

Об одной возможности определения атомной структуры наноразмерных частиц по диффузному рассеянию

В. И. Симонов¹⁾, Е. М. Бурова⁺, Б. М. Щедрин⁺

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

⁺ Факультет вычислительной математики и кибернетики МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 июня 2006 г.

С использованием преобразования Фурье финитных функций разработан метод построения по рентгеновскому диффузному рассеянию функции распределения межатомных векторов в наночастице. Это распределение аналогично функции Паттерсона в структурном анализе монокристаллов. Методика определения структуры отработана и проверена на реальном кластере, состоящим из 36 атомов. Атомная структура кластера ранее была установлена в монокристаллах со структурой флюорита ($\text{Cd}_{0.90}\text{Tb}_{0.10}\text{F}_{2.10}$). На распределении межатомных векторов локализуется вектора между тяжелыми атомами и с их использованием строится суперпозиционный синтез. Этот синтез дает положения атомов в наночастице. Методика применима и к нанокристаллам, содержащим ограниченное число элементарных ячеек.

PACS: 61.10.Nz, 61.46.Df

Математический аппарат структурного анализа монокристаллов разработан в приближении бесконечно большого кристалла. Легко оценить, что в монокристалле с линейными размерами 0.1–0.2 мм, который обычно используется для структурных определений, содержится 10^{15} – 10^{16} элементарных ячеек. Функция Лауэ показывает, что от такого кристалла вся измеряемая интенсивность рассеяния сосредоточена в острых брегговских рефлексах. От нанокристаллов с размерами порядка 200 Å и меньше существенная часть рассеяния из рефлексов уходит в непрерывное диффузное рассеяние. Если исследуемая частица в своей структуре не имеет повторяющихся фрагментов, то в таком случае вообще нет речи о рефлексах. Число публикаций по диффузному рассеянию весьма велико и имеет давнюю историю. Большая часть таких работ посвящена изучению “крупных” дефектов в кристаллах: межблочная материя, дислокации, ошибки в наложении слоев и т.д. По этой тематике опубликованы обзоры и оригинальные исследования, например [1–5].

Ниже речь идет о диффузном рассеянии, обусловленном конечными размерами образца. Мы отвлекаемся и от теплового диффузного рассеяния, от которого легко избавляют низкие температуры. Для исследования атомной структуры наноразмерных объектов необходимо использовать развитый математическими и применяемый в частности астрофизиками аппарат преобразования Фурье финитных (заданных

в конечной области) функций. Фурье-образ такой функции непрерывен и бесконечен. Более того, он избыточен, так как для восстановления по нему функции достаточно взять дискретный набор значений с фиксированным и вполне определенным шагом выборки и вместо интеграла построить ряд Фурье. Плата за это состоит в том, что будет получена не только структура частицы, но и ее периодическое повторение. Результат преобразования существенно зависит от величины шагов выборки значений образа Фурье. Насыщенная выборка имеет место, если шаги выборки равны обратной величине линейных размеров области, в которой определена исследуемая частица. В этом случае мы получаем “кристалл”, в элементарной ячейке которого будет атомная структура частицы. Если шаги выборки увеличивать, то в полученном “кристалле” будет прогрессирующее перекрытие содержания ячеек. Это затруднит или исключит интерпретацию результатов. Полезно использовать уменьшенные по сравнению с насыщенной шага выборки. В этом случае повторяющиеся элементарные ячейки “кристалла” будут разделены промежутками нулевых значений. Ряд, построенный по экспериментальным данным, всегда имеет обрыв, что приводит к отклонениям от нулей в разделительных промежутках. По этим отклонениям можно оценить влияние обрыва ряда. Сказанное имеет принципиальное значение для планирования разрешения в эксперименте по измерению диффузного рассеяния.

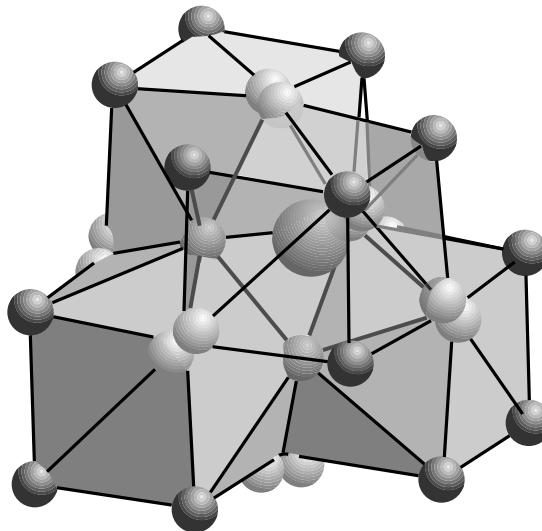
В рентгеновском дифракционном эксперименте измеряются интенсивности рассеяния. Для установ-

¹⁾e-mail: simonov@ns.crys.ras.ru

ления структуры объекта путем обращения Фурье к этим данным необходимо добавить фазы. В классике решение фазовой проблемы для дискретного набора рефлексов заняло более десятилетия. В настоящее время ведутся активные работы над решением фазовой проблемы для диффузного рассеяния [6–8]. На решительный успех в этой области пока остается только надеяться. Как правило, публикации структурных определений наночастиц выполнены практически методом проб и ошибок. С использованием всей совокупности косвенных данных о структуре наночастицы строится ее атомная модель. По модели вычисляется распределение диффузного рассеяния и сравнивается с экспериментом [9–11].

В структурном анализе монокристаллов между периодом проб и ошибок и методами определения фаз структурных амплитуд была целая эпоха определения структуры кристаллов по предложенной А.Л. Паттерсоном в 1935 г. функции распределения межатомных векторов в кристалле. Функция Паттерсона является сверткой распределения электронной плотности в кристалле $\rho(\mathbf{r})$ с $\rho(-\mathbf{r})$ и ее вычисление не требует знания фаз. Методы определения атомной структуры монокристаллов по распределению межатомных векторов хорошо разработаны [12, 13].

Ниже предложено построение аналога функции Паттерсона по диффузному рассеянию и определение по этой функции атомной структуры наноразмерных объектов с использованием суперпозиционных методов классического структурного анализа [12, 13]. Отработка и проверка методики выполнены на реальном кластере, состоящим из 1 атома Cd, 3 атомов Tb и 32 атомов F, из которых 12 атомов F занимают свои позиции с вероятностью 50%. Этот представленный на рисунке кластер ранее был установлен в кристаллах твердого раствора $(\text{Cd}_{0.90}\text{Tb}_{0.10})\text{F}_{2.10}$ [14]. Максимальные межатомные расстояния в этом кластере не выходят за пределы 10 \AA . Учитывая сказанное выше, шаги для вычисления диффузного рассеяния по всем трем осям были выбраны равными 0.05 \AA^{-1} . Шаги сеток для вычисления распределения функции межатомных векторов и суперпозиционных синтезов по всем осям были 0.15 \AA . В созданных экспериментальных программах для простоты координаты максимумов определялись в шагах сетки. Разумеется это может привести к ошибкам в координатах, достигающим 0.07 \AA . Однако такой точности вполне достаточно для уточнения атомной структуры частицы любым используемым в кристаллографии локальным методом. Высоты пиков, отвечающих расстоянию между атомами, ориентировочно пропорциональны



Кластер из допированного тербием Cd-флюорита. Атом Cd и 3 атома Tb находятся в полиэдрах из атомов F, один из которых изображен прозрачным. Шесть пар атомов F, занимающих близкие позиции с заселенностью 50%, изображены в форме гантелей

произведению $Z(1)$ на $Z(2)$, где Z – номер элемента в таблице Менделеева. В нашем случае это $Z(\text{Cd}) = 48$, $Z(\text{Tb}) = 65$ и $Z(\text{F}) = 9$. На построенном распределении межатомных векторов однозначно были локализованы векторы между тяжелыми атомами. В шагах сетки этими векторами оказались Cd-Tb1 (1;3;25), Cd-Tb2 (23;4;11) и Cd-Tb3 (6;23;10). Из структурного анализа монокристаллов хорошо известна процедура построения суперпозиционного синтеза. В нашем случае используются 4 копии распределения межатомных векторов. Одна из них остается неподвижной, а 3 других смещаются в параллельном положении так, что в начале координат неподвижной копии оказываются концы указанных выше векторов. При этом в каждой точке будет 4 значения функции с 4 ее копий. Из них выбирается наименьшее и относится к координатам неподвижной копии. Такая суперпозиционная функция носит название функции минимализации, и на ней с определенной точностью будет представлена искомая структура. В приведенной таблице воспроизведены исходные координаты атомов кластера, по которым вычислялось распределение диффузного рассеяния с обрывом, отвечающим эксперименту на MoK_α -излучении с $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$, и координаты атомов, полученные изложенным выше методом. Точность последних достаточна для дальнейшего уточнения структуры, но она легко может быть увеличена, если вместо шагов сетки использовать для фиксации координат максимумов обычные

Исходные и вычисленные по диффузному рассеянию координаты атомов наночастицы

Атомы	Координаты атомов, Å					
	исходные			вычисленные		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cd	0	0	0	0	0	0
Tb1	0.182	0.522	3.807	0.15	0.45	3.78
Tb2	3.400	0.589	1.700	3.47	0.60	1.66
Tb3	0.862	3.467	1.427	0.91	3.47	1.51
F1	1.855	1.910	2.893	1.81	1.96	2.87
F2	1.733	1.561	0.346	1.81	1.51	0.30
F3	-0.420	1.526	1.756	-0.45	1.51	1.81
F4	1.278	-0.409	1.939	1.21	-0.45	1.96
F5	-1.111	-1.144	-1.733	-1.06	-1.21	-1.81
F6	0.929	0.622	-2.073	0.91	0.60	-2.11
F7	-2.289	0.556	0.033	-2.27	0.60	0
F8	0.234	-2.335	0.309	0.30	-2.42	0.30
F9	3.644	-1.729	1.999	3.62	-1.81	2.11
F10	5.676	0.031	1.660	5.74	0	1.66
F11	4.499	1.731	3.427	4.53	1.66	3.47
F12	4.321	1.205	-0.372	4.38	1.21	-0.45
F13	0.426	-1.796	4.106	0.45	-1.81	4.23
F14	-2.102	1.072	3.834	-2.11	1.06	3.93
F15	-0.747	-0.102	5.866	-0.76	-0.15	5.89
F16	1.293	1.665	5.526	1.36	1.66	5.59
F17	1.784	4.082	-0.645	1.81	4.08	-0.60
F18	0.610	5.776	1.115	0.60	5.89	1.06
F19	-1.422	4.016	1.454	-1.51	4.08	1.36
F20	1.970	4.598	3.155	1.96	4.68	3.17
F21	2.693	-0.654	-0.039	2.27	-0.60	0
F22	2.080	-0.760	-0.345			
F23	-1.126	-0.826	1.753	0.91	-0.60	2.11
F24	-1.093	-0.732	2.439			
F25	-0.448	2.118	-0.618	-0.15	2.27	-0.30
F26	-0.293	2.732	-0.361			
F27	-0.116	3.259	3.438	0	2.87	3.47
F28	-0.238	2.728	3.867			
F29	3.559	2.807	1.381	3.17	2.87	1.36
F30	3.102	3.325	1.332			
F31	2.879	-0.138	3.761	2.57	0	3.78
F32	2.300	-0.150	4.140			

методы аппроксимации. Атомы F, занимающие свои позиции с вероятностью 50%, разбиты на 6 пар, в каждой из которых фактически находится 1 атом F. Позиции такой пары атомов расположены близко и на суперпозиционном синтезе их разрешить не удалось. Каждая такая пара оказалась представленной одним слившимся максимумом.

Предлагаемая методика наиболее эффективна для наночастиц, состоящих из атомов разного веса. Если частица состоит из атомов с близкими номерами Z, то однозначное выделение связки векторов между

3–4 атомами может стать весьма и весьма затруднительным. В случае исследования нанокристалла все зависит от его размера, а точнее, от числа элементарных ячеек в нем. Этот параметр определяет распределение интенсивностей между брегговскими пиками и диффузным рассеянием. Если построенная по полной картине рассеяния функция распределения межатомных векторов окажется сложной для интерпретации, то следует строить 2 отдельные функции по пикам и по диффузному рассеянию. Естественно, при этом необходимо решить задачу вычитания рефлексов из общей картины рассеяния. Усложняет эту задачу размытие пиков из-за малых размеров образца.

Авторы благодарят Б.П. Соболева и Е.А. Сульянову (Рыжову) за предоставление данных по структуре кристаллов $(\text{Cd}_{0.90}\text{Tb}_{0.10})\text{F}_{2.10}$. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по грантам Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-16101 и ведущих научных школ НШ-4964.2006.5.

1. F. Frey, *Acta Cryst. B* **51**, 592 (1995).
2. J. Krawczyk, A. Pietraszko, R. Kubiak, and K. Tukaszewicz, *Acta Cryst. B* **59**, 384 (2003).
3. B.J. Campbell, T.R. Welberry, R.W. Broach et al., *J. Appl. Cryst.* **37**, 187 (2004).
4. I. Kaiser-Bischoff, H. Boysen, F. Frey et al., *J. Appl. Cryst.* **38**, 139 (2005).
5. H. Kuppers, F. Liebau, and A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **39**, 338 (2006).
6. Jianwel Miao, Pambos Charalambous, Janos Kirz, and David Sayre, *Nature* **400**, 342 (1999).
7. J. C. H. Spence, J. S. Wu, C. Giacobozzo et al., *Acta Cryst. A* **59**, 255 (2003).
8. B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro et al., *Acta Cryst. A* **60**, 331 (2004).
9. T. R. Welberry and B. D. Butler, *J. Appl. Cryst.* **27**, 205 (1994).
10. Th. Proffen and R. B. Neder, *J. Appl. Cryst.* **30**, 171 (1997).
11. U. K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, and M. Kucharska, *Acta Cryst. B* **61**, 473 (2005).
12. Martin J. Buerger, *Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation*, New York. John Wiley & Sons, INC. London. Chapman & Hall, LTD. 1959.
13. *Computing in Crystallography*, Eds. R. Diamond, S. Ramaseshan, and K. Venkatesan, Published by The Indian Academy of Sciences, Bangalore, 1980.
14. E. A. Ryzhova, V. N. Molchanov, A. A. Artyukhov et al., *Crystallography Reports* **49**, 591 (2004).