

УДК 548.73(075.8)

## ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

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

Гродненский государственный университет, Гродно, Белоруссия

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

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

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

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

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

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

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

Функция Паттерсона в общем случае имеет вид:

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

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

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

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



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

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

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

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

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

где  $\alpha, \varphi$  — угловые сферические координаты. Следовательно, усредненное значение функции Паттерсона, имеющей смысл корреляционной функции [4], имеет вид:

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

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

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

где  $d$  — межплоскостное расстояние.

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

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

где  $\rho_0$  — средняя плотность вещества,  $I(S)$  — нормированная экспериментальная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения,  $f^2(S)$  — усредненный атомный фактор,  $S$  — модуль вектора обратного пространства,  $r$  — модуль усредненного межатомного вектора.

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

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



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

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

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

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

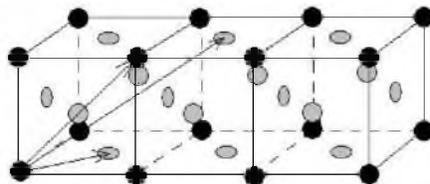


Рис. 1. Изображение радиусов концентрических сфер в кристалле меди;

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

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

$$(x, y, z)_n = g(x, y, z)_1, \quad (9)$$

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

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

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

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



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

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

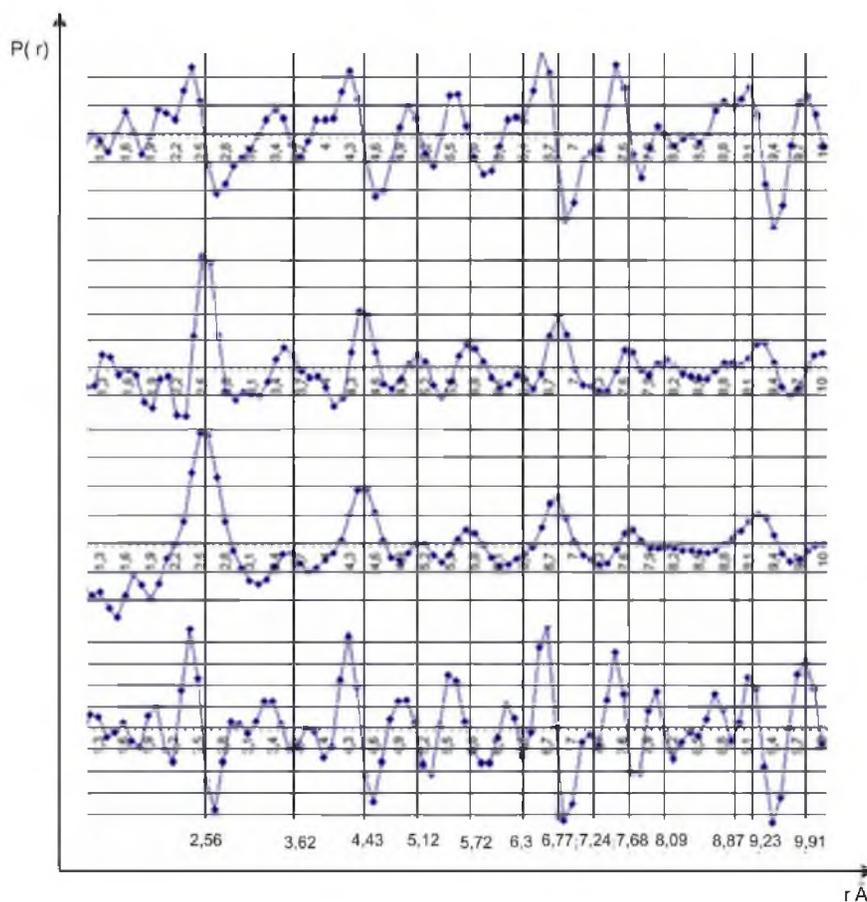


Рис. 2. Корреляционные функции меди, рассчитанные по формулам (10-13) (сверху вниз). Вертикальные линии – межатомные расстояния, определенные из идеальной структуры меди.

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

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



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

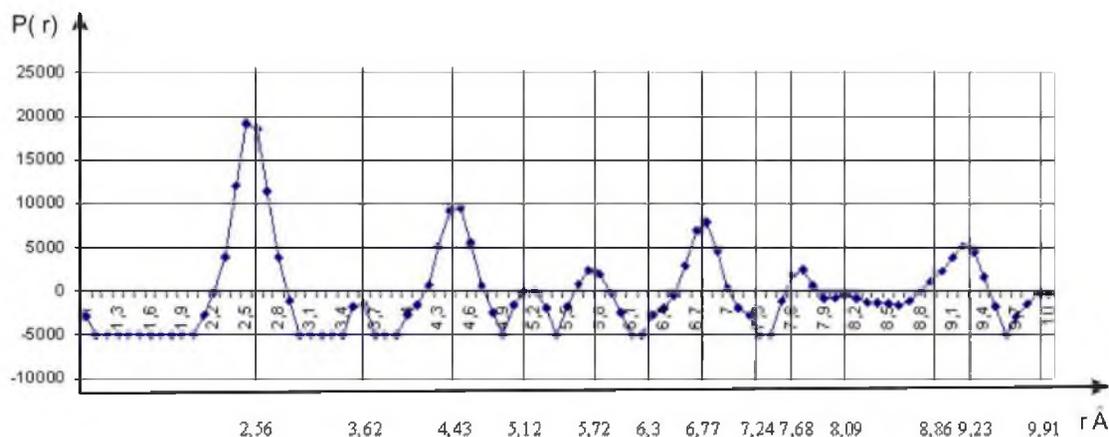


Рис. 3. Корреляционные функции меди (уравнение (13)) с обострением максимумов. Величины  $P(r)$  относительные.

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

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

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



### Литература

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

### ESTIMATION OF NANOPARTICLES PARAMETERS ON THE BASIS OF CORRELATION FUNCTIONS

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

Grodno State University, Grodno, Belarus

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

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