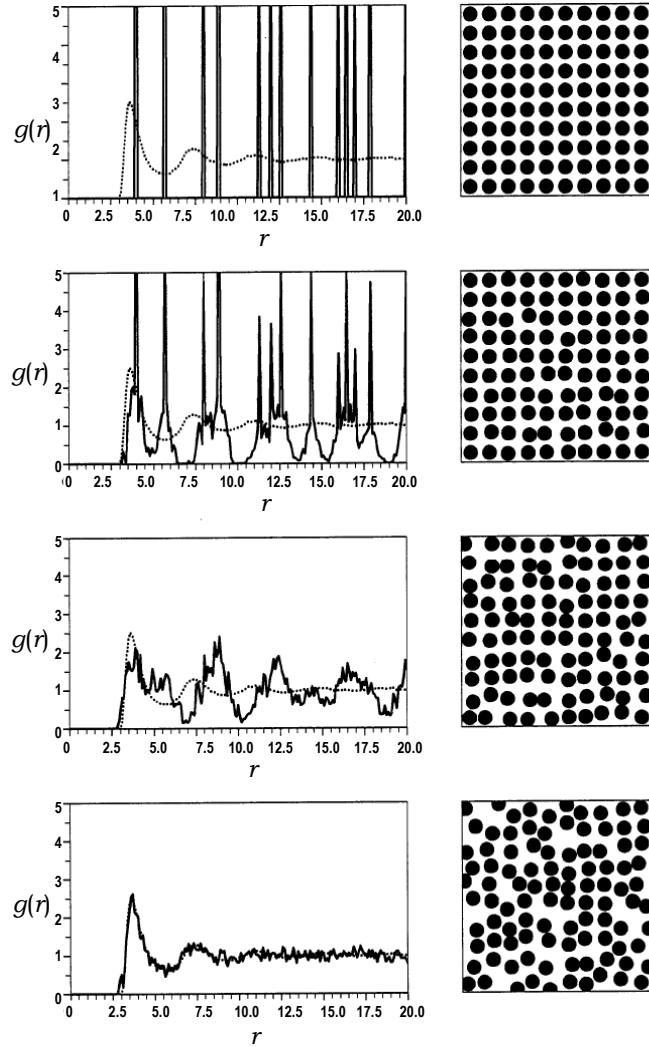


Рис. 13.10. Приклад RMS-модельовання для двовимірної тестової системи [24].

Модельна конфігурація показана праворуч, відповідна їй ФПР $g^M(r)$ (суцільна лінія) та задана для порівняння ФПР $g^E(r)$ (пунктир) – ліворуч. Початкова конфігурація – зверху, далі із кроком 2500 прийнятих атомних рухів – розвиток модельовання. Кінцева конфігурація – внизу

13.3.2. Використання обмежень при моделюванні методом RMC та генерація вихідних моделей

Існують типи експериментальних даних, які не можуть бути прямо використані (для їхнього кількісного опису) при генерації структурних моделей неупорядкованих систем за допомогою методу оберненого Монте-Карло, наприклад результати ЯМР, ЕПР, Раманівського розсіювання, дані XANES чи інформація про існування певного хімічного порядку (типу зв'язку, стехіометрії та визначеного локального оточення атомів) у досліджуваних системах. Проте цінна структурна інформація може бути використана у процесі отримання моделей за рахунок уведення в певних умовах (обмежень) моделювання.

Серед умов моделювання найважливішими є густина та обмеження найближчого підходу між атомами в конфігурації. Ці умови обов'язково використовують у будь-яких модифікаціях алгоритму методу оберненого Монте-Карло. На це є дві причини. По-перше, якщо обмеження не включити до процесу створення структурної моделі, то RMC-моделювання зможе описати будь-який тип даних, навіть ті, що містять значні систематичні похибки. Тоді у процесі моделювання деяким атомам буде дозволено підійти дуже близько один до одного. Проте це фізично неможливо, оскільки вільний об'єм кожної системи чітко визначений. По-друге, навіть у випадку, коли експериментальні дані не містять значних похибок, за відсутності вищезгаданих обмежень, отримувані конфігурації можуть містити фізично неможливе упорядкування атомів унаслідок обмеженої області даних. Це буде відбуватися доти, доки кількість точок у експериментальних даних буде меншою, ніж число змінних у моделюванні. Для конфігурації, що містить N атомів одного сорту, – це $3N$ (кожний атом описується трьома координатами X , Y , Z) [24]. Кількість атомів, які використовує модель, значно переважає кількість доступних експериментальних дифракційних даних. Отже, для будь-яких, навіть найпростіших систем, при генерації модельних конфігурацій потрібно обов'язково застосовувати обмеження густини та найближчого підходу атомів, які контролюють вільний об'єм системи. Застосування всіх інших обмежень (координатії, кута у зв'язку атом-атом-атом, просторових кутів у складних системах і т. п.) уже необов'язково. Однак чим складніша система, структуру якої намагаються "відтворити" (особливо у випадку багатоконпонентних систем), тим більше додаткової експериментальної інфор-

мації потрібно використовувати, і включення умов моделювання до алгоритму RMC є цілком виправданим.

Застосування умов густини та найближчого підходу (cut-off) між атомами, незважаючи на свою простоту, є могутнім засобом, що значно обмежує атомні координати, які будуть доступні у процесі генерації модельних конфігурацій. Це може бути розглянуто як накладання відштовхувального потенціалу твердих сфер на атомну конфігурацію. Фактично, за допомогою цих умов задається початковий фактор, у багатьох випадках визначаючий подальшу структуру – фактор пакування. Уміщення інформації стосовно атомних розмірів (скоріше, мінімальні розміри, ніж, напр., іонні радіуси) та даних експериментальної густини за умови моделювання неявним чином суворо обмежує число структур, які не суперечать даним, що описуються. Для багатьох речовин фактор пакування має домінуючий ефект, визначаючий структуру, тому при виборі cut-off і густини системи мають використовуватись наявні експериментальні дані. І якщо вибір густини є чітко детермінованим, то вибір cut-off не завжди є очевидним. Для кращого результату для визначення відстаней найближчого підходу атомів одного сорту в конфігурації мають використовувати саме експериментальну функцію парного розподілу атомів. За відсутності значних систематичних похибок у дифракційному експерименті, відстань найближчого підходу атомів у однокомпонентній системі визначається як остання точка перетину осцилюючої експериментальної ФПР із віссю абсцис в області малих значень r (за умови коректного значення атомної густини). На рис. 13.11 це подано на прикладі експериментальної $g(r)$ для розплаву Al за температури 973 K [46].

При виборі cut-off для атомів різного сорту найчастіше використовують адитивне наближення результатів відстаней найближчого підходу між односортними атомами: $r_{\min}(AB) = (r_{\min}(AA) + r_{\min}(BB))/2$. Відхилення від адитивності потрібно враховувати за переважаючої взаємодії атомів одного чи різного сорту. Також можна робити оцінку cut-off, використовуючи іншу інформацію: іонні, атомні радіуси, оцінка природи зв'язку у досліджуваних системах, результати моделювання для подібних систем тощо. Потрібно зазначити, що неправильний вибір відстаней найближчого підходу вносить похибки в результуючу структурну модель і може призвести до хибного опису даних.

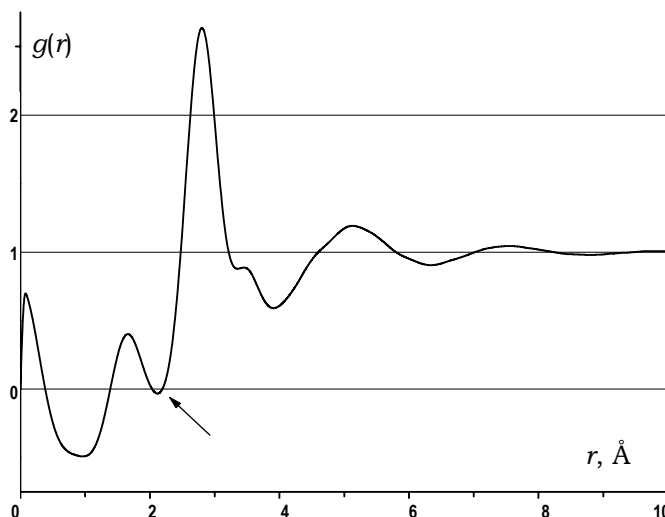


Рис. 13.11. Визначення найближчого підходу (cut-off) для атомів у рідкому Al при 700 °C на основі ФПР. Стрілкою показано місце останнього перетину ФПР із віссю абсцис, що відповідає найкоротшій відстані між атомами, яка може реалізуватися в розплаві

Другим, найбільш загально вживаним обмеженням, є координація атомів (тобто координаційне число КЧ) у моделі. Як згадувалось раніше, КЧ ($n_{\alpha\beta}$) – це число атомів типу β на відстані від r_1 до r_2 від центрального атома типу α . Значення r_1 звичайно – це мінімальна відстань наближення двох типів атомів. Якщо відомий ближній хімічний порядок певного сорту атомів (α) стосовно атомів типу (β) у досліджуваній системі (координаційне число $n_{\alpha\beta}$), то введення координаційного обмеження еквівалентно додаванню додаткового члена χ_{coord}^2 до фактора збіжності χ^2 (13.34) та (13.35)

$$\chi_{coord}^2 = (f_{req} - f_{RMC})^2 / \sigma_{coord}^2. \quad (13.45)$$

Тут f_{RMC} – частка атомів типу α у модельній конфігурації, яка задовольняє координаційним умовам (має певне значення $n_{\alpha\beta}$), а f_{req} – частка атомів цього типу з координацією $n_{\alpha\beta}$, що необхідна відповідно до координаційних умов. Очевидно, що багатократні координаційні обмеження можна застосовувати додаванням додаткових членів до χ^2 . У цьому випадку σ_{coord}^2 діє як параметр регулювання координаційної вимоги щодо інших даних. Якщо він має дуже мале значення (фактично $\sigma_{coord}^2 \approx 0$), то вимога є "жорсткою",

і якщо атом досягнув бажаної координації, то змінити її вже неможливо. Це можна використати для імітування ефекту сильного ковалентного зв'язку в неупорядкованих системах. Велике значення σ_{coord}^2 , тобто "м'які" умови координаційного обмеження, діятимуть як засіб збільшення ймовірності вибору бажаної координації. Застосування координаційних обмежень може стосуватися фіксованих атомних типів або можливого аналогічного обмеження середніх координаційних чисел. Наприклад, у силікатному склі (SiO_2) може вимагатись, щоб усі атоми Si мали координацію з кисню 4. У гідрогенованому аморфному кремнії теж вимагається, щоб усі його атоми мали координацію 4, проте це може бути будь-яка комбінація із атомів Si чи H. Середні координаційні числа можуть бути отримані прямо з експериментальних даних з EXAFS, і їхнє використання в моделюванні є альтернативним шляхом застосування таких даних у методі оберненого Монте-Карло.

Розглянемо детальніше приклад застосування координаційних обмежень у методі RMC при моделюванні силікатного скла. Перша модель SiO_2 , отримана методом RMC [47], виходила з початкової конфігурації, що містила випадково розміщені атоми кремнію та кисню. Із умов моделювання було використано тільки базові: значення експериментальної густини та обмеження найближчого підходу між атомами. Остаточний результат після опису одночасно даних нейтронної і рентгенівської дифракції показав, що в модельній конфігурації Si основним чином скоординований чотирма атомами O, а O – двома Si, хоча також була присутня значна кількість розірваних зв'язків. На думку авторів, це пов'язано з відносно низькою роздільною здатністю експериментальних дифракційних даних, що використовувалися для отримання конфігураційної моделі. У подальших моделях SiO_2 [48] використовували ідею "скоординованих умов" для зменшення кількості обірваних зв'язків, існування яких суперечило хімії твердого тіла. Крім цього, додатково вводилися умови, що перешкоджали утворенню тричленних кілець у конфігурації, які відповідали нефізичній картині значної напруги ковалентного зв'язку. У деяких наступних моделях вводили обмеження на розподіл кута у зв'язках O–Si–O.

Одним із дуже важливих питань у моделюванні методом RMC залишається узгодженість між експериментальними даними та умовами моделювання. Якщо обмежень, які вводяться при генерації структур-

них конфігурацій, небагато, то будь-яка неузгодженість спостерігається рідко. Однак, чим "жорсткіші" координаційні обмеження, тим імовірніша ситуація певної суперечності дифракційних даних та обмежень. Наприклад, як зазначалося вище, координація Si-O у силікатному склі дорівнює 4. Проте коректний опис нейтронних чи рентгєнівських дифракційних (рис. 13.12) даних досягається лише з координацією 3,75 [24]. Усі експериментальні дані містять похибки, які зазвичай є невідомими. Це означає, що навіть тоді, коли умови моделювання є цілком "правильними", отримані результати не можуть повністю узгоджуватися з експериментальними даними. Так само іноді різні типи даних теж бувають несумісними один із одним у межах похибки експерименту. Однак досліднику в таких випадках потрібно робити нелегкий вибір: чи обмеження, чи експериментальні дані матимуть більший ваговий внесок щодо створення модельної конфігурації. Для моделювання методом RMC силікатного скла необхідні покращенні рентгєнодифракційні дані із залученням жорсткого рентгєну, оскільки наявні дані призводять не тільки до меншого координаційного числа, але й до певних спотворень головного максимуму на парціальних $g_{ij}(r)$ [48].

У випадку моделювання молекулярних систем використовують значно "жорсткішу" координаційну умову: обмеження координації індивідуальних атомів у конфігурації [24]. Для моделювання рідкого CS₂ вимагається, наприклад, щоб атом карбону під номером 247 у конфігурації був скоординований двома атомами сульфуру під номерами 591 та 592. Це сприяє збереженню при моделюванні молекул сірковуглецю, незважаючи на те, що в даній системі міжмолекулярні та внутрішньомолекулярні відстані частково перекриваються. Фактично, початкова молекулярна конфігурація рідкого CS₂ задається за допомогою списку зв'язаних атомних пар і дистанцій (двоатомні вимоги). У загальному випадку можуть задаватися молекули будь-якої складності, навіть полімери. Проте в цьому разі потрібно додатково враховувати ще обмеження розподілу кута у зв'язку атом-атом-атом (триатомні вимоги) [49]. Застосування багатьох вихідних умов моделювання, що обов'язково вимагається для опису великих молекул, є важко обчислювальним і потребує надто багато комп'ютерного часу.

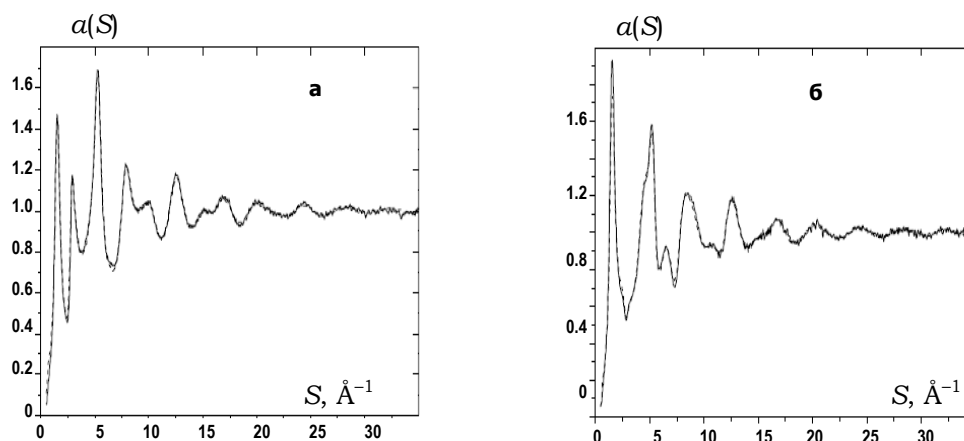


Рис. 13.12. Експериментальні структурні фактори (суцільна лінія) для склоподібного SiO_2 , що отримані за допомогою дифракції нейтронів (а) і рентгенівського випромінювання (б), порівняно з модельним, отриманим за допомогою RMC-методу (пунктир) [24]

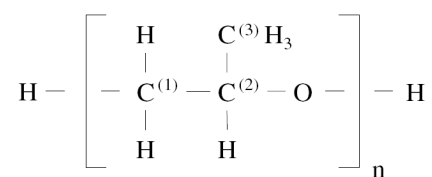
Хоча у принципі результати моделювання за допомогою методу оберненого Монте-Карло є незалежними від початкової конфігурації за умови застосування однакових обмежень, на практиці ж іноді потрібно затратити надто багато часу для досягнення їхньої реалізації у конфігураціях. Створення початкових конфігурацій допомагає більш швидкій реалізації моделей на основі певних умов та опису експериментальних дифракційних даних, при цьому значно економиться комп'ютерний час.

При генерації структурних моделей немалекулярних рідин найпростішим підходом є створення початкової конфігурації із точок, що розміщені випадковим чином, а згодом, використовуючи твердосферне наближення, дану систему приводять у рівновагу із заданими cut-off. У літературі таке наближення називають HSMC (hard sphere Monte Carlo – Монте-Карло із застосуванням потенціалу твердих сфер). Для моделювання рідин не бажано обирати за початкову конфігурацію кристалічну комірку. Як правило, вільний об'єм кристалічної структури менший за рідину, тому при генерації модельних конфігурацій багато часу витрачається на те, щоб розупорядкувати систему та привести її до більшого значення вільного об'єму.

Для молекулярних систем використовують CHSMC-наближення (твердосферна конфігурація з додатковими координаційними умовами) – початкове наближення, де у вихідній конфігурації за рахунок індивідуальних дво- та триатомних умов задаються певні молекули. Як

приклад можна навести конструювання початкової конфігурації для води [38]. Молекула Н–О–Н може міститись у сфері з певним радіусом, що відповідає геометричним розмірам молекули. Центр сфери розташовується на атомі О. Далі в конфігураційному просторі моделі випадково розміщують атоми О при відповідній густині з наступним виконанням умов твердосферного наближення для того, щоб не було надто близьких відстаней між атомами кисню. Наступний крок – це додавання до кожного атома О по два атоми Н із положеннями (x, y) and $(-x, y)$ щодо О. Результуюча конфігурація тепер є набором вирівняних молекул Н–О–Н. Знову виконуються умови мінімального підходу між атомами, але вже із врахуванням атомів Н. Крім того, враховується індивідуальна зв'язаність атомів у молекулах. Молекули можуть залишатись "зв'язаними", але є гнучкими: кут зв'язку Н–О–Н може змінюватися. Якщо бажана умова кутового зв'язку, то це можна зробити вимогою до кожного Н мати одного Н-сусіда (що в молекулі) у межах відповідної відстані.

Одні із найскладніших молекулярних рідин – полімерні системи. На сьогодні існує кілька методів генерації початкових конфігурацій для полімерів [24]: 1) процедура випадкового блукання, що вибудовує ланцюг мономер за мономером, відслідковуючи, щоб мономери не накладалися один на одного; 2) метод, що ґрунтується на потенціалі; 3) гібридний метод, розвинений у [50]. Перший метод непогано працює для простих мономерів, однак швидко перестає працювати при генерації довгих ланцюгів мономерів, що мають великі бічні групи. Методи, що ґрунтуються на потенціалі, можуть обмежувати топологію ланцюгів. Гібридний метод має відносно повільний алгоритм, проте він може бути використований для створення початкових конфігурацій з полімерними ланцюгами будь-якого рівня складності. Розглянемо застосування даного методу для випадку оксиду пропілену [51]:



1) за допомогою стандартної процедури випадкового блукання створюється базовий ланцюг $-(\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}-\text{O})_n-$. При цьому розміри конфігурації визначаються із густини для повного полімеру. Унаслідок цього, при генерації базового ланцюга тут є певний надлишок вільного об'єму і тому немає ніяких перебоїв (як у методі випадкового блукання);

2) Наступний крок – це розміщення двох атомів Н біля $C^{(1)}$ та одного Н – біля $C^{(2)}$ на дуже коротких, нефізичних відстанях. Далі виконують умови найближчого підходу атомів один до одного. При цьому звичайно використовують обмеження координації індивідуальних атомів задля збереження зв'язаності полімеру.

3) Останнім кроком є формування бокових груп. У цьому випадку біля $C^{(3)}$ розміщують на дуже короткій відстані три атоми гідрогену, а згодом – задовольняють умови cut-off, зберігаючи зв'язаність.

Найскладніші системи для створення початкових конфігурацій – це сітчасті стекла. У цьому випадку на початку створюється певна топологія сітки, а RMC-моделювання забезпечує певне уточнення координат атомів. Дивним є те, що цей підхід виявився надзвичайно успішним. Для стекел топологія зв'язаності, що значною мірою визначена хімічним зв'язком, є ключовою для формування структури [48].

Як відомо Si в чистому SiO_2 склі координує чотири О, які є "містковими" (кожний із атомів кисню зв'язаний із двома атомами кремнію). Коли додаються лужні оксиди, деякі атоми О вже не належать одночасно двом атомам Si, їх визначають як "не місткові", тобто не зв'язуючі. Атоми кремнію, що сполучені з n містковими О, позначають як частинки Q_n , і їх відносні пропорції можна виявити з даних ЯМР [48]. Для стекел типу $(K_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ у [52] початкова конфігурація генерувалась таким чином: на основі даних ЯМР із розподілу 4,3- та 2-координованого Si створюється базова сітка, при цьому враховується експериментальна густина системи. Далі до атомів кремнію на основі даних із ЯМР додають зв'язані (місткові) атоми кисню (зв'язування між атомами кремнію відбувається через атоми кисню).

Не місткові атоми кисню розташовували на дуже коротких відстанях до атомів кремнію таким чином, щоб сумарна координація за О для Si становила 4. Остаточним кроком було забезпечення виконання умови відстаней найближчого підходу атомів без втрати зв'язаності. Як результат отримували силікатну сітку з необхідною базовою топологією, що ґрунтується на експериментальних даних ЯМР. Атоми калію додаються до конфігурації випадковим чином, відповідно до вибраної стехіометрії модельної системи.

Подібно до силікатного скла у [41] отримували вихідну модельну конфігурацію для стекел типу $(AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$. Враховувалося, що структура кристалічних аналогів містить полімерні поліфосфатні ланцюги, де кожний атом Р зв'язується із двома містковими та двома немістковими атомами О. Поперечне зв'язування відбувається за рахунок іонного зв'язку. Спочатку створюють ланцюжки Р із коорди-

наційним обмеженням 2. Далі між кожними двома атомами Р поміщають зв'язані атоми О та по два незв'язані атоми О поблизу кожного Р. Після цього випадковим чином додаються атоми І та Ag.

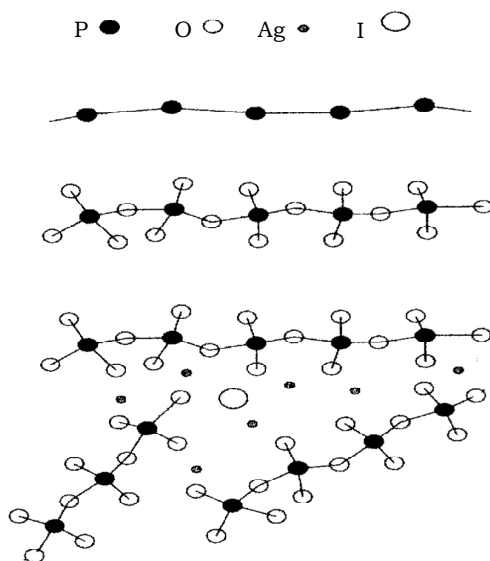


Рис. 13.13. Основні етапи створення початкової конфігурації для $(\text{AgI})_{0.5}(\text{AgPO}_3)_{0.5}$ скла [41]

В останні роки розвивається інший підхід у створенні вихідних конфігурацій для методу RMC – їхня генерація за допомогою методу молекулярної динаміки. При цьому в подальшому метод RMC використовується для уточнення отриманої структури за рахунок опису дифракційних даних. Тут також можна зазначити, що структурні зміни, які вносить метод оберненого Монте-Карло до вихідної МД-моделі, можна застосовувати для внесення відповідних змін до форми потенціалу, а далі здійснювати на його основі повноцінне МД-моделювання [53].

13.3.3. Застосування методу оберненого Монте-Карло для моделювання неупорядкованих систем

Металічні, неметалічні, сольові та склоподібні розплави. Метод оберненого Монте-Карло вже близько 20 років успішно застосовується для моделювання металічних, неметалічних, сольових і склоподібних розплавів. Використовуючи різноманітні експериментальні дифракційні дані та певні специфічні умови моделювання, які були взяті з інших

експериментальних результатів, були отримані модельні конфігурації для різних типів розплавів: розплавів чистих металів [54–56], неметалів [33], металічних сплавів [32; 40; 57–59], розплавів солей [31; 36–37; 60] та розплавів стекол [27; 61].

Унікальні властивості рідких металів за низьких густин давно привертають увагу дослідників. Це пов'язано зі значними змінами у фізико-хімічних властивостях розплаву в околі критичної точки. Ці зміни настільки суттєві, що приводять до переходу метал – ізолятор (неметал). Звичайно такі суттєві зміни властивостей розширених металів (розплавів з низькими густинами) пов'язані із трансформацією локальної структури розплаву при наближенні до критичної точки. Одним із найбільш досліджених об'єктів у цьому аспекті є рідкий цезій. Дані з дифракції нейтронів [62] показали, що розширення цезію проходить за рахунок перебудови локальної структури та зменшення числа найближчих сусідів атомів. Однак із найцікавіших фактів дифракційного дослідження розширеного цезію є те, що при нагріванні відбуваються незначні зміни довжини зв'язку одночасно зі значною зміною координаційного числа. Класичний аналіз дифракційних даних не зумів пояснити складної поведінки атомної та електронної структури при розширенні рідкого цезію. Тому було використано метод оберненого Монте-Карло для отримання тривимірних деталей на основі наявних експериментальних даних із розсіювання.

У [63] на основі детального перколяційного аналізу моделей розплавів Cs доходять висновку, що перехід метал – ізолятор пов'язаний із перколяційним переходом у "зв'язаній сітці" атомів цезію. Також у цій роботі при наближенні до критичної точки можна спостерігати тенденцію до появи димерів Cs₂ у розплаві. Аналіз пустот у атомних моделях рідкого цезію, що були отримані за допомогою методу оберненого Монте-Карло [64], показав, що в діапазоні температур від 1373–1673 К проходять якісні зміни структури розплавів. Система переходить від атомної структури з невеликими порожнинами до структури, де існують великі пори. Зі зростанням температури відбуваються два процеси: збільшення пор та їхнє укрупнення за рахунок злиття. Як наслідок, при 1673 К з'являються макроскопічні порожнини, через які можуть проникати окремі атоми цезію.

У [54] методом RMC було проведено моделювання структурних факторів рідкої ртуті, отриманих за різних температур/тисків уздовж лінії рівноваги рідина-пара. При цьому було використано експериментальні дані енергодисперсійного рентгенодифракційного дослідження.

Аналізуючи отримані модельні конфігурації, автори дійшли висновку, що структуру рідкої ртуті можна описати у вигляді тривимірної сітки взаємозв'язаних атомів з переважно металічним (з делокалізованими електронами) або ковалентним (з локалізованими електронами) типами зв'язку, який обумовлює напівпровідникові властивості ртуті. Показано, що за низької температури (високі густини) зв'язок між атомами має переважно металічний характер, завдяки чому ртуть виявляє металічні властивості. Кластери атомів з ковалентним зв'язком рівномірно розподілені за об'ємом сітки, утвореної "металічними" атомами. Зменшення координаційного числа зі зростанням температури та зменшенням густини відбувається, головним чином, за рахунок скорочення числа атомів з металічним типом зв'язку. При цьому щільність сітки, утвореної "металічними" атомами, поступово зменшується, а паралельно зростає кількість атомів з ковалентним типом зв'язку. Фактично при проміжних густинах реалізуються взаємопроникаючі сітки з металічним і напівпровідниковим зв'язками. Подальше зростання температури приводить, при певній густині, до реалізації переходу метал-неметал. Як результат, утворена структура являє собою сітку ковалентно-зв'язаних атомів з напівпровідниковими властивостями, де знаходяться кластери атомів з металічним зв'язком.

Як відомо, використовуючи результати трьох незалежних експериментальних дифракційних досліджень із різною довжиною хвилі [65], можна отримати парціальні структурні фактори $a_{ij}(Q)$ для бінарних неупорядкованих систем (детально див. розд. 11). Для отримання незалежних дифракційних даних звичайно використовують рентгенівські промені, нейтрони та електрони, або ж рентгенівські промені та нейтрони на зразках з різним ізотопним складом. У випадку аномального розсіювання рентгенівського (anomalous X-ray scattering – AXS) випромінювання речовиною поблизу краю поглинання для отримання парціальних структурних факторів потрібно мати експериментальні дані, що отримані при різних енергіях падаючого випромінювання. У роботі [31] дані з AXS-розсіювання використали для прямого отримання парціальних структурних функцій для розплавів солей CuBr і RbBr за температур 810 та 960 К відповідно. Однак отримані криві $a_{ij}(S)$ характеризуються значними похибками, що зумовлені надзвичайною чутливістю останніх до помилок в експериментальних даних (рис. 13.14 а).

При розв'язанні системи лінійних рівнянь (11.12) невелика різниця в аномальній розсіювальній здатності атомів для різних довжин хвиль обумовлює близьке до нуля значення визначника системи рівнянь

(розв'язання системи лінійних рівнянь за методом Крамера). Наслідком цього є те, що навіть невеликі експериментальні похибки будуть вносити значну невизначеність у числове рішення системи (в отримванні парціальних структурних факторів). Для більш точної оцінки $a_{ij}(S)$ авторами була реконструйована тривимірна модель із наявних AXS-дифракційних даних методом RMC. Основна кубічна комірка модельної конфігурації містила 4096 атомів і мала сторону $L = 5,924$ нм. Як критерії опису використані три незалежні інтерференційні експериментальні функції (див. розд. 11) $S \cdot \Delta i_{Rb}(S)$, $S \cdot \Delta i_{Br}(S)$, $S \cdot i(S)$ (рис. 13.14 б). Парціальні структурні фактори, отримані з цієї моделі, подано на рис. 13.14 а.

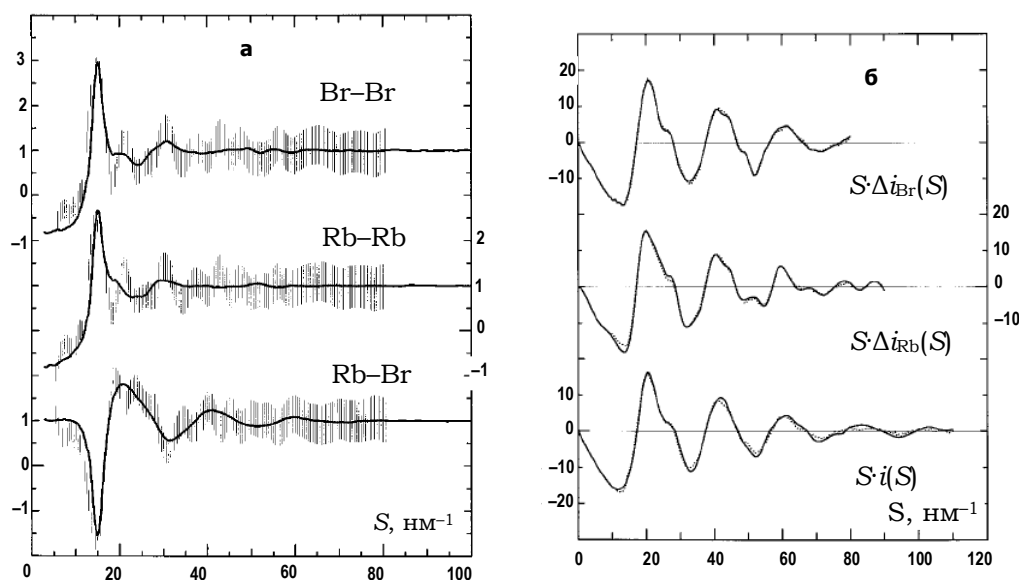


Рис. 13.14. Парціальні структурні фактори для розплаву RbBr при 960 К, що отримані з даних аномального рентгенівського розсіювання (вертикальні лінії). Суцільна лінія – парціальні СФ, отримані методом RMC (а). Опис інтерференційних експериментальних функцій (суцільні лінії), розрахованих за допомогою методу RMC (б) [31]

Автори підкреслюють подібність парціальних структурних факторів $a_{RbRb}(Q)$ та $a_{BrBr}(Q)$. Тому доходять висновку, що, незважаючи на значну різницю між атомними радіусами Rb^+ (0,148 нм) і Br^- (0,195 нм), катіони та аніони в розплаві солі RbBr мають практично однакове локальне впорядкування один щодо одного. Розраховані із парціальних СФ, парціальні функції парного розподілу атомів $g_{ij}(r)$ виявили: по-перше, подібність між $g_{RbRb}(r)$ та $g_{BrBr}(r)$; по-друге те, що ці дві функції перебува-

ють майже у протифазі до $g_{\text{RbBr}}(r)$, а це означає добре виражене впорядкування заряду в модельній конфігурації. Також зазначається, що співвідношення між $r_1(\text{Br} - \text{Br})/r_1(\text{Rb} - \text{Br})$ дуже близьке до значення співвідношення між відстанями до найближчих сусідів для атомів аніонів у гцк-структурі, що знаходяться в октаедричному положенні.

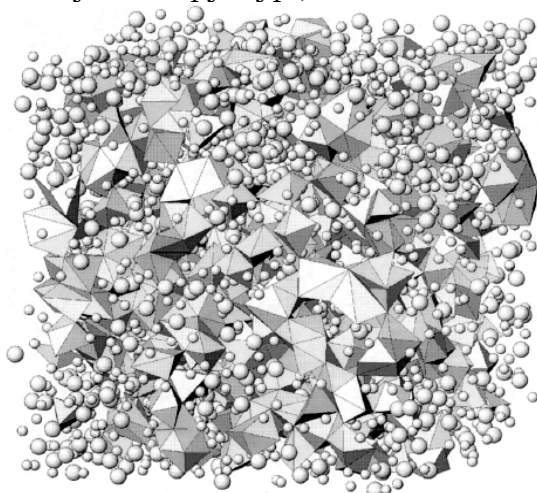


Рис. 13.15. Конфігурація атомів, отримана методом RMC для розплаву RbBr на основі даних рентгенівського аномального розсіювання. Великі атоми – Br, малі – Rb. Атомні формування RbBr_6 виділено в модельній конфігурації октаедрами [31]

На рис. 13.15 подано іонну конфігурацію в рідкому RbBr, отриману завдяки RMC-методу. Одиночні формування RbBr_6 відображено у вигляді октаедрів. Слід зазначити, що восьмигранні конфігурації для найближчих сусідів Rb-Br пар є переважаючими в розплаві, подібно до кристалічного стану. У розглянутій роботі відмічається, що метод оберненого Монте-Карло забезпечує один із корисних способів зменшення невизначеності парціальних структурних факторів, що отримують завдяки аномальному рентгенівському розсіюванню поблизу краю поглинання.

Аморфні матеріали. Як зазначалося, метод оберненого Монте-Карло може сумісно використовувати різні типи даних, наприклад, нейтронну чи рентгенівську дифракцію, дані EXAFS з різними областями значення вектора розсіювання S . Також при генерації структурних моделей можна легко включати додаткові обмеження, які використовують іншу експериментальну інформацію (напр., ЯМР) або певного припущення про систему (тип хімічного зв'язку). Усе це робить даний метод дуже зручним для дослідження структури не тільки простих аморфних матеріалів [49; 66], але й багатокомпонентних аморфних систем [67], металічних [29; 68–70] та оксидних [25; 30; 39; 71–73] стекел. Окремим пунктом можна виділити моделювання магнітних структур у металічних стеклах [26; 74–75].

Оксидні стекла, як правило, є складними багатокомпонентними системами. Тому при створенні їхніх структурних моделей потрібно, по можливості, використовувати кілька незалежних експерименталь-

них дифракційних досліджень. Однак, навіть за наявності декількох різних експериментальних даних, велике значення в моделюванні стекол мають структурні обмеження та створення вихідних моделей. Наприклад, на рис. 13.13 наведено основні етапи створення початкової конфігурації для $(\text{AgI})_{0.5}(\text{AgPO}_3)_{0.5}$ іоннопровідного скла [41].

У [76] метод RMC використовують для аналізу структури скла $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ на основі нейтронодифракційних експериментальних даних з ізотопною заміною ^{46}Ti на ^{48}Ti . На базі загального структурного фактора та парних кореляційних функцій розподілу атомів побудовано тривимірну структурну модель скла. Після детального аналізу отриманої конфігурації атомів було встановлено, що атомна структура дослідженого скла не гомогенна: деякі ділянки збагачені атомами титану, а деякі – атомами кремнію. Нерівномірний розподіл атомів титану $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ також підтверджується безпосереднім аналізом дифракційних нейтронних даних.

При дослідженні структури силікатних стекол $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ за допомогою методу оберненого Монте-Карло велику роль зіграло створення вихідної моделі на основі даних ЯМР-дослідження. У процесі генерації структурних моделей зберігається характерна топологія зв'язків вихідних моделей (локальна чотиричленна координація атомів Si з певним розподілом місткових та немісткових атомів кисню навколо них). При цьому досягається непоганий опис експериментальних дифракційних даних [48]. Дослідження ж стекол типу $(\text{Rb}_y\text{Cs}_{1-y})\text{O}_{0.2}(\text{SiO}_2)_{0.8}$ показало неможливість одночасного досягнення збереження схожої топології (як для $(\text{K}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$) вихідної моделі та прийняттого опису дифракційних даних, оскільки атоми Rb та Cs мають великі розміри, на відміну від атомів K, а тому значно впливають на топологію сітки із зв'язків Si–O.

Одним із найбільш успішних прикладів застосування RMC методу для аналізу аморфних систем (стекло) є дослідження швидкої іонної провідності в суперіонних провідних стеклах [25; 39; 41; 77–78]. Як відомо, за допомогою додавання галогенідів до традиційних склоутворювачів типу $(\text{Ag}_2\text{O})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$, AgPO_3 і т. п., створюють стекла, які мають іонну провідність. Дослідження структури таких аморфних систем мало за мету пояснити три основні питання: 1) що спричиняє їх високу провідність; 2) чи можливо зменшити температуру склування; 3) пояснити існування гострого передпіку на структурному факторі за низьких значень вектора розсіювання S , 0,7–0,8 \AA^{-1} [79].

Для отримання тривимірних моделей серії стекол $(AgI)_x(AgPO_3)_{1-x}$ ($x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, \text{ та } 0,5$) у [41] використано комбінацію експериментальних результатів з рентгенівського, нейтронного розсіювання та EXAFS. Із RMC-моделей було виявлено, що майже всі іони Ag^+ зустрічаються серед змішаного оточення (P, O та I). Для них відсутнє найближче оточення, яке могло б відповідати кластерам AgI. Якщо при генерації моделей суперіонних стекол накласти специфічні обмеження для того, щоб збільшити кластероутворення AgI, тоді опис експериментальних дифракційних даних значно погіршується. Одночасно в даній роботі було проведено дослідження вільного об'єму, доступного для провідності завдяки іонам Ag^+ . Відповідно зі зростанням умісту цих іонів (зростання вмісту AgI у стеклах) збільшується іонна провідність, проте при цьому зменшується ступінь поперечних зв'язків між ланцюгами – P–O–P– (див. рис. 13.13). Як наслідок відбувається зниження температури склування, що і призводить до кристалізації системи.

У [39] на основі даних дифракції рентгенівських променів і нейтронів за допомогою методу оберненого Монте-Карло було отримано структурні моделі іоннопровідних стекол $LiCl-Li_2O-2B_2O_3$, $NaCl-Na_2O-2B_2O_3$ і $(AgI)_{0.6}(Ag_2O-2B_2O_3)_{0.4}$. У випадку $(AgI)_{0.6}(Ag_2O-2B_2O_3)_{0.4}$ використали дані рентгенівської та нейтронної дифракції, а у випадку $LiCl-Li_2O-2B_2O_3$ – результати двох нейтронодифракційних експериментів з ізотопним заміщенням: один зразок містив природній уміст ізотопів ^{35}Cl і ^{37}Cl (nCl), інший зразок був збагачений ізотопом ^{37}Cl (рис. 13.16).

На основі проведеного дослідження дійшли висновку, що наявність середнього порядку, якому відповідає передпик на СФ $(AgI)_{0.6}(Ag_2O-2B_2O_3)_{0.4}$, обумовлює впорядкування в сітці зв'язків B–O з характерною відстанню 8 Å. Цей результат деякою мірою корелює з попередніми дослідженнями, наведеними у [80], де на основі даних з дифракції нейтронів досліджувалась область середнього впорядкування в сітковому склі B_2O_3 .

З іншого боку, для стекол $LiCl-Li_2O-2B_2O_3$, $NaCl-Na_2O-2B_2O_3$ аналіз моделей виявляє відсутність такого впорядкування на середніх масштабах у сітці B–O одночасно із відсутністю передпіку. На рис. 13.18 подано концентраційно зважені суми трьох парціальних структурних факторів, які отримані з RMC-моделей, $a_{BB}(S)$, $a_{BO}(S)$ і $a_{OO}(S)$ для всіх трьох досліджених стекол. Видно, що тільки у випадку $(AgI)_{0.6}(Ag_2O-2B_2O_3)_{0.4}$ присутній гострий передпик при $0,8 \text{ \AA}^{-1}$.

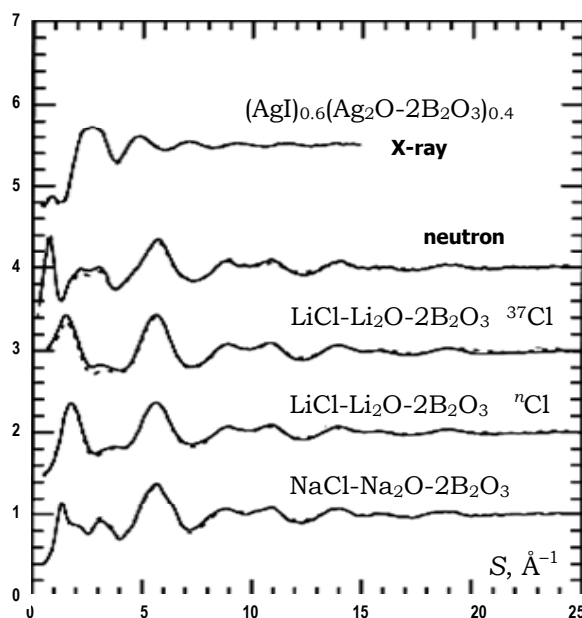


Рис. 13.16. Експериментальні (суцільна лінія) та модельні (пунктир) структурні фактори для стекел $\text{LiCl-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, $\text{NaCl-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$, $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ [39]

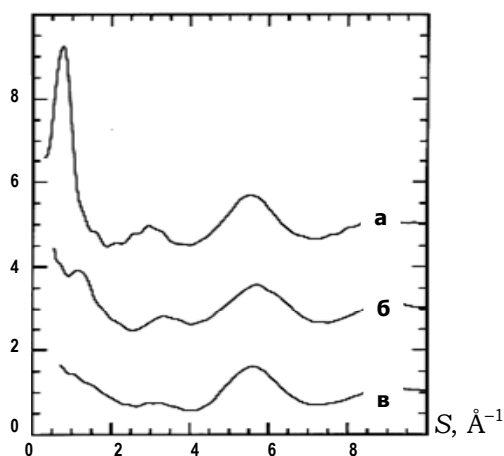


Рис. 13.17. Результат суми трьох парціальних структурних факторів $a_{BB}(S)$, $a_{BO}(S)$ і $a_{OO}(S)$ для стекел [39] $\text{LiCl-Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ (а), $\text{NaCl-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ (б), $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3)_{0.4}$ (в)

У [39] проведено паралелі між наявністю середнього порядку й низького координаційного числа металокисень та іонною провідністю стекел. Зростання іонної провідності зі збільшенням концентрації галогеніду срібла проходить, головним чином, унаслідок того, що введені іони солі розширюють сітку базового скла, тим самим зменшуючи середню координацію М-О. Завдяки цьому збільшуються шляхи провідності та зменшується енергія активації переміщення іонів. Детальне роз-

глядання залежності ефективного вільного об'єму, можливих іонних маршрутів та емпіричного співвідношення між вільним об'ємом та іонною провідністю наведено в [77; 81].

Як було показано в низці робіт з дослідження атомної структури стекол [81–82], ефективним підходом в аналізі взаємозалежності іонної провідності та локальної структури аморфних систем є метод аналізу валентних зв'язків (bond valence (BV) analysis) у структурних моделях. Даний метод дозволяє виділяти в досліджуваній структурі положення серед атомів, які доступні певному мобільному іону (напр., Ag^+ чи іонам лужних металів). Фактично складається тривимірна карта, на якій відмічаються регіони, де неузгодженість у валентності залишається низькою. Перколяція такої тривимірної карти дозволяє детально досліджувати іонну провідність у аморфних системах. Слід зазначити, що даний метод аналізу можна застосовувати не тільки до RMC-моделей, а для будь-яких тривимірних конфігурацій, наприклад, отриманих за допомогою методу молекулярної динаміки чи Монте-Карло.

Реалізація такого підходу для аналізу структурної RMC-моделі скла у [81] дозволила встановити важливість іонів Ag^+ з високою координацією за киснем для далекодіючої рухливості іонів. Більшість іонів срібла, що належать до далекодіючих шляхів провідності у стеклах, скоординовані киснем та йодом. На рис. 13.18 подано частину моделі тов-

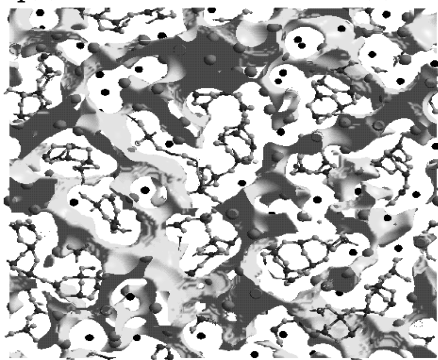


Рис. 13.18. Частина (товщиною 5 Å) моделі, отримана методом RMC, для скла $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$. Ізоповірки відповідають імовірним шляхам провідності для Ag^+ . Іони Ag^+ показано великими сірими сферами; I^- – чорними сферами; бор та кисень – у вигляді сітки з малими сферами (B – темно-, O – світло-сірий) [81]

щиною 5 Å моделі $(\text{AgI})_{0.6}(\text{Ag}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)_{0.4}$. Іонно-провідні шляхи утворюють неперервну сітку.

RMC-моделювання є корисним методом аналізу структури, виходячи із експериментальних дифракційних досліджень. За його допомогою вдалось зрозуміти співвідношення між структурою та іонною провідністю в суперіонних провідних стеклах, навіть без розгляду динаміки іонної провідності в цих системах. Детальний огляд дослідження структури іонно-провідних стекол за допомогою експериментальних та модельних методів подано у [83].

Молекулярні рідини, водні розчини та полімерні системи. Дослідження структури полімерних систем, молекулярних рідин, особливо водних розчинів, є складним і трудомістким. Для таких систем важче, ніж для розплавів чи стекел, отримати надійні експериментальні дифракційні дані та провести їхній аналіз. Наприклад, у випадку водних розчинів дифракція рентгенівських променів найчутливіша до кореляцій O–O, меншою мірою – до O–H, а кореляції між атомами гідрогену визначаються з великою експериментальною похибкою. Застосування нейтронної дифракції з ізотопною заміною H/D дозволяє покращувати якість отримуваних результатів, хоча і там існують певні проблеми при отриманні парціальних функцій прямими методами з експерименту [84]. Застосування статистичних методів моделювання, наприклад, молекулярної динаміки чи методу Монте-Карло, для таких систем ускладнюється водневим зв'язком між молекулами.

З іншого боку, застосування методу RMC для реконструкції тривимірних моделей із дифракційних даних теж має певні проблеми. При генерації моделі найбільш важко описати орієнтаційне впорядкування молекул щодо одна одної, адже в цьому методі моделювання відсутній потенціал, який задавав би взаємодію між різними молекулами. Цю проблему можна розв'язати за рахунок уведення різноманітних структурних обмежень при створенні моделі. Але для цього потрібна певна експериментальна інформація, яка не завжди є доступною. Незважаючи на складність моделювання таких систем методом RMC, в останні роки намітилась тенденція до збільшення досліджень у цьому напрямі: для водних розчинів [38; 85–88], молекулярних рідин різної природи [89–91] та полімерів [50–51; 92].

Використовуючи поляризовану нейтронну дифракцію та ізотопне заміщення H на D, у [93] було досліджено структуру води. Для цього використовувалося чотири суміші H₂O та D₂O з різним умістом компонентів. Це дозволило отримати чотири структурних фактори, які помітно відрізнялися один від одного (рис. 13.19). Наступним кроком дослідження було отримання прямо з експериментальних даних парціальних структурних факторів $a_{ij}(S)$ та, відповідно, парціальних функцій парного розподілу атомів $g_{ij}(r)$, які описують кореляцію O–O, O–H та H–H атомних пар. Однак точність отриманих парціальних функцій

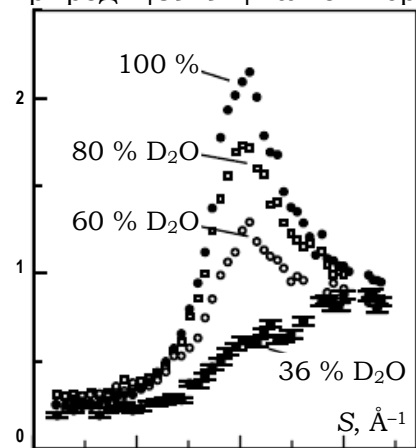


Рис. 13.19. Експериментальний структурний фактор різних ізотопних сумішей води

залишається низькою. У першу чергу це пов'язано з невеликим діапазоном значень вектора S , що суттєво впливає на вигляд парціальних функцій (т. зв. "ефект обриву"). Крім сказаного, на точність отриманих з декількох експериментальних СФ парціальних функцій сильно впливають похибки дифракційних даних. Тому використання методу RMC мало на меті не тільки реконструкцію тривимірної конфігурації води з дифракційних даних, а й отримання парціальних $g_{ij}(r)$.

При генерації структурних моделей води на основі дифракційних даних [93] початкова конфігурація створювалась за допомогою методу Монте-Карло з використанням твердосферного потенціалу (відомий у літературі як метод HSMC – hard sphere Monte-Carlo). При цьому фактично були задані обмежуючі умови про розташування сусідів у цій молекулярній системі. У подальшому умови сусідства використовувалися при описі дифракційних даних методом RMC. Тут використовували два підходи: 1) генерація структурної моделі на основі дифракційних даних і певних обмежень сусідства атомів; 2) при створенні моделі накладалась додатково умова, яка забезпечує утворення максимальної кількості водневих зв'язків у конфігурації. Із багатьох експериментальних даних відомо про існування у водних розчинах сітки водневих зв'язків, яка є однією з найбільш основних особливостей структури води. Зазначимо, що інформація про міжмолекулярну топологію водневого зв'язку не може бути забезпечена на основі дифракційних даних.

На рис. 13.20 показано парціальні функції парного розподілу, розраховані з отриманих тривимірних конфігурацій атомів. Видно, що використання умов утворення водневої сітки забезпечує помітну впорядкованість у всіх кореляціях O–O, O–H та H–H атомних пар (рис. 13.20 а-в), порівняно з даними для моделі без таких умов (рис. 13.20 г-е). Аналіз розподілу кута у зв'язках H–O–H, O–H–O та O–O–O підтверджує цей висновок. При введенні умов водневої сітки опис експериментальних нейтронодифракційних даних методом оберненого Монте-Карло не погіршується.

Проведене дослідження показало, що комбінація даних поляризованої нейтронної дифракції з методом оберненого Монте-Карло може служити стандартним інструментом для дослідження структури водних розчинів. Крім цього, при моделюванні водних розчинів обов'язкове використання умов утворення сітки водневих зв'язків: кожний атом кисню в даній конфігурації має утворювати, крім внутрішньо молекулярних зв'язків, ще два зв'язки з атомами гідрогену на відстані між 1,7 та 2 Å.

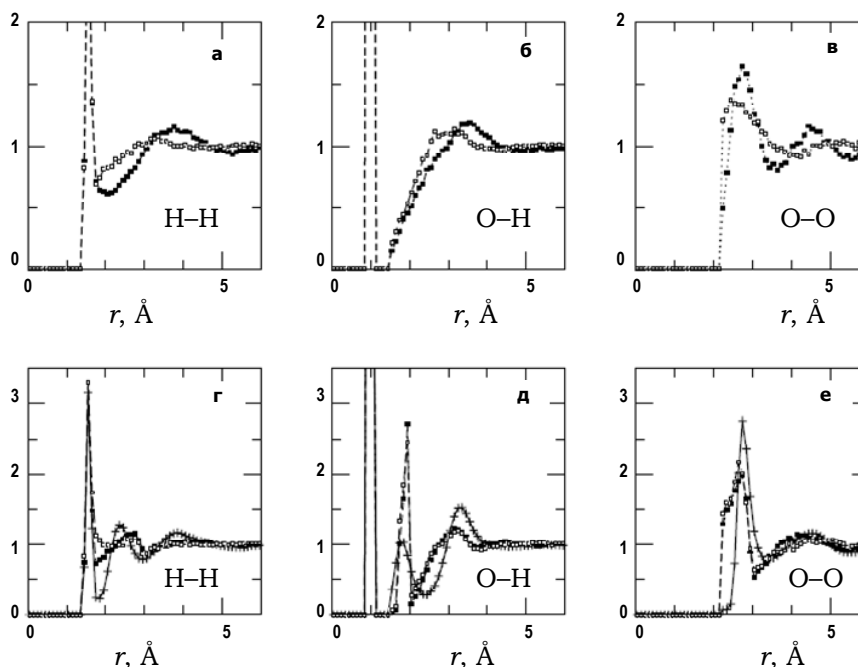


Рис. 13.20. Парціальні ФПР отримані з моделей води. Верхня половина (а-в) – моделі без структурних обмежень [84]. Нижня половина (г-е) – із застосуванням обмежень. Функції, розраховані з RMC-моделей, зафарбовано квадратами, з HSMC-моделей – пустими. Отримані у [94] парціальні ФПР – як лінії із символами +

Розупорядковані кристали. Спочатку метод оберненого Монте-Карло був створений для отримання тривимірних атомних конфігурацій розплавів та аморфних матеріалів на основі дифракційних даних [23]. Однак згодом цей метод дослідження поширили й на кристалічні матеріали. При цьому, звичайно певним чином, адаптували алгоритм опису експериментальних даних із розсіювання [24]. Нас у першу чергу цікавили приклади застосування методу RMC до моделювання структури розупорядкованих кристалічних матеріалів. Ґрунтовний огляд із застосуванням методу Монте-Карло для опису дифракційних даних із кристалічних матеріалів представлено у [95]. Окремим пунктом тут можна зазначити дослідження ротаційного розупорядкування молекулярних кристалів [96].

Одним із найпростіших прикладів застосування методу RMC до аналізу розупорядкування у кристалічних системах є дослідження ND_4Cl [97] (дейтерованого аналога NH_4Cl). У цьому кристалі іони Cl^- формують просту кубічну структуру, тетраедричні іони ND_4^+ займають

дві еквівалентні позиції в центрі куба (рис. 13.21 а). За високих температур (але нижче за температуру плавлення) іони ND_4^+ можуть обертатися (ротаційне розупорядкування) та коливатися навколо положень рівноваги.

На основі даних нейтронно-дифракційного аналізу кристалічного ND_4Cl було отримано RMC-модель, яка містила 10368 атомів ($12 \times 12 \times 12$ елементарних комірок). Попередній візуальний аналіз тривимірної конфігурації (рис. 13.21 б) дає мало інформації про взаємне розташування іонів. Проекція всіх атомів моделі на шар товщиною 10 \AA (рис. 13.21 в) підтверджує наявність термічних вібрацій атомів навколо положень рівноваги: атоми хлору розташовуються в околах їхніх положень у кристалічному ND_4Cl , та показує сильну ротаційну розупорядкованість іонів ND_4^+ . Для детальнішого аналізу автори здійснили проекцію моделі на одиничну елементарну комірку (рис. 13.21 г).

Згідно із рисунком, розподіл атомів дейтерію в елементарній кристалічній комірці не повністю симетричний. На рис. 13.22 д наведено поверхні максимальної густини атомів в елементарній комірці. Тут максимально ймовірна позиція атомів дейтерію в елементарній комірці розташовується в напрямку від центру до кутів куба, а позиції біля граней є рідкісними. Тому доходять висновку, що іони ND_4^+ в основному обертаються навколо осей другого порядку скачками по 90° із кутовою амплітудою лібрації 17° (рис. 13.21 а), обертання навколо осей третього порядку становить не більше 5 % від загальних. Подібні дослідження орієнтаційного розупорядкування кристалічного ND_4I наведено у [98].

Іншим прикладом дослідження розупорядкованих кристалічних матеріалів за допомогою методу оберненого Монте-Карло є дослідження протонної провідності у CsDSO_4 . Із літератури відомо, що при 414 K у CsDSO_4 проходить структурний фазовий перехід. Вище цієї температури ця сіль має високу протону провідність, нижче така провідність відсутня. Найцікавіший для дослідників аспект цього феномену – це кореляція дифузії протонів (протонної провідності) та обертання SO_4^{2-} іонів у кристалічній ґратці для високотемпературної фази.

Методом RMC на основі результатів нейтронодифракційного експерименту реалізовано тривимірні структурні моделі низько- (при 295 та 373 K) та високотемпературної фази (при 423 K) кристалічного CsDSO_4 [99]. При попередньому аналізі дифракційних даних раніше було відмічено, що за високих температур відбувається затухання піків в області високих значень вектора розсіювання S . Це свідчить про

високий ступінь розупорядкування. Загальна функція парного розподілу дає обмежену інформацію, з якої важко ідентифікувати, що спричиняє розупорядкованість у високотемпературній фазі. Детальнішу інформацію забезпечує аналіз парціальних ФПР, отриманих із моделей CsDSO₄. Як очікувалося, геометрія іону SO₄²⁻ помітно не змінюється, що впливає із незначних змін $g_{00}(R)$ та $g_{so}(R)$ (рис. 13.22).

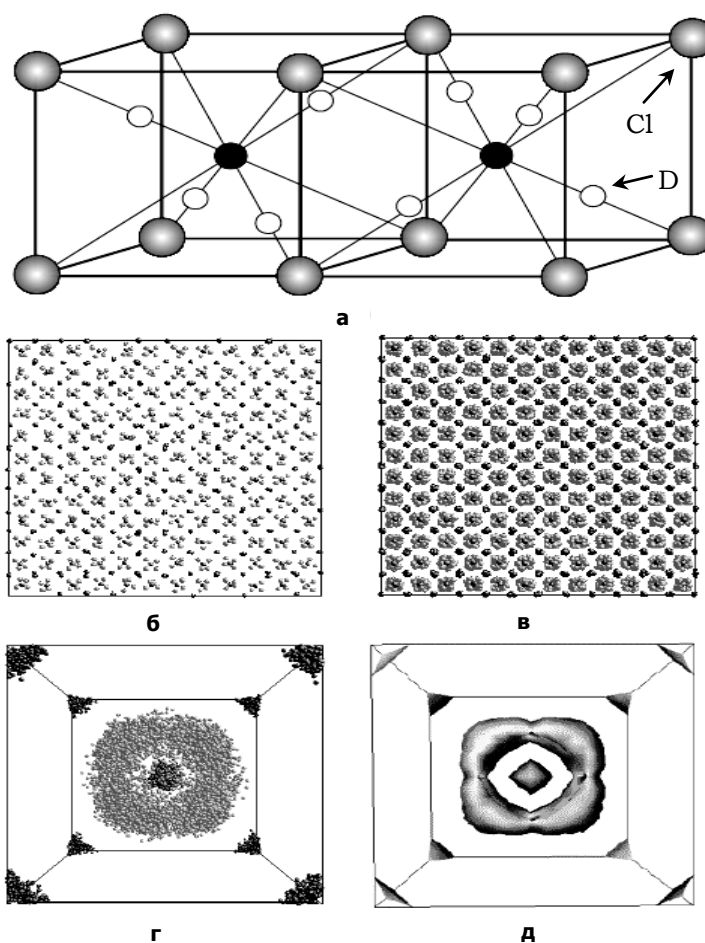


Рис. 13.21. Представлення структури ND₄Cl: а – традиційне, де подано дві позиції іону ND₄⁺; б – частина RMC-моделі товщиною 10 Å; в – проекція всієї моделі на виділений шар; г – проекція всіх атомів моделі на одиничну комірку; д – розподіл атомної густини в комірни. Атоми дейтерію подано світло-сірим кольором, а хлору – темно-сірим

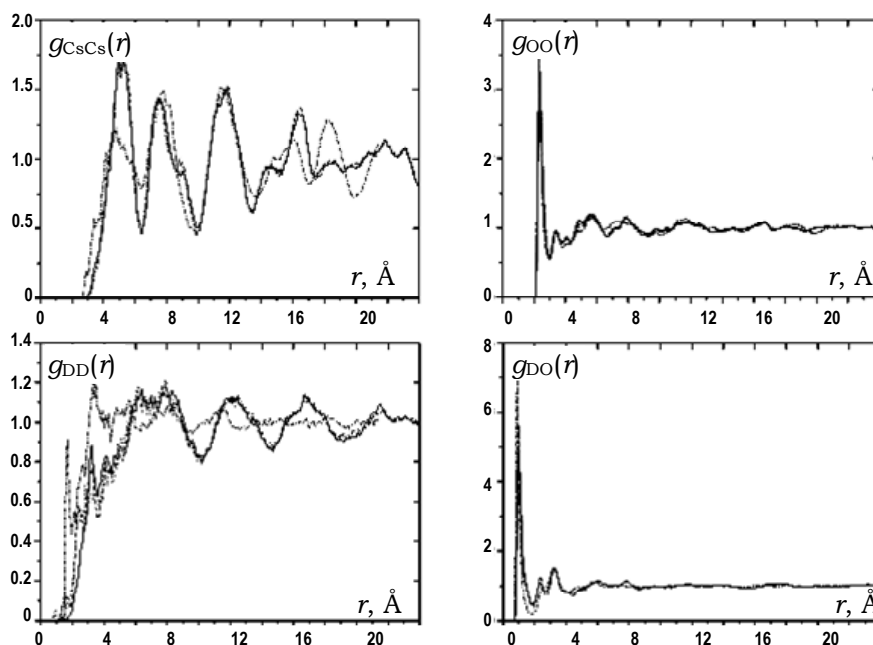


Рис. 13.22. Парціальні функції парного розподілу, отримані зі структурних RMC-моделей CsDSO_4 із температур, нижчих від фазового переходу 295 К (суцільна лінія), 373 К (штрих) і вище 423 К (штрих-пунктир)

Найсуттєвіше при структурному фазовому переході змінюються відстані Cs–Cs та S–S, що пояснюється трансформацією пакування у кристалічній структурі, яка в основному визначається великими іонами Cs^+ та SO_4^{2-} . Також суттєві зміни наявні при фазовому переході для парціальної функції $g_{\text{DD}}(R)$. За низьких температур D займає визначені позиції у кристалічній ґратці, із підвищенням температури проходить його делокалізація, що звичайно підвищує мобільність D.

Додатково в цій роботі проведено аналіз розподілу атомної густини на основі структурної моделі. Для цього на одиничну комірку було спроектовано позиції всіх атомів конфігурації високотемпературної фази. Невелике розмиття в позиціях атомів S свідчило, що вони виникають тільки за рахунок теплових вібрацій. Велике розмиття позицій оксигену навколо сірки пояснюється наявністю не тільки теплових вібрацій, але й значним ротаційним розупорядкуванням іонів SO_4^{2-} у кристалічній ґратці. Найцікавішою інформацією, отриманою при такому аналізі, було накладання атомних позицій D та O. Оскільки атоми оксигену та дейтерію не можуть бути одночасно в

одному й тому самому місці, тому це свідчить про кореляцію дифузії дейтерію та обертання іонів SO_4^{2-} . Таким чином, найімовірніший механізм провідності такий: значний період часу існують іони DSO_4^- , проте за короткий проміжок дейтерій дифундує від одного іону SO_4^{2-} до іншого. Процес дифузії дейтерію значною мірою корелює з обертанням іону SO_4^{2-} .

13.3.4. Розвиток методу оберненого Монте-Карло

Метод оберненого Монте-Карло вже близько двох десятиліть успішно застосовується для генерації структурних моделей. Він усе частіше використовується як наступний після дифракційного експерименту етапу дослідження структури неупорядкованих систем. Однак, для успішного застосування даного методу потрібно знати не тільки його переваги, але й недоліки. Метод оберненого Монте-Карло, який ґрунтується на "класичному" алгоритмі (див. 13.3.1), викликає певну критику [100–101]. Головним недоліком, насамперед, вважають відсутність потенціалу взаємодії у методі. Це приводить до того, що з різноманітних можливих реалізацій структурної моделі, яка описує існуючі дифракційні дані методом оберненого Монте-Карло, генеруватиметься максимально розупорядкована (за відсутності потенціалу вона є максимально ймовірною). Недоліком RMC також є те, що отримувані моделі є статичними, тому за допомогою методу неможливо аналізувати динамічні властивості системи, до того ж моделі не відповідають мінімуму енергії (нерівноважні). Тому багатьма дослідниками були здійснені спроби введення потенціалу взаємодії до методу оберненого Монте-Карло, залишаючи його основну перевагу над іншими методами – прямий вплив дифракційних даних на генерацію моделей неупорядкованих речовин.

Гібридний метод (HRMC). При моделюванні карбоновмісних розупорядкованих систем методом оберненого Монте-Карло [102] дослідники зіткнулись із проблемою нефізичних структур карбону: енергетично не вигідних малих кілець з карбону, які мали надто високу деформацію. Тому було модифіковано алгоритм за рахунок уведення потенціалу, виведеного із найближчого оточення атомів (EDIP – environment dependent interaction potential), отриманих для таких матеріалів у [103]. При цьому ймовірність прийняття кроку в такому гібридному методі

оберненого Монте-Карло залежить не тільки від відхилення від дифракційних даних, але й від енергії системи

$$P = e^{\frac{-(\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2)}{2}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (13.47)$$

де $\chi_{new}^2, \chi_{old}^2$ – різниця між експериментальним і модельним структурними факторами для попередньої та нової конфігурацій (задаються згідно із (13.34) чи (13.35)), ΔE – зміна енергії системи за рахунок здійснення прийнятого атомного руху при переході до нової моделі, k – константа Больцмана, T – температура. Додавання енергетичної умови при генерації структурної моделі не дозволяє реалізуватися напруженим, енергетично не вигідним три-, чотиричленним кільцям карбону. Одночасно при цьому забезпечується прийнятне узгодження з дифракційними даними.

Цей метод був успішно застосований для моделювання карбоновмісних розупорядкованих систем [104]. Уведення потенціалу пом'якшує проблему генерації сітчастих структур із сильним ковалентним зв'язком, для якого характерна значна напруга при реалізації невеликих кутів. Такого ж ефекту можна було досягти завдяки введенню обмежуючих геометричних умов у "класичний" алгоритм RMC, які б забороняли реалізацію фізично неможливих кілець карбону з великим напруженням за рахунок невеликих кутів між зв'язками. Проте введення потенціалу у фактор збіжності є все-таки більш прийнятним, оскільки будь-яке жорстке обмеження іноді буває "несумісним" із прийнятним описом дифракційних даних.

До недоліків HRMC методу можна віднести невизначеність у співвідношенні між ваговими коефіцієнтами, які характеризують вплив енергетичної та експериментальної вимоги при створенні структурної моделі. При перебільшенні енергетичного фактора це може призводити до некоретного опису дифракційних даних. І навпаки, перебільшення експериментального фактора може реалізувати фізично неможливі атомні структури з високим напруженням у хімічних зв'язках.

Генерація динамічних структурних моделей методом RMC. Ще одним із напрямів розвитку методу RMC є побудова структурних моделей, які б дозволяли розраховувати динамічні характеристики неупорядкованих систем, або хоча б певним чином відтворювати динаміку даних систем.

Перші спроби за своєю суттю були простими: прийнятий при генерації моделі атомний рух розглядається як аналогія руху атома за певний час [24]. Після того, як отримана рівноважна структурна модель, що коректно описує дифракційні дані (величина χ^2 досягає мі-

німального рівноважного значення, навколо якого воно буде в подальшому "осцилювати"), моделювання продовжують далі. Відповідно до алгоритму RMC при цьому прийматимуться деякі атомні зміщення. Якщо в атомній конфігурації кількість прийнятих атомних рухів дорівнює кількості часток, тоді це розглядається аналогічно одиничному часовому кроку Δt у методі молекулярної динаміки.

Для RMC-моделі CdDSO₄ [105] була проведена оцінка даного часового кроку. Із нахилу залежності середньоквадратичного зміщення атомів дейтерію від величини прийнятого атомного руху та експериментального значення коефіцієнту дифузії оцінили, що значення $\Delta t = 8,6$ пс. Як указують автори, даний метод відображає "хибну динаміку" неупорядкованих систем. Хоча може бути деякою мірою корисний для розгляду взаємозв'язку структури й динаміки модельних систем.

Метод RMD (reverse molecular dynamics). Динамічна структурна модель на основі експериментальних дифракційних даних була реалізована в роботі [106] за допомогою методу оберненої молекулярної динаміки (reverse molecular dynamic – RMD). Підхід тут був ґрунтовніший, ніж у попередньому випадку. Генерація тривимірної структурної моделі досягалася за рахунок МД-моделювання, однак при цьому в потенціал міжатомної взаємодії вводилась умова опису експериментальних дифракційних даних. Відповідно, при реалізації МД-моделювання, сила, яка діє на частинку j уздовж осі x , задається такою формулою

$$F_{xj} = -c \sum_i^{nS} \frac{1}{S_i} (a^{sim}(S_i) - a^{exp}(S_i)) \sum_{k \neq j}^n \frac{x_{jk}}{r_{jk}} \left(\frac{S_i \cos(S_i r_{jk})}{r_{jk}} - \frac{\sin(S_i r_{jk})}{r_{jk}^2} \right), \quad (13.48)$$

де nS – число точок експериментального СФ $a^{exp}(S_i)$, S_i – значення вектора дифракції, n – кількість частинок у моделі, r_{jk} – відстань між частинками j та k , $x_{jk} = x_j - x_k$, а $a^{sim}(S_i)$ – СФ, що розраховується з моделі через певний крок за часом. Величина c враховує розмірність сили. Великі значення даної константи розмірності сили необхідні для досягнення непоганого опису експериментальних дифракційних даних. Схожим чином задаються сили, що діють уздовж осі y та z .

Перевагою методу RMD є, звичайно, отримання динамічних структурних моделей з одночасним збереженням прямого взаємозв'язку моделей з дифракційними даними. Однак слід зазначити певні застереження в застосуванні методу RMD для опису динамічної атомної структури неупорядкованих систем, які детально аналізуються в роботі [107].

Метод залежного від часу оберненого Монте-Карло (RMCT). Найперспективнішим методом генерації динамічних моделей на основі експериментальних даних є так званий метод RMCT (time-dependent reverse Monte-Carlo simulation).

Алгоритм і приклади застосування даного методу детально розглянуто в роботі [108]. Атомна динаміка матеріалів моделюється на основі експериментальних даних непружного розсіювання нейтронів: динамічного структурного фактора $a(S, \omega)$ або динамічної функції парного розподілу $g(r, t)$.

У RMCt модель складається з послідовних у часі конфігурацій. Швидкості атомів можуть бути розраховані зі змін координат атомів у послідовних конфігураціях за певний інтервал часу, відповідно температура конфігурації розраховується з кінетичної енергії системи. Послідовність генерації структурно-динамічних моделей методом RMCt (спрощений варіант) подано на рис. 13.23.

В атомній конфігурації випадковим чином зміщується атом чи молекула. Розраховуються всі відстані між атомами, включаючи відстані між атомами в різних конфігураціях. Результат зберігається в гістограмі $H(P, t)$, яка має два незалежні параметри: P має розмірність часу, а t визначає час. Із гістограми розраховують парціальні динамічні функції парного розподілу атомів $g_{\alpha\beta}(r, t)$. На основі парціальних функцій отримують загальну динамічну функцію парного розподілу атомів $g(r, t)$.

Відповідно із $g(r, t)$ розраховують модельний динамічний структурний фактор $a(S, \omega)$, який порівнюють із експериментальними даними.

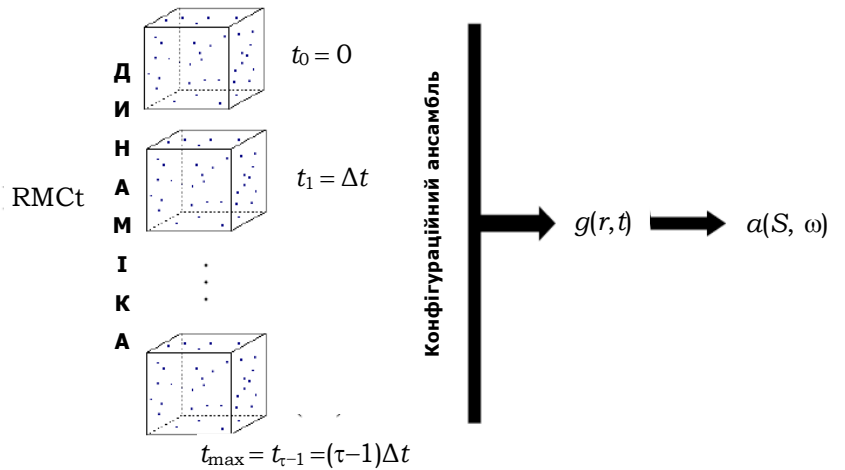


Рис. 13.23. Основні етапи RMCt-моделювання [108]. Створення конфігураційного ансамблю із виділених "кадрів" – конфігурацій із різницею в часі Δt . Розрахунок модельних динамічних функцій парного розподілу та структурного фактора

У випадку порівняння динамічних функцій $g(r, t)$ критерій прийняття атомних рухів дещо трансформований

$$\chi_{lg}^2 = \sum_k \frac{\sum_j^{n_{g(r,t)}} (\lg[g(r, t)_{k,j}^M + 1] - \lg[g(r, t)_{k,j}^E + 1])^2}{\sigma_{k,lg}^2}, \quad (13.49)$$

де $n_{g(r,t)}$ – кількість послідовних атомних конфігурацій, розділених у часі із кроком Δt ; $g(r, t)_{k,j}^M$ та $g(r, t)_{k,j}^E$ – значення модельної й експериментальної динамічної функції парного розподілу атомів для k -ї конфігурації в експериментальній точці j . Як і у випадку класичного алгоритму методу оберненого Монте-Карло, атомний рух у системі приймається, якщо величина χ_{lg}^2 зменшується. Якщо ж вона зростає, то ймовірність того, що рух буде прийнятий, пропорційна

$$\exp \frac{-((\chi_{lg}^2)_{new} - (\chi_{lg}^2)_{old})}{2}.$$

13.4. Методи отримання моделей на основі експериментальної функції парного розподілу

13.4.1. Силевий алгоритм Белащенко

Отримання структурних моделей неупорядкованих систем за допомогою силового алгоритму детально та ґрунтовно описано у праці Д. Белащенко [4]. В основі підходу лежить базова ідея методу структурної релаксації (СР), яка дозволяє будувати моделі аморфних тіл за температури абсолютного нуля. При цьому у зв'язку з тим, що швидкості частинок щодо класичної механіки дорівнюють нулю ($T = 0$), зміщення частинок можна розраховувати тільки враховуючи профіль потенціальної енергії вздовж шляху руху частинки. Це відрізняє даний метод від методу МД. При зміщенні деякого i -го атома на величину δr функціонал Ψ змінюється на $\delta\Psi$. У випадку, коли поверхня функції $\delta\Psi(\delta r)$ є гладкою, можна знайти ефективну "силу" ($\nabla_i \Psi$), яка діє на i -й атом при спробі його зміщення. Найпростіше цю "силу" можна виразити у вигляді суми всіх парних "взаємодій", у яких бере участь даний i -й атом. Відповідно, після розрахунку всіх ефективних

парних "сил" та їхнього сумування, отримуємо загальну силу, що вказує напрямком зміщення даного атома. Як "силу", що змушує рухатися атоми однокомпонентних систем, у [109] було запропоновано вираз

$$\begin{cases} F_g(R) = \infty & , \text{ де } r < r_{\min}, \\ F_g(R) = (\partial[g_0(r) - g(r)])/\partial r & , \text{ де } r_{\min} < r < r_{\max}, \\ F_g(R) = 0 & , \text{ де } r > r_{\max}, \end{cases} \quad (13.50)$$

де r_{\min} – міжатомна відстань, за якої $g_0(r)$ (експериментальна ФПР) набуває нульового значення, r_{\max} – заданий радіус підгонки $g(r)$, розраховується з даної моделі. При реалізації цього ітераційного алгоритму розрахунок силових функцій $F_g(r)$ здійснюють на кожному кроці моделювання. Як наслідок отримують модель, що характеризується меншим, ніж, наприклад у випадку опису ФПР, методом оберненого Монте-Карло, значенням відхилення ("нев'язки")

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [g_0(r_i) - g(r_i)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (13.51)$$

У випадку багатокомпонентних виразів для "сили", що "діє" на частинки, при генерації моделі записується окремо для кожної парціальної парної кореляційної функції $g_{ij}(r)$:

$$F_{g_{ij}}(R) = (\partial[g_{0ij}(r) - g_{ij}(r)])/\partial r, \text{ де } r_{\min} < r < r_{\max}. \quad (13.52)$$

Знаходження величини $F_{g_{ij}}$ для двокомпонентних систем за (13.52) ґрунтується на наявності трьох парціальних функцій парного розподілу, які отримані з кількох експериментів.

При застосуванні силового алгоритму для моделювання одно-, двокомпонентних рідких та аморфних матеріалів отримано непогані результати [4; 109–110]: мале значення R_g та порівняно невелику кількість ітерацій, яка потрібна для досягнення такого значення. Для щільних некристалічних систем загальна ФПР (для однокомпонентних) та три парціальні ФПР (для двокомпонентних) є достатніми для однозначного визначення структури.

Недоліком моделей аморфних систем, які отримують за допомогою силового алгоритму, є їхня механічна нерівноважність. Як наслідок, для отриманих модельних систем неможливо підібрати парний потенціал, за якого рівнодіючі на кожену частинку сили були б рівні нулю. Тому наступним кроком було використання умови механічної рівноваги в силовому алгоритмі.

13.4.2. Гібридний силовий алгоритм. Дельта-алгоритм

Гібридний алгоритм відрізняється додатковою умовою механічної рівноваги при $T = 0$ К [111]. У цьому алгоритмі мінімізується не тільки нев'язка за ФПР (R_g), але й відхилення від механічної рівноваги (R_F), яке обчислюється за формулою

$$R_F = \frac{1}{F(r_0)} \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j \neq i}^N F(r_{ij}) \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (13.53)$$

де $F(r)$ – парна силова функція, N – число частинок у моделі, а $F(r_0)$ – значення силової функції на деякій стандартній відстані (напр., на найімовірнішій відстані між частинками). При реалізації гібридного алгоритму реконструюється парна силова функція $F(r)$, яка забезпечує мінімальне значення рівнодіючих сил для кожного атома системи. Але у такий спосіб не вдається реконструювати функцію $F(r)$ для моделі рідини, оскільки механічна рівновага тут відсутня.

Атомну модель можна привести до стану рівноваги, забезпечуючи при цьому достатню відповідність експериментальних і модельних ФПР, за рахунок зміни силової функції у (13.50)

$$F_*(R) = (1 - \beta)F(R) + \beta F_g(R), \quad (13.54)$$

де $F_g(r)$ – силова функція, яка розраховується відповідно до (13.50), а $F(r)$ – силова функція, отримана із (13.53). Коефіцієнт β спочатку приймають рівним 0,5, і в процесі побудови моделі поступово зменшують. При цьому модельна $g(r)$ наближається до експериментальної $g_0(r)$, і одночасно сама модель прямує до стану механічної рівноваги. Досягнення стану механічної рівноваги при побудові структурних моделей аморфних речовин, як правило, призводить до більших значень R_g . Фактично, за рахунок накладання додаткових умов (реалізація механічної рівноваги), ми отримуємо структурну модель, яка гірше описує дані дифракційного експерименту.

Інший алгоритм побудови механічно рівноважних при $T = 0$ моделей аморфних систем наведено в [112]. Дельта-алгоритм коротко можна описати так: на початковому етапі задається певна вихідна силова функція $f_0(r)$, за допомогою якої методом неперервної структурної релаксації будується механічно рівноважна структурна модель. Наступний крок – підгонка модельної парної кореля-

ційної функції $g(r)$ до цільової. Цільовою ФПР може бути як експериментальна, так і розрахована з іншої моделі функція парного розподілу атомів. Якщо модельна та цільова функції, які задаються у вигляді гістограм, перетинаються в деякій точці з координатою r_s (між i та $i+1$ елементами гістограми), тоді до вихідної силової функції вноситься мале збурення у формі дельта-функції $f(r) = f_0(r) + \Delta f(r)$. Наприклад, якщо за більших значень r від деякої точки i модельна ФПР розташована нижче цільової, то позитивне значення збурення $\Delta f(r)$ у цій точці r_s збільшить значення модельної ФПР у точці $i+1$ і зменшить у точці i . Здійснення такої ітераційної корекції силової функції приводить до зближення модельної та цільової ФПР.

Запропонований алгоритм дозволяє отримати статичну структуру аморфних систем при абсолютному нулі та одночасно знайти потенціал міжатомної взаємодії, що забезпечує механічну рівновагу побудованих моделей. Аналіз моделей аморфного заліза та аморфних

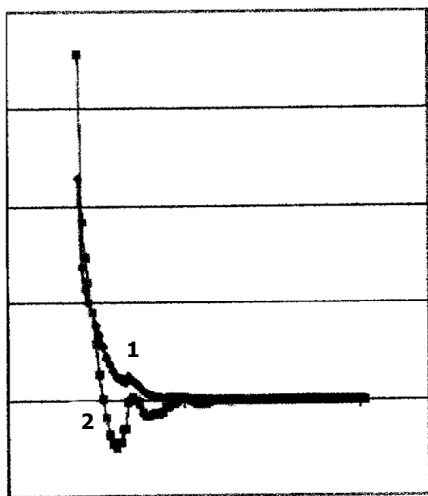


Рис. 13.24. Ефективні парні силові функції аморфного Fe, отримані при використанні як вихідні функції:

1 – $f_0(r) = ar^{-6}$;

2 – типу Леннарда-Джонса

сплавів Fe_2Tb і $Ni_{63.7}Zr_{36.3}$ показав, що за допомогою дельта-алгоритму можна добре реконструювати структуру аморфного стану.

Однак парні силові функції при цьому реконструюються неоднозначно. Вони значною мірою залежать від початкових силових функцій $f_0(r)$. Наприклад, у [112] одній і тій самій модельній ФПР ($R_{g1} = 0,0436$, $R_{g2} = 0,0752$) відповідають дві різні силові функції (рис. 13.24). Ця неоднозначність притаманна для всіх методів відновлення міжатомної взаємодії з експериментальної статичної структурної інформації (СФ чи ФПР).

13.5. Побудова моделей неупорядкованих матеріалів на основі реконструкції потенціалу з дифракційних даних

Детальний огляд методів реконструкції потенціалу з експериментальних дифракційних даних, у тому числі широко застосованого сьогодні методу EPSR (empirical potential structure refinement method), наведено в [4; 113]. Ми зупинилися на кількох базових алгоритмах, які широко використовуються в тій чи іншій модифікації для моделювання некристалічних систем.

13.5.1. Алгоритм Шоммерса

Алгоритм, розроблений В. Шоммерсом, дозволяє отримувати структурну модель неупорядкованого стану (розроблявся для моделювання рідин) на основі дифракційних даних (експериментальна ФПР) з одночасним пошуком парного потенціалу міжчастинкової взаємодії [4; 114]. Згідно з базовою ідеєю, на яку опирається даний метод, функцію парного розподілу атомів ($g(r)$) можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} g(R) &= \exp[-\varphi(r)/kT] \cdot \gamma(r), \\ \gamma(r) &= 1 + n_0 a(r) + (n_0^2/2!)b(r) + \dots, \end{aligned} \quad (13.55)$$

де $\varphi(r)$ – парний міжатомний потенціал, n_0 – середня атомна густина, k – стала Больцмана, $a(r)$, $b(r)$ – залежні від r коефіцієнти. Шоммерсом було запропоновано: якщо функція $\gamma(r)$ слабо залежить від форми потенціалу $\varphi(r)$, то алгоритм побудови моделей на основі експериментальної ФПР $g_0(r)$ можна представити таким чином. Спочатку на основі $g_0(r)$ розраховують початковий потенціал алгоритму $\varphi_1(r) = -kT \ln[g_0(r)]$. Наступний крок – генерація методом молекулярної динаміки моделі на основі знайденого потенціалу. Відповідно до (13.55), ФПР для цієї моделі має вигляд $g_1(R) = \exp[-\varphi_1(r)/kT] \cdot \gamma_1(r)$. Зважаючи на запропоноване раніше наближення $\gamma_1(r) = \gamma_2(r) = \dots = \gamma(r)$, формула для розрахунку наступного наближення матиме вигляд

$$\varphi_2(r) = \varphi_1(r) + kT (\ln[g_1(r)] - \ln[g_0(r)]). \quad (13.56)$$

Таким чином, здійснюючи покрокове наближення до шуканого потенціалу, генерується МД-модель речовини за безпосередньої участі даних

дифракційного експерименту. Загальний вигляд рекурентного співвідношення матиме вигляд

$$\varphi_{n+1}(r) = \varphi_n(r) + kT (\ln[g_n(r)] - \ln[g_0(r)]), \quad (13.57)$$

де $g_n(r)$ – ФПР моделі, що побудована на основі потенціалу $\varphi_n(r)$. Застосування алгоритму Шоммерса до моделювання структури металічних розплавів показало непоганий опис експериментальних ФПР. Однак отримані за допомогою цього методу парні потенціали міжатомної взаємодії помітно відрізнялися від отриманих у рамках теорії псевдопотенціалу.

Алгоритм Шоммерса також був поширений на двокомпонентні системи [4]. При цьому початкові парціальні парні потенціали мали вигляд

$$\varphi_{ij1}(r) = -kT \ln[g_{ij0}(r)], \quad (13.58)$$

де i, j – номери компонентів, $\varphi_{ij1}(r)$ – відповідний їм парціальний парний потенціал міжатомної взаємодії, а $g_{ij0}(r)$ – цільова парціальна ФПР. Рекурентне співвідношення в цьому разі матиме вигляд

$$\varphi_{ijn+1}(r) = \varphi_{ijn}(r) + kT (\ln[g_{ijn}(r)] - \ln[g_{ij0}(r)]). \quad (13.59)$$

Моделі, отримані за алгоритмом Шоммерса, рівноважні, та з їхньою допомогою можна досліджувати різноманітні структурні й динамічні характеристики неупорядкованих систем. Найбільш спірним моментом даного алгоритму є точність реконструкції парного потенціалу. Наприклад, у [115] наголошується, що алгоритм Шоммерса не узгоджується з теорією рідини й тому, незважаючи на відносно непоганий модельний опис дифракційних даних, не здатний реконструювати "правильний" потенціал. З іншого боку, у [116] з використанням дифракційних даних щодо структури рідкого галію в інтервалі температур 293–1273 К за допомогою алгоритму Шоммерса були побудовані структурні моделі рідкого галію та реконструйовані ефективні парні міжатомні потенціали. Розраховані на основі результатів МД коефіцієнти самодифузії у рідкому галії узгоджуються з експериментальними даними. Для моделювання методом МД застосовувалися потенціали, отримані за допомогою алгоритму Шоммерса. Це свідчить про адекватність опису міжатомної взаємодії.

Результати [116] не збігаються з оригінальними даними Шоммерса [114]. Причина, на думку авторів, полягає у високій чутливості розрахованих потенціалів до форми експериментальної парної кореляційної функції. Як наслідок, невеликі відмінності у ФПР (які завжди присутні через експериментальні похибки у дифракційних даних) приводять до значних змін форми реконструйованого потенціалу.

13.5.2. Алгоритм Реатто

Іншим підходом для побудови моделей на основі реконструкції потенціалу з експериментальних ФПР є метод Реатто [115]. Ітераційну схему, запропоновану Реатто, можна подати таким чином [4]:

1. Нехай відомі експериментальна ФПР $g_0(r)$, пряма кореляційна функція $c_0(r)$ і СФ $a_0(S)$, на основі яких потрібно отримати структурну модель.

2. Початковий потенціал приймають у вигляді

$$\varphi_1(r) = kT(g_0(r) - 1 - c_0(r) - \ln[g_0(r)] + B_{TC}(r/d)), \quad (13.60)$$

де $B_{TC}(r/d)$ – твердосферна апроксимація брідж-функції за Розенфельдом–Ашкрофтом, d – діаметр твердих сфер.

3. Наступний крок – побудова структурної моделі за допомогою методу Монте-Карло, використовуючи базовий потенціал $\varphi_1(r)$. Із отриманої моделі розраховують нові $g_1(r)$ та $c_1(r)$. За їхньою допомогою уточнюється брідж-функція

$$B_1(r) = \varphi_1(r)/kT - g_1(r) + 1 + c_1(r) + \ln[g_1(r)]. \quad (13.61)$$

4. Підставивши (13.61) до (13.60) і врахувавши формулу для розрахунку прямої кореляційної функції $c(r) = \frac{-1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty \frac{1}{a(S)} \frac{\sin Sr}{Sr} S^2 dS$ (n – атомна густина системи, $a(S)$ – СФ, S – вектор дифракції), отримуємо

$$\begin{aligned} \varphi_2(r)/kT = & \varphi_1(r)/kT + g_0(r) - g_1(r) + \ln \left[\frac{g_1(r)}{g_0(r)} \right] + \\ & + \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty \left[\frac{1}{a_0(S)} - \frac{1}{a_1(S)} \right] \frac{\sin Sr}{Sr} S^2 dS. \end{aligned} \quad (13.62)$$

5. Процедуру повторюють, починаючи із другого кроку.

У результаті здійснення цього алгоритму отримують структурну модель, що описує дифракційні дані, та потенціал міжчастинкової взаємодії, на основі якого вона побудована методом МК.

У [115] за допомогою розглянутого алгоритму було проведено моделювання рідини, ФПР для якої було взято з моделі, побудованої за допомогою МК з використанням потенціалу Леннарда–Джонса. Вдалося не тільки отримати непоганий опис ФПР, але й із точністю відновити потенціал Леннарда–Джонса. Однак дослідження Белашенко показали, що не завжди точний опис цільової ФПР за допомогою алгоритму

Реатто відповідає точній реконструкції парного потенціалу взаємодії, особливо в області притягування [117]. Крім того виявилось, що одному й тому самому кількісному описі ФПР можуть відповідати різні потенціали. На думку автора, це в першу чергу пов'язано з високою чутливістю прямих кореляційних функцій стосовно флуктуацій у ФПР та недооцінкою чутливості брідж-функції $B(r)$ у методі Реатто.

13.5.3. Алгоритм Менделєва-Белащенко

У цьому методі використовується рівняння Борна-Гріна-Боголюбова (БГБ) теорії рідин для системи із трьох частинок, які задаються векторами $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$:

$$-kT\nabla_1 \ln g_{(2)}(r_1, r_2) = \nabla_1 \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int \nabla \varphi(r_1, r_3) \frac{g_{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{g_{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} d\vec{r}_3, \quad (13.63)$$

де ρ – атомна густина системи, φ – ефективний потенціал міжатомної взаємодії, k – стала Больцмана.

Д. Белащенко та М. Менделєвим був запропонований такий алгоритм побудови структурних моделей рідин. Припустимо, що ми маємо структурну модель рідини, яка характеризується двочастинковою функцією $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Цю модель можна побудувати використовуючи метод молекулярної динаміки при заданій густині та температурі на основі певного парного потенціалу $\varphi(r)$. Використовуючи рівняння БГБ, можна реконструювати потенціал $\varphi(r)$ за структурою цієї моделі. Для цього необхідно розрахувати тричастинкову функцію $g_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ і підставити її до (13.63). Замість інтегрування проводиться сумування за всіма трійками частинок модельної системи. Якщо тепер увести силову функцію $F(r) = -\partial\varphi/\partial r$, позначити $\vec{r}_{1j} = \vec{r}_1 - \vec{r}_j$ та перейти від кореляційної функції другого порядку до парної функції парного розподілу, то (13.63) матиме вигляд

$$-kT\nabla_1 \ln g(r_{12}) = F(r_{12}) \frac{\vec{r}_{12}}{|\vec{r}_{12}|} + \left\langle \sum_{j=3}^N F(r_{1j}) \frac{\vec{r}_{1j}}{|\vec{r}_{1j}|} \right\rangle, \quad (13.64)$$

де N – кількість частинок у системі, а усереднення ведеться за фіксованого \vec{r}_{12} .

Таким чином побудова моделі зводиться до реалізації такого алгоритму: спершу будується вихідна модель за допомогою, наприклад,

методу оберненого Монте-Карло на основі експериментальної ФПР. Далі проводиться розрахунок на основі рівняння й визначається силова функція $F(r)$. Задаючи певну температуру та густину, за допомогою цієї силової функції будують МД-модель. Із цієї моделі знову розраховують силову функцію і т. п. Таким чином реалізується ітераційний механізм наближення експериментальної та модельної ФПР.

Література

1. Лагарьков Л.Н., Сергеев В.М. // УФН. – 1978. – Т. 125, вып. 3. – С. 409–446.
2. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. – М., 1985.
3. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. – Oxford, 1989.
4. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. – М., 2005.
5. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М., 1977. – С. 400.
6. Sutmann G. // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. – 2002. – V. 10. – P. 211–254.
7. Tuckerman M.E. // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. – 2002. – V. 10. – P. 299–324.
8. Manthe U. // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. – 2002. – V. 10. – P. 361–375.
9. Adebayo G.A., Akinlade O., Malomo O.A., Hussain L.A. // Pramana – Journal of Physics. – 2005. – V. 65, № 2. – P. 339–347.
10. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. – М., 1973.
11. Самсоніков О.В., Казіміров В.П., Роїк О.С., Сокольський В.Е. // УХЖ. – 2007. – Т. 73, № 11–12. – С. 30–35.
12. Li Wang, Xiangfa Liu, Yanning Zhang. // Physica B. – 2004. – V. 351, № 1–2. – P. 208–212.
13. Cherne F.J., Deymier P.A. // Scripta Materialia. – 2001. – V. 45, № 8. – P. 985–991.
14. Alemany M.G., Gallego L.G., Gonzalez D. J. // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, № 13. – P. 134206-1 – 134206 (6 pp).
15. Mishin Y., Farkas D. // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, № 5. – P. 3393–3407.
16. Metropolis N.A., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H. // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, № 6. – P. 1087–1099.
17. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М., 1973.
18. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера; Пер. с англ. / Под ред. Г. Марчука і Г. Михайлова. – М., 1982.
19. Lewerenz M. // John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. – 2002. – V. 10. – P. 1–24.
20. Wagner L.K. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19, № 34. – 343201 (13 pp).

21. Белашенко Д.К. // Успехи химии. – 1997. – Т. 6, № 9. – С. 811–844.
22. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 2005. – Т. 46, № 2. – С. 273–283.
23. McGreevy R.L., Pusztai L. // Mol. Simulation. – 1988. – № 1. – P. 359–367.
24. MacGreevy R.L. // J. Phys. Condens. Matter. – 2001. – V. 13, № 46. – P. R877–R913.
25. Swenson J., Borjesson L., Howells W.S. // J. Phys. Cond. Matter. – 1999. – V. 11, № 47. – P. 9275–9291.
26. Lupua N., McGreevy R.L., Chiriac H. // Mat. Sci. and Eng. – 2004. – V. A375–377. – P. 1105–1109.
27. Majerusa O., Cormiera L., Calasa G., Beuneu B. // Chemical Geology. – 2004. – V. 213, № 1–3. – P. 89–102.
28. Hirotsu Y., Ohkubo T., Bae I.-T., Ishimaru M. // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 81, № 2–3. – P. 360–363.
29. Hirata A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N. // Intermetallics. – 2006. – V. 14, № 8–9. – P. 903–907.
30. Казимиров В.П., Роик А.С., Сокольский В.Э. // Металлы. – 2002. – № 5. – С. 12–17.
31. Saito M., Waseda Y. // J. Synchrotron Rad. – 2000. – V. 7, part 3. – P. 152–159.
32. Mudry S., Lutchyshyn T., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. // J. Mol. Liquids. – 2005. – V. 120, № 1–3. – P. 99–102.
33. Jónvári P., Pusztai L. // J. Mol. Liquids. – 2006. – V. 129, № 1–2. – P. 115–119.
34. Di Cicco A., Trapananti A. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 5. – P. S135–S144.
35. Murakami Y., Usuki T., Kohara S., Amo Y. // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V. 353, № 18–21. – P. 2035–2038.
36. Tahara S., Fujii H., Kawakita Y., Kohara S., Yokota Y. // J. Non-Cryst. Solids – 2007. – V. 353, № 18–21. – P. 1994–1998.
37. Pusztai L., McGreevy R.L. // J. Phys. – 2001. – V. 13, № 33. – P. 7213–7222.
38. Pusztai L., Soetens J.C., Bopp P.A. // Physica A. – 2003. – V. 323. – P. 42–50.
39. Swenson J., Börjesson L. // J. Non-Cryst. Solids – 1998. – V. 232–234. – P. 658–664.
40. Van der Aart S. A., Verkerk P., Van der Lugt W., de Graaf L.A. // Physica B: Cond. Matter. – 1997. – V. 241–243. – P. 961–963.
41. Jónvári P., Saksí K., Pryds N., Lebech B. // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76, № 5. – P. 0542081–0542088.
42. McLaughlin J.C., Tagg S.L., Zwanziger J.W., Haeffner D.R. // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 274, № 1–3. – P. 1–8.
43. McLaughlin J.C., Zwanziger J.W. // J. Mol Graph and Model. – 1999. – V. 17, № 5–6. – P. 275–284.
44. Utsuno F., Inoue H., Yasui I., Shimane Y. // Thin Solid Films Nature. – 2006. – V. 496, № 1. – P. 95–98.
45. Казимиров В.П., Смык С.Ю., Сокольский В.Э. // Кристаллография. – 2000. – № 1. – С. 12–15.
46. Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В., Сокольский В.Э. // Металлы. – 2006. – № 3. – С. 24–31.
47. Keen D.A., McGreevy R.L. // Nature. – 1990. – V. 344, № 6265. – P. 423–425.

48. McGreevy R.L., Zetterström P. // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 293–295. – P. 297–303.
49. Kugler S., Pusztai L., Rosta L., Bellisent R. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 10. – P. 7685–7688.
50. McGreevy R.L., Pusztai L. // Electrochimica Acta. – 1998. – V. 229, № 10–11. – P. 1349–1354.
51. Carlsson P., Swenson J., Börjesson L., Torell L.M. // Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 109, № 19. – P. 8719–8728.
52. WICKS J.D., MCGREEVY R.L. // PHASE TRANSITION. – 1997. – V. 61, № 1–4. – P. 195–213.
53. J.-M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, G. Galas // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 293–295. – P. 290–296.
54. Arai T., McGreevy R.L. // J. Phys. Condens. Material – 1998. – V.10, № 41. – P.9221–9230.
55. Nield V.M., Howe M.A., McGreevy R.L. // J. Phys. – 1991. – V. 3, № 42. – P. 7519–7525.
56. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Металлы. – 2002. – № 5. – С. 18–24.
57. Genser O., Hafner J. // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 250–252, P. 1. – P. 236–240.
58. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Расплавы. – 2003. – № 6. – С. 69–74.
59. Роик А.С., Казимиров В.П., Самсонников А.В., Сокольский В.Э. // Ж.С.Х. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. S157–S162.
60. Kawakita Y., Tahara S., Fujii H., Kohara S. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – 335201 (17 pp.).
61. Сокольский В.Е. Будова розплавів багатокомпонентних систем: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – К., 2001.
62. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. // J. Phys. Chem. – 1988. – № 92. – P. 7171–7174.
63. Arai T, McGreevy R. L. // Phys. chem. liquids. – 1999. – V. 37, № 4. – P. 455–462.
64. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып 3. – С. 19–23.
65. Keating D.T. // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34, № 4. – P. 923–925.
66. Pusztai L. // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 227–230, part 1. – P. 88–95.
67. Казимиров В.П., Степаненко І.Н., Роик А.С., Пехньо В.І. // УХЖ. – 2004. – Т. 70, № 1. – С. 3–7.
68. Fukunaga T., Itoh K., Otomo T., Mori K. // Intermetallics. – 2006. – V. 14, № 8–9. – P. 893–897.
69. Zetterström P., Delaplane R., Wang Y.D., Liaw P.K. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 37. – P. 376217 (8 pp).
70. Machado K.D., de Lima J.C., de Campos C.E.M., Grandi T.A. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 384, № 4–6. – P. 386–390.
71. Navarra G., Falqui A., Piccaluga G., Pinna G. // Phys. Chem. – 2002. – V. 4, № 19. – P. 4817–4822.
72. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Роик А.С. // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 7. – С. 18–21.

73. Hoppe U., Kranold R., Weber H.J., Neufeind J. // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 278, № 1–3. – P. 99–114.
74. Wildes A.R., Stewart J.R., Cowlam N., Al-Heniti S. // J. Phys. – 2003. – V. 15, № 4. – P. 675–691.
75. Karlsson L., McGreevy R.L., Wicks J.D. // J. Phys. – 1999. – V. 11, № 47. – P. 9249–9262.
76. Cormier L., Calas G., Gaskell P.H. // J. Phys. – 1997. – V. 9, № 46. – P. 10129–10136.
77. Swenson J., McGreevy R.L., Börjesson L., Wicks J.D. // J. Phys. – 1996. – V. 8, № 20. – P. 3545–3552.
78. Hall A., Adams S., Swenson J. // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – V. 352, № 42–49. – P. 5164–5169.
79. Kartinia E., Araib M., Mezeic F., Nakamurad M. // Physica B. – 2006. – V. 385–386, part 1. – P. 236–239.
80. Swenson J., Börjesson L. // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 223, № 3. – P. 223–229.
81. Adams S., Swenson J. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 63, № 5. – P. 054201–054212.
82. Adams S., Swenson J. // Solid State Ionics. – 2004. – V. 175, № 1–4. – P. 665–669.
83. Keen D.A. // J. Phys. – 2002. – V. 14, № 32. – P. R819–R857.
84. SOPER A.K., BRUNI F., RICCI M.A. // J. CHEM. PHYS. – 1997. – V. 106, № 1. – P. 247–254.
85. Soper A.K. // J. Phys. – 1996. – V. 8, № 47. – P. 9263–9267.
86. Harsányi I., Pusztai L. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – P. 335208 (12 pp).
87. Soper A.K. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – P. 335206 (18 pp).
88. Harsányi I., Pusztai L. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 5. – P. S59–S65.
89. Bakó I., Jedlovsky P., Pálincás G. // J. Mol. Liq. – 2000. – V. 87 – P. 243–254.
90. Guillaume E., Pusztai L. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 5. – P. S37–S46.
91. Pothoczki S., Pusztai L., Kohara S. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – P. 335204 (9 pp).
92. Swenson J., Carlsson P., Börjesson L., Torell L.M. // Comp. and Theor. Polym. Scien. – 2000. – V. 10. – P. 465–472.
93. Temleitner L., Pusztai L., Schweika W. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – P. 335207 (12 pp).
94. Soper A.K. // Chem. Phys. – 2000. – V. 258, № 2–3. – P. 121–137.
95. Keen D.A., Tucker M.G., Dove M.T. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 5. – P. S15–S22.
96. Karlsson L., McGreevy R.L. // Physica B. – 1997. – V. 234–236. – P. 100–101.
97. Belushkin A.V., Kozlenko D.P., McGreevy R.L., Savenko B.N. // Physica B. – 1999. – V. 269, № 3. – P. 297–303.
98. Kozlenko D.P., Belushkin A.V., Knorr K., McGreevy R.L. // Physica B. – 2001. – V. 299, № 1–2. – P. 46–55.
99. Zetterström P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. – 1999. – V. 116, № 3–4. – P. 321–329.
100. Белашенко Д.К. // Кристаллография. – 1998. – Т. 43, № 5. – С. 786.
101. Gruner S., Akinlade O., Hoyer W. // J. Phys. – 2006. – V. 18, № 20. – P. 4773–4780.
102. Opletal G., Petersen T.C., O'Malley B., Snook I. // Mol. Sim. – 2002. – V. 28, № 10–11. – P. 927–938.
103. Marks N. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63, № 3. – P. 35401–35408.

104. Opletal G., Petersen T.C., McCullochi D.G., Snook I.K. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 17. – P. 2605–2616.
105. McGreevy R.L., Zetterström P. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2003. – V. 7, № 9. – P. 41–47.
106. Tóth G., Baranyai A. // J.Chem.Phys. – 2001. – V. 114, № 5. – P. 2027–2035.
107. Tóth G., Baranyai A. // J. Phys. – 2005. – V. 17, № 5. – P. S159–S166.
108. Gereben O., Pusztai L., McGreevy R.L. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – P. 335223 (22 pp).
109. Менделев М.И., Белащенко Д.К. // Расплавы. – 1992. – № 4. – С. 60–65.
110. Белащенко Д.К., Менделев М.И. // Расплавы. – 1993. – № 1. – С. 46–51.
111. Белащенко Д.К. // Металлы. – 1989. – № 2. – С. 156–161.
112. Белащенко Д.К. // Известия Челябинского Научного Центра. – 2000. – Вып. 2. – С. 14–16.
113. Tóth G. // J. Phys. – 2007. – V. 19, № 33. – 335220 (18 pp).
114. Schommers W. // Phys. Rev. A. – 1983. – V. 28, № 6. – P. 3599–3605.
115. Reatto L. // Phil. Mag. A. – 1988. – Vol. 58, № 1. – P. 37–52.
116. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С. // ЖФХ. – 2001. – Т. 75, № 5. – С. 885–890.
117. Белащенко Д.К. // Металлы. – 1998. – № 4. – С. 101–108.

Розділ 14

АНАЛІЗ КОНФІГУРАЦІЙНИХ МОДЕЛЕЙ

У своїх роботах Ю. Наберухін [1] звернув увагу на те, що кількісний аналіз (опис) структури складається із двох аспектів: 1) отримання списку координат центрів атомів і типу атомів (інформації про самий атом, напр., про його радіус); 2) дослідження закономірностей, що керують розташуванням цих атомів. Із першим аспектом опису та аналізу структури на сьогодні успішно справляються різноманітні методи моделювання (МД, класичний або обернений Монте-Карло і т. д.), основною задачею яких є отримання модельної конфігурації у вигляді списку координат і типів атомів, який, теоретично, містить усю структурну інформацію про систему на даному рівні модельного опису. Проте обробка цього масиву даних для вивчення різноманітних структурних закономірностей та їхнього взаємозв'язку із фізико-хімічними властивостями досліджуваних систем потребує спеціального підходу, який за рівнем складності іноді наближається до самих методів генерації моделей.

Поширений у літературі аналіз конфігураційних моделей, який полягає в детальному дослідженні парціальних парних кореляційних функцій (функцій парного розподілу атомів, структурних факторів) або функцій розподілу кута у зв'язку атом-атом-атом, що враховують тричастинкові кореляції, являють, на жаль, усереднену по всіх частинах систему інформації. З іншого боку, візуалізація конфігураційної моделі за допомогою відповідних комп'ютерних програм дає тільки красиве якісне сприйняття. Проте існує кілька підходів до детального кількісного аналізу взаємного розташування атомів у модельних конфігураціях, які використовують статистично-геометричний підхід. Найбільш часто використовуваний – це відомий у математиці, а також у фізиці рідин, метод Вороного–Делоне [2]. Даний метод використовує фундаментальний геометричний принцип про те, що простір будь-якої атомної конфігурації можна розбити на поліедри Вороного,

або симплекси Делоне. Аналіз структурних особливостей зводиться до аналізу форми та розташування у просторі даних елементарних одиниць моделі. Інший метод дослідження модельних конфігурацій розупорядкованих систем відомий як метод аналізу пар (pair analysis technique), ґрунтується на ідеї Хонейкатта–Андерсена [3]. Суть цього методу полягає у знаходженні та класифікації атомних пар залежно від їх найближчого оточення. Для спрощення класифікації цих конфігурацій вводиться номенклатура, де кожному типу впорядкування відповідає певне число.

14.1. Статистично-геометричний метод Вороного–Делоне

Метод Вороного–Делоне як підхід для вивчення локальної структури некристалічних систем зародився на початку 60-х рр. ХХ ст. Дж. Бернал уперше запропонував використовувати поліедри Вороного та симплекси Делоне для аналізу системи сталевих кульок [4–5]. У подальшому цей метод застосовувався багатьма дослідниками для аналізу моделей некристалічних систем і розвивався паралельно з методами машинного моделювання. У ранніх роботах симплекси Делоне на використовувались. Дослідники в ті роки виявляли більше зацікавлення топологією багатогранників Вороного (розподіли основних метричних і топологічних характеристик цих фігур) [6–7]. Застосування симплексів Делоне в аналізі структури моделей розупорядкованих систем почалося пізніше, із введенням кількісних мір, що характеризують форму симплекса [8–9]. Характерною особливістю робіт того часу був індивідуальний розрахунок поліедрів Вороного або симплексів Делоне з їхнім подальшим статистичним аналізом. Пізніше, наприкінці 80-х рр. ХХ ст., почали звертати більше уваги на всю сукупність фігур, на яку можна розбити простір моделей, як на одне ціле, як на певну мозаїку [10]. У літературі ця сукупність згадується як "розбиття Вороного" і "розбиття Делоне" (Voronoi diagram, Delaunay tessellation). Розбиття Вороного – це однозначне заповнення конфігураційного простору моделі поліедрами Вороного. При цьому простір моделі заповнюється без перекривання елементів та щілин. Аналогічно, розбиття Делоне – це представлення конфігураційного простору як сукупності симплексів Делоне. Перед тим, як розглядати приклади застосування даного методу, розглянемо основні геометричні поняття даного методу та їхні властивості.

Для систем, які складаються з атомів одного сорту, *багатогранником Вороного* (іноді ще називають областю Вороного) для вибраного атома i (точніше, центра даного атома) у системі інших атомів називається область простору, всі точки якої ближче до центра цього атома, ніж до центрів інших атомів системи [11]. У двовимірному випадку – це випуклий багатокутник, а у тривимірному – випуклий багатогранник. Побудова багатогранників зводиться до виділення простору, який утворюють площини, проведені перпендикулярно до відрізків, що з'єднують довільний атом з його найближчими сусідами та проходять через середини відрізків. Кожна із площин ділить простір на дві частини. Перетин усіх частин простору, що ближчі до певного атома i , дає нам шуканий поліедр Вороного (ПВ), який побудовано навколо даного атома. Двовимірний аналог ПВ показано на рис. 14.1. Кілька найближчих сусідніх атомів утворюють площини, які обмежують область простору, що є ближчою до даного центра i , ніж до будь-якого з атомних центрів даної двовимірної системи. Із рисунку видно, що кожне ребро (у тривимірному випадку – грань) утворюється певним сусіднім атомом, а вся сукупність таких атомів (позначених на рисунку номерами 1, 2, 3, 4, 5) навколо певного обраного атома i називається геометричними сусідами. Серед геометричних сусідів корисно розрізняти *основні* та *неосновні*. Для перших (1, 2, 3, 4) середина відрізка, яка з'єднує його з центральним атомом i , лежить на грані ПВ, а для інших (5) – зовні грані (зовні поліедра).

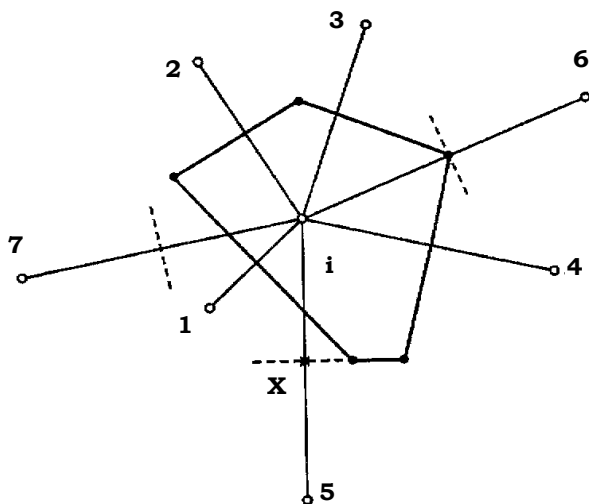


Рис. 14.1. Область Вороного для атомного центра та двовимірної системи

Потрібно зазначити, що деякі площини (на рис. 14.1 площина утворена атомом із номером 6) є виродженими, вони проходять через вершини або ребра багатогранника і, фактично, не утворюють граней. За невеликих зміщень атомів виродження знімається і такі грані з'являються. Реально вироджені грані наявні тільки в певних специфічних системах, наприклад, у кристалічних.

Для систем, які мають частинки різного розміру, може виникнути ситуація, за якої середина відрізка при побудові поліедра Вороного буде всередині атома більшого діаметра. Тому алгоритм побудови ПВ адаптували для цих систем за допомогою введення радикальних площин [12]. Радикальна площина – це геометричне місце точок, які рівно віддалені від точок дотику на сферах різного розміру. Процедура такої побудови є математично коректною, а отримані ПВ без посередньо пов'язані з локальним оточенням індивідуального атома в системі.

Симплексом у математиці називають найпростішу фігуру у просторі даної розмірності [2]: тетраедр у тривимірному просторі, трикутник – у двовимірному. У тривимірному просторі симплексом Делоне називають тетраедр, що утворює четвірка атомних центрів, причому всередині сфери, яка описана навколо даних атомних центрів, не міститься жодного іншого атомного центра цієї системи. Як і розбиття Вороного, поділ атомної системи на симплекси Делоне є однозначним і визначається взаємним розташуванням атомів один щодо одного.

Розбиття Вороного простору для будь-якої модельної конфігурації атомів однозначно пов'язане із розбиттям Делоне. Іншими словами, якщо ми отримали, наприклад, розбиття моделі на поліедри Вороного, то тим самим маємо повну інформацію про розбиття простору на симплекси Делоне, і навпаки. На рис. 14.2 подано взаємозалежність розбиття на поліедри Вороного (у цьому випадку багатокутників) та на симплекси Делоне (трикутники) для двовимірної системи, що містить атоми однакового розміру. Кожна із вершин багатокутника Вороного, відповідно до визначення, лежить на однаковій відстані від трьох атомних центрів. Це означає, що дані атомні центри розташовані на колі з центром у цій вершині, тобто утворюють симплекс Делоне.

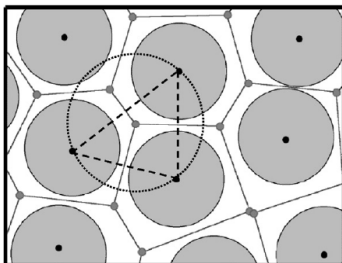


Рис. 14.2. Розбиття Вороного та Делоне для двовимірної системи: атоми системи подано сірими сферами, розбиття на поліедри – суцільними лініями, симплекс Делоне (трикутник) – чорною пунктирною лінією

14.1.1. Методи побудови розбиття Вороного та Делоне

Один із найбільш застосованих методів побудови багатогранників Вороного для тривимірного простору є так званий **метод обходу граней**: знаходження ПВ шляхом послідовного обходу навколо кожної грані [13].

Перед початком розрахунку поліедрів спочатку складається список найближчих "сусідів" для кожного атома системи. При цьому потрібно враховувати періодичні граничні умови модельної конфігурації. Центральна (основна) комірка транслюється по всіх напрямках. Список найближчих сусідніх атомів отримують тільки для атомів, які містяться в основній комірці, (фактично тільки навколо них будуватимуться ПВ), але при цьому у списку сусідів враховуються атоми з добудованих комірок. Таким чином враховуються крайові ефекти для будь-якої модельної конфігурації.

Кількість таких сусідніх атомів має дещо переважати максимально можливу кількість граней на ПВ, оскільки геометричні сусіди (особливо неосновні геометричні), які визначають даний поліедр, не обов'язково будуть самими найближчими до центрального атома. Для системи щільного пакування однакових атомів рекомендується брати 25–30 сусідів, для ажурних структур типу води потрібно враховувати не менше 50 сусідів. Для збільшення ефективності алгоритму пропонується розташовувати вибрані найближчі сусіди в порядку збільшення відстані до центрального атома, навколо якого будується поліедр.

При реалізації цього алгоритму інформація про кожний поліедр Вороного записується у спеціальному вигляді, який є зручним для розрахунку різноманітних метричних і топологічних характеристик: у вигляді масиву NF ($Nangls, Nfaces$), який являє собою таблицю суміжності для граней на певному поліедри. Грані нумеруються в порядку виявлення. Для k -ї грані (у k -му стовпці) записуються номери суміжних до неї граней у тому порядку, у якому виявляються утворені ними ребра до даної k -ї грані. Відповідно після заповнення даного масиву і грані, і вершини багатогранника будуть упорядкованими.

Спочатку обирають деякий атом системи як центральний атом (i_0), а згодом реалізують наступний алгоритм побудови навколо нього поліедра Вороного:

1. На першому етапі алгоритму знаходиться перша грань поліедра. Для цього серед сусідніх атомів вибирають атом i_1 , найближчий до i_0 . На основі координат цих двох атомних центрів i_1 (x_1, y_1, z_1) та (x_0, y_0, z_0) міститься площина (площина Вороного), що задає одну із граней поліедра (P_1). Рівняння площини задається як

$$A_1x + B_1y + C_1z - D_1 = 0, \quad (14.1)$$

де $A_1 = (x_0 - x_1)/2$, $B_1 = (y_0 - y_1)/2$, $C_1 = (z_0 - z_1)/2$, $D_1 = (A_1x_0 + B_1y_0 + C_1z_0)$. Точка перетину (p) даної площини з відрізком, що зв'язує атоми i_1 та i_0 (рис. 14.3 а), обов'язково буде лежати на грані поліедра, яку задає ця площина. Випадок, коли ця точка p не лежить на грані, передбачає, що існує атом j , площина Вороного для якого P_j відтинала би точку p від центрального атома. Але в цьому випадку це означало б, що дана площина P_j лежить ближче до центрального атома, ніж P_1 . Як наслідок, атом j лежить ближче до центрального атома, ніж атом i_1 , що суперечить умові вибору найближчого атома. Координати точки p задаються таким чином: $x_p = (x_0 - x_1)/2$, $y_p = (y_0 - y_1)/2$, $z_p = (z_0 - z_1)/2$.

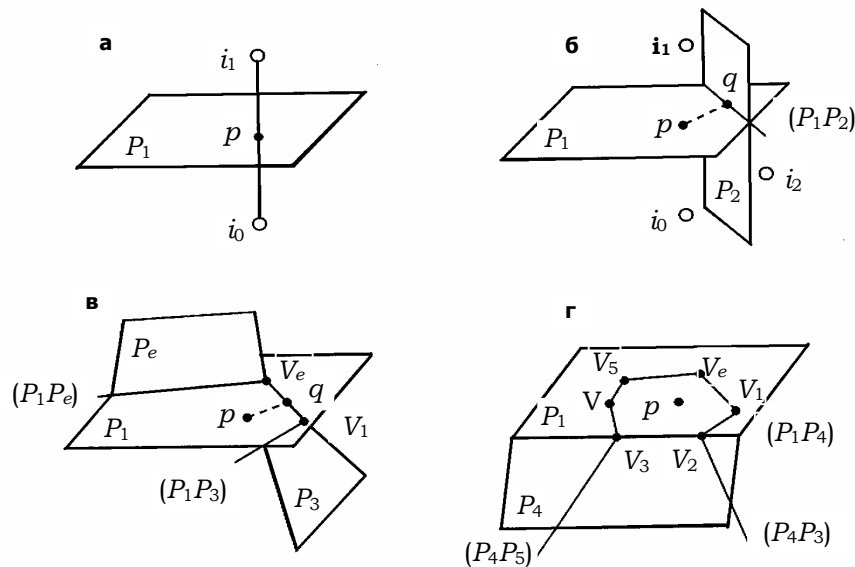


Рис. 14.3. Основні етапи побудови багатогранника Вороного навколо атома i_0 за методом "обходу граней"

Серед сусідів центрального атома знаходять атом i_2 , площина Вороного для якого (P_2) перетинала б площину P_1 по лінії (P_1P_2) , яка найближча до вже відомої точки p (рис. 14.3 б).

Рівняння прямої, яка є результатом перетину двох площин P_1 ($A_1x + B_1y + C_1z - D_1 = 0$) та P_2 ($A_2x + B_2y + C_2z - D_2 = 0$), має вигляд [14]

$$\frac{x - x_a}{l} = \frac{y - y_a}{m} = \frac{z - z_a}{n}, \quad (14.2)$$

де x_a, y_a, z_a – точка на прямій. Для знаходження l, m, n приймається, що $x_a = 1, y_a, z_a$ можна знайти із системи рівнянь

$$B_i y_a + C_i z_a - D_i + A_i = 0 \quad (i = 1, 2).$$

Тоді отримуємо

$$l = \begin{vmatrix} B_1 & C_1 \\ B_2 & C_2 \end{vmatrix}, \quad m = (-1) \cdot \begin{vmatrix} A_1 & C_1 \\ A_2 & C_2 \end{vmatrix}, \quad n = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 \\ A_2 & B_2 \end{vmatrix}. \quad (14.3)$$

Відстань від точки $p(x_p, y_p, z_p)$ до даної прямої визначається рівнянням

$$d = \frac{\sqrt{\left| \begin{matrix} y_a - y_p & z_a - z_p \\ m & n \end{matrix} \right|^2 + \left| \begin{matrix} z_a - z_p & x_a - x_p \\ n & l \end{matrix} \right|^2 + \left| \begin{matrix} x_a - x_p & y_a - y_p \\ l & m \end{matrix} \right|^2}}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}}. \quad (14.4)$$

Основа перпендикуляра з точки p на пряму (P_1P_2) , точка q належатиме ребру шуканого багатогранника (q не може бути відсічена будь-якою іншою прямою (P_1P_j) на площині P_1 , оскільки знову ж точка q найближча до точки p).

2. Наступним етапом буде знаходження атомів i_3 та i_e , площини Вороного для яких P_3 та P_e перетинають лінію (P_1P_2) у точках V_1 і V_e , що є найближчими до точки q (рис. 14.3 в). Точка q , як відомо, належить ребру ПВ, а оскільки найближчі до неї точки перетину з будь-якими площинами Вороного є кінцями даного ребра, то точки V_1 і V_e – вершини поліедра Вороного. Кожну пряму можна представити як результат перетину двох площин. Наприклад, пряма (P_1P_2) – результат перетину площин P_1 та P_2 (див. п. 2). Таким чином, знаходження точки перетину прямої (P_1P_2) та площини P_3 зводиться до знаходження точки перетину трьох площин P_1, P_2 та P_3 . Це здійснюють, розв'язуючи лінійну систему рівнянь за допомогою методу Крамера

$$A_i x + B_i y + C_i z - D_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$x = \Delta_1 / \Delta, \quad y = \Delta_2 / \Delta, \quad z = \Delta_3 / \Delta,$$

де

$$\Delta = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} D_1 & B_1 & C_1 \\ D_2 & B_2 & C_2 \\ D_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A_1 & D_1 & C_1 \\ A_2 & D_2 & C_2 \\ A_3 & D_3 & C_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 & D_1 \\ A_2 & B_2 & D_2 \\ A_3 & B_3 & D_3 \end{vmatrix}. \quad (14.5)$$

Відстань між двома точками, наприклад $q(x_q, y_q, z_q)$ та $i_3(x_3, y_3, z_3)$, визначається згідно з рівнянням

$$d = \sqrt{(x_q - x_3)^2 + (y_q - y_3)^2 + (z_q - z_3)^2}. \quad (14.6)$$

3. Перебираючи всіх інших сусідів, знаходимо атом i_4 , площина Вороного P_4 для якого перетинає пряму (P_1P_3) в точці V_2 , що є найближ-

чою до V_1 (рис. 14.3 г). Ця точка, відповідно до визначення, буде наступною вершиною на грані, яка задається площиною Вороного P_1 . Продовжуючи даний алгоритм, можна визначити всі наступні вершини доти, доки не закінчимо "обхід" грані й не досягнемо вершини V_e . Таким чином повністю визначається перша грань ПВ, що будується навколо атомного центра i_0 . Як результат отримано координати всіх вершин цієї грані та послідовність номерів атомів, що утворюють суміжні до неї площини.

4. На основі отриманої інформації аналогічним методом будують усі інші грані даного поліедра. Наприклад, площина P_4 , що є суміжною до отриманої раніше грані, містить вершини V_2 і V_3 (рис. 14.3 г), які є результатом перетину прямих (P_4P_3) та (P_4P_5) із площиною P_1 . Аналогічно етапу 4, обхід грані починають із однією з цих вершин (напр., із V_2) і продовжують до попадання в іншу вершину (V_3). При реалізації алгоритму "обходу грані" виявляються атоми, що дають наступні грані на поліедрі. Для побудови поліедра послідовно здійснюють обхід усіх знайдених площин Вороного.

За допомогою такого алгоритму, перебираючи всі атоми системи, реалізують розбиття простору модельної конфігурації на поліедри Вороного. Для кожного поліедра при цьому записують масив, що містить інформацію про кількість граней, і утворюючі їхні атоми, про вершини, які розташовуються на кожній грані поліедра, та послідовність їхнього розміщення на грані. Контроль за коректністю побудови сітки із багатогранників Вороного здійснюється за допомогою порівняння суми об'ємів усіх знайдених поліедрів із загальним об'ємом центральної комірки. Якщо розбиття на поліедри Вороного здійснено правильно, то вони мають збігатися з високою точністю.

Перерахунок отриманого розбиття Вороного в розбиття Делоне здійснюється за допомогою знаходження всіх симплексів Делоне, на які розбивається простір моделі. Кожна вершина поліедра Вороного є наслідком перетину як мінімум трьох площин поліедра. Знайшовши ці площини, можна реконструювати номери атомів, які їх утворюють. Це чотири атоми: центральний та відповідні три його геометричні сусіди. Кожна вершина ПВ є одночасно центром симплекса Делоне, а атоми, які беруть участь у визначенні цієї вершини, фактично утворюють симплекс. Таким чином, задачею перерахунку є послідовне перебирання вершин на всіх ПВ і реконструювання відповідних їм четвірок атомів.

Іншим, широко застосованим методом побудови сітки із симплексів Делоне, є **метод описаної сфери**. Обчислення вершин поліедрів Вороного за допомогою пустої сфери, яка описується навколо чотирьох атомів

них центрів, є наглядною та простою процедурою, яка представлена в роботі [15]. Як і в попередньому методі "обходу граней", перед початком реалізації алгоритму теж складається список найближчих сусідів для кожного атома в основній комірці, враховуючи періодичні граничні умови. Після цього реалізують наступний алгоритм побудови сітки із симплексів Делоне:

1. Спочатку знаходять стартовий (початковий) симплекс Делоне. Для цього вибирають будь-який атом, що близький до центра конфігурації i_1 . Серед сусідів беруть атом i_2 , який найближчий до i_1 . Потрібно зазначити, що сфера (S_{12}), для якої відрізок $i_1 i_2$ є діаметром, не буде містити жодного іншого атомного центра системи (рис. 14.4 а). Якщо б деякий атом i_n попадав до цієї сфери, то він був би ближчий до i_1 , ніж i_2 .

2. Наступний крок – це визначення такого атома i_3 , щоб коло, описане навколо атомних центрів i_1 , i_2 та i_3 , мало мінімальний радіус. Тут теж потрібно зазначити, що сфера (S_{123}), для якої дане коло є екваторіальним, теж не містить жодного іншого атомного центра (рис. 14.4 б). Потрапляння будь-якого атомного центра i_n до сфери S_{123} означало б, що існує коло, описане навколо атомних центрів i_1 , i_2 та i_n , а це суперечить умові вибору атома i_3 .

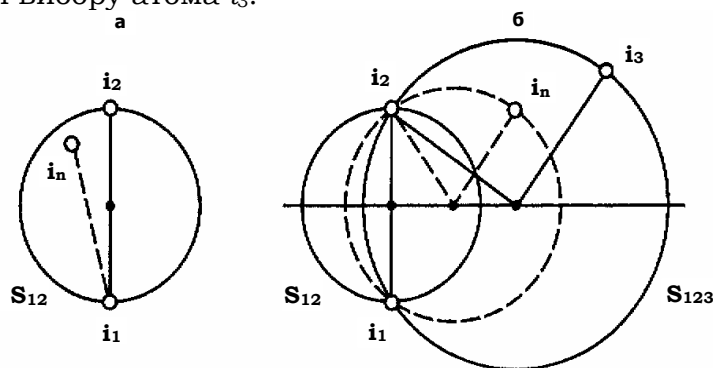


Рис. 14.4. Знаходження стартового симплекса Делоне за методом описаної сфери:
а – сфера описується навколо атомів i_1 та найближчого до нього атома i_2 , при цьому відрізок $i_1 i_2$ – її діаметр; б – сфера з мінімальним радіусом описується навколо атомів i_1 , i_2 та i_3 , при цьому коло, проведене через ці атомні центри, є екваторіальним для цієї сфери

Для знаходження положення центра (x , y , z) та радіуса (R) сфери S_{123} потрібно спочатку знайти параметри площини (A , B , C , D), яка проходить через атомні центри i_1 , i_2 та i_3 за допомогою наведення рівняння типу

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix} = 0 \text{ до іншого вигляду } Ax + By + Cz + D = 0.$$

Отже

$$A = \begin{vmatrix} y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix}, B = \begin{vmatrix} z_2 - z_1 & x_2 - x_1 \\ z_3 - z_1 & x_3 - x_1 \end{vmatrix}, C = \begin{vmatrix} x_2 - x_1 & y_2 - y_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 \end{vmatrix},$$

$$D = \begin{vmatrix} -x_1 & -y_1 & -z_1 \\ x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix}. \quad (14.7)$$

Параметри сфери S_{123} , яка проходить через i_1 , i_2 та i_3 (при цьому площина, що проходить через ці точки, є екваторіальною для даної сфери), знаходять із системи рівнянь

$$\begin{cases} (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2 = R^2 \quad (i = 1, 2, 3), \\ Ax + By + Cz + D = 0. \end{cases} \quad (14.8)$$

Після деяких математичних перетворень цю систему рівнянь можна привести до лінійного вигляду

$$\begin{cases} (x_3 - x_i)x + (y_3 - y_i)y + (z_3 - z_i)z = F_4 - F_i \quad (i = 1, 2), \\ Ax + By + Cz + D = 0. \end{cases} \quad (14.9)$$

тут $F_i = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)/2$. Координати центра сфери S_{123} визначаються із рівностей

$$x = \Delta_1/\Delta, \quad y = \Delta_2/\Delta, \quad z = \Delta_3/\Delta,$$

де

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \\ x_3 - x_2 & y_3 - y_2 & z_3 - z_2 \\ A & B & C \end{vmatrix}, \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} F_3 - F_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \\ F_3 - F_2 & y_3 - y_2 & z_3 - z_2 \\ -D & B & C \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} x_3 - x_1 & F_3 - F_1 & z_3 - z_1 \\ x_3 - x_2 & F_3 - F_2 & z_3 - z_2 \\ A & -D & C \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & F_3 - F_1 \\ x_3 - x_2 & y_3 - y_2 & F_3 - F_2 \\ A & B & -D \end{vmatrix}. \quad (14.10)$$

Радіус сфери обчислюється на основі (14.8).

4. Знаходимо четвертий атом i_4 стартового симплекса Делоне. Для цього, перебираючи сусідні атоми для i_1 (крім i_2 та i_3), шукають таку сферу S_{1234} , описану навколо атомних центрів i_1 , i_2 , i_3 та i_4 , що має мінімальний радіус. Ця сфера не може містити жодного іншого атомного центра системи, оскільки будь-який атомний центр i_n , що знахо-

диться у цій сфері, відразу визначає сферу S_{123n} з меншими, ніж S_{1234} , розмірами. А це суперечить умові вибору сфери S_{1234} .

На рис. 14.5 подано приклад знаходження нового симплекса на основі вже відомого для двовимірного випадку. Для того, щоб знайти положення центра (x, y, z) та радіус (R) сфери S_{1234} , розв'язують систему рівнянь

$$(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2 = R^2 \quad (i = 1, 2, 3, 4), \quad (14.11)$$

де x_i, y_i, z_i ($i = 1, 2, 3, 4$) – координати атомних центрів, навколо яких описана дана сфера.

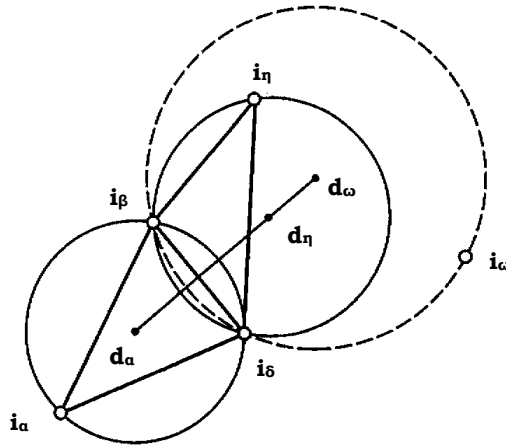


Рис. 14.5. Двовимірна ілюстрація знаходження нового симплекса Делоне

Пояснення: На основі відомого симплекса $i_\alpha i_\beta i_\delta$ можемо знайти новий симплекс $i_\alpha i_\beta i_\eta$, який є суміжним за гранню $i_\beta i_\delta$. При цьому центр описаного навколо цього симплекса кола (d_η) є найближчим до центра вихідного симплекса (d_α). Будь-який інший атом i_ω дає описане коло, центр якого (d_ω) розташовується на більшій відстані

Нескладними перетвореннями цю систему рівнянь можна привести до лінійного вигляду

$$(x_4 - x_i)x + (y_4 - y_i)y + (z_4 - z_i)z = D_4 - D_i \quad (i = 1, 2, 3), \quad (14.12)$$

де $D_i = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)/2$. Відповідно координати центра симплекса та радіус кола, що описане навколо нього, визначаються із рівностей

$$x = \Delta_1/\Delta, \quad y = \Delta_2/\Delta, \quad z = \Delta_3/\Delta,$$

де

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_4 - x_1 & y_4 - y_1 & z_4 - z_1 \\ x_4 - x_2 & y_4 - y_2 & z_4 - z_2 \\ x_4 - x_3 & y_4 - y_3 & z_4 - z_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} D_4 - D_1 & y_4 - y_1 & z_4 - z_1 \\ D_4 - D_2 & y_4 - y_2 & z_4 - z_2 \\ D_4 - D_3 & y_4 - y_3 & z_4 - z_3 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} x_4 - x_1 & D_4 - D_1 & z_4 - z_1 \\ x_4 - x_2 & D_4 - D_2 & z_4 - z_2 \\ x_4 - x_3 & D_4 - D_3 & z_4 - z_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} x_4 - x_1 & y_4 - y_1 & D_4 - D_1 \\ x_4 - x_2 & y_4 - y_2 & D_4 - D_2 \\ x_4 - x_3 & y_4 - y_3 & D_4 - D_3 \end{vmatrix}. \quad (14.13)$$

Визначивши x , y , z , можна розрахувати значення радіуса описаної сфери за допомогою будь-якого рівняння (14.11). Зазначимо, що при розв'язку лінійної системи рівнянь потрібно слідкувати за її детермінантом. Якщо він близький до нуля, то це означає, що вибрана четвірка атомів компланарна (лежить на одній площині) і у неї немає описаної сфери. Проте це відбувається часто тільки для кристалічних систем, а у випадку неупорядкованих систем така ймовірність є низькою.

14.1.2. Багатогранники Вороного як інструмент аналізу локальної атомної структури неупорядкованих систем

До класичних робіт з дослідження локальної структури некристалічних тіл за допомогою поліедрів Вороного (ПВ) слід віднести роботу Фінея [16], після появи якої застосування поліедрів Вороного як зручних кількісних мір аналізу локального впорядкування у структурних моделях набуло широкого поширення.

Усі багатогранники випуклі та однозначно заповнюють конфігураційний простір. Топологічні й метричні характеристики цих фігур, відбиваючи властивості оточення кожної частинки, дозволяють кількісно сформулювати статистичні закономірності. Характерною особливістю є те, що тут розглядається саме найближче (локальне) оточення атомів. На рис. 14.6 подано типові поліедри для деяких кристалічних ґраток та щільної некристалічної системи [2].

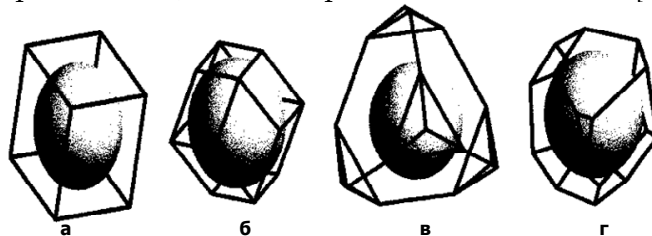


Рис. 14.6. Поліедри Вороного побудовані навколо атомів для простої кубічної ґратки (а), ГЦК (б), ґратки алмазу (в), щільного некристалічного пакування (г)

Топологічні характеристики. Найчастіше при аналізі ПВ досліджуються такі топологічні характеристики: число граней та число ребер граней. Перша характеристика показує, скільки геометричних сусідів має атом, навколо якого побудовано поліедр. Середнє значення числа граней для різних систем має певні стійкі значення. Наприклад, для ВЩП сферичних частинок ця величина становить $14,251 \pm 0,015$ і, залежно від густини й потенціалу взаємодії, знаходиться в межах 14,1–14,4, а для системи вузлів невпорядкованої тетраедричної сітки – 19,3 [17]. При дослідженні системи випадково розміщених у просторі точок ця величина становить 15,43 [18]. Розподіл числа ребер вказує на підвищений уміст п'ятикутних і малу кількість трикутних граней для всіх щільних некристалічних пакувань сферичних частинок, простих рідин та аморфної фази. Для ВЩП середнє число ребер становить приблизно 5,158. Це свідчить, що підвищений уміст п'ятикутних граней у ПВ є характерною особливістю пакування атомів у некристалічних системах.

Для детальнішого опису ПВ застосовують топологічний індекс, запропонований Берналом [5]: $n_3n_4n_5n_6\dots$, де n_i – число i -кутних граней. Спочатку топологічні індекси здавалися зручною мірою кількісного аналізу структури систем, де відсутня трансляційна симетрія. Взаємозв'язок кристалічного та рідкого проводили за допомогою детального дослідження виникнення ПВ з новою топологією в розупорядкованих системах при внесенні збурень у кристалічну структуру, як наприклад, у [19]. Застосування топологічних індексів для кількісного опису структури рідин, аморфних матеріалів та слабо деформованих щільних кристалічних ґраток дозволило виявити характерні для них класи індексів [20]. Проте, для нещільних пакувань набір топологічних індексів ПВ є надто великим і вони неоднозначно пов'язані зі структурою ближнього оточення атома [21]. Для щільних пакувань ПВ з однаковими топологічними індексами можуть мати різну форму, розмір та відрізнитись взаємним розташуванням граней. Таким чином топологічний індекс не може претендувати на однозначний кількісний опис ближнього впорядкування, скоріше, це певна якісна характеристика.

Серед інших топологічних характеристик ПВ можна зазначити індекс сусідства $n_{33}n_{44}n_{55}n_{66}\dots$ – діагональні елементи матриці сусідства, які вказують число j -кутних граней навколо всіх i -кутних [22].

Метричні характеристики. Основними метричними характеристиками ПВ є його об'єм та площа поверхні. Середні значення цих величин містять мало інформації про структуру системи. Більш інформатив-

ними є їхні криві розподілу, які для однорідних систем є гауссіанами [23]. Для щільних пакувань ці розподіли вузькі: дисперсія становить декілька відсотків, причому розподіл даних величин відрізняється від розподілу для хаотичного пакування. Несиметричність розподілу об'єму ПВ вказує на існування великих пустот у досліджуваній системі.

Для кількісної міри ПВ використовують безрозмірні величини: $K_{сф}$ – коефіцієнт сферичності (див. (14.14)) [24] чи обернену йому величину – коефіцієнт несферичності (анізотропії) [25]

$$K_{сф} = \frac{36\pi V^2}{S^3}, \quad (14.14)$$

де S – площа, а V – об'єм багатогранника. Для сфери обидва коефіцієнти дорівнюють 1, а для будь-якого поліедра $K_{сф} < 1$, $K_{анізтр} > 1$. Чим більш витягненим є ПВ, тим менша величина $K_{сф}$, наприклад для правильних фігур: для тетраедра – 0,3023, для куба – 0,5236, для октаедра – 0,6046, для ромбододекаедра – 0,7405, для додекаедра – 0,7547, а для ікосаедра – 0,8288.

При аналізі структурних моделей отримують розподіл величини $K_{сф}$, розрахованої для кожного поліедра. Як правило, для аналізу щільності й однорідності пакування атомів використовують величини математичного сподівання та дисперсії цього розподілу. Наприклад, середнє значення даної величини для системи випадкових точок становить 0,53, для аморфних матеріалів – близько 0,72, для рідини – 0,70, для розупорядкованої тетраедричної сітки – 0,475, а для води ~ 0,58 [26].

Наглядним є розподіл геометричних сусідів за відстанями (т. зв. G -розподіл), де враховуються не тільки перша та наступні координатційні сфери, а й розподіл геометричних сусідів для вже знайдених атомів [27]. При такому аналізі функція радіального розподілу розбивається на складові для різних сусідів. Це, наприклад, дало можливість провести аналіз розщеплення другого максимуму ФРРА для аморфних систем [28].

Додаткову інформацію можна отримати із кривих розподілу площ граней і довжин ребер ПВ, характерною особливістю яких є наявність максимуму за малих значень. Це вказує на присутність малих граней на ПВ, обумовлених унеском далеких сусідів. При аналізі систем із рихлим пакуванням, де внесок далеких сусідів у топологію ПВ значний, проводять спрощення поліедрів шляхом відсікання малих граней [24]. Такий підхід дозволив детально проаналізувати деформованість тетраедричної сітки води [26].

14.1.3. Дослідження структури на середніх масштабах за допомогою симплексів Делоне та аналізу сітки Вороного

У кристалографії широко застосовують опис кристалічної структури за допомогою порожнин. Наприклад, щільні кристалічні пакування атомів описують за допомогою тетраедричних та октаедричних порожнин. Для некристалічних систем найбільш плідним виявилось розбиття простору на симплекси Делоне (СД). У тривимірному просторі СД – деформований тетраедр, причому всередині описаної навколо нього сфери немає жодного атома. Складніші агрегати атомів можна розглядати як набір даних симплексів.

З позиції топології симплекси ідентичні - це тетраедри різноманітної форми. Метричні характеристики СД – об'єм, площа поверхні, площа та периметр граней - несуть мало інформації, у той час як розподіл довжин ребер є G-розподілом. Важливий фізичний зміст має радіус описаної сфери – інформація про порожню область простору, яка належить даному симплексу.

Як і у випадку ПВ, для симплексів застосовують безрозмірні характеристики їхньої форми. У загальному випадку вибір певної безрозмірної кількісної міри залежить від об'єкта дослідження та поставленого завдання. У разі, коли досліджують моделі із щільним некристалічним пакуванням (розплав, аморфний матеріал), розглядають конфігурації атомів, які характерні для кристалів зі щільним пакуванням: тетраедричну та октаедричну конфігурацію. Відповідно внаслідок теплових збурень у кристалі тетраедрична конфігурація атомів деформується, а кожна октаедрична конфігурація розпадається на п'ять симплексів: чотири квартоктаедри (четвертинка октаедру) та симплекс Кіже. В ідеальному квартоктаедрі п'ять ребер однакові, а одне у $\sqrt{2}$ рази довше. Симплекс Кіже виникає із плоскої конфігурації чотирьох атомів октаедру при її невеликій деформації. За формою він близький до правильного квадрата, тільки атоми, які розміщуються на одній із діагоналей, розташовані дещо вище площини квадрата. Такі симплекси характеризуються дуже малим об'ємом. Їх назвали симплексами Кіже (іменем героя відомого оповідання Ю. Тинянова "Підпоручик Кіже"). Симплекс Кіже характеризується тим, що в нього два протилежних ребра (діагоналі квадрата) у $\sqrt{2}$ рази довші за інші. Таким чином, при аналізі щільних систем можна обмежитися розглядом симплексів, які за формою близькі до тетраедра, квартоктаедра та плоского квадрата.

У [29] використовували середній квадрат різниці між значеннями двограних кутів у СД. Деякі дослідники, за аналогією із K_{CF} для ПВ, використовували коефіцієнт тетраедричності (T)

$$K_t = \frac{9\sqrt{3}V}{8R^3}, \quad (14.15)$$

де V – об'єм симплекса, R – радіус описаної сфери. Ця величина для правильного тетраедра дорівнює одиниці. Однак така характеристика не набула широкого поширення в аналізі СД.

Сьогодні широко використовують уніфіковані кількісні міри для виявлення симплексів певної форми [30]. У [31] наведено три уніфіковані міри для виявлення слабдеформованих тетраедрів, квартоктаедрів і симплексів Кіже. Уніфіковану міру тетраедричності розраховують відповідно до рівняння

$$T = \frac{1}{15l_0^2} \sum_{i \neq j} (l_i - l_j)^2, \quad (14.16)$$

де l_i, l_j – довжини ребер даного СД, l_0 – середня довжина його ребер. Число 15, що тут використовується для нормування, – це кількість усіх можливих пар ребер окремого симплекса. Для правильного тетраедра дана величина дорівнює нулю. Чим ближче за формою симплекс до правильного тетраедра, тим меншим є значення величини T .

Аналогічно ввели міру октаедричності (O). Як зазначалося, при деформації правильного октаедра утворюється чотири симплекси-квартоктаедри. Кількісна міра квартоктаедричності O має вигляд

$$O = \frac{1}{15l_0^2} \left(\sum_{\substack{i \neq j \\ i, j \neq m}} (l_i - l_j)^2 + \sum_{i \neq m} \left(\frac{l_i - l_m}{\sqrt{2}} \right)^2 \right), \quad (14.17)$$

де l_i, l_j, l_0 – аналогічні величинам для T , l_m – довжина максимального ребра. Для розрахунку O спочатку знаходять найбільше ребро симплекса (l_m), а вже потім здійснюється розрахунок згідно з (14.17). Чим ближче симплекс за формою до правильного квартоктаедра, тим менше значення матиме ця уніфікована міра.

Нарешті для виявлення симплексів Кіже запропоновано уніфіковану міру

$$K = \frac{1}{15l_0^2} \left((l_m - l_n)^2 + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m, n}} (l_i - l_j)^2 + \sum_{i \neq m, n} \left(\left(\frac{l_i - l_m}{\sqrt{2}} \right)^2 + \left(\frac{l_i - l_n}{\sqrt{2}} \right)^2 \right) \right). \quad (14.18)$$

Тут індекси i, j належать до чотирьох більш коротких ребер симплекса, а індекси m, n – до двох довших. Значення l_0 – середня довжина ребер. Відповідно до (14.18) для симплекса, що близький до квадрата, значення міри K буде близьке до нуля. Зазначимо, що у [2] наведено інший вигляд формул для розрахунку уніфікованих мір O та K ((14.17) і (14.18)). Вони відрізняються іншим нормуванням. На думку авторів, вибір нормування не принциповий для виділення симплексів шуканої форми, хоча в наведеному випадку він є більш уніфікованим.

Оскільки розглянуті міри тетраедричності та октаедричності є кількісними величинами, потрібно було провести їхнє калібрування. Тобто вказати граничні значення (T_b, O_b і K_b), менше яких симплекси можна ще вважати слабо деформованими правильними тетраедрами, квартоктаедрами чи квадратами відповідно. Калібрування було здійснено на основі моделі кристала ГЦК (щільне кристалічне пакування), який нагрітий до температури нижче плавлення.

Розбиття на симплекси Делоне ідеального ГЦК-кристала при 0 К дає правильні фігури: тетраедри, квартоктаедри та плоскі квадрати, для яких, відповідно, $T = 0, O = 0$ і $K = 0$. При внесенні теплових вібрацій ці правильні фігури деформуються, що приводить до виникнення розподілів симплексів за цими кількісними мірами. Із отриманих розподілів величин T, O та K можна виділити піки при невеликих значеннях кількісних мір, які однозначно належать до симплексів певної

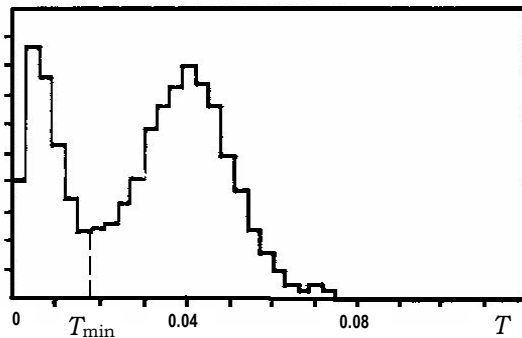


Рис. 14.7. Розподіл кількісної міри T симплексів розмитої тепловими коливаннями ГЦК-структури

слабдеформованої правильної форми. На рис. 14.7 подано T -розподіл, розрахований для симплексів розмитої тепловими коливаннями ГЦК-структури. Піки при великих значеннях величини T відповідають симплексам за формою, близькою до правильного квартоктаедру. Граничне значення деформації, за якої симплекс ще можна вважати слабдеформованим тетраедром, відповідає мінімуму на цьому T -розподілі T_{\min} . Виявилось, що положення мінімуму на розподілах слабо залежить від температури, тому його і вибрали як граничні калібрувальні значення. Відповідно до (14.16), (14.17) та (14.18) було визначено такі калібрувальні величини: $T_b = 0,018, O_b = 0,014, K_b = 0,006$ [31].

слабдеформованої правильної форми. На рис. 14.7 подано T -розподіл, розрахований для симплексів розмитої тепловими коливаннями ГЦК-структури. Піки при великих значеннях величини T відповідають симплексам за формою, близькою до правильного квартоктаедру. Граничне значення деформації, за якої симплекс ще можна

Особлива цінність СД у тому, що вони є зручними структурними елементами при вивченні просторових структурних мотивів у некристалічних речовинах. Кожний симплекс може мати чотири суміжні за гранями сусідні симплекси. Таким чином, здійснивши розбиття конфігураційного простору моделі на симплекси Делоне, ми отримуємо чотирикоординовану сітку (сітку Вороного), у вузлах якої розміщені центри симплексів Делоне. Для аналізу структурних моделей застосовують перколяційне дослідження сітки Вороного: зафарбовування (виділення) вузлів на сітці, для яких міри T або O менші деяких порогових значень. Іншими словами, розбиття Вороного–Делоне використовується як канва, на якій виділяються протяжні структурні мотиви сітки. При цьому зафарбовані вузли, суміжні за зв'язками, вважаються належними до одного кластера. Тому дослідження впорядкування в некристалічних системах зводиться до перколяційного аналізу. Такий підхід виявляється продуктивним, оскільки вузли сітки Вороного безпосередньо пов'язані зі структурою моделей.

Перші такі дослідження були проведені для різноманітних моделей однакових сферичних частинок [30; 32]. При цьому у структурній моделі виділялися кластери з різними пороговими значеннями міри T , поступово збільшуючи її. Було показано, що для всіх моделей щільних систем (простих рідин та стекел, пакування твердих і м'яких сфер) спостерігається одна й та сама картина. Уже при малих частках зафарбованих вузлів (невеликі значення міри T) починають утворюватися кластери. Спочатку з'являються лінійні кластери, які відповідають лінійній укладці майже правильних тетраедрів. При цьому симплекси об'єднуються за гранями. У геометрії така фігура відома під назвою спіраль Бурдейка, де вершини тетраедрів лежать на гвинтовій лінії. При збільшенні ступеня деформації тетраедрів, які виділяються на структурній конфігурації, лінійні кластери починають розгалужуватися та об'єднуватися один із одним. За подальшого зростання частки виділених симплексів кластери збільшуються, з'являються агрегати із п'ятичленних кілець, яким відповідає семиатомна фігура. Відповідну конфігурацію атомів називають декаедром, оскільки центри атомів у ній утворюють вершини пентагональної біпіраміди. У ній п'ять атомів формують кільце, по центру якого (зверху і знизу) розташовуються ще два атоми. Тетраедри, які формують цю семиатомну фігуру, не можуть бути правильними, оскільки загальне ребро, що сполучає "полюси" декаедру, більше на 5 %, ніж ребра в "екваторіальному" кільці. Декаедри є складовою частиною ікосаедру. Повному 13-атомному ікосаедру відповідає кластер із зафарбованих вузлів у вигляді додекаедру.

На рис. 14.8 а показано взаємне розташування слабдеформованих тетраедричних конфігурацій атомів на сітці Вороного модельної леннард-джонсівської рідини. Виділено близько 20 % усіх вузлів системи, які мають значення міри $T < 0,01$. Для кращого розуміння закономірностей їхнього розташування на рис. 14.8 б наведено лише скелети кластерів (цикли). Тут зв'язки, які виходять за межі основного модельного куба, унаслідок періодичних граничних умов замикаються на протилежній стороні куба. Як видно з рисунків, п'ятичленні кільця є обов'язковим атрибутом щільної некристалічної системи.

Ікосаедричні та декаедричні конфігурації атомів мають високу щільність пакування та є елементами некристалічного щільного пакування. Однак заповнити правильними тетраедрами тривимірний простір неможливо. Тому при зростанні лінійних розмірів таких кластерів обов'язково збільшуватиметься ступінь відхилення форми симплексів від правильного тетраедра. Некристалічні кластери, які відображають області зі щільним пакуванням атомів, мають нанометрові розміри, причому деформація тетраедрів зростає від центра кластеру у напрямку його границь, поступово утворюючи відмінний від вище вказаного тип пакування атомів [33]. Кластери зі слабдеформованих тетраедрів у розплавах розмежовуються областями з іншим, менш щільним, пакуванням атомів. До таких можна, наприклад, віднести кластери, які формують слабдеформовані квартоктаедри.

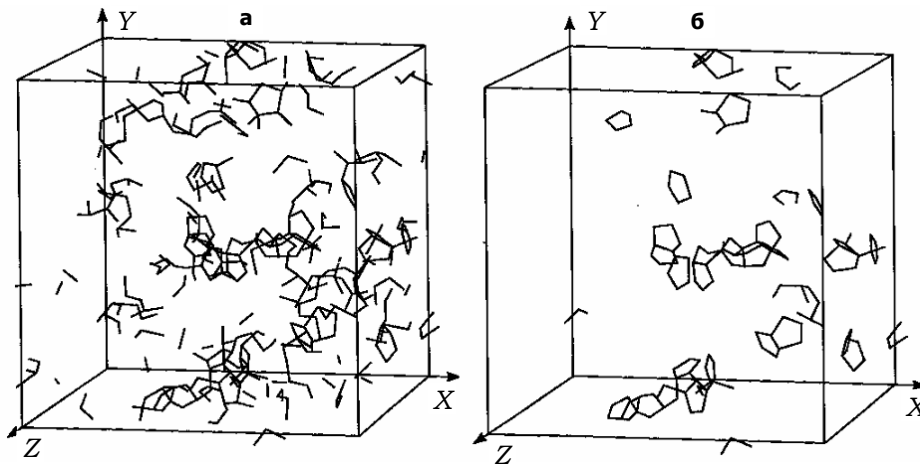


Рис. 14.8. Кластери зі слабдеформованих тетраедрів на сітці Вороного просторі Леннард-джонсівської рідини: а – 20 % вузлів, для яких $T < 0,01$; б – скелети кластерів (замкнені цикли) [2]

Кластери із квартооктаедричних симплексів мають, на відміну від T -кластерів, значно менші розміри. Звичайно квартооктаедричні розташування атомів об'єднуються в половинки октаедрів та в повні октаедри. У цих випадках симплекси об'єднуються за рахунок тієї грані, на якій розташоване довге ребро (діагональ октаедра). Також серед формувань квартооктаедрів зустрічаються лінійні ланцюги, які не являють собою частину октаедричних конфігурацій. У цьому випадку об'єднання відбувається за гранями, де відсутнє найдовше (діагональне) ребро. Такі конфігурації атомів називають волошаедрами [2], оскільки на них уперше звернув увагу В. Волошин.

Розбиття моделі на симплекси Делоне із подальшим детальним аналізом, взаємним розташуванням симплексів певної форми успішно застосовується для дослідження зародження та розвитку дефектів на атомарному рівні в молекулярно-динамічній моделі кристала [2] і навіть для дослідження процесів кристалізації. У [31] було здійснено структурний аналіз моделювання гомогенної кристалізації простої рідини на різних етапах кристалізації. Аналіз проводили за допомогою розбиття моделі на симплекси Делоне, а належність симплекса до певної кристалічної структури встановлювали за його формою із врахуванням форми сусідніх симплексів.

У розглянутих випадках досліджувались структурні мотиви на сітці Вороного. Проте для аналізу структури моделей неупорядкованих систем також можна успішно використовувати сітку Делоне (вузлами цієї сітки є самі атоми системи). Фактично кожний атом системи є центром поліедра Вороного, а кожний поліедр Вороного по суміжних гранях пов'язаний із сусідніми ПВ, формуючи певну сітку. Перколяційний аналіз такої сітки є корисним при дослідженні властивостей, що безпосередньо належать до атомів вільного об'єму, потенціальної енергії, характеристики найближчого оточення та неоднорідності просторового розташування атомів у структурних моделях.

Характеризувати найближче оточення атомів можна за допомогою багатогранників Вороного, центри (атоми) яких утворюють сітку Делоне, однак на практиці використовують не самі поліедри, а симплекси Делоне, які пов'язані з центральним атомом кожного ПВ. У [34] було запропоновано кількісну характеристику найближчого оточення кожного з атомів у комп'ютерних моделях. Для цього використовували середнє значення міри "досконалості" симплексів S , у яких бере участь певний атом

$$W = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N S_k, \quad (14.20)$$

де N – число симплексів, загальною вершиною яких є вибраний атом, S_k – міра досконалості для k -симплекса. Величині S надають значення тетраедричності (T) чи октаедричності (O) залежно від того, яка з них має менше значення. Аналіз МД-моделі рідкого аргону показав чітку локалізацію областей з "досконалою" (за умови $W < 0,56$ – близько 33 % усіх атомів) та недосконалою "структурою" (при $W > 0,82$ – 33 % усіх атомів). Ці області не ізольовані, а є взаємопроникаючими кластерами. Автори оцінюють розмір таких областей у 3–5 міжатомних відстаней (1–2 нм). Зазначимо, що тут має місце саме структурна неоднорідність, а густина в цих областях відрізняється невеликою мірою.

Також сітку Делоне зручно використовувати для аналізу розподілу вільного об'єму в моделях рідин чи стекол. Зіставляючи кожному атому системи (вузол сітки) об'єм поліедра Вороного, можна легко відтежити кластери із атомів, які мають підвищене чи знижене значення цієї міри. Наприклад, у [35] наведено результати дослідження МД-моделі води (3456 молекул в основному модельному кубі) при 298 К (рис. 14.9) за допомогою такого підходу. Відібрано по третині молекул із найбільшими й найменшими значеннями об'ємів ПВ ($V_{ПВ}$). На рис. 14.9 а показано молекули з $V_{ПВ} < 28,157 \text{ \AA}^3$, а на рис. 14.9 б – молекули $V_{ПВ} > 31,11 \text{ \AA}^3$. При цьому наведено лише ті молекули, які мають сусідів на відстані не більш ніж на 4 Å.

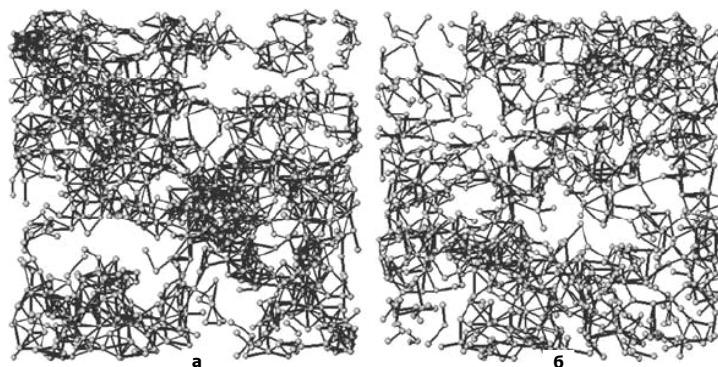


Рис. 14.9. Кластери молекул H_2O у МД-моделі води з невеликим (а) та значним (б) об'ємом багатогранників Вороного [35]

Наступним кроком дослідження вільного об'єму системи є аналіз пустого простору ансамблю за допомогою методу комп'ютерної порометрії [2]. За допомогою вищеописаних методик можна отримати повну інформацію про пакування сфер, якщо відомо координати їхніх центрів та діаметри. Однак важливим завданням залишається дослідження пустого простору всередині ансамблю сфер, які являють со-

бою єдину систему широких порожнин та відповідно вузьких переходів між ними.

Як зазначалося, кожний симплекс Делоне являє елементарну порожнину, яка обмежена поверхнями сфер (атомів) та гранями симплекса. Цінність розбиття Вороного–Делоне полягає в тому, що воно дає нам зв'язаність усіх елементарних порожнин у системі. Це дозволяє будувати радіальні функції розподілу та структурні фактори інтерстиціальних (уписаних у порожнини симплексів) сфер. Такий підхід виявився продуктивним і дозволяє дещо по-іншому підійти до аналізу структури рідин та аморфних тіл [36–37]. Іншим методом аналізу системи пор у модельній конфігурації є об'єднання суміжних симплексів (елементарні порожнини) у загальний кластер (складна порожнина), якщо прохід через суміжну грань широкий. Це встановлюється за допомогою розрахунку радіуса проходження (радіус вузького горла – R_b). Під складною порожниною в такому разі розуміється область простору, по якій може переміщатися зонд певного розміру. Детальний опис процедури знаходження складних пор та розв'язку перколяційної задачі всієї системи порожнин наведено у [2].

14.2. Метод аналізу атомних пар

Метод аналізу атомних пар (pair analysis technique) часто використовується дослідниками як інструмент виділення та дослідження різноманітних атомних кластерів у системах, де відсутня трансляційна симетрія. Це, насамперед, зумовлено простотою його реалізації і, одночасно, достатньою ефективністю в аналізі ближнього порядку. Як і розглянутий раніше метод Вороного–Делоне, цей підхід аналізу комп'ютерних структурних моделей неупорядкованих систем ґрунтується на дослідженні геометричних особливостей упорядкувань атомів.

Базова ідея даного методу була запропонована у [3]. Вона полягає у знаходженні та класифікації зв'язаних пар атомів, які утворюють різноманітні атомні кластери. У цій методиці пари аналіз конфігураційних моделей починається з розбиття атомного масиву на довільні пари частинок, які класифікуються за такими критеріями: 1) є чи ні вони найближчими сусідами; 2) яке число атомів, що є найближчими сусідами цієї виділеної пари атомів; 3) наявність найближчих сусідів уже серед цих сусідів.

Два атоми A та B вважаються найближчими сусідами, якщо відстань між ними не перевищує $1,4\sigma$, де σ – відстань найближчого підходу між атомами (cut off). Така відстань приблизно збігається з положенням мінімуму на відповідній функції парного розподілу атомів для аморфних систем. Потрібно зазначити, що сьогодні, при знаходженні найближчих сусідів (AB) у рідкій чи аморф-

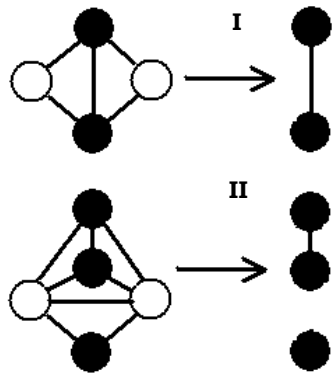


Рис. 14.10. Графічне зображення пар атомів

ній системах, часто використовують умову $r_{AB} < r_{\min}$, де r_{\min} – положення першого мінімуму на ФПР ($g_{AB}(r)$) [38].

У роботі також була запропонована методика зручного зображення пар атомів так званої графічної стенографії (рис. 14.10). На рисунку білі кола представляють атоми у виділеній (основній) парі атомів, стосовно якої проводиться аналіз її сусідів (чорні кола). Якщо атоми є найближчими сусідами, відповідно до певних критеріїв відбору, тоді вони сполучаються зв'язками. У подальшому їх називають зв'язаною парою.

Атоми основної пари (два білих кола), згідно з означенням, зв'язані з кожним атомом їхніх найближчих сусідів (чорні кола). Тому для спрощення та більшої чіткості графічних зображень (діаграм) їх видаляють.

У випадку, коли виділена пара є зв'язаною, діаграма належить до типу I, якщо ні – до II. Для зручності класифікації та опису діаграм у тексті використовують чотири параметри індексації (i , j , l та m). На рис. 14.11 подано кілька прикладів атомних конфігурацій, які відповідають оточенню різних зв'язаних пар, і їх назву відповідно до запропонованої номенклатури; білим кольором позначено основну пару атомів. На першій позиції розташовують індекс i . Для діаграм типу I індекс $i = 1$, для типу II – $i = 2$. На другому місці число j . Воно визначає кількість найближчих сусідів, які утворюють зв'язки з обраними атомами A та B . Це означає, що кожний із цих двох сусідів утворює зв'язану пару одночасно з атомами A та B . Значення параметра l (третя позиція у класифікації) визначає число зв'язаних пар серед сусідів пари атомів A - B . Нарешті, m є певним спеціальним індексом (довільним) для того, щоб розрізнити "конфігураційні ізомери", у яких перші три індекси (i , j , l) збігаються (напр., на рис. 14.11 подано діаграми 1422 та 1421).

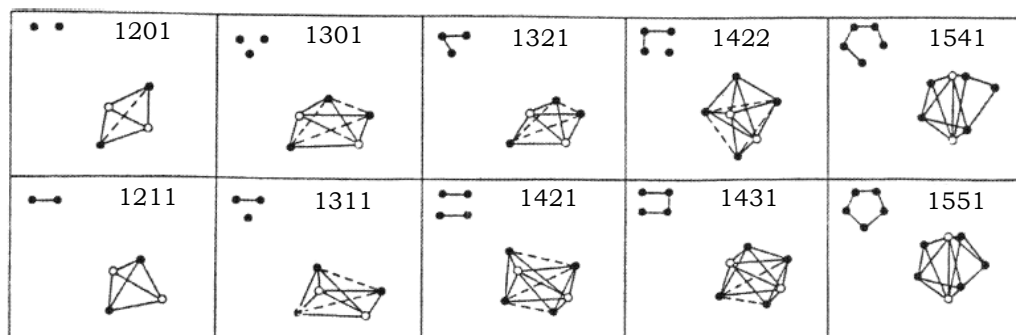


Рис. 14.11. Схематичне зображення деяких типів зв'язаних пар та їхня класифікація [38]

Кожна зі щільних кристалічних систем характеризується власним набором графічних зображень (діаграм) виділених пар, які описують її локальну структуру. Наприклад, ідеальний кристал із ГЦК-решіткою представлено чотирма діаграмами: 2211, 2101, 1421 та 2441 у співвідношенні 4:2:2:1. Кристали з гексагональним щільним пакуванням (ГЩП) характеризуються такими типами пар: 2211, 2101, 1421, 2441, 1422 та 2331 із співвідношенням 9:9:3:3:3:1 відповідно.

Для більш розупорядкованих систем, наприклад для структурної моделі рідини з потенціалом Леннарда – Джонса, з'являється значно більша кількість різних типів пар атомів. Це прогнозований результат, оскільки для рідин і аморфних речовин характерна значно більша різноманітність локального оточення атомів порівняно із кристалічними матеріалами. Так, діаграми типу 1421, 1422 та 2441 для рідини представлені значно меншою, а 2331 – значно більшою кількістю, ніж у кристалічних системах зі щільним пакуванням: ГЦК, ОЦК та ГЩП. У той час діаграми 1551 та 1541, які є свідченням елементів ікосаедричного впорядкування у структурних моделях рідин та стекол, взагалі відсутні при описі структури кристалічних тіл.

Зв'язані пари, яким відповідають певні конфігурації атомів, можна віднести до елементарних кластерів, що характеризують локальне впорядкування в некристалічних системах. Тому вони є ефективним інструментом для того, щоб відслідковувати зміну локальної структури конфігурацій атомів при МД-моделюванні. Наприклад, у [38–39] на основі аналізу типів зв'язаних пар та їхньої кількості відслідковують зміну локального порядку розплавів Ni–Al та Fe–Al при їх швидкому загартуванні. Для моделювання аморфізації розплавів в обох випадках було використано метод молекулярної динаміки за сталого тиску. При цьому задавалася висока швидкість охолодження (до $4 \cdot 10^{13}$ К/с). Від-

повідно метод парного аналізу використовувався для ґрунтовного дослідження структурних змін локального оточення атомів у металічних розплавах, при процесі склування та *d*-аморфному стані.

На рис. 14.12 подано температурні залежності відносної кількості різноманітних елементарних атомних кластерів у МД-моделі сплаву $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$. Отримані результати свідчать про швидке зростання кількості кластерів 1551 та 1541 (рис. 14.12 а). За найнижчої температури ці типи атомних угруповувань разом із кластерами 1431 становлять до 50 % усіх типів зв'язаних пар. Автори стверджують, що значні атомні пари типу 1421 є характеристикою елементів деформованої гранецентрованої кубічної структури, а кластери 1661 та 1441 – деформованої об'ємноцентрованої ґратки. Відповідно до рис. 14.12 б вони роблять висновок, що елементи ГЦК та ГЦП структури не можуть існувати при такому надшвидкому охолодженні розплавів, оскільки при охолодженні зменшується кількість кластерів 1421 і 1422. З іншого боку, зростання кількості зв'язаних пар 1661 та 1441 свідчить, що елементи ОЦК структури є більш стійкими при процесах склування. Конфігурації атомів, які класифікуються як 1201, 1211, 1311, 1301, 1321, 1331, свідчать про елементи ромбічної симетрії локального порядку, тобто є ознакою розупорядкованості системи. Зменшення кількості таких елементарних атомних кластерів свідчить про впорядкування розплаву при його швидкому загартовуванні. Схожі результати було отримано при структурному аналізі моделювання процесу склування розплавів Al-Ni.

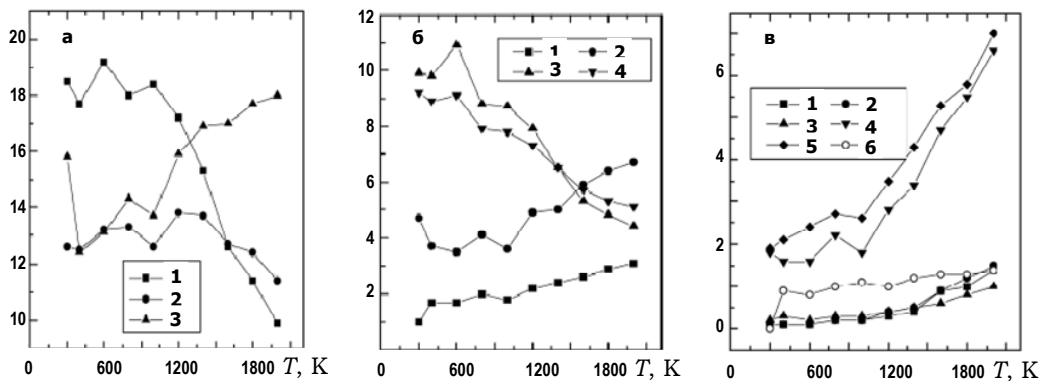


Рис. 14.12. Температурна залежність відносної кількості зв'язаних пар у МД-моделях аморфного та рідкого сплаву $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ з індексами:

а – 1 – 1551, 2 – 1541; 3 – 1431;

б – 1 – 1421, 2 – 1422, 3 – 1661, 4 – 1441;

в – 1 – 1201, 2 – 1211, 3 – 1301, 4 – 1311, 5 – 1321, 6 – 1331 [38]

Після проведення аналізу упорядкування атомів у моделях некристалічних систем стосовно всіх зв'язаних пар частинок, ми розбиваємо загальну структурну модель на елементарні атомні конфігурації. Ці конфігурації класифіковано, що значно спрощує подальший аналіз структури модельної системи. Найчастіше, наступним кроком є виділення та дослідження атомних кластерів більшого розміру, які є результатом об'єднання вже знайдених зв'язаних пар. Такі кластери, що мають різний розмір і форму, сформовані з різноманітних елементарних зв'язаних пар і є важливими для опису не тільки локального упорядкування, а й атомного упорядкування на середніх масштабах.

За допомогою методу аналізу пар можна детально досліджувати, наприклад, ікосаедричне впорядкування атомів у модельних конфігураціях некристалічних систем. Ікосаедричний атомний кластер є результатом об'єднання 12 зв'язаних пар типу 1551, ікосаедри різного ступеня деформації утворюються внаслідок об'єднання або однієї 1441 і десяти 1551 зв'язаних пар, або двох 1441 та восьми 1551 зв'язаних пар (рис. 14.13).

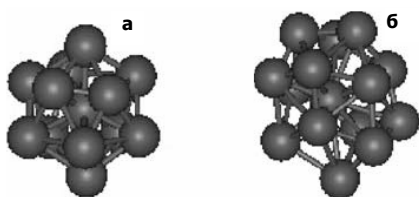


Рис.14.13. Типи атомних кластерів:
а – ікосаедр, б – деформований ікосаедр

Згідно з результатами, отриманими у [39], при переході від рідкого до аморфного стану відбувається значне збільшення частки атомів, які формують таке ікосаедричне впорядкування (рис. 14.14). І якщо в металічному розплаві (при 2000 К) зустрічаються лише ізольовані ікосаедри (правильні чи деформовані), то в аморфному стані (при 400 К) вони утворюють кластерну сітку. Це свідчить про велику роль ікосаедричного пакування атомів у формуванні структури розплавів, а особливо в аморфних тіл. Аналіз таких великих атомних угруповань на рівні зв'язаних пар є важким завданням, адже вони можуть містити більше сотні атомів. Одним зі шляхів подолання цієї проблеми є запропонований у роботі [40] метод індексів типу зв'язку у кластері (cluster bond-type index method). Кожний великий кластер розбивається на поліедри, які у свою чергу формуються з елементарних зв'язаних пар атомів. Відповідно до цього методу, кожному поліедру певного типу дається свій відповідний індекс. Наприклад, індекс (12 0 12 0) відображає ікосаедричне впорядкування атомів. Перше число в ньому вказує на кількість атомів, що оточують центральний атом цього кластера (поліедра). Друге, третє та четверте число в індексі вказують на кількість зв'язаних пар типу 1441, 1551 та 1551. Таким чином, індекс (12 0 12 0) свідчить, що

кластером є 13-атомний кластер (координаційне число центрального атома $Z = 12$), сформований об'єднанням 12 пар типу 1551. За допомогою цього методу можна виділяти та аналізувати не тільки правильні чи деформовані ікосаедричні атомні кластери, а й поліедри Франка–Каспера чи Бернала.

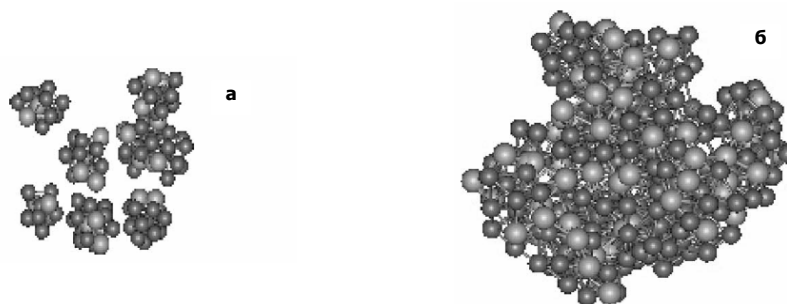


Рис. 14.14. Ікосаедричні атомні кластери у МД-моделях Ni_3Al при 2000 К (а) та 400 К (б) [39]

Таким чином, методика дослідження структури неупорядкованих систем включає реалізацію таких етапів:

- 1) проведення дифракційного експерименту з максимально можливою точністю, коректний розрахунок кривих структурного фактора та радіального розподілу атомів;
- 2) генерація структурних моделей статистичними методами з використанням результатів дифракційного експерименту;
- 3) модельний аналіз атомної структури з використанням статистично-геометричних методів (метод Вороного–Делоне, метод аналізу атомних пар тощо).

Література

1. Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 62–80.
2. Медведев Н.Н. Метод Вороного – Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск, 2000.
3. Honey Cutt J.D., Andersen H.C. // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, № 19. – P. 4950–4963.
4. Бернал Дж. Д. // Успехи химии. – 1961. – Т. 30, Вып. 10. – С. 1312–1323/
5. Bernal J.D., Finney J.L. // Discuss Faraday Society. – 1967. – № 43. – P. 62–69.
6. Полухин В.А, Ватолин Н.А. // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 257, № 3. – С. 604–607.
7. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1985. – Т. 26, № 3. – С. 68–76.
8. Kimura M., Yonesawa F. // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 61–62, part 1. – P. 535–540.

9. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // Доклад АН СССР. – 1986. – Т. 288, № 3. – С. 1104–1107.
10. Medvedev N.N., Naberukhin Yu. I. // J. Phys. A : Math. Gen. – 1988. – V. 21, № 4. – P. L247–L252.
11. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. – М., 1985.
12. Fisher W., Koch E. // Ztschr. Kristallogr. – 1979. – Bd. 150, № ¼. – S. 245–260.
13. Medvedev N.N. // J. Comp. Physics. – 1986. – V. 67, № 1. – P. 223–229.
14. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. Издание четвертое, стереотипное. – М., 1959.
15. Tanemura M., Ogawa T., Ogita N. // J. Comp. Physics. – 1983. – V. 51, № 2. – P. 191–207.
16. Finney J.L. // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – V. 319, № 3. – P. 479–493.
17. Polk D.E. // J. Non-Cryst. Solids. – 1971. – V. 5, № 5. – P. 365–376.
18. Лаврик Н.Л., Волошин В.П. // ЖФХ. – 1996. – Т. 10, № 6. – С. 1140–1142.
19. Troadec J.P., Gervois A., Oger L. // Europhys. Lett. – 1998. – V. 42, № 2. – P. 167–172.
20. Назаренко В.И., Полухин В.А., Белякова А.М., Ухов В.Ф. // Металлофизика. – 1981. – Т. 3, № 5. – С. 122–136.
21. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Расплавы. – 1987. – Т. 1, вып. 1. – С. 22–29.
22. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1987. – Т. 28, № 3. – С. 117–132.
23. Oger L., Gervois A., Troadec J.P., Rivier N. // Phil. Mag. B. – 1996. – V. 74, № 2. – P. 177–197.
24. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1985. – Т. 26, № 3. – С. 59–67.
25. Shin J-P., Sheu S-Y., Mou C-Y. // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 100, № 3. – P. 2202–2212.
26. Гайгер А., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1992. – Т. 30, № 2. – С. 79–87.
27. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1985. – Т. 26, № 3. – С. 68–76.
28. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1997. – Т. 38, № 1. – С. 78–88.
29. Kimura M., Yonesawa F. // J. Non. Cryst. Solids. – 1984. – V. 61–62, part 1. – P. 535–540.
30. Медведев Н.Н., Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // ЖСХ. – 1989. – Т. 30, № 2. – С. 98–105.
31. Аникеенко А.В., Медведев Н.Н. // ЖСХ. – 2006. – Т. 47, № 2. – С. 273–282.
32. Naberukhin Yu. I., Voloshin V.P., Medvedev N.N. // Molecular Phys. – 1991. – V. 73, № 4. – P. 917–936.
33. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // ЖСХ. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 682–690.
34. Luchnikov V.A., Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I., Novikov V.N. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, № 21. – P. 15569–15572.
35. Маленков Г.Г. // ЖСХ. – 2006. – Т. 47. – С. S5–S35.
36. Medvedev N.N. // Physica A. – 2002. – V. 314, № 1–4. – P. 678–685.
37. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Гайгер А. // ЖСХ. – 2005. – Т. 46, № 3. – С. 451–458.
38. Li H., Wang G., Dinga F., Wang J. // Physics Lett. A. – 2001. – V. 280, № 5–6. – P. 325–332.
39. Wang L., Bian X., Yang H. // Physics Lett. A. – 2002. – V. 302. – P. 318–324.
40. Dong K.J., Liu R.S., Yu A.B., Zou R.P. // J. Phys. – 2003. – V. 15, № 6 – P. 743–753.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	3
ВСТУП	4
Розділ 1. СТРУКТУРА РІДИНИ	5
1.1. Загальні положення	5
1.2. Метод корелятивних функцій	8
1.3. Модель твердих сфер	13
Література	19
Розділ 2. ТЕОРІЯ РОЗСІЮВАННЯ	20
2.1. Розсіювання рентгенівських променів вільним електроном	22
2.2. Когерентне розсіювання рентгенівських променів атомом	26
2.3. Молекулярне розсіювання	29
Література	31
Розділ 3. РОЗСІЮВАННЯ РІДИНАМИ	32
3.1. Однокомпонентні системи	32
3.2. Двокомпонентні системи	35
3.2.1. Метод Лашка	36
3.2.2. Метод Фабера–Займана	37
3.2.3. Метод Ашкрофта–Лангреса	39
3.2.4. Метод Бхатія–Торнтон	40
Література	49
Розділ 4. МЕТОД ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ ПІД ВЕЛИКИМИ КУТАМИ	50
4.1. Апаратура	51
4.1.1. Конструкція та робота рентгенівського устаткування	51
4.1.2. Особливості конструкції дифрактометра	54
4.1.3. Конструкція та робота блока вакуумної камери	56
4.1.4. Рентгенівський гоніометр	57
4.1.5. Конструкція та робота блока реєстрації розсіяного рентгенівського випромінювання	57
4.1.6. Монохроматизація випромінювання	58
4.1.7. Юстирування установки та зразка	59
4.2. Обробка результатів	60
4.2.1. Отримання експериментальних КІ, розрахунок СФ і ФРРА	60
4.2.2. Похибки вимірювання кривих інтенсивності	65

4.2.3. Методика проведення експерименту-----	67
4.2.4. Математична обробка експериментальних даних-----	67
4.3. Програмне забезпечення дифракційних досліджень речовин у некрystalічному конденсованому стані-----	70
Література-----	71
 Розділ 5. ЕНЕРГОДИСПЕРСІЙНА РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЯ -----	73
Література-----	78
 Розділ 6. РОЗСІЮВАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ ПІД МАЛИМИ КУТАМИ-----	79
6.1. Теоретичні основи методу -----	79
6.2. Устаткування для дослідження малокутового розсіювання -----	91
Література-----	94
 Розділ 7. МЕТОД EXAFS У ДОСЛІДЖЕННІ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ-----	95
Література-----	134
 Розділ 8. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ДИФРАКЦІЇ ЕЛЕКТРОНІВ -----	137
Література-----	147
 Розділ 9. ДИФРАКЦІЯ НЕЙТРОНІВ -----	148
Література-----	163
 Розділ 10. РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РІДИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЛЕВІТАЦІЙНИХ МЕТОДІВ -----	165
10.1. Експериментальні методи -----	167
10.2. Опис апаратури-----	167
10.3. Рентгенівські методики та аналіз даних -----	172
Література-----	177
 Розділ 11. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРЦІАЛЬНИХ СТРУКТУРНИХ ФАКТОРІВ -----	179
Література-----	190
 Розділ 12. ОГЛЯД МОДЕЛЕЙ РОЗУПОРЯДКОВАНИХ КОНДЕНСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ-----	191
12.1. Поняття "структура неупорядкованих систем"-----	192
12.2. Модель – це відображення реальної структури чи засіб отримання корисної інформації про реальну структуру?-----	198
12.3. Механічні моделі щільних пакувань -----	200
12.4. Квазікрystalічні моделі -----	202

12.5. Топологічні моделі пакувань-----	205
12.6. Моделі випадкового щільного пакування твердих сфер і випадкової структурної сітки -----	208
12.7. Моделювання структури води -----	212
Література-----	217
Розділ 13. СУЧАСНІ МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ -----	219
13.1. Метод молекулярної динаміки (МД)-----	219
13.1.1. Алгоритм методу МД-----	220
13.1.2. Потенціали міжчастинкової взаємодії-----	222
13.2.3. Потенціал у ab initio МД -----	226
13.2.4. Реалізація методу МД -----	228
13.2.5. Застосування методу МД для моделювання реальних систем-----	230
13.2. Метод Монте-Карло-----	234
13.2.1. Основи методу Монте-Карло -----	235
13.2.2. Алгоритм класичного Монте-Карло -----	238
13.2.3. Моделювання за допомогою методу Монте-Карло -----	239
13.3. Метод оберненого Монте-Карло -----	242
13.3.1. Базовий алгоритм методу оберненого Монте-Карло -----	243
13.3.2. Використання обмежень при моделюванні методом RMC та генерація вихідних моделей -----	249
13.3.3. Застосування методу оберненого Монте-Карло для моделювання неупорядкованих систем -----	257
13.3.4. Розвиток методу оберненого Монте-Карло-----	272
13.4. Методи отримання моделей на основі експериментальної функції парного розподілу-----	276
13.4.1. Силловий алгоритм Белашенка -----	276
13.4.2. Гібридний силловий алгоритм. Дельта-алгоритм-----	278
13.5. Побудова моделей неупорядкованих матеріалів на основі реконструкції потенціалу з дифракційних даних-----	280
13.5.1. Алгоритм Шоммерса -----	280
13.5.2. Алгоритм Реатто -----	282
13.5.3. Алгоритм Менделєва-Белашенка -----	283
Література-----	284
Розділ 14. АНАЛІЗ КОНФІГУРАЦІЙНИХ МОДЕЛЕЙ-----	289
14.1. Статистично-геометричний метод Вороного–Делоне -----	290
14.1.1. Методи побудови розбиття Вороного та Делоне-----	293
14.1.2. Багатогранники Вороного як інструмент аналізу локальної атомної структури неупорядкованих систем-----	300
14.1.3. Дослідження структури на середніх масштабах за допомогою симплексів Делоне та аналізу сітки Вороного-----	303
14.2. Метод аналізу атомних пар -----	310
Література-----	315