

ПРИРОДА

№ 7, 2003 г.

Ф.В. Белушкин, Д.П. Козленко

Мир ориентационного беспорядка в кристаллах. Нейтронные исследования

© “Природа”

Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru
vivovoco.usu.ru
www.ibmh.msk.su/vivovoco

Мир ориентационного беспорядка в кристаллах

Нейтронные исследования

А.В.Белушкин, Д.П.Козленко

В настоящее время два актуальных направления науки, физика твердого тела и физика жидкости, фактически объединились в одно — физику конденсированных сред. Действительно, грань между понятиями «твердое тело» и «жидкость» очень условна.

Среди объектов, именуемых твердыми телами, можно выделить два диаметрально противоположных типа. Первый — идеальный кристалл, характеризующийся упорядоченным расположением атомов. Часто говорят, что кристаллы обладают «дальним» порядком, подразумевая при этом следующее: положение всех атомов в кристалле может быть описано с помощью перемещения (трансляции) определенной группы атомов вдоль трех независимых векторов (векторов трансляции) на заданные расстояния. Векторы трансляции образуют многогранник — элементарную ячейку кристалла, а их абсолютные величины называются параметрами элементарной ячейки. Наличие «дального» порядка приводит к возникновению определенной симметрии расположения атомов. В начале 90-х годов XIX в. русский кристаллограф Е.С.Федоров и немецкий геометр А.Шенфлис независимо



Александр Владиславович Белушкин, доктор физико-математических наук, директор Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка (Объединенный институт ядерных исследований, г.Дубна). Область научных интересов — нейтронные исследования свойств конденсированных сред.



Денис Петрович Козленко, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник отдела нейтронных исследований конденсированных сред той же лаборатории. Занимается дифракцией нейтронов в кристаллах.

друг от друга построили 230 пространственных групп симметрии, используемых в настоящее время для описания структуры кристаллов. В России эти группы часто называются федоровскими.

Другой предельный случай — аморфное твердое тело, в котором «дальний» порядок полно-

стью отсутствует, т.е. симметрии во взаимном расположении атомов нет. Его можно рассматривать как своего рода «застывшую жидкость». Атомы в целом разупорядочены, а определенная степень упорядоченности наблюдается только в конфигурации наиболее близко расположенных друг к другу атомов.

© А.В.Белушкин, Д.П.Козленко

ФИЗИКА

Поэтому часто говорят, что в аморфных телах и жидкостях существует «ближний» порядок. В отличие от кристаллического состояния, являющегося равновесным, аморфное состояние вещества — неравновесное. Однако времена релаксации, характеризующие процесс перестройки аморфной структуры в равновесную кристаллическую за счет диффузионных (тепловых) смещений атомов, очень велики и могут составлять многие тысячи и миллионы лет.

Беспорядок в кристаллах

Важное место между рассмотренными выше предельными случаями занимает промежуточный тип объектов — кристаллы с частичным разупорядочением некоторых структурных элементов (атомов, молекул или ионов). Рассмотрим кристалл из атомов двух видов — А и В. Элементарные ячейки кристалла АВ формируют упорядоченные трехмерные сетки атомов А и В, которые определенным образом сочетаются друг с другом. Удалим произвольным образом из различных элементарных ячеек нашего кристалла часть атомов типа В. Число оставших-

ся атомов этого типа меньше количества эквивалентных позиций, которые они могут занимать, и атомы окажутся случайно распределенными между такими позициями в кристалле. Расположение атомов типа В относительно друг друга и относительно атомов типа А уже не симметрично и имеет такой же характер, как в аморфном теле. Возникает явление, которое называется позиционным беспорядком (рис.1).

При достаточно высоких температурах тепловые возбуждения могут привести к перемещению (диффузии) атомов из занимаемого ими положения к ближайшему свободному. В этом случае возникает динамический позиционный беспорядок, лежащий в основе такого интересного физического процесса, как ионная проводимость, которая широко задействована в технике.

Представим теперь, что описанные выше разупорядоченные атомы входят в состав молекул или молекулярных ионов; тогда атомы, принадлежащие одной молекуле (иону), соединены ковалентными связями. Если в кристалле число возможных позиций для размещения таких атомов превышает количество последних, образуется

несколько энергетически эквивалентных положений для всей молекулы или иона (рис.1). Поскольку молекулы и молекулярные ионы обычно выглядят как многогранники и многоугольники, их положение в пространстве можно охарактеризовать определенной ориентацией, связанной с какой-либо осью симметрии молекулы. Здесь мы имеем дело с ориентационным беспорядком — случайным распределением молекул (ионов) заданного типа между несколькими эквивалентными позициями (ориентациями). Такой беспорядок отличается прежде всего его геометрией. Если энергия тепловых колебаний молекулы превышает высоту потенциального барьера, разделяющего близлежащие эквивалентные ориентации, молекула может перескочить из исходного в положение с другой возможной ориентацией. Так возникает динамический ориентационный беспорядок. Его характеристики — энергия, необходимая для упомянутого перескока молекулы (энергия активации), и время, которое молекула проводит в положении с той или иной ориентацией (время корреляции), — могут быть рассчитаны или измерены в предположении конкретной геометрической модели ориентационного беспорядка.

Ориентационное разупорядочение распространено довольно широко: оно наблюдается во многих молекулярных и молекулярно-ионных кристаллах, в частности содержащих молекулы воды H_2O , аммиака NH_3 , аммония NH_4 и метана CH_4 [1].

Как заглянуть в мир ориентаций

Кристаллам с ориентационным беспорядком свойственны черты и кристаллического, и аморфного состояния вещества. Как известно, стандартными методами исследования струк-

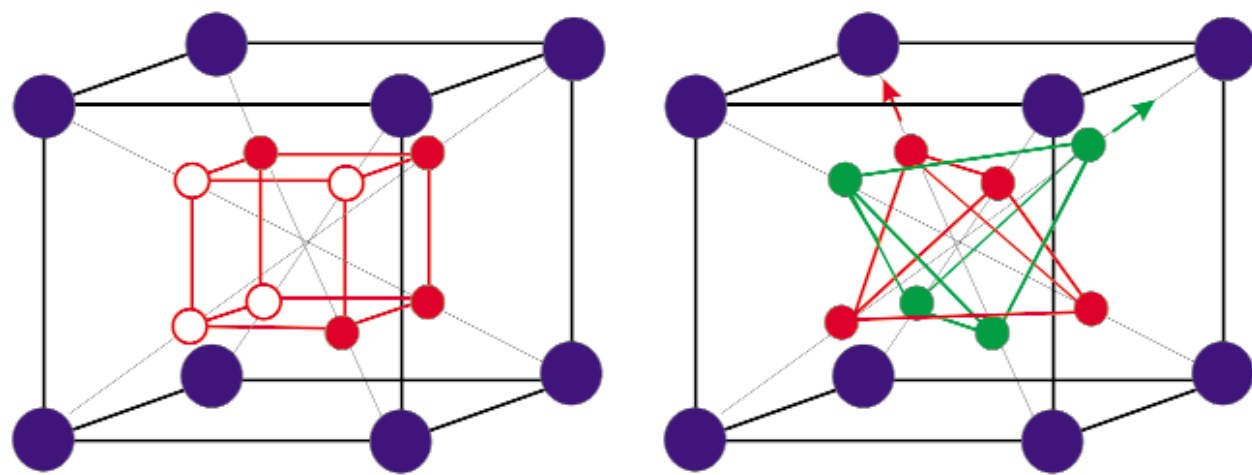


Рис.1. Примеры позиционного (слева) и ориентационного (справа) беспорядка в кристалле. В первом случае четыре атома случайно разупорядочены по восьми возможным положениям, имеющим кубическую симметрию относительно центра элементарной ячейки кристалла. Показан один из $8!/(4!)^2 = 70$ вариантов их размещения. Во втором — четыре атома объединены в тетраэдрическую молекулу. Теперь существуют только два возможных энергетически эквивалентных положения молекулы с разными ориентациями.

туры материалов любого сорта давно служат рентгеновская и нейтронная дифракция (когерентное упругое рассеяние). При работе с водородосодержащими кристаллами нейтронная дифракция предпочтительнее, поскольку амплитуда рассеяния рентгеновского излучения на атомах водорода очень мала. Однако атомы водорода дают большое некогерентное рассеяние нейтронов, что затрудняет регистрацию дифракционных данных — возникает фон. Поэтому для экспериментов по нейтронной дифракции обычно используются кристаллы, в которых водород изотопически замещен дейтерием (его сечение некогерентного рассеяния значительно меньше). Изотопическое замещение, как правило, слабо сказывается на структурных параметрах, так что структуру водородосодержащих и дейтерированных кристаллов с большой степенью точности можно считать одинаковой.

Характерный дифракционный спектр поликристаллического материала (рис.2) содержит набор максимумов (пиков), положения которых определяются межплоскостными расстояниями d_{hkl} для различных семейств кристаллографических плоскостей в соответствии с законом Брэгга—Вульфа: $2d_{hkl}\sin(\theta)=\lambda$. Здесь θ — угол Брэгга (равный половине угла рассеяния излучения 2θ), λ — длина волны излучения, а индексы (hkl) характеризуют ориентацию группы кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{hkl} относительно системы координат кристалла. Беспорядок в расположении атомов или молекул и другие дефекты в кристалле вносят некогерентный, диффузный вклад за счет рассеяния на неоднородностях структуры.

Очевидно, что результаты дифракционного эксперимента могут заключать в себе информацию о геометрии ориентаций молекул в кристалле лишь в том случае, если характерное время

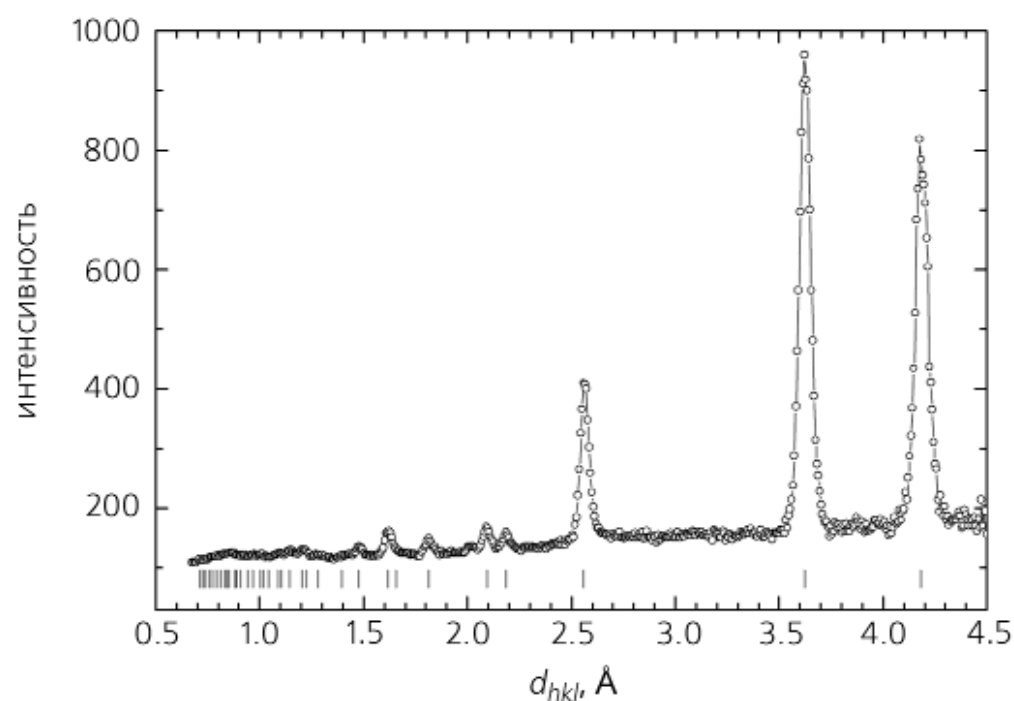


Рис.2. Пример дифракционного спектра, полученного на поликристаллическом образце ND_4I . Черточками показаны положения дифракционных пиков.

между двумя последовательными сменами ориентации меньше времени взаимодействия нейтронной волны с атомами кристалла. В нейтронной дифракции используются так называемые тепловые нейтроны, которые вырабатываются в стационарных и импульсных исследовательских ядерных реакторах. Распределение тепловых нейтронов по энергиям имеет форму максвелловского спектра с максимумом при энергии $E \sim 0.025$ эВ, что соответствует скорости нейтрона $v \sim 2200$ м/с [2]. При обычном расстоянии между соседними атомами кристалла $a \sim 10^{-10}$ м время взаимодействия нейтронной волны с ними имеет порядок $t \sim a/v = 5 \cdot 10^{-14}$ с. Если промежуток времени между переориентациями молекул $\tau \gg t$, то дифракция нейтронной волны в данный момент времени будет нести информацию о мгновенном «снимке» структуры, усредненном по объему взятого для эксперимента вещества. На таком снимке разупорядоченные молекулы будут «сфотографированы» в тех позициях, где их застала волна в момент рассеяния. Одни молекулы будут находиться в равновесных положениях, а другие бу-

дут застигнуты в пути от одного равновесного положения к другому. Полная экспериментально измеренная за определенный промежуток времени (обычно несколько часов) дифрактограмма содержит набор таких снимков, и при ее анализе можно получить информацию об усредненном по времени и объему пространственном распределении атомов, участвующих в процессе рассеяния излучения (рассеивающей плотности), которое определяется геометрией переориентаций разупорядоченных молекул.

Во многих молекулярных и молекулярно-ионных ориентационно разупорядоченных кристаллах (например, галогенидах аммония NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) $\tau \sim 10^{-9} \div 10^{-12}$ с и соотношение $\tau \gg t$ выполняется с достаточно хорошей точностью. Итак, дифракционные данные зарегистрированы. Какой способ их обработки следует избрать?

Для описания структуры обычного кристалла прежде всего необходимо определить пространственную группу симметрии взаимного расположения атомов. Затем нужно найти координаты независимых атомов,

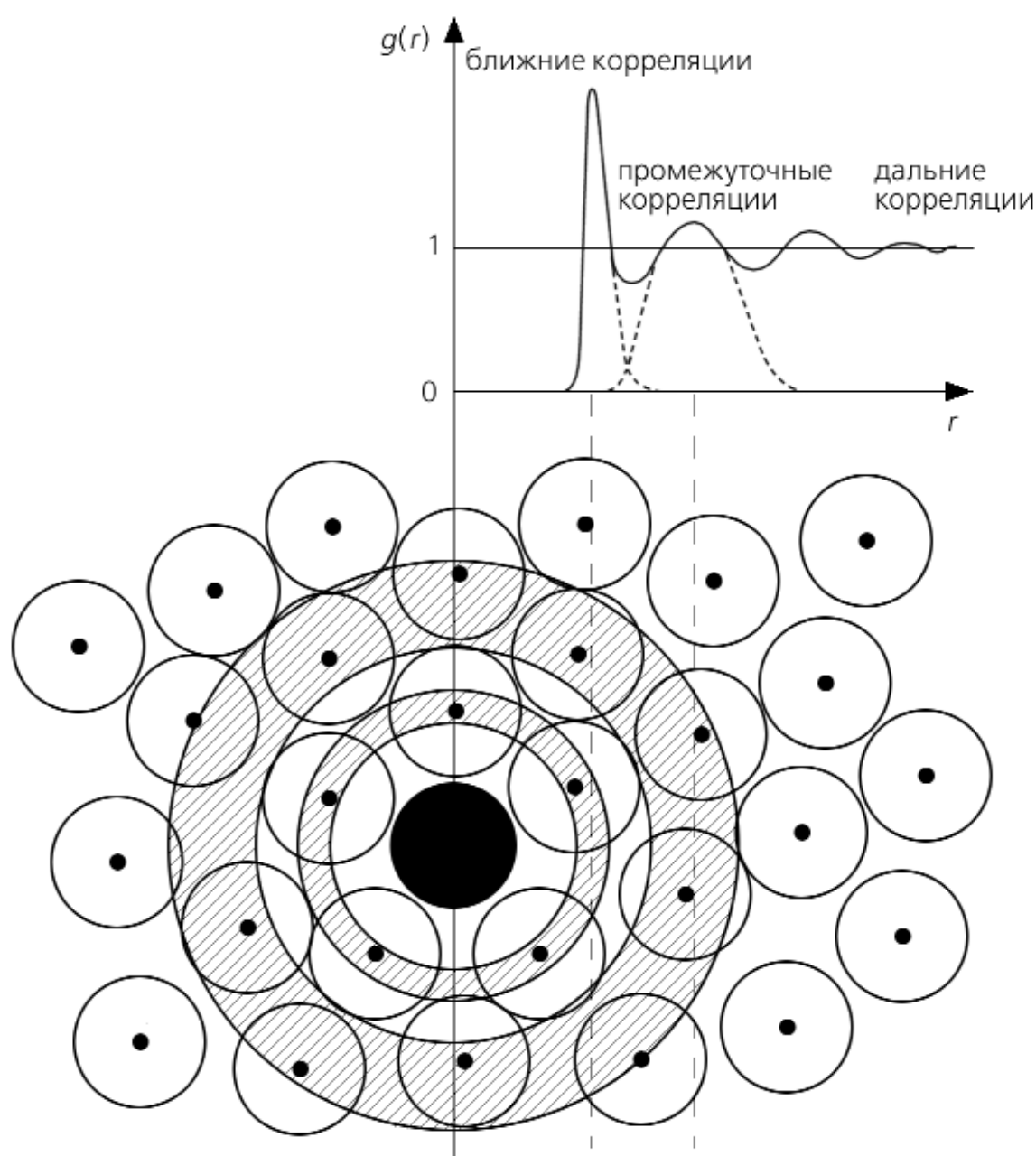


Рис.3. Функция радиального распределения.

перемещение которых в соответствии с соотношениями симметрии пространственной группы позволяет получить положения всех атомов в кристалле, а также тепловые факторы этих атомов, характеризующие их малые тепловые колебания около положения равновесия. Поэтому в основе большинства методов анализа структуры лежит построение структурной модели и последующее определение ее параметров из дифракционных данных. Но при наличии динамического ориентационного беспорядка эти методы позволяют установить лишь средние равновесные положения молекул в структуре. Следовательно, они не помогут выявить тонкие особенности пространственного распределения атомной плотности в динамически разупорядоченных кристаллах.

Анализ структуры аморфного твердого тела требует иных, более общих подходов для описания взаимного расположения атомов: здесь используют функцию радиального распределения $g(r)$, характеризующую корреляции в расположении ближайших атомов. Физический смысл этой функции можно представить следующим образом. Выберем в аморфном веществе некий произвольный атом за начало координат (рис.3). Затем сконструируем сферический слой радиуса r и толщины dr с центром в выбранном атоме. Тогда

$$g(r) = \frac{n_0(r)}{4\pi r^2 \rho dr} \quad (1)$$

Здесь $n_0(r)$ — число атомов, попавших в сконструированный сферический слой, ρ — средняя атомная плотность (усреднен-

ное число атомов в единице объема).

Функция радиального распределения $g(r)$ отражает наличие беспорядка в кристалле и может быть так же получена из результатов дифракционного эксперимента. Однако при определении $g(r)$ в соответствии с формулой (1) все атомы кристалла считаются эквивалентными. Поэтому на основе только этой структурной характеристики без дополнительных предположений о симметрии расположения атомов в кристалле сложно понять, какой конкретно тип молекул ориентационно разупорядочен и какова геометрия ориентационного беспорядка.

Таким образом, для исследования геометрии ориентационного беспорядка в кристаллах требуются иные, более нестандартные подходы. В последнее время было развито несколько методов, позволяющих решить подобную задачу, среди которых стоит отдельно выделить обратный метод Монте-Карло и метод максимальной энтропии.

Игра в кости по-научному

Обратный метод Монте-Карло [3] изначально был создан для изучения структуры аморфных тел и жидкостей и лишь сравнительно недавно стал успешно применяться для решения обсуждаемых здесь задач [4, 5]. Как известно из теории дифракции, интенсивность измеренного в дифракционном эксперименте спектра $I(Q)$ пропорциональна так называемому полному структурному фактору $F(Q)$. Последний соответствует фурье-преобразованию функции $g(r)$, характеризующей пространственное распределение плотности рассеивающих излучение атомов в кристалле. Переменная Q , зависимость интенсивности от которой и регистрируют, — величина переданно-

го от нейтронной волны к образцу импульса; ее можно вычислить, зная угол рассеяния 2θ и длину нейтронной волны λ , как $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$ или, согласно закону Брэгга—Вульфа, как $Q = 2\pi/d_{hkl}$. С помощью обратного метода Монте-Карло производится анализ вклада в $F(Q)$ как от когерентного упругого рассеяния (дифракции), так и от некогерентного (диффузного) рассеяния.

Сначала создается исходная модельная конфигурация (обычно в форме куба), состоящая из заданного количества атомов N . На конфигурацию накладываются периодические граничные условия, т.е. функция, заданная в объеме куба, должна принимать одинаковые значения на противоположных его гранях. Размеры куба L выбираются в соответствии с известной плотностью системы $\rho = N/L^3$. Затем проводится моделирование, в результате которого находится та конфигурация атомов, которая отвечает экспериментальным дифракционным данным в пределах погрешности измерения.

Алгоритм расчета таков. Для исходной конфигурации атомов по формуле (1) вычисляется функция радиального распределения $g_0^c(r)$ и соответствующий полный структурный фактор $F_0^c(Q)$, являющийся ее фурье-образом. Затем модельное значение $F_0^c(Q)$ сравнивается с экспериментально измеренным $F^e(Q)$. Подобное сравнение можно провести, используя параметр максимального правдоподобия:

$$\chi_0^2 = \sum_{i=1}^m [F^e(Q_i) - F_0^c(Q_i)]^2 / \sigma^2(Q_i); \quad (2)$$

здесь $\sigma(Q_i)$ — экспериментальная погрешность в i -й точке дифракционного спектра, m — число точек спектра. Один из атомов смещается случайным образом. Для измененной конфигурации вычисляются новые $g_n^c(r)$, $F_n^c(r)$ и соответствующий параметр максимального правдоподобия χ_n^2 . В зависимости от значения χ_n^2 по сравнению с χ_0^2

новая конфигурация принимается с соответствующей вероятностью, и координаты атома в модели корректируются. Далее процедура повторяется.

В процессе работы алгоритма происходит уменьшение параметра χ^2 до некоторой минимальной величины, а полученное трехмерное распределение атомов будет отвечать экспериментальным данным в пределах ошибки*. К преимуществам метода следует отнести то, что он не требует предполагать что-либо заранее о характере потенциала межатомного взаимодействия.

Но зачастую существует несколько возможных вариантов расположения атомов в структуре, дающих примерно одинаковый вклад в дифракционный спектр. В этом случае удобнее использовать методы структурного анализа, позволяющие найти распределение рассеивающей плотности атомов без построения конкретной структурной модели для расчетов. Один из таких современных методов — метод максимальной энтропии. Его математические основы [6] были развиты для решения некоторых задач теории информации, а первые применения в области кристаллографии были связаны с поиском распределения электронной плотности в кристаллах по дифракционным данным. Развитие этого метода для изучения структуры дефектных и частично разупорядоченных кристаллов также оказалось перспективным.

В отличие от предыдущего метод максимальной энтропии учитывает лишь когерентное рассеяние: анализируется набор экспериментальных значений структурных факторов F_{hkl} соответствующих дифракционным пикам от различных семейств кристаллографических плоско-

* В структурном моделировании по обратному методу Монте-Карло используется марковский процесс, поэтому конечный результат не зависит от выбора исходной конфигурации.

стей с межплоскостными расстояниями d_{hkl} , т.е. при $Q = 2\pi/d_{hkl}$.

Здесь для расчетов задается исходная модельная атомная рассеивающая плотность $m(r)$ (например, просто однородное распределение атомной плотности по объему кристалла). Элементарная ячейка делится на M частей (пикселей) одинакового размера, при этом значение рассеивающей плотности атомов считается постоянным в пределах одного пикселя. Для нахождения искомого распределения атомной рассеивающей плотности в кристалле $\rho(r)$ вводится величина $S(\rho, m)$, имеющая смысл энтропии:

$$S(\rho, m) = -\sum_{j=1}^M p_j \ln \frac{p_j}{q_j},$$

$$\text{где } p_j = \frac{\rho(r_j)}{\sum \rho(r_j)}, \quad q_j = \frac{m(r_j)}{\sum m(r_j)}. \quad (3)$$

Затем используют итерационный алгоритм, основанный на поиске максимума специального функционала, который связан с величиной S и в качестве параметра включает уже знакомый нам параметр максимального правдоподобия (2), полученный из экспериментальных и рассчитанных значений F_{hkl} . Найденная таким образом рассеивающая плотность $\rho(r)$ — ближайшая к исходному распределению $m(r)$, которая согласуется с набором экспериментальных величин F_{hkl} в пределах экспериментальной погрешности.

Алгоритмы, лежащие в основе обратного метода Монте-Карло и метода максимальной энтропии, имеют принципиально различные механизмы работы, поэтому результаты анализа экспериментальных данных с помощью этих методов оказываются взаимодополняющими. Проиллюстрируем возможности их применения для исследования геометрии динамического ориентационного беспорядка на двух примерах — молекулярно-ионных кристаллах галогенидов аммония ND_4Cl и ND_4I .

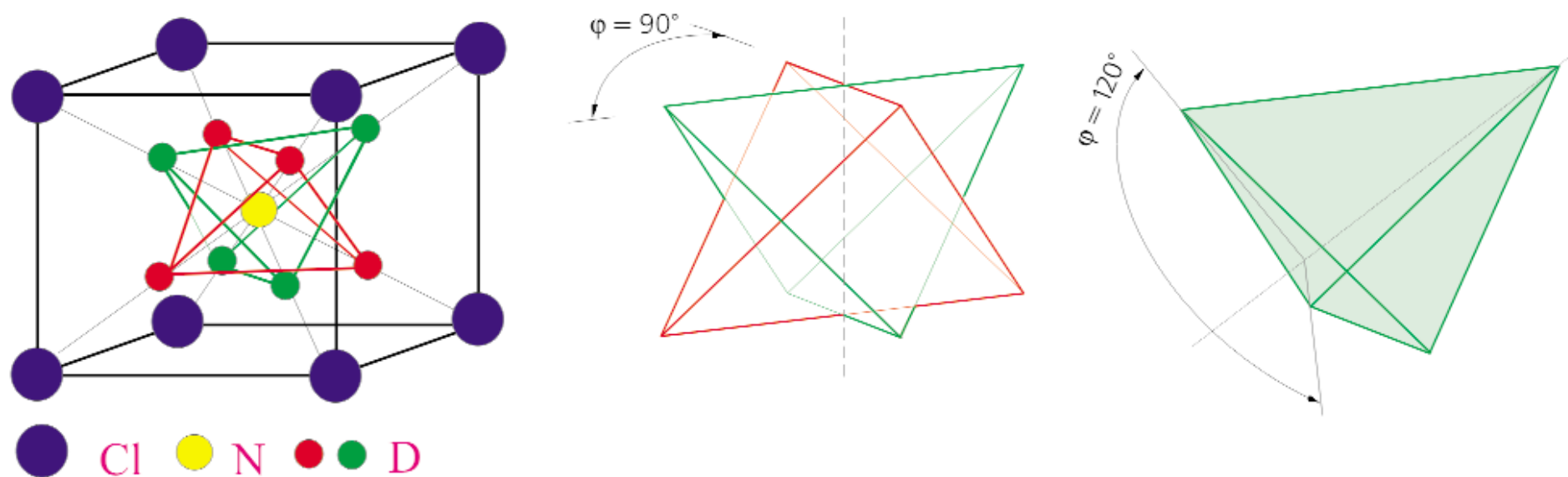


Рис.4. Структура ND_4Cl . Показаны два эквивалентных положения ионов аммония и возможные механизмы их переориентации.

Беспорядок с аммонием

Хлорид аммония ND_4Cl (NH_4Cl) — удобный модельный объект при теоретическом рассмотрении фазовых переходов типа порядок-беспорядок в молекулярно-ионных и молекулярных кристаллах. Различные явления, обнаруженные в этом соединении и характерные для многих других подобных кристаллов, привлекают внимание исследователей уже на протяжении целого ряда лет. Элементарная ячейка хлорида аммония при комнатной температуре имеет форму куба, в вершинах которого расположены ионы

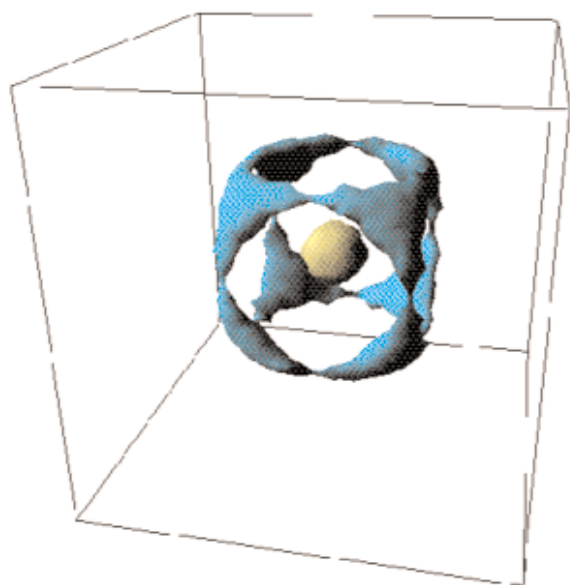


Рис.5. Пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl , усредненное во времени.

Cl^- , а в его центре — молекулярный ион ND_4^+ (рис.4). На каждый ион аммония приходится два энергетически эквивалентных положения (показанных на рис.4 разными цветами), поэтому ионы аммония случайным образом занимают одно из них. С течением времени ионы ND_4^+ могут совершать перескоки (переориентации) из одной эквивалентной позиции в другую, т.е. возникает динамический ориентационный беспорядок.

Ион аммония имеет форму тетраэдра, и смену им положения можно представить как скачкообразный поворот на 90° вокруг одной из его осей симметрии, которые проходят через центры двух противоположных ребер тетраэдра, перпендикулярных друг другу. Помимо этого, допустимы повороты ионов аммония на 120° вокруг осей симметрии другого типа, которые проходят через вершину и середину противоположного основания тетраэдра. Такие перемещения не приводят к новой ориентации иона (рис.4), но сопровождаются изменением распределения атомной плотности в процессе движения.

Анализируя геометрию ориентационного беспорядка в ND_4Cl , можно установить, какой тип ионных переориентаций является доминирующим [4]. В результате моделирования по обратному методу Монте-

Карло на основе нейтронного дифракционного спектра получено распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl , приведенное на рис.5.

Как видно из рис.5, это распределение имеет форму куба, что согласуется с локальной симметрией расположения ближайших ионов галогена вокруг иона аммония. Центры распределения плотности в вершинах куба (их восемь) отвечают равновесным положениям атомов дейтерия для двух эквивалентных ориентаций ионов ND_4^+ в структуре. Распределение плотности атомов D вокруг вершин соответствует либрационным колебаниям ионов ND_4^+ (угловым колебаниям ионов как целого вокруг положения равновесия). Ненулевая плотность атомов D вдоль ребер куба, соединяющих его вершины, — свидетельство переходов ионов аммония между двумя эквивалентными положениями путем скачкообразных поворотов на 90° .

Другому возможному типу переориентаций — поворотам ионов аммония на 120° , не приводящим к перескоку ионов из одного положения в другое, — должно соответствовать распределение плотности атомов D вдоль диагоналей граней куба. Как доказывает рис.5, атомы в этих областях замечены не были. Оценки показывают, что

вклад такого движения не может превышать 5%.

Построенная геометрическая картина динамического ориентационного беспорядка в ND_4Cl согласуется с результатами анализа динамических характеристик ориентационного беспорядка ионов аммония в родственном соединении NH_4Br с такой же структурой, полученных с помощью спектроскопии квазиупругого рассеяния нейтронов* [7]. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу корректности приведенных результатов.

«Либеральный» иодид

Иодид аммония ND_4I (NH_4I) демонстрирует более сложный случай ориентационного беспорядка ионов аммония, чем хлорид аммония. Элементарная ячейка ND_4I при комнатной температуре также имеет форму куба, в вершинах и центрах граней которого расположены ио-

ны I^- , а в центре самого куба и его ребер — ионы ND_4^+ (рис.6). Подобную структуру часто называют структурой типа поваренной соли NaCl . В ней ближайшие ионы йода формируют октаэдр, в центре которого располагается тетраэдрический ион ND_4^+ . В такой конфигурации нельзя одновременно приблизить все четыре N-D связи ионов аммония к шести ионам йода на одинаковые минимально возможные расстояния, чтобы сформировались четыре равноправных водородных $\text{N-D}\cdots\text{I}$ связи, как это было в случае ND_4Cl (рис.6). Поэтому ND_4I характеризуется большей степенью разупорядочения ионов, близкой к почти свободному вращению.

Для описания равновесной кристаллической структуры ND_4I подходят несколько возможных моделей, различие между которыми заключается в количестве рассматриваемых $\text{N-D}\cdots\text{I}$ связей, имеющих одинаковую длину. В самой симметричной из них число эквивалентных положений для ионов аммония минимально (равно восьми), причем три из четырех связей ионов аммония с йодом имеют одинаковые длины

и ориентированы под небольшими углами по отношению к координатным осям x , y и z , а четвертая связь лежит вдоль пространственной диагонали куба (рис.6) [8].

Однозначно определить с помощью обычных методов структурного анализа, какая из предполагаемых моделей структуры ND_4I реализуется в действительности, практически невозможно. Для этого требуется проанализировать геометрию ориентационного беспорядка ионов аммония, определяющую пространственное распределение атомов дейтерия в структуре.

Поскольку в случае ND_4I существует много эквивалентных положений для ионов аммония, чтобы получить достоверный результат, желательно использовать несколько методов, основанных на разных принципах поиска распределения атомной рассеивающей плотности в кристалле. Поэтому для расчетов на основе нейтронного дифракционного спектра ND_4I применялся как обратный метод Монте-Карло, так и метод максимальной энтропии [5].

Полученное в результате моделирования первым методом распределение атомной плот-

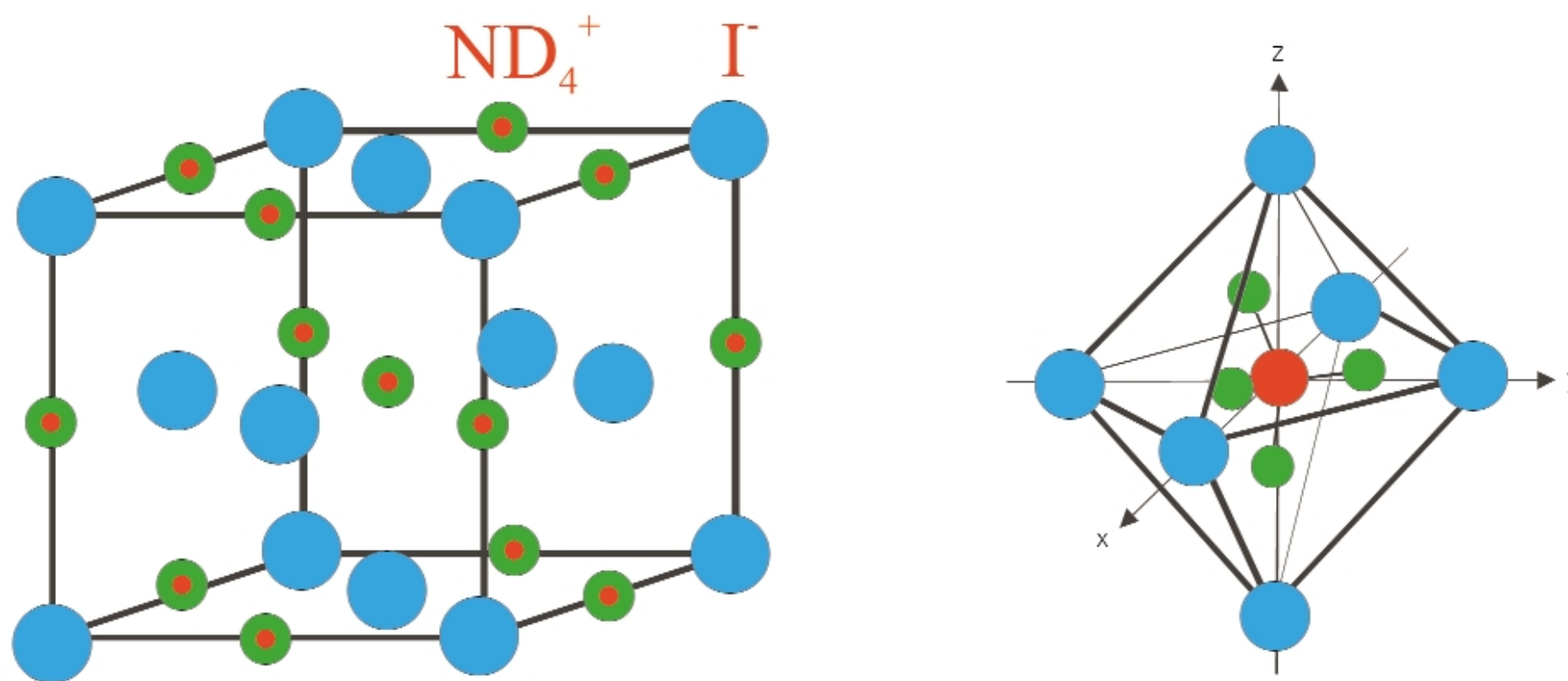


Рис.6. Кристаллическая структура ND_4I (слева). Разупорядоченные ионы аммония изображены как единое целое в виде двухцветных кружков. Октаэдрическое окружение иона аммония (справа). Показано одно из возможных положений иона ND_4^+ для структурной модели, в которой три из четырех связей $\text{N-D}\cdots\text{I}$ имеют одинаковую длину.

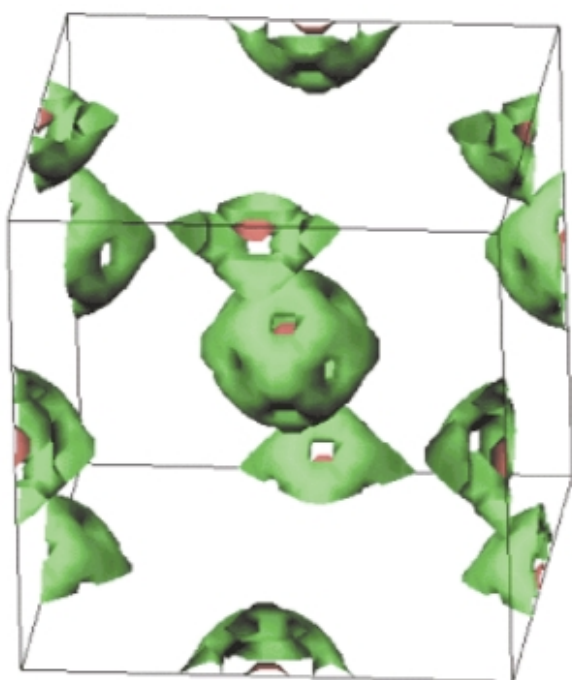


Рис.7. Усредненное во времени пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4I .

ности дейтерия в элементарной ячейке показано на рис.7. Оно имеет форму октаэдра, что отражает локальную симметрию расположения ближайших ионов галогена вокруг иона аммония. Такая картина соответствует вышеописанной структурной модели, в которой существует восемь эквивалентных положений для ионов аммония. Связи N–D, ориентированные вблизи осей x , y и z , формируют анизотропные распределения атомной плотности дейтерия (на картинке видны выступы и впадины), а связи N–D, ориентированные вдоль пространственных диагоналей куба, — сферические распределения, которые уширены за счет либрационных колебаний ионов аммония. Наличие областей перекрытия у этих распределений показывает, что переориентации ионов аммония в ND_4I происходят за счет скачкообразных поворотов

N–D связей из положений, ориентированных вдоль пространственных диагоналей куба, к положениям вблизи осей x , y , z .

Для независимой проверки результатов анализ структуры ND_4I также был проведен с помощью метода максимальной энтропии. Сравнить распределения рассеивающей атомной плотности, найденные разными методами, удобно по контурным картам, на которых линии соединяют точки с одинаковыми значениями плотности атомов. Такие карты для дейтерия в сечениях элементарной ячейки кристалла плоскостями, перпендикулярными одному из направлений — x , y или z (для кубического кристалла они эквивалентны), приведены на рис.8. Как видно, результаты моделирования обоими методами, несмотря на различие принципов их расчетов, хорошо согласуются между собой.

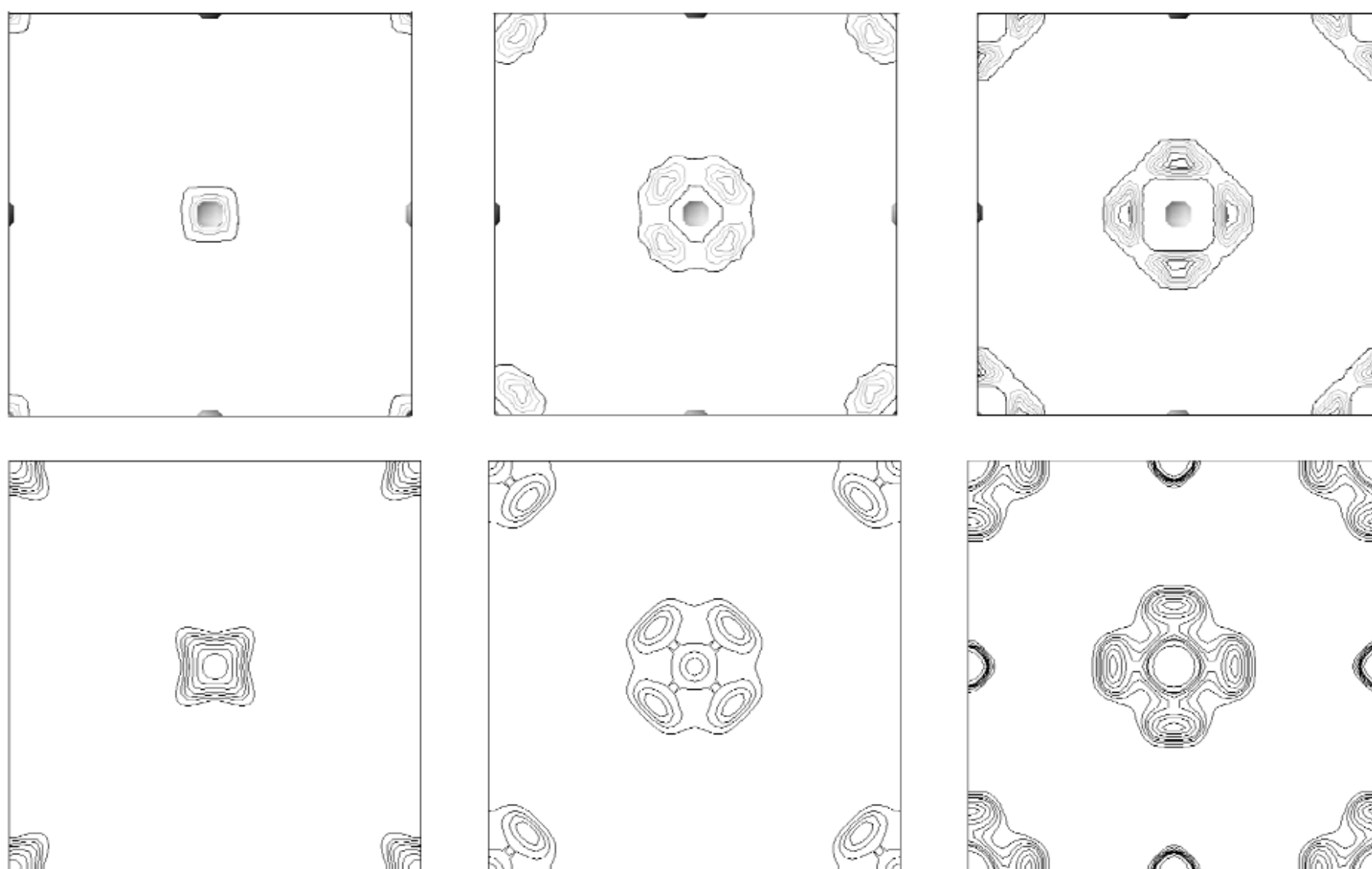


Рис.8. Контурные карты распределения плотности атомов дейтерия в сечениях элементарной ячейки плоскостями, перпендикулярными направлению z . Расстояние между плоскостями 0.483 \AA . Распределение справа соответствует сечению, проходящему через центр куба. Вверху — результат, полученный обратным методом Монте-Карло. Внизу — результат, полученный методом максимальной энтропии.

Геометрическая картина ориентационного беспорядка ионов аммония в ND_4I подтверждается также данными проведенных ранее исследований иодида аммония методом спектроскопии квазиупругого рассеяния нейтронов [9]. Определенные тогда динамические характеристики ориентационного беспорядка удалось разумно интерпретировать только в предположении, что ионы аммония совершают скачкообразные повороты на углы, меньшие 90° . Однако на основе одних динамических характеристик построить конкретную геометрическую модель ориентационного беспорядка в иоиде аммония не удалось.

На примере кристаллов ND_4Cl и ND_4I мы попытались проиллюстрировать возможности исследования геометрических характеристик динамического ориентационного беспорядка

в кристаллах с помощью нетрадиционных методов структурного анализа — обратного метода Монте-Карло и максимальной энтропии. Области применения этих методов в современной физике конденсированных сред постоянно расширяются. Так, недавно метод Монте-Карло был успешно использован для исследования трансляционной диффузии атомов в частично разупорядоченных кристаллах. Подобный подход позволил выяснить макроскопический механизм ионной проводимости в суперпротонном проводнике CsHSO_4 [10]. Моделирование дало возможность проследить траекторию диффузионного движения протонов по кристаллу и вычислить соответствующие коэффициенты диффузии.

Широкие перспективы для исследования структуры сложных кристаллических систем

с динамическим разупорядочением отдельных молекулярных групп или атомов открывает совместное применение стандартных методов и нетрадиционных методов структурного анализа. Сначала в рамках первых строится структурная модель упорядоченного кристаллического «остова» и устанавливаются равновесные положения разупорядоченных молекулярных групп и атомов. Затем с помощью вторых определяется геометрия ориентационного беспорядка разупорядоченных молекул или траектории диффузионного движения разупорядоченных атомов в кристалле. Можно быть уверенными, что таким образом удастся получить много новых интересных результатов. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 00-02-17199.

Литература

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах / Пер. с англ. под ред. Г.Н.Жижина. М., 1982.
2. Уиндзор К. Рассеяние нейтронов от импульсных источников. М., 1985.
3. McGreevy R.L. // Nucl. Instr. and Meth. 1995. V.A354. P.1—16.
4. Belushkin A.V., Kozlenko D.P., McGreevy R.L. et al. // Physica B. 1999. V.269. P.297—303.
5. Kozlenko D.P., Belushkin A.V., Knorr K. et al. // Physica B. 2001. V.299. P.46—55.
6. Gilmore C.J. // Acta Cryst. 1996. V.A52. P.561—589.
7. Lechner R.E., Badurek G., Dianoux A.J. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V.73. P.934—939.
8. Paasch M., McIntyre G.J., Reehuis M. et al. // Z. Phys. 1996. V.B99. P.339—344.
9. Goyal P.S., Dasannacharya B.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. V.12. P.219—234.
10. Zetterström P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. 1999. V.116. P.321—329.