

¹ Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: yatsenko@gorodok.net

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: tsybulya@catalysis.nsk.su

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ДЛЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ*

Разработаны оригинальный алгоритм и вычислительная программа для моделирования рентгеновских дифракционных картин от ансамбля наноразмерных кристаллических частиц. Проведены тестовые расчеты, оценены погрешности определения положений, интегральных интенсивностей и полуширин дифракционных пиков.

Ключевые слова: рентгенография, нанокристаллы, структурный анализ.

Введение

В XX в. стали интенсивно развиваться исследования различных наноматериалов (ультрадисперсных порошков, тонких пленок и т. д.). Интерес к ним обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывают нанотехнологии в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Уже сегодня нанопродукты играют важную роль почти во всех отраслях индустрии. Область применения наноматериалов и нанотехнологий очень широка, они активно используются в медицине, микроэлектронике, химии и других областях и являются очень перспективными.

Рост интереса к таким материалам стимулировал значительный всплеск активности в исследовании их структуры. Богатую информацию дают, прежде всего, метод электронной микроскопии высокого разрешения, дифракция электронов, различные спектроскопические методы. Вместе с тем обнаруживается определенное отставание в развитии методов рентгеноструктурного анализа для нанокристаллических систем, хотя в настоящее время они достаточно активно разрабатываются. Ряд исследователь-

ских групп в мире занимается разработкой новых подходов и программных продуктов для рентгеноструктурного анализа нанокристаллов [1–4]. Однако в данный момент нет общедоступных программ для моделирования дифракционных картин нанокристаллических материалов, и создание такого программного обеспечения является актуальным, хотя отдельные исследовательские группы, работающие в этом направлении, используют собственные программные разработки.

Наиболее развитым является метод моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных структур и 1D наноструктур [2–3], который используется в целом ряде вычислительных программ, однако этот подход не применим к расчету дифракции от произвольного типа наноструктур.

В связи с этим целью работы является поиск и апробация алгоритма, который в перспективе должен обеспечить моделирование наноструктурированных систем и расчет их порошковых дифракционных картин в общем виде. На данном этапе нами были поставлены и выполнены следующие задачи:

1) разработка алгоритма расчета дифракционных картин для ансамбля хаотически распределенных кристаллических наночастиц анизотропной (в общем случае) формы;

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00964а).

- 2) разработка вычислительной программы;
- 3) тестирование программного обеспечения.

Для структурных исследований основной характеристикой наночастицы является ее размер, поэтому нанокристаллический материал определяют как систему, состоящую из кристаллических частиц или кристаллических блоков, размеры которых не превышают хотя бы в одном направлении 100 нм [5].

Рассеяние рентгеновских лучей

В случае трехмерных периодических структур распределение интенсивности дифрагированных рентгеновских волн (в приближении бесконечного кристалла) характеризуется наличием δ -образных пиков, локализованных в узлах обратной решетки h, k, l . Такие пики часто называют брэгговскими отражениями, так как они возникают под определенными дифракционными углами θ , определяемыми по формуле Брэгга: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; d_{hkl} – расстояние между плоскостями (hkl) ; n – порядок отражения. Положения пиков определяются параметрами элементарной ячейки кристалла, а интенсивности пиков – координатами атомов и их рассеивающими способностями.

Реальные условия эксперимента приводят к уширению δ -образных пиков. Конечные размеры частиц и структурные дефекты также существенным образом изменяют распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Эти изменения могут проявляться в смещении, уширении отдельных брэгговских пиков, в изменении их интегральной интенсивности. При высокой концентрации планарных дефектов и тенденции к их упорядочению возникают выраженные эффекты диффузного рассеяния (увеличение интенсивности рассеяния диффузного фона, появление диффузных гало, пиков и т. д.) как в окрестности, так и вне областей брэгговских дифракционных максимумов. Поэтому диффузное рассеяние рентгеновских лучей является источником информации о возможных ориентационных положениях и особых стыковках отдельных кристаллических блоков, т. е. собственно о наноструктуре материала.

Алгоритм расчета и построения программы

Существует несколько различных алгоритмов для расчета полного профиля порошковых дифракционных картин наноматериалов,

например таких, как метод моделирования 1D наноструктур [2], модифицированный метод Ритвельда [1], которые применимы только для определенных частных случаев, и метод Дебая [4; 6], требующий больших вычислительных затрат, которые до последнего времени не обеспечивались вычислительными машинами. Но развитие компьютерной техники уже позволяет использовать такие «прожорливые» алгоритмы.

В нашей работе для решения поставленных задач мы решили опробовать алгоритм, который основан на прямом расчете интенсивностей рассеянных рентгеновских лучей в каждой точке обратного пространства. Для расчетов используется выражение

$$I(\xi, \eta, \zeta) = P |F(\xi, \eta, \zeta)|^2 |\Phi(\xi, \eta, \zeta)|^2,$$

где ξ, η, ζ – координаты в обратном пространстве (не обязательно целочисленные);

$I(\xi, \eta, \zeta)$ – интенсивность дифракционного отражения в точке (ξ, η, ζ) ;

P – поляризационный фактор;

$$F(\xi, \eta, \zeta) = \sum_i n_i f_i \tau_i e^{2\pi i(\xi x_i + \eta y_i + \zeta z_i)} \quad \text{— структурная амплитуда}$$

(x_i, y_i, z_i) – координаты атомов в ячейке);

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = \sum_{m,n,k} e^{2\pi i(\xi m + \eta n + \zeta k)} \quad \text{— интерференционная функция, где } m = 0, 1, \dots, M; n = 0, 1, \dots, N; k = 0, 1, \dots, K \text{ — индексы ячейки}$$

(M, N, K) – число ячеек кристалла вдоль кристаллографических осей x, y, z).

Значение интенсивности в каждой точке порошковой рентгенограммы $2\theta_j$ определяется путем суммирования по всем точкам сферы с радиусом $s_j = 2\sin\theta_j/\lambda$ за счет перебора координат ξ, η, ζ в обратном пространстве (рис. 1).

Количество точек, необходимое для расчетов с заданной точностью, имеет сложную зависимость как от размеров кристаллита, так и от параметров элементарной ячейки. Вследствие этого предварительная оценка числа точек является трудно решаемой аналитической задачей. Поэтому в нашей программе до основных вычислений идет их оценка методом подбора для достижения заданного уровня точности. Анализ известных литературных данных показал, что ранее этот алгоритм для построения полнопрофильных дифракционных картин не применялся.

Выбор алгоритма в первую очередь обусловлен тем, что он, как и метод Дебая, на-

ходит свое решение в самом общем виде. И их решающее преимущество по сравнению с другими методиками состоит в том, что они позволяют рассчитывать значения интенсивности в каждой точке дифракционной картины, не прибегая при этом к искусственному размытию брэгговских дифракционных максимумов с помощью эмпирических функций.

Модель структуры

Для расчета дифракционной картины структуры нужно определить ее модель. Для этого необходимо задать параметры элементарной ячейки и координаты всех атомов в ячейке (рис. 2). При этом можно проводить расчет для любых сингоний, в том числе в косоугольных осях.

Также необходимо задать размеры частиц в трех измерениях, которые определяются соответствующим количеством ячеек вдоль направляющих векторов элементарной ячейки. При расчете дифракции от ансамбля монодисперсных наночастиц при очень малых размерах могут наблюдаться сателлитные пики от брэгговских максимумов. На экспериментальной рентгенограмме они обычно не наблюдаются, так как практически всегда имеет место некоторое распределение частиц по размерам, возможность задания которого заложена и в программе.

Программа написана на языке C++ с использованием графической библиотеки MFC.

Тестирование программы

Для тестирования проводилось сопоставление результатов расчетов по нашей программе с расчетами по некоторым другим программам, а также с экспериментальными данными. Для оценки достоверности соответствия модели эксперименту (или расчету, выполненному по другой программе) использовались критерии R_I и R_P , показывающие степень отклонения в процентах по интегральным интенсивностям и по профилю рентгенограммы соответственно:

$$R_I = \frac{\sum_j |I_j^1 - I_j^2|}{\sum_j I_j^1} \cdot 100 \%,$$

$$R_P = \frac{\sum_j |Y_j^1 - Y_j^2|}{\sum_j Y_j^1} \cdot 100 \%,$$

где I_j^1, I_j^2 – интегральные интенсивности j -х пиков; Y_j^1, Y_j^2 – интенсивности j -х точек сравниваемых дифрактограмм.

На рис. 3 приведены модели рентгенограмм для порошкового образца MgO (кубическая сингония, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры ячейки $a = b = c = 4,233 \text{ \AA}$), рассчитанные с помощью данной программы, программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [7] и с помощью программы для расчета 1D наноструктур [2]. Тестовый образец ранее был хорошо изучен различными методами, и было установлено, что почти все частицы в порошке имеют близкие размеры – примерно 5 нм [8]. При теоретическом расчете по данной программе (время расчета составило примерно 20 мин) и по программе для расчета 1D наноструктур [2] считалось, что все частицы в порошке имеют одинаковую кубическую форму и размеры $5 \times 5 \times 5 \text{ нм}$. По программе ПОЛИКРИСТАЛЛ проводился расчет положения пиков и интегральных интенсивностей для порошка с бесконечно большими частицами (брэгговское рассеяние).

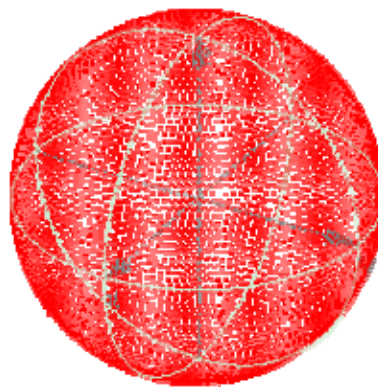


Рис. 1. Распределение точек ξ, η, ζ по сфере в обратном пространстве

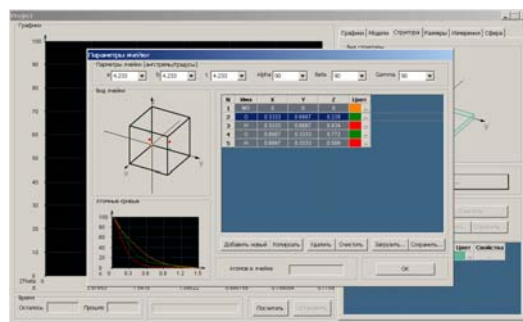


Рис. 2. Задание параметров ячейки и координат атомов

Расчетные ошибки положения пиков программы в среднем составляет $0,03^\circ$. Соответствие интегральных интенсивностей для рентгенограммы, рассчитанной по нашей программе, с полученной по программе для расчета 1D наноструктур $R_I = 5,6\%$ и по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ $R_I = 3,9\%$.

На рис. 4 представлена экспериментальная порошковая рентгенограмма для оксида магния в сравнении с моделью, рассчитанной по данной программе. Профиль теоре-

тической дифрактограммы в целом удовлетворительно описывает экспериментальную рентгенограмму – $R_I = 5,8\%$, $R_P = 15\%$ (при этом минимально достижимый R_P -фактор при данном уровне статистического шума 6%). Некоторые отклонения профиля могут быть вызваны неидеальностью частиц порошка оксида (отклонением от кубической формы частиц, распределением по размерам, дефектами структуры).

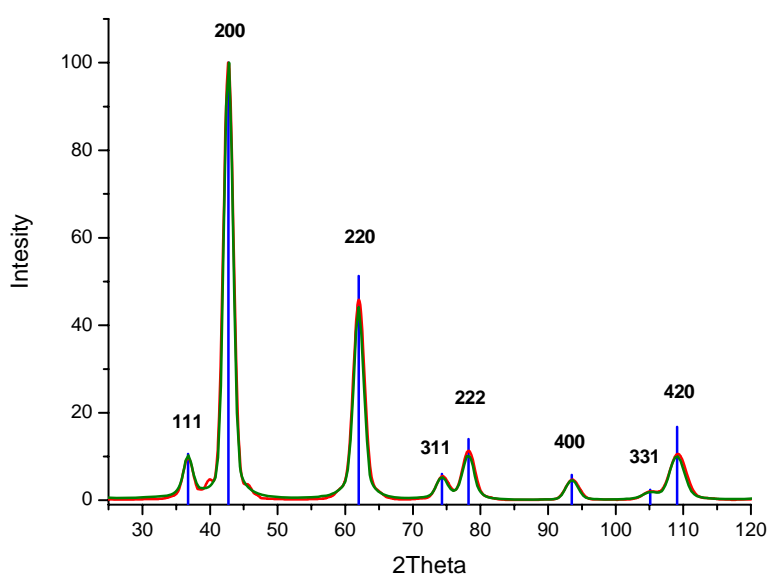


Рис. 3. Рентгенограммы для MgO, рассчитанные по представленной программе (зеленая линия), по программе для расчета 1D наноструктур [2] (красная линия) и по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [7] (синяя линия)

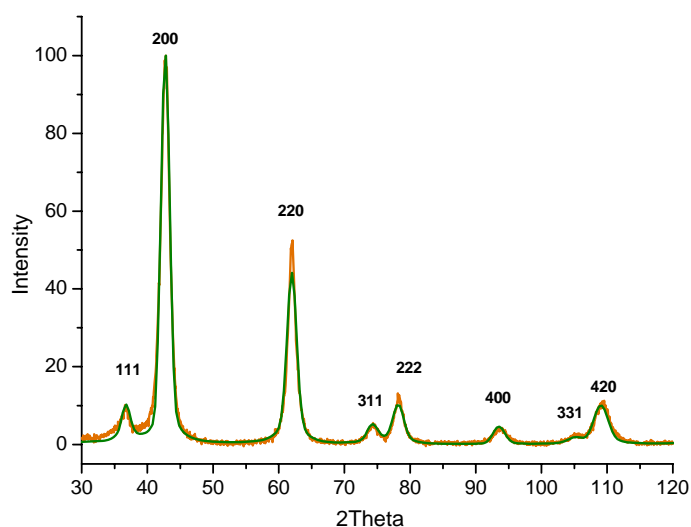


Рис. 4. Сравнение экспериментальной рентгенограммы для MgO (оранжевая линия) с теоретической, рассчитанной представленной программой (зеленая линия)

Как показывают приведенные примеры, разработанная программа позволяет производить расчет дифракционных картин для наноразмерных кристаллических порошков с учетом их размеров и формы. Алгоритм обладает рядом достоинств, так как он позволяет рассчитывать рентгенограммы в общем виде, не прибегая к искусственному размытию брэгговских пиков, но его использование даже на современных вычислительных машинах занимает значительное время для частиц более 10 нм, поэтому одно из направлений дальнейшей работы будет связано с его оптимизацией и сравнением данного алгоритма с другими методами (в частности, методом Дебая), которые должны будут дополнить возможности программы и, возможно, увеличить скорость расчетов для различных моделей.

Но уже на данном этапе разработки программа является востребованной и может помочь в разрешении различных вопросов на качественном уровне, связанных, например, с формой частиц, в том числе для объектов, которые до последнего времени считались рентгеноаморфными.

Основные результаты и выводы

Разработаны оригинальный алгоритм и вычислительная программа для моделирования рентгеновских дифракционных картин от ансамбля наноразмерных частиц. Выполнены тестовые расчеты и проведена апробация методики на образце MgO (размеры частиц около 5 нм). Показано, что погрешности при расчете положений пиков не превышают $0,03^\circ$ по 2θ , ошибки расчета интегральных интенсивностей дифракционных пиков составляют $4\div 6\%$, ошибка определе-

ния размера ОКР не превышает 10 %, что является удовлетворительным для качественной оценки соответствия модели эксперименту.

Список литературы

1. Scardi P., Leoni M., Dong Y. H. Whole powder pattern modelling // Commission on powder diffraction. Newsletter. 2000. Vol. 24. P. 23–24.
2. Черепанова С. В. Моделирование структур частично разупорядоченных материалов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2000.
3. Planson A. Modelling x-ray diffraction by lamellar structures composed of electrically charged layers // Appl. Crystallogr. 2003. Vol. 36. P. 146–153.
4. Kaszkur Z. Test of applicability of some powder diffraction tools to nanocrystals // Z. Kristallogr. Suppl. 2006. Vol. 23. P. 147–154.
5. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
7. Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Соловьева Л. П. Система программ ПОЛИКРИСТАЛЛ для IBM/PC // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 379–382.
8. Цыбуля С. В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов: развитие методов и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск. 2004.

Материал поступил в редколлегию 30.07.2008

D. A. Yatsenko, S. V. Tsybulya

Method of Simulation of Diffraction Pattern for Nanosize Crystalline Systems

The original algorithm and the software for calculation of x-ray powder diffraction patterns from ensemble of nanocrystal particles are developed. Test calculations are carried out. Errors in definition of positions, integrated intensities and halfwidth of diffraction peaks are estimated.

Keywords: x-ray powder diffraction, nanocrystals, structural analysis.