

С.І. Боркач, В.П. Іваницький, М.М. Рябощук, В.І. Сабов

Межа застосовності методу функцій радіального розподілу атомів аморфних речовин в електронографії

Ужгородський національний університет, вул. Капітульна, 13, 88000 Ужгород, Україна. Тел.: (031)61-44-17, e-mail: ivanc@mail.uzgorod.ua.

Метод функцій радіального розподілу атомів в електронографії з використанням інтегрального перетворення Фур'є застосовний лише для неупорядкованих матеріалів, ступінь розупорядкованості яких характеризується дисперсією розподілу довжин міжатомних зв'язків, більшою за $0,01 \text{ \AA}^2$.

Ключові слова: електронографія, структурний аналіз, аморфні речовини.

Стаття постуила до редакції 07.03.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Опис структури речовини передбачає перехід на масштабний рівень, співрозмірний із розмірами окремих атомів. У більшості випадків експериментально досліджується не повна структура об'єкта, а лише структура певної його підсистеми: електронної, ядерної, атомної, спінової і т.д. У таких випадках увага акцентується на окремих конкретних піделементах структури. В дифракційних дослідженнях розподіл цих піделементів у просторі методично найбільш доцільно задавати у вигляді спеціальних функцій локальної густини $\rho(\vec{r})$, де \vec{r} – радіус-вектор відповідної точки простору в заданій системі відліку. Тобто $\rho(\vec{r})$ – це локальна густина певного піделемента структури в точці простору з радіус-вектором \vec{r} . Для одного і того ж об'єкта це може бути електронна густина, атомна густина, ядерна густина, густина електричного потенціалу, спінова густина та інші. Знаходження функцій мікророзподілу густини $\rho(\vec{r})$ складає основне завдання дифракційних методів структурного аналізу речовин.

У дифракційних дослідженнях в якості елементів мікророзподілу найзручніше брати такі об'єкти, які служать центрами розсіювання зонduючого випромінювання. Сама ж функція $\rho(\vec{r})$ може задаватися в різних виглядах, виходячи із особливостей будови конкретних речовин. Граничними є два представлення мікророзподілу $\rho(\vec{r})$: у вигляді дискретних функцій, наприклад, для кристалів та у вигляді неперервних функцій, якщо речовину розглядають як

неперервний континуум.

У рентгенівських дослідженнях в якості найпростіших розсіюючих центрів є електрони. В цьому випадку на найнижчому масштабному рівні $\rho(\vec{r})$ задає електронну густина. Враховуючи просторовий неперервний характер електронних оболонки у конденсованій речовині, можна вважати в таких дослідженнях досить точною континуальну модель речовини. І для такої моделі характерне математично строге обґрунтування методу функцій радіального розподілу (ФРР) аморфних речовин з використанням інтегрального перетворення Фур'є [1-3]. Тобто, в рентгенографії метод ФРР має під собою строгу математичну основу.

В електронографії в ролі найпростіших розсіюючих центрів виступають окремі атоми речовини і відповідно в якості основного мікророзподілу $\rho(\vec{r})$ використовується розподіл атомної густини. Такий характер взаємодії електронів з речовиною приводить до появи деяких спірних моментів з точки зору використання методу ФРР. Це зумовлено тим, що для впорядкованих на рівні ближнього порядку (БП) речовин мікророзподіл атомної густини $\rho(\vec{r})$ має чітко виражений дискретний характер. Більш того, дискретна модель $\rho(\vec{r})$ більш точно описує структуру БП та фізичну сутність процесів електронної дифракції в речовинах. Але для такого вигляду функції $\rho(\vec{r})$ використання інтегрального перетворення Фур'є може бути досить "грубим" і давати суттєві похибки.

Іншим важливим моментом є те, що в рентгенографії взаємодія зонduючого пучка відбувається в об'ємі речовини, який можна брати у вигляді кулі із радіусом у кілька міліметрів. У таких

умовах адекватним є використання “нульового наближення” для розрахунку ФРР [2]. В електронографії ж взаємодія електронів з речовиною відбувається в об’ємі, що має форму циліндра діаметром у десятки мікрометрів (діаметр електронного пучка) і висотою в кілька сотень ангстрем (товщина зразка для досліджень). Така форма взаємодіючого з електронами об’єму речовини може суттєво вплинути на достовірність “нульового наближення” в електронографії.

Відповідно, мають бути встановлені чіткі межі, при яких континуальна модель може служити строгою основою математичного апарату методу ФРР в методах електронної дифракції аморфних речовин.

I. Методика досліджень

Простим критерієм застосовності використання перетворення Фур’є може бути похибка, яку воно вносить в отримувані результати. Для вивчення межі застосовності дискретної моделі для $\rho(\vec{r})$ нами були проведені модельні розрахунки ФРР. В якості вихідної структури було взято кластер кристалу із простою кубічною ґраткою типу алмазу розміром $r_{max} = 20 \text{ \AA}$. У цей кластер поступово вводилося розупорядкування і отримана розупорядкована структура описувалася вихідною реальною ФРР $W(r)$ у вигляді суми гаусових розподілів всіх координаційних сфер

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = \sum_k \frac{n_k}{k \sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left[-\frac{(r-r_k)^2}{2\sigma_k^2}\right], \quad (1)$$

де r_k – радіуси координаційних сфер, n_k – відповідні координаційні числа, σ_k^2 – дисперсія розподілу міжатомних відстаней відповідних координаційних сфер. При цьому було використано наближення, що σ_k прямо пропорційні r_k : $\sigma_k = a\sigma_{k_0}$, де σ – параметер розподілу для першої координаційної сфери, a – коефіцієнт пропорційності, взятий нами рівним $1/r_1$.

По отриманій моделі розраховувалися інтерференційні функції Дебая $i(s)$, які визначають розподіл інтенсивності дифрагованого електронного пучка в залежності від модуля вектора розсіювання електронів s :

$$i(s) = \int_0^{r_{max}} W(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (2)$$

Інтегрування проводилось по всьому об’єму моделі, що відповідає верхній межі інтегрування $r_{max} = 20 \text{ \AA}$. Згідно з результатами роботи [4] саме при таких розмірах кластерів стає можливим застосування методу інтерференційних функцій Дебая.

Використовуючи знайдені $i(s)$, отримували розраховані ФРР моделі із застосуванням перетворення Фур’є

$$W'(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{s_{max}} s \cdot i(s) \cdot \sin sr ds, \quad (3)$$

де верхня межа інтегрування s_{max} була взята рівною 20 \AA^{-1} . Дане перетворення є типовою процедурою отримання ФРР із експериментальних даних. В якості похибки використання такого перетворення ми

взяли величину $E = \sum_r \frac{|W(r) - W'(r)|}{W(r)}$, де сумування велось по всіх точках визначення функцій розподілу.

II. Результати досліджень та їх аналіз

На рис. 1. наведено вихідні реальна $W(r)$ та розраховані $W'(r)$ ФРР атомів модельного кластера для різних ступенів розмиття його структури. Результати досліджень показали, що при малій ступені розупорядкування структури моделі, метод Фур’є-перетворення дає дуже великі похибки при

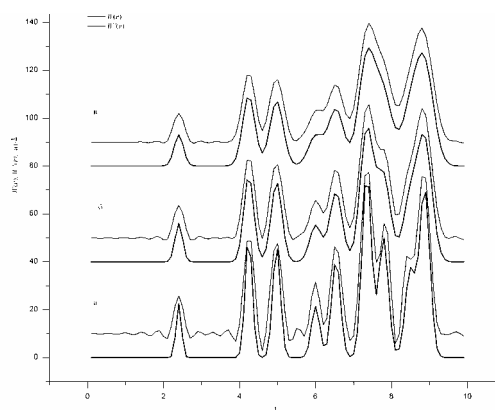


Рис. 1. Реальні $W(r)$ та розраховані $W'(r)$ ФРР модельного кластера для різних ступенів розмиття його структури з дисперсіями $0,001 E^2$ (1); $0,005 E^2$ (2); $0,01 E^2$ (3).

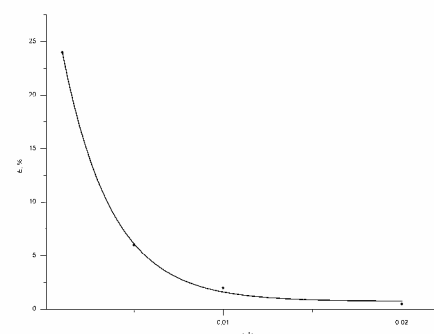


Рис. 2. Залежність похибки Фур’є - перетворення при розрахунках ФРР від дисперсії розподілу довжин міжатомних зв’язків.

визначенні ФРР, що перевищують 50 – 60% (рис. 2). Одночасно на ФРР спостерігаються височастотні осциляції між реальними піками, які можуть вплинути на результати інтерпретації таких структурних даних. З поступовим ростом ступеня розупорядкування структури похибка різко

зменшується і стає співзмірною з типовою похибкою експериментальних електроннографічних досліджень при $\sigma^2 > 0,01 \text{ \AA}^2$. Зникають при цьому і фальшиві деталі самої ФРР.

Аналіз отриманих результатів показує, що метод інтегрального перетворення Фур'є застосовний в електроннографії для достовірного аналізу структури лише достатньо розупорядкованих аморфних речовин, в яких дисперсія розподілу міжатомних відстаней перевищує величину $0,01 \text{ \AA}^2$. Лише для таких структур стає фізично і математично обгрунтованим введення неперервних функцій мікророзподілу атомів і відповідно континуального опису їх будови. При меншій ступені

розупорядкування аморфних речовин більш адекватним є дискретний опис структури з використанням для аналізу її особливостей відповідних дискретних методів, наприклад методу розмиття кристалічної ґратки.

Боркач Є.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Іваницький В.П. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Рябошук М.М. – Інженер 1^{ої} категорії;
Сабов В.І. – науковий співробітник;

- [1] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. Высшая школа, М. 328 с. (1980).
- [2] В.Н. Филипович. К теории рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных твердых телах // *Журнал технической физики*, 25(9), 1604-1615 (1955).
- [3] Я.И. Дудчак. *Рентгенография жидких металлов*. Изв. при ЛГУ Вища школа, Л. 162 с. (1997).
- [4] Т.В. Горбунова, Г.И. Баталин. Два подхода при интерпретации рентгеновских исследований жидкостей // *Кристаллография*. **28**(1). сс. 56-61 (1983).

E.I. Borkach, V.P. Ivanitsky, M.M. Ryaboschuk, V.I. Sabov

Boundary of Application of the Radial Distribution Functions Method to Amorphous Substances in Electron Diffraction

Uzhgorod national university, Kapitulna street, 13, 88000 Uzhhorod, Ukraine

Method of function of radial distribution in electron diffraction method with use of integrated transformation Fourier applicable only for the materials, a degree of disordering which are characterized by a dispersion of distribution of length of inter-atomic connections, it is more than $0,01 \text{ \AA}^2$.