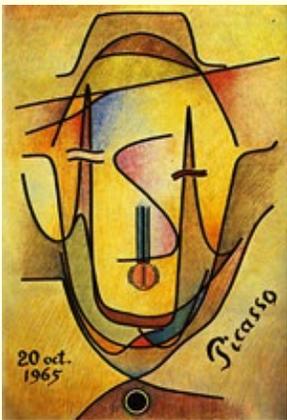


Кафедра электрохимии,  
Химический факультет МГУ



Анализ дисперсных, дефектных  
и аморфных материалов.

Модельные подходы.

# Содержание

1. Краткая характеристика классического подхода.
2. Континуальные и атомистичные методы.
3. Различные подходы к моделированию.

# Подходы к анализу микроструктуры

## Традиционные



- Single-line vs multiple-line (whole profile)
- Integral-breadth vs Fourier
- вид используемой аналитической функции (гауссиан, лоренциан, псевдо-Фойгт, Пирсон VII)
- неоднозначность расчета микроструктурных параметров при наличии более чем одного типа дефектов
- феноменологический подход
- простота интеграции в стандартное ПО
- относительная простота и скорость расчетов

## Модельные



- Whole Powder Pattern Modelling
- General Recursion Method
- Debye Function Analysis
- Total Scattering Experiments
- необходимость построения физической (кристаллографической) модели и (для WPPM) вычисления вида фурье-трансформанты
- не используются аналитические профильные функции
- сложность расчета микроструктурных параметров при наличии более чем одного типа дефектов

# Традиционные подходы

## Рентгенограмма

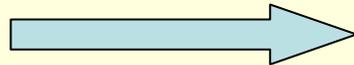
- Определение уровня фона (аппроксимация, вычитание)
- Разделение пиков
- Определение истинного физического профиля
- ...

## Профильные параметры

- Полуширины линий
- Интегральные ширины линий
- Коэффициенты разложения Фурье
- ...

## Микроструктурные параметры

- Формула Шеррера
- Построения Уильямсона-Холла
- Метод Уоррена-Авербаха
- ...



Произвольный выбор

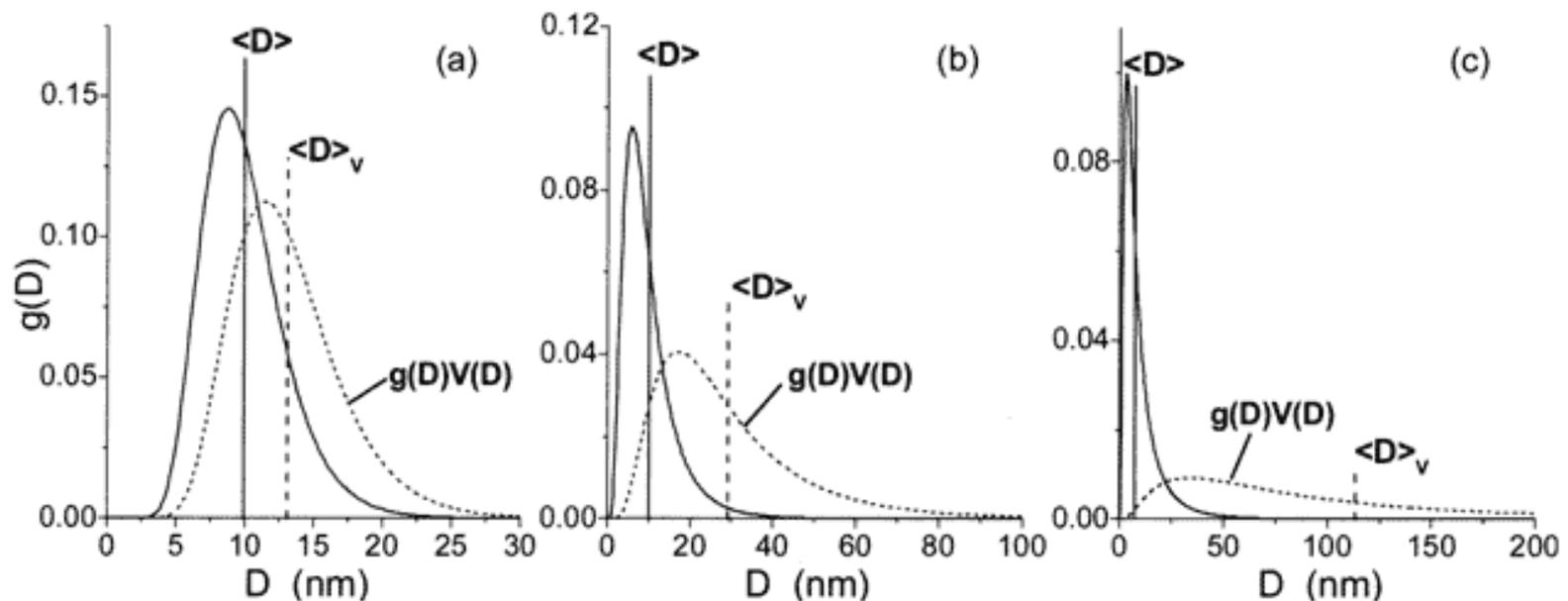


Некоторые модели

# Формула Шеррера и размерное распределение

$$D = K_{\beta} \langle D \rangle_V$$

$$(\beta^*)^{-1} = \langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_V T dx dy dz$$

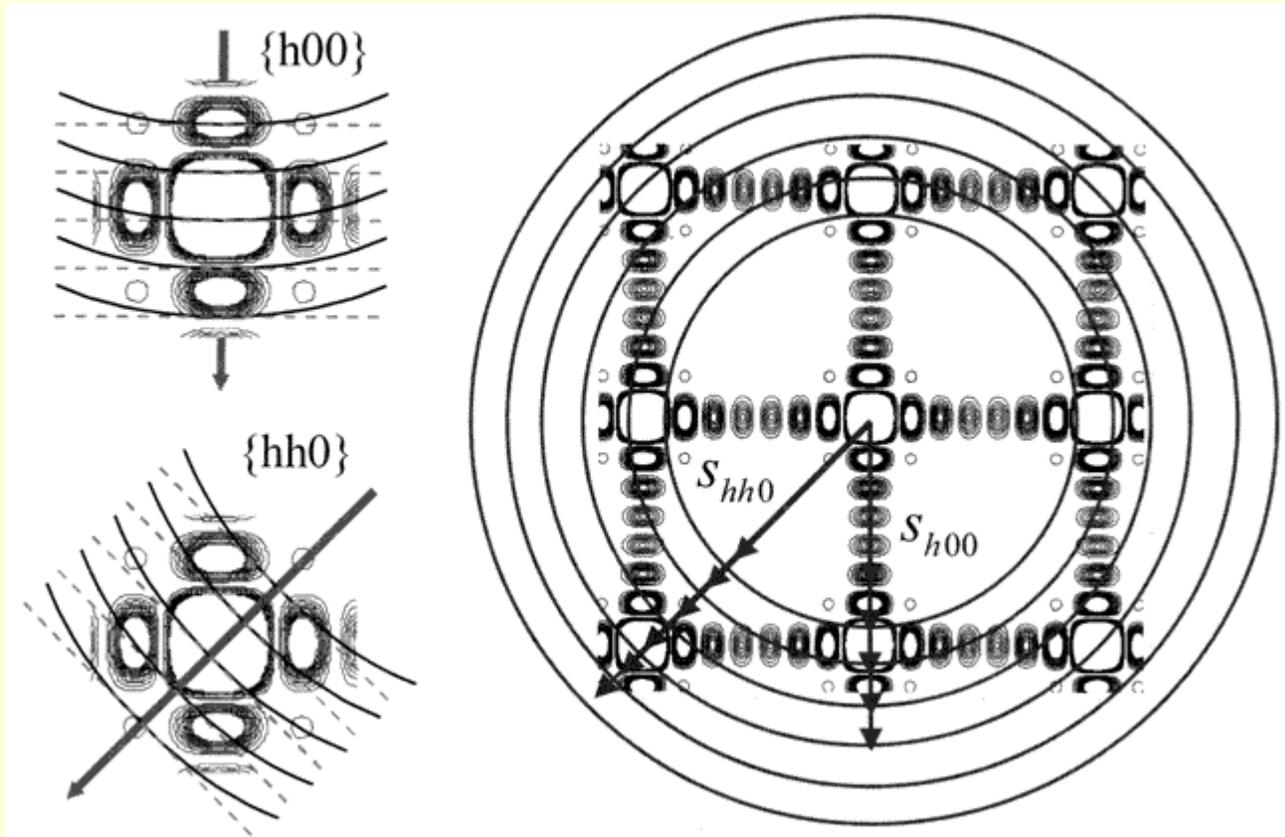


**Figure 6.** Lognormal distribution  $g(D)$  (line) with same mean value ( $\langle D \rangle = 10$  nm) and increasing standard deviations (cfr. Table 1,  $\sigma = 0.3$  (a),  $0.6$  (b),  $0.9$  (c)). It is also shown the volume weighted distribution,  $g(D)V(D)$  (dash).

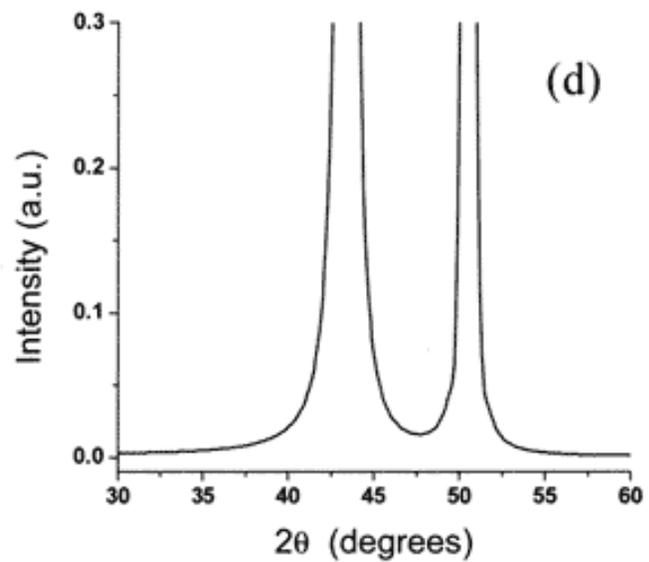
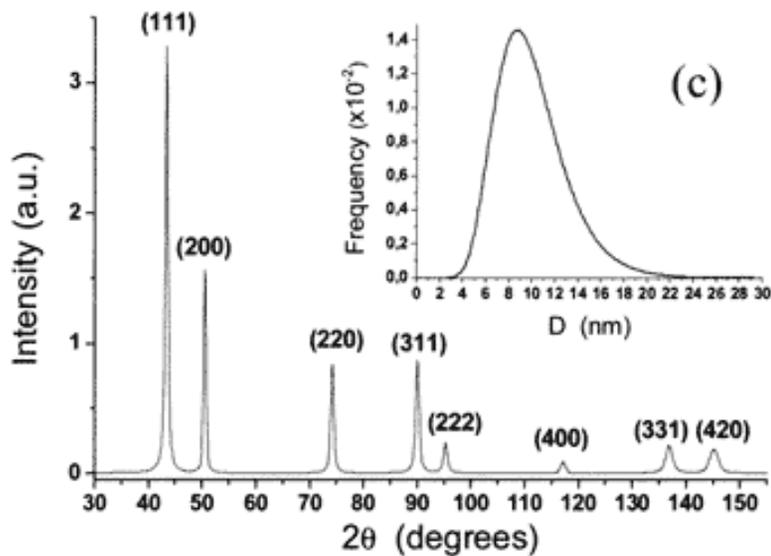
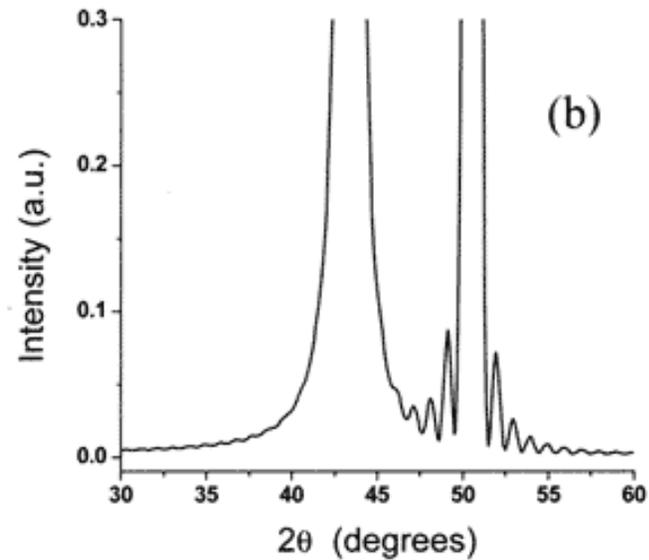
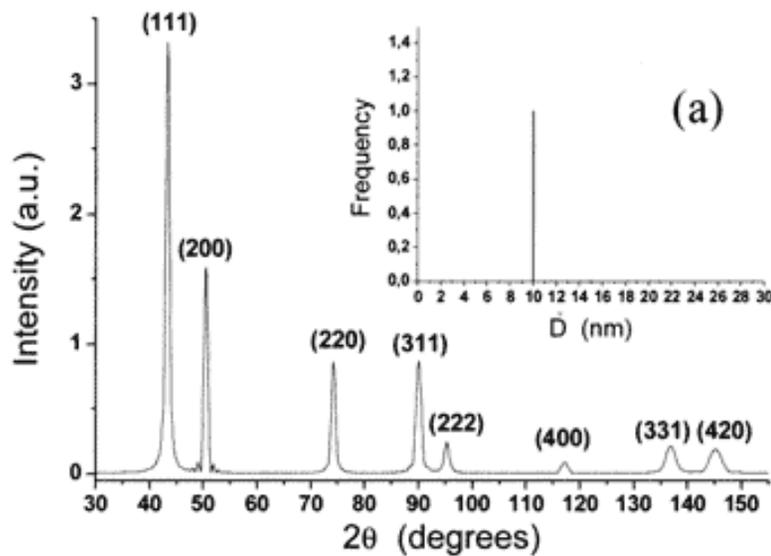
# Два приближения метода Ритвельда

1. Вся интенсивность находится в узлах обратной решетки
2. Интегрирование обратного пространства производится по тангенциальной плоскости

Для домена кубической формы



# Распределение и вторичные максимумы



# Классификация модельных подходов

## Континуальные

- Объект рассматривается как непрерывная сплошная среда – континуум, даже если ее размеры достаточно малы (порядка 1 нм).
- Рентгенограмма рассчитывается аналогично методу Ритвельда – ансамбль частиц считается бесконечно большим.
- Диффузное рассеяние может быть либо использовано при построении модели, либо смоделировано полиномом фона.

## Атомистичные

- Объект рассматривается как состоящий из частиц, имеющих атомную структуру – необходима атомная модель.
- Рентгенограмма рассчитывается для конечного ансамбля частиц – необходима репрезентативная выборка (форма частицы, количество частиц)
- Диффузное рассеяние всегда учитывается при построении модели

А также методы прямого пространства, методы обратного пространства...

# Whole Powder Pattern Modelling

Физическая модель  $\longleftrightarrow$  Рентгенограмма

$$I_{\{hkl\}}(d^*, d_{\{hkl\}}^*) = k(d^*) \sum_{hkl} w_{hkl} \int_{-\infty}^{\infty} \mathfrak{C}_{hkl}(L) \exp(2\pi i L s_{hkl}) dL$$

$$\mathfrak{C}_{\{hkl\}} = T_{pV}^{IP} \cdot A_{\{hkl\}}^S \cdot A_{\{hkl\}}^D \cdot (A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F) \cdot A_{\{hkl\}}^{APB} \cdot (A_{hkl}^{GSR} + iB_{hkl}^{GSR}) \cdot (A_{hkl}^{CF} + iB_{hkl}^{CF}) \cdot \dots$$

## Особенности

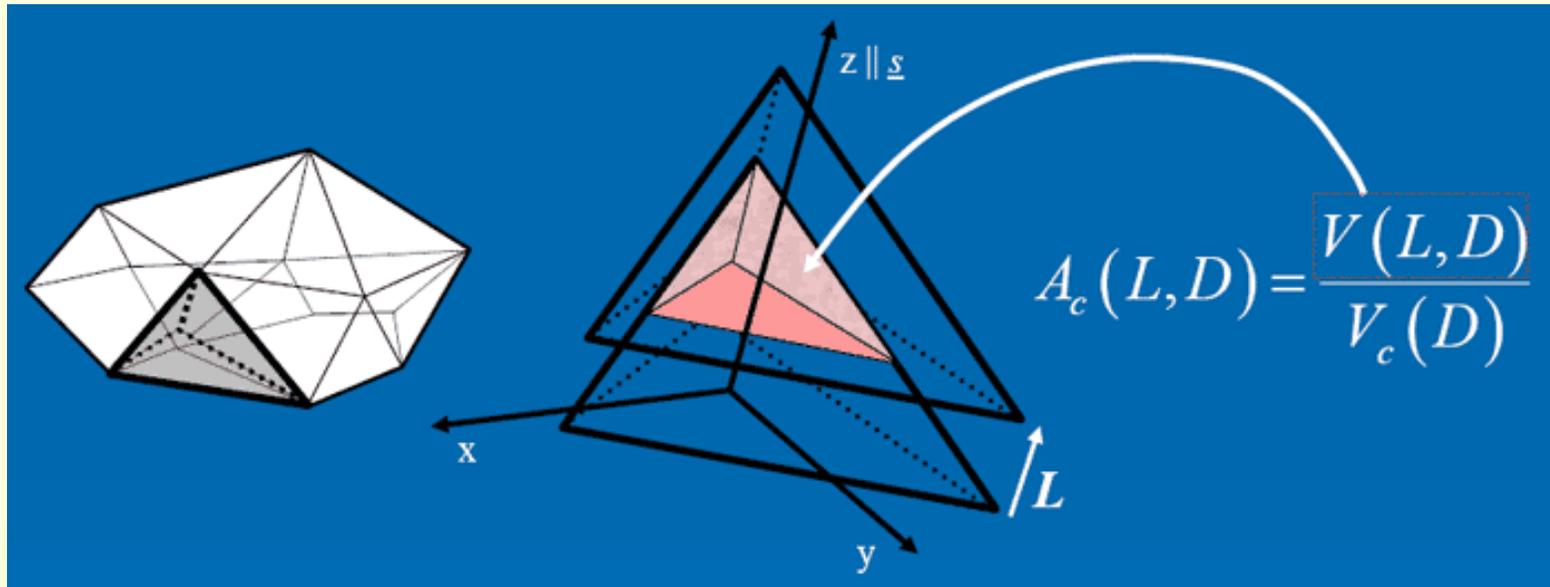
- В основе лежат физические модели
- Не использует аналитических профильных функций
- Возможен расчет нескольких микроструктурных параметров
- Сложен в использовании

# WPPM – размерное распределение

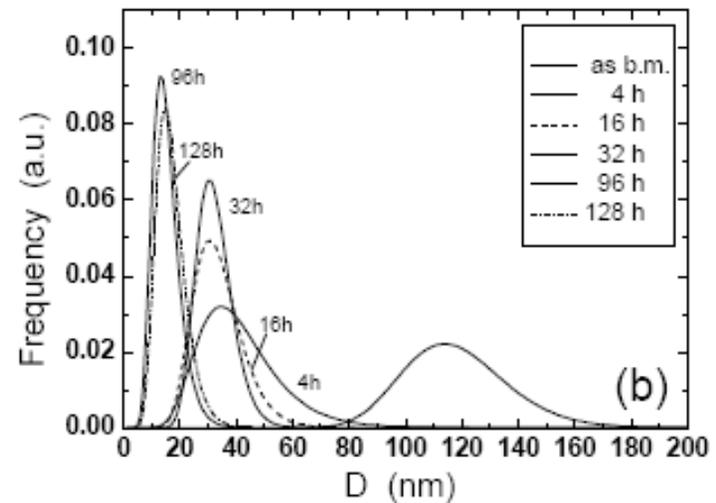
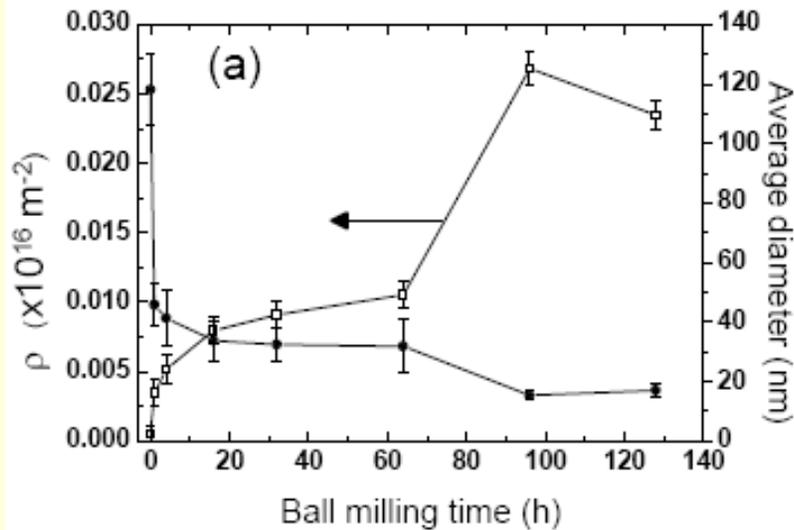
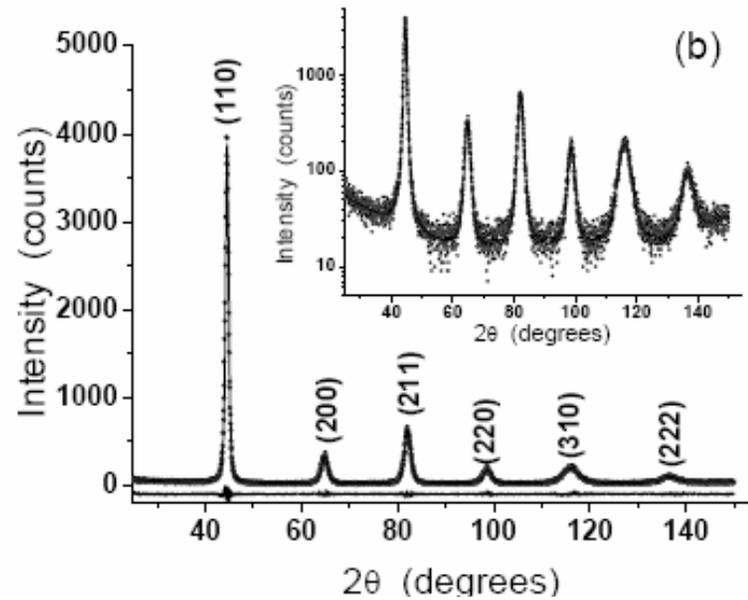
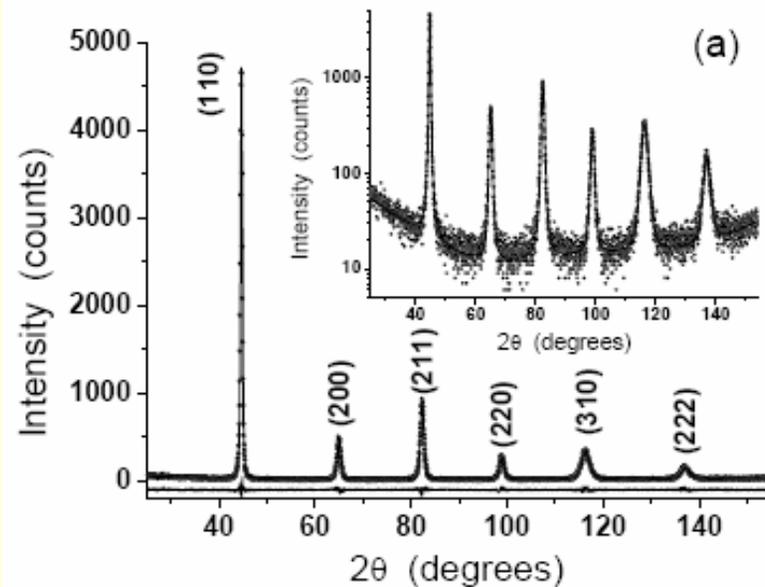
$$A^S(L) = \frac{\int_0^{\infty} A_c(L, D) w(D) dD}{\int_0^{\infty} w(D) dD},$$

$$w(D) = g(D)V(D)$$

Можно рассчитать размерное распределение для любой формы кристаллита и любой функции плотности вероятности



# Fe+1.5%Mo, механообработка



# Дефекты упаковки – Брэгговский подход

Гексагональная: ...АВАВАВ...

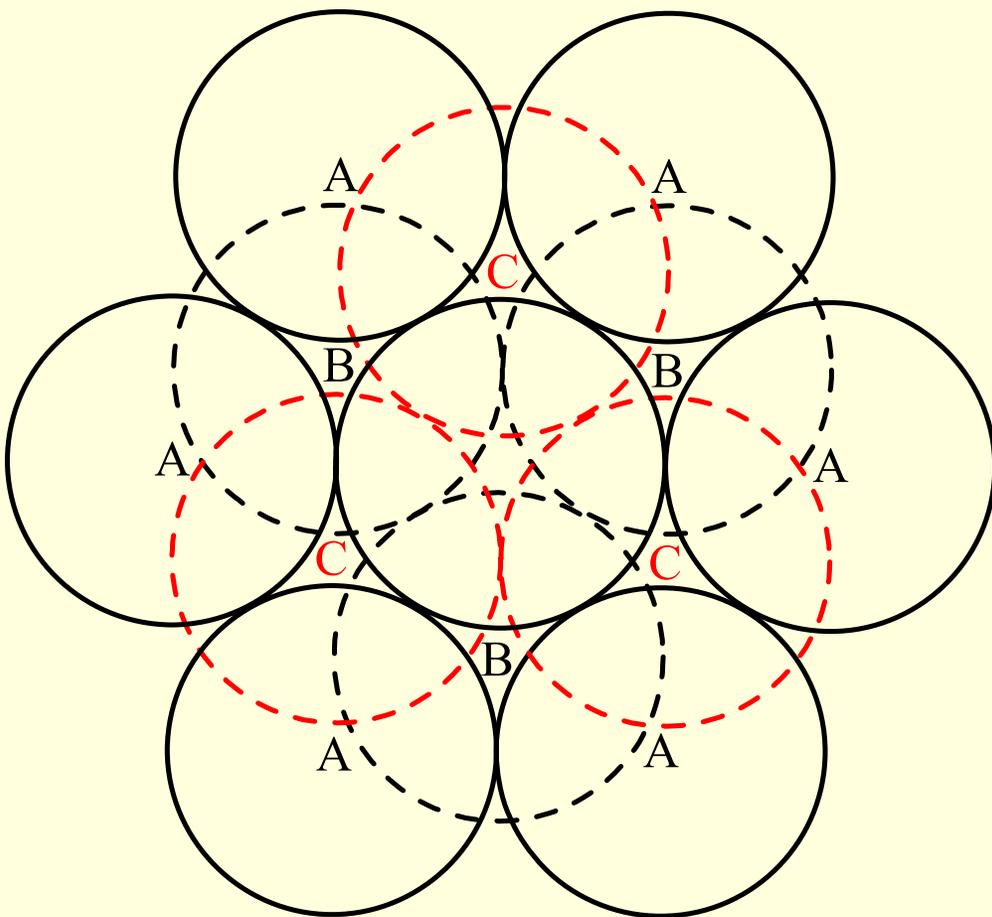
Кубическая: ...АВСАВС...

Переход от «кубических» индексов  
к «гексагональным»:

$$H_0 = \frac{k - h}{2}$$

$$K_0 = \frac{l - k}{2}$$

$$L_0 = h + k + l = 3k - 2(H_0 - K_0)$$



Два типа дефектов упаковки:

1. Деформационный ( $\alpha$ )

...АВСАВС...

2. Двойниковый ( $\beta$ )

...АВСАВСВАСВА...

# Дефекты упаковки – Брэгговский подход

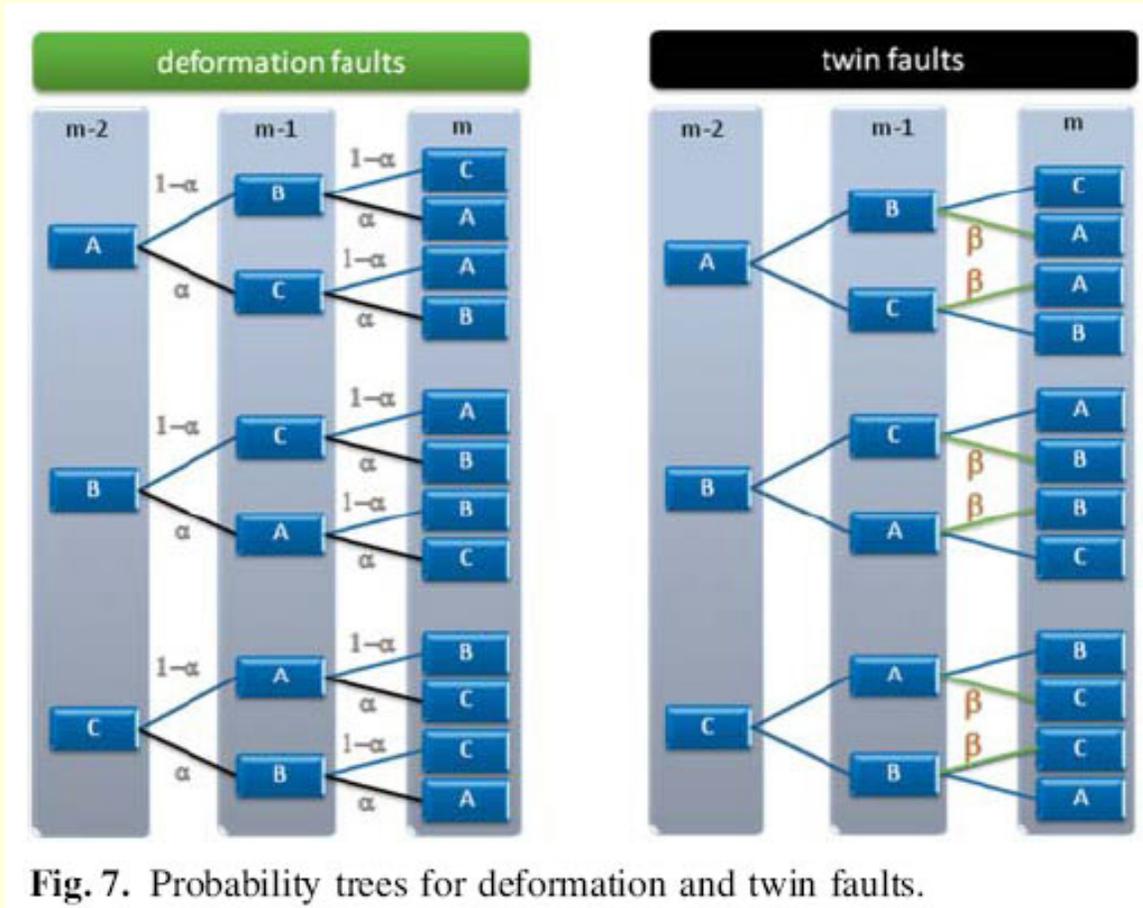


Fig. 7. Probability trees for deformation and twin faults.

Вероятность найти слой  $A$  после последовательности трех слоев:

$$P_m^A + P_{m-1}^A + P_{m-2}^A (1 - 3\alpha + 3\alpha^2) = 1 - \alpha + \alpha^2$$

$$P_m^A + (1 - \beta) P_{m-1}^A + (1 - 2\beta) P_{m-2}^A = 1 - \beta$$

# Дефекты упаковки – Брэгговский подход

Возможно аналитическое решение!

Вероятность найти слой  $A$  после последовательности трех слоев:

$$P_m^0 = \frac{1}{3} \left( 1 + Z^m \left[ \cos(m\gamma) + \beta \sin(m\gamma) / s \right] \right),$$

Для плоскостей (111) в г.ц.к.:

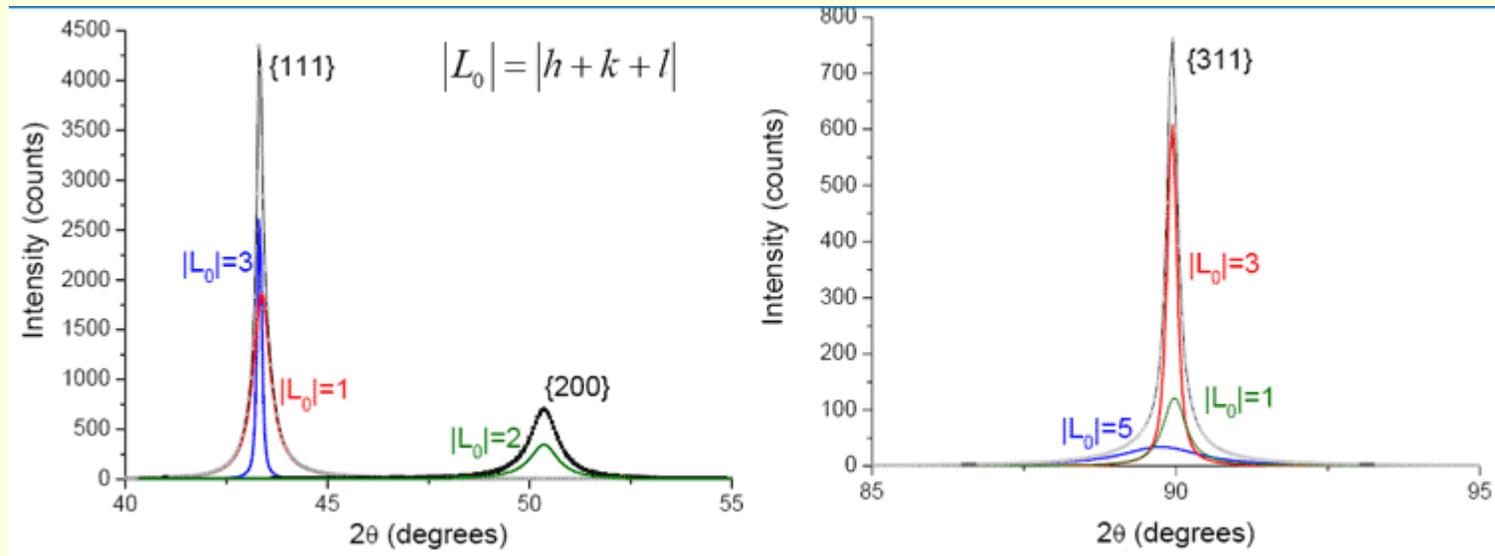
$$Z = \sqrt{1 - 3\alpha + 3\alpha^2 - 2\beta}$$

$$s = \sqrt{3 - 12\alpha + 12\alpha^2 - 6\beta - \beta^2}$$

$$\gamma = \arctan \left( \frac{s}{s(1-\beta)} \right)$$

$$\langle \exp(-i\phi(m)) \rangle = P_m^0 + (1 - P_m^0) \cos[2\pi(H_0 - K_0) / 3]$$

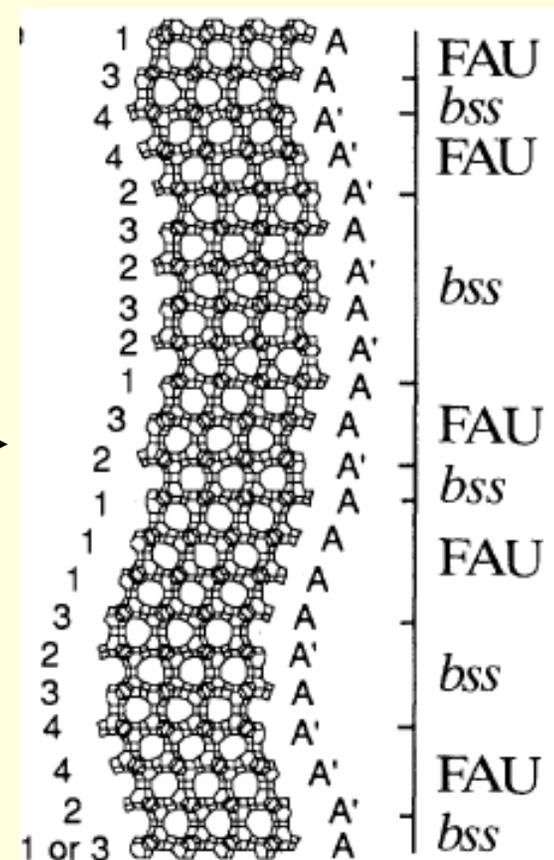
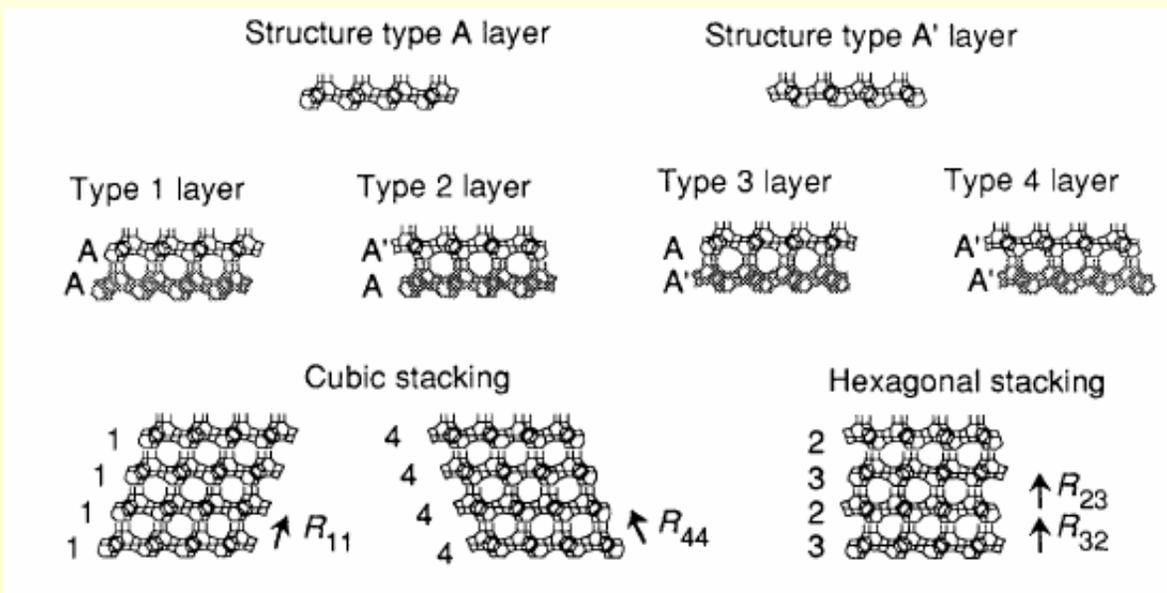
$$I(l) \propto \sum_{m=-\infty}^{\infty} N_m \langle e^{i\phi(m)} \rangle e^{2\pi i m l / 3} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} N_m \left[ \frac{(1 - 3P_m^0)}{2} \right] e^{2\pi i m l / 3}$$



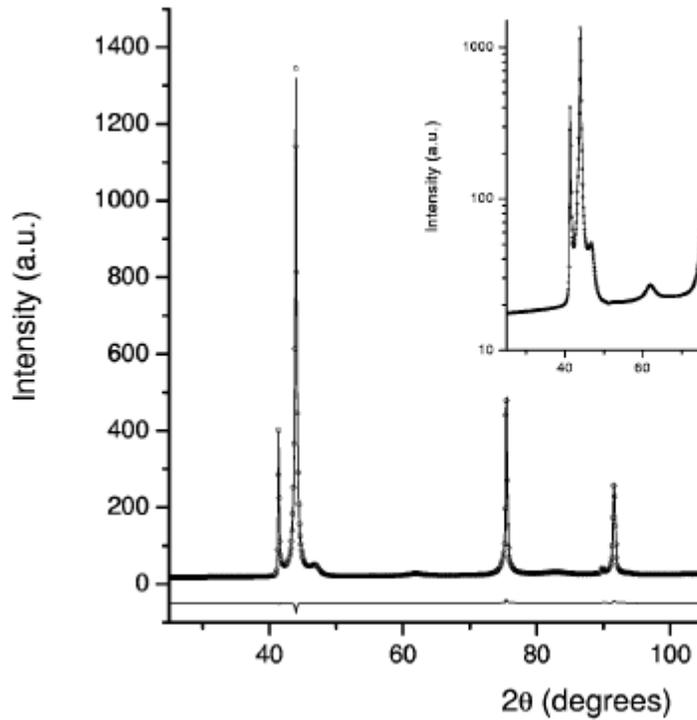
# Recursive description

В случае, когда концентрация дефектов упаковки превышает 10% обычные модели неприменимы.

- задается геометрия слоев (не обязательно атомной толщины) вместо геометрии элементарной ячейки
- уточняются не геометрические параметры слоев, а вероятности стыковки



# Recursive description



**Table 2**

Layer transitions for the diamond-lonsdaleite example.

The 'transition' column indicates the considered sequence of layers: layer 2 is equal to layer 1 mirrored about the (110) plane, layer 3 is equal to layer 1 and layer 4 is equal to layer 2.

Transition	Stacking vector	Probability	Refined probability	Notes
1-1	$\mathbf{r}_{+c}$ $\frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \mathbf{c}$	0.92	0.920 (1)	Cubic stacking
1-2	$\mathbf{r}_h$ $\mathbf{c}$	0.08	0.080 (1)	Fault in cubic stacking
2-3	$\mathbf{r}_h$ $\mathbf{c}$	0.81	0.821 (1)	Hexagonal stacking
2-4	$\mathbf{r}_{-c}$ $-\frac{2}{3}\mathbf{a} - \frac{1}{3}\mathbf{b} + \mathbf{c}$	0.19	0.179 (5)	Fault in hexagonal stacking
3-1	$\mathbf{r}_{+c}$ $\frac{2}{3}\mathbf{a} + \frac{1}{3}\mathbf{b} + \mathbf{c}$	0.19	0.196 (4)	Fault in hexagonal stacking
3-2	$\mathbf{r}_h$ $\mathbf{c}$	0.81	0.804 (1)	Hexagonal stacking
4-3	$\mathbf{r}_h$ $\mathbf{c}$	0.08	0.092 (2)	Fault in cubic stacking
4-4	$\mathbf{r}_{-c}$ $-\frac{2}{3}\mathbf{a} - \frac{1}{3}\mathbf{b} + \mathbf{c}$	0.92	0.902 (1)	Cubic stacking

Для построения модели необходимы данные микроскопии высокого разрешения!

# Debye Function Analysis

$$I = \sum f_i f_j \frac{\sin(2\pi s r_{ij})}{2\pi s r_{ij}} \longleftarrow$$

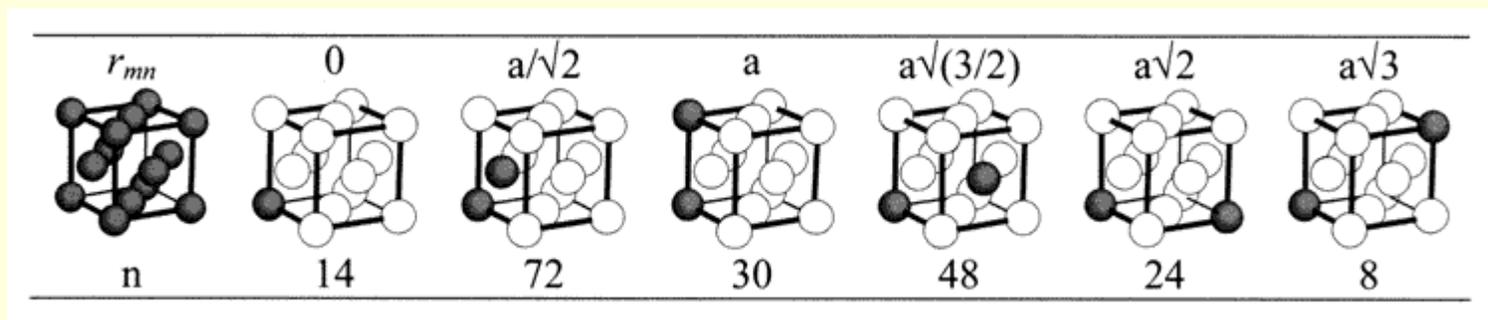
Уравнение Дебая.

Интенсивность – суммируется по всем парным контактам

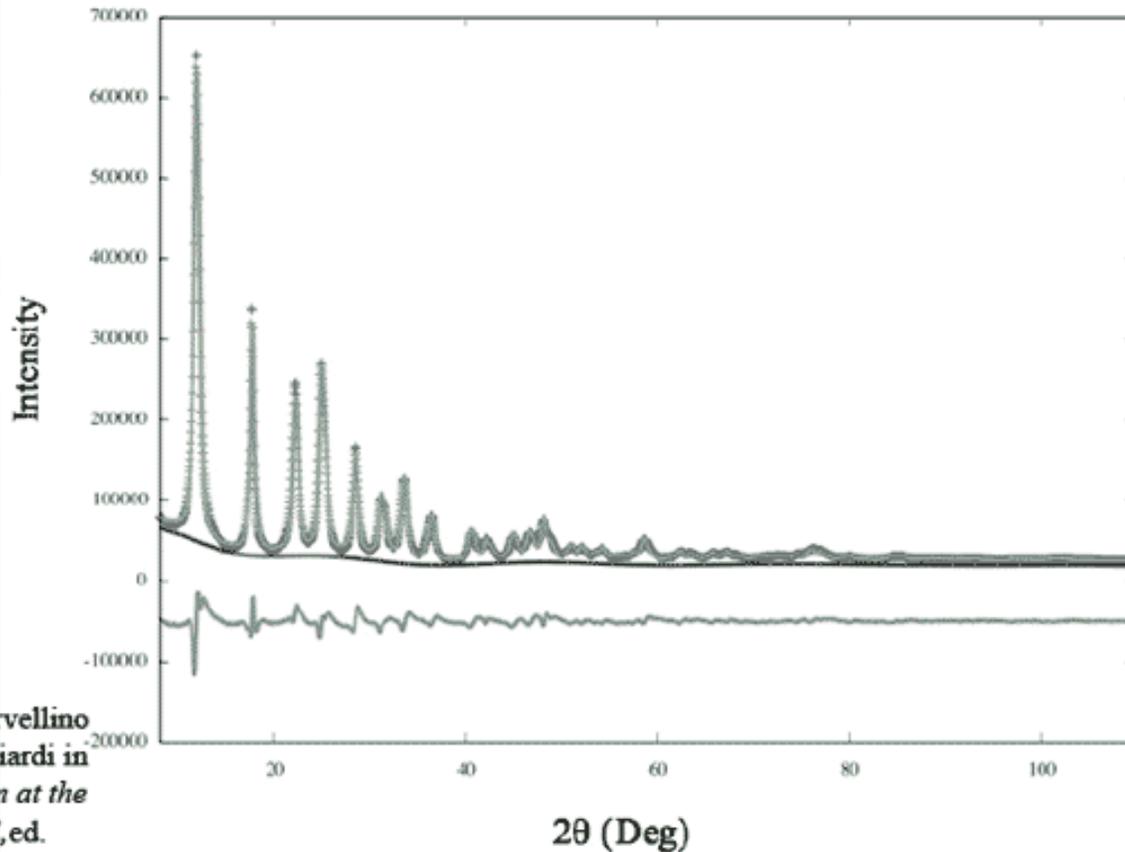
## Особенности

- Подходит для всех без исключения объектов – твердых, аморфных, жидких и газообразных веществ
- Учитывается атомная структура анализируемого вещества, но нет необходимости в знании симметрии
- Расчет интенсивности проводится в прямом пространстве
- **Огромное количество вычислений!**

Одна г.ц.к. решетка, 14 атомов, 196 членов в сумме

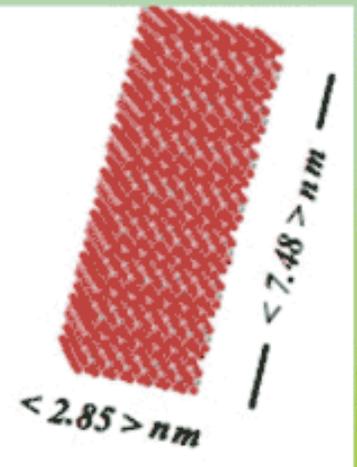


# Debye Function Analysis



Anatase NCs

MS-powder  
data



From A. Cervellino  
& A. Guagliardi in  
"Diffraction at the  
Nanoscale", ed.  
A. Guagliardi & N.  
Masciocchi,  
IUP:Como, 2010

# Total Scattering Technique

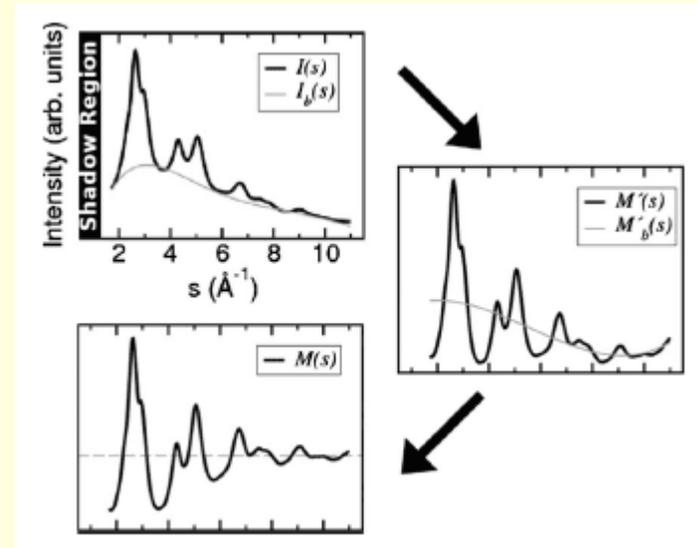
$$I(Q) = \sum_{m,n} f_m(Q) f_n^*(Q) \frac{\sin Qr}{Qr},$$

$$S(Q) = \frac{1}{N \langle f(Q) \rangle^2} \left[ I(Q) + \langle f(Q) \rangle^2 - \langle f^2(Q) \rangle \right],$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ,$$

$$Q = |\mathbf{Q}| = 2s \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Reduced Pair Distribution Function



## Особенности

- Подходит для всех без исключения объектов – твердых, аморфных, жидких и газообразных веществ
- Учитывается как брэгговское рассеяние, так и диффузное рассеяние
- Расчет интенсивности проводится в прямом пространстве
- **Дает информацию не только о средней структуре, но и о локальной!**

# Множество функций распределения

$$G(r) = 4\pi\rho_0 r(g(r) - 1) \longleftarrow \text{Pair Distribution Function}$$

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) \longleftarrow \text{Pair Density Function}$$

$$G(r) = \frac{R(r)}{r} - 4\pi r\rho_0 \longleftarrow \text{Radial Distribution Function}$$

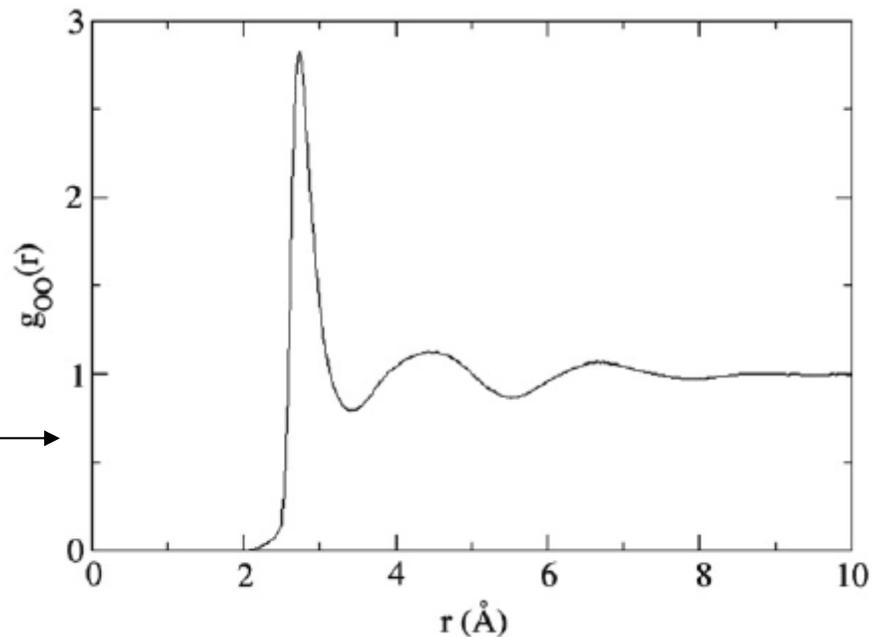
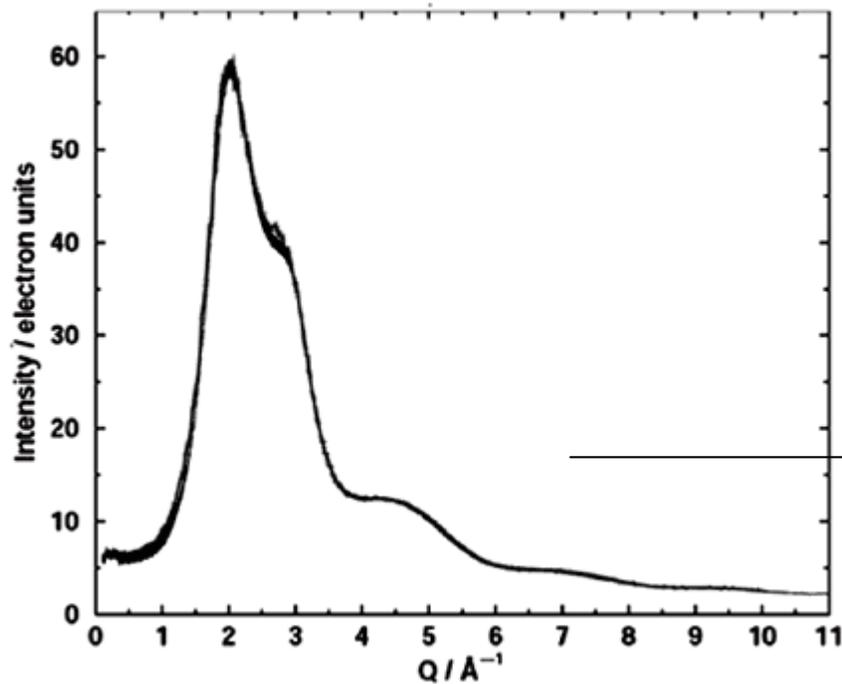
$$N_C = \int_{r_1}^{r_2} R(r) dr \longleftarrow \text{Координационное число}$$

Способы нормировки функций разные, но информация извлекается похожая – гистограмма характерных расстояний и координационных чисел.

Возможно уточнение модели по мнк – метод Ритвельда в прямом пространстве!

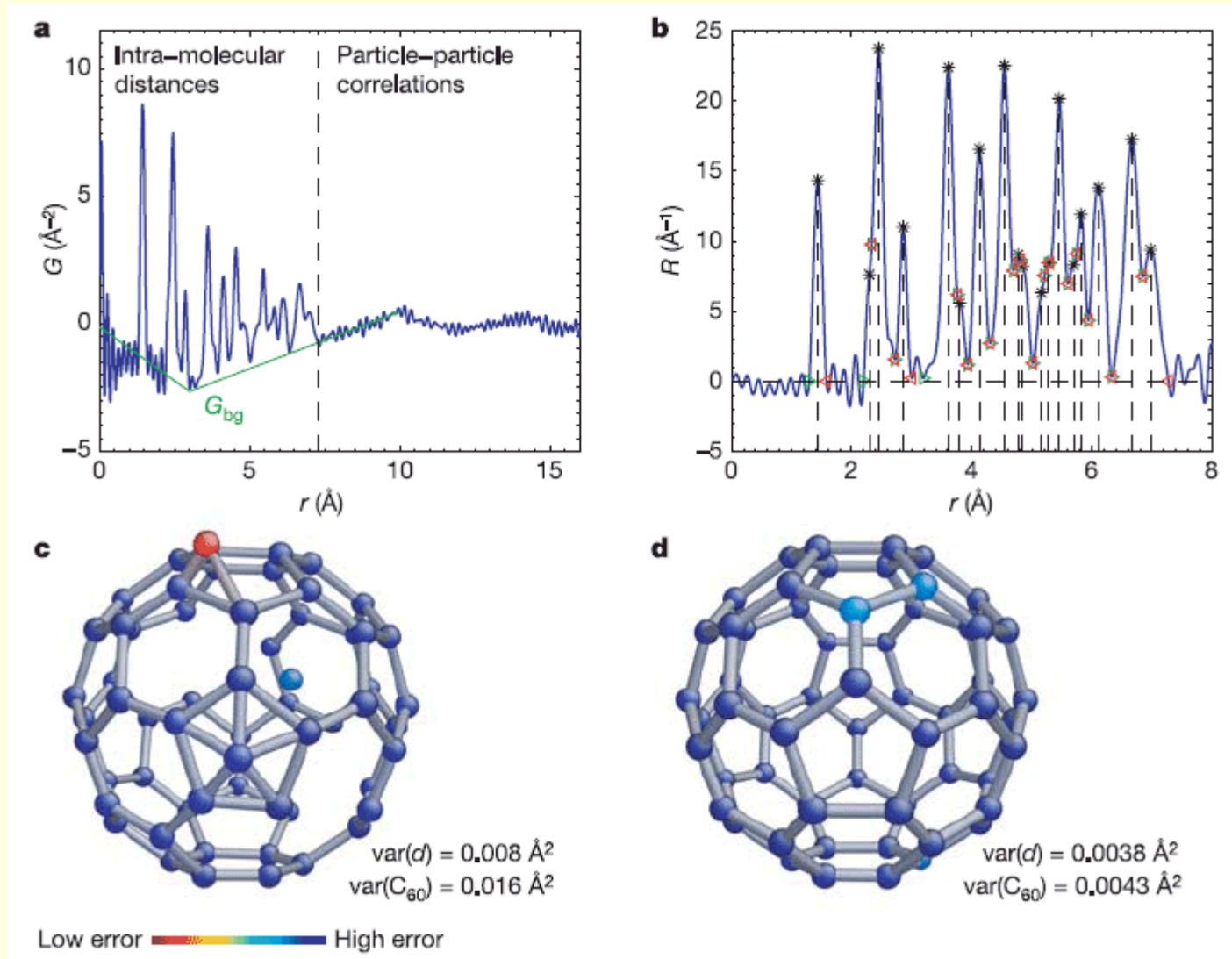
# Pair Distribution Function, вода

Вода не дает острых пиков, но информацию о характерных расстояниях извлечь можно



Гистограмма расстояний O-O в воде

# Pair Distribution Function, генетический алгоритм



# Литература

1. A. Guinier, *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, Freeman, San-Francisco, 1963. Reprinted by Dover, New York, 1994.
2. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, «Наука», Москва, 1967.
3. *Local Structure From Diffraction*, S.J.L. Billinge, M.F. Thorpe, Eds., Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2002.
4. T. Egami, S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks, Structural Analysis of Complex Materials*, Elsevier, 2003.
5. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Wiley, New York, 1969.
6. DISCUS Homepage: <http://discus.sourceforge.net/>