

УДК: 538.9/548.73

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ ЛИНЕЙНОГО И КВАДРАТИЧНОГО РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕОРИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

Крисько Олег Валентинович,

канд. физ.-мат. наук,

профессор кафедры математики и информатики,

e-mail: krisko1952@mail.ru,

Московский университет имени С.Ю. Витте, г. Москва,

Скоробогатова Татьяна Васильевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики факультета систем самолетов и комплексов,

e-mail: tankris@mail.ru,

Московский государственный технический университет гражданской авиации, г. Москва,

Силонов Валентин Михайлович,

д-р физ.-мат. наук, главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела,

e-mail: silonov_v@mail.ru,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

В работе рассматривается методика моделирования диффузного рассеяния рентгеновских лучей поликристаллами (ДРРЛ) твердых растворов металлов с учетом искажения идеальной решетки из-за различия в размерах атомов (размерный эффект) в макроскопической и микроскопической теориях. Сравниваются макроскопическая и микроскопическая модели расчета структурных факторов размерных эффектов. Показано, что линейный структурный фактор в микроскопической и макроскопической модели отличаются незначительно. Квадратичный структурный фактор, рассчитанный в макромоделе, значительно отличается от квадратичного структурного фактора микромодела. В результате делается вывод о том, что при моделировании необходимо использование микроскопической модели. Показано, что модель интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами металлов значительно зависит от параметров порядка при учете структурных факторов размерного эффекта даже при малой разности рентгеновских формфакторов атомов твердого раствора.

Ключевые слова: твердые растворы металлов, диффузное рассеяние рентгеновских лучей, ближний порядок, размерный эффект, упругие константы металлов

DOI 10.21777/2500-2112-2018-1-74-84

Введение

Одним из вкладов в диффузное рассеяние рентгеновских лучей (ДРРЛ) является рассеяние, обусловленное статическими смещениями атомов. Учет этого рассеяния является важной задачей, которая до сих пор решена не полностью [1–4], особенно для случая многокомпонентных сплавов.

Эксперимент не всегда пригоден для изучения объектов микромира и мегамира. Поэтому в современной науке особая роль отводится моделированию. Модель замещает реальный объект, воспроизводя его особенности. С другой стороны, моделирование различных процессов позволяет находить параметры, характеризующие изучаемые явления. Построение и изучение модели позволяет выявлять и анализировать закономерности изучаемого процесса без вмешательства в окружающий мир [5]. Наиболее перспективным является математическое моделирование, так как математические модели безразличны к материальному основанию – будь то процессы в живой природе или общественные и духовные.

В настоящей работе при моделировании ДРРЛ используется ряд макро- и микромоделей. В макромоделах твердое тело рассматривается как анизотропная или изотропная (в зависимости от модели) сплошная среда, т.е. не учитывается дискретность структуры. В микромоделах дискретность учитывается, однако, имеющаяся: в литературе информация о силах взаимодействия между атомами не всегда

надежна в связи, с чем приходится при проведении исследований прибегать к использованию дополнительных приближений, в частности пренебрегать влиянием корреляций в расположении атомов, хотя оно может быть значительным.

В данной работе проводится сравнительный анализ макро- и микромоделей, изучение влияния ближнего порядка на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей за счет статических смещений атомов, приведены результаты моделирования структурных факторов размерного эффекта (СФРЭ), обусловленных статическими смещениями атомов растворов.

Моделирование линейного и квадратичного СФРЭ проводилось в рамках Борновской модели кристалла и теории флуктуационных волн Кривоглаза [1]. Использование модели Борна-Бегби позволило построить модели функций СФРЭ для ГЦК и ОЦК твердых растворов с известными модулями упругости с целью последующего их использования при расчете параметров порядка из интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей. В работе приведена методика построения моделей СФРЭ. Предполагается регистрация программы моделирования СФРЭ при различных заданных значениях параметров модели.

1 Статические смещения атомов в твердых растворах замещения в макро- и микромоделях

В [1] предполагается, что статические смещения атомов из положения равновесия в твердом растворе линейно зависят от концентрации. Данное приближение корректно в случае отсутствия ближнего порядка. В этом приближении при определении Фурье-образа статических смещений можно использовать суперпозиционное приближение, согласно которому:

$$\mathbf{U}_Q = \mathbf{A}_Q \cdot \mathbf{C}_Q, \quad (1)$$

где \mathbf{Q} – волновой вектор в зоне Бриллюэна;

\mathbf{U}_Q – Фурье-амплитуда статических смещений;

\mathbf{C}_Q – Фурье-амплитуда флуктуационных волн концентрации;

\mathbf{A}_Q – коэффициент пропорциональности.

При использовании данного приближения задача вычисления статических смещений сводится к получению коэффициентов. Для их определения можно воспользоваться условиями равновесия относительно смещений атомов.

Макроскопическая модель упругого анизотропного континуума

В макроскопическом приближении флуктуационное изменение концентрации характеризуется непрерывным распределением функции $\delta C(\mathbf{r})$, а смещения атомов – тензором деформации \mathbf{u}_{ij} и вектором смещений \mathbf{u}_i . Неоднородное изменение концентрации приводит к появлению линейных относительно \mathbf{u}_{ij} членов в \mathbf{u}_{ij} выражении для плотности свободной энергии твердого раствора F^0 , рассматриваемой как функция \mathbf{u}_{ij} .

Для упругого анизотропного континуума свободную энергию можно записать в виде:

$$F^0 = F_0^0 + \frac{1}{2} \lambda_{ijlm} u_{ij} u_{lm} - \lambda_{ijlm} L_{lm} u_{ij} \delta C, \quad (2)$$

где F_0^0 – не зависит от $\delta C(\mathbf{r})$ и \mathbf{u}_{ij} ;

λ_{ijlm} – компоненты тензора модулей упругости, по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование от 1 до 3.

Используя уравнения равновесия для \mathbf{Q} -ой флуктуационной волны, соотношения (1) и предполагая известной зависимость размера и формы элементарной ячейки от концентрации, можно получить систему трех неоднородных линейных уравнений для определения коэффициентов \mathbf{A}_Q :

$$Q \lambda_{ijlm} n_j n_l A_{Qm} = \lambda_{ijlm} n_j L_{lm}, \quad (3)$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$ и n_i – компоненты единичного вектора $\mathbf{n} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$

В случае кубического кристалла:

$$L_{xx} = L_{yy} = L_{zz} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial C} \quad (4)$$

и систему (3) можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
 D_{im}A_{Qm} &= P_{Qi}, \\
 D_{11} &= C_{44} + (C_{11} - C_{44})n_x^2, \\
 D_{12} &= (C_{12} + C_{44})n_x n_y, \\
 P_{Q1} &= \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial C} \cdot \frac{n_x}{|\mathbf{Q}|}.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Решение (5) можно представить следующим образом:

$$A_{Qx} = \frac{1}{3} \cdot \frac{C_{11} + 2C_{12}}{|\mathbf{Q}|G} (1 + \xi n_y^2)(1 + \xi n_z^2) \frac{\partial v}{\partial C} \cdot n_x,
 \tag{6}$$

где $G = C_{11} + \xi(C_{11} + C_{12})(n_x^2 n_y^2 + n_x^2 n_z^2 + n_y^2 n_z^2) + \xi^2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})n_x^2 n_y^2 n_z^2$

и $\xi = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{44}}$ параметр, характеризующий упругую анизотропию кристалла.

A_{Qy} и A_{Qz} получаются из (6) циклической перестановкой.

Макроскопическая модель упругого изотропного континуума

В приближении изотропного континуума, уравнения для A_Q , когда $\xi=0$, упрощаются и тогда:

$$\mathbf{A}_Q = a_q \cdot \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|^2},
 \tag{7}$$

где $a_q = \frac{1}{3} \cdot \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{44}} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial C}$.

или, выражая упругие модули через коэффициент Пуассона σ , получим:

$$a_q = \frac{1}{3} \cdot \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial C}.$$

В этом случае $A_Q \parallel \mathbf{Q}$ и выражение для вклада в диффузное рассеяние за счет размерного эффекта в поликристалле, можно получить аналитически [2].

Микроскопическая модель Борна-Бегби

При рассмотрении волн флуктуации концентрации, которые характеризуются расположением ближайших соседей в решетке: твердого раствора, необходимо использование микроскопической модели, учитывающей атомную структуру сплава. В этом случае внутреннюю энергию двухкомпонентного раствора можно представить в виде [1]:

$$F_0 = F_0^0 - \sum_{s,s'=1}^N \mathbb{F}_{ss'i} (C_{s'} - C) + \sum_{s,s'=1}^N D_{ijss'} u_{si} u_{s'j},
 \tag{8}$$

где $C_s = \begin{cases} 0, & \text{если в } s \text{ узле атом сорта } A \\ 1, & \text{если в } s \text{ узле атом сорта } B \end{cases}$.

Из условия равновесия относительно смещений, используя (1) можно получить уравнения для A_Q , аналогичные (3):

$$\sum_{j=1}^3 D_{Qij} \mathbf{A}_{Qj} = \mathbb{F}_{Qi} \quad (i = 1, 2, 3),
 \tag{9}$$

где $\mathbb{F}_{Qi} = -\sum F_{ss'i} \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})]$, $D_{Qij} = \sum D_{ss'ij} \exp[i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})]$.

Нахождение коэффициентов A_Q из уравнений (8-9) связано с задачей, определения динамической матрицы \mathbf{D}_Q и квазиупругой силы \mathbf{F}_Q , которая сама по себе является сложной, так как необходимо знание сил взаимодействия атомов в твердом растворе.

Для нахождения матрицы \mathbf{D}_Q и квазиупругой силы \mathbf{F}_Q наиболее простой является модель, предложенная Борном – Бегби [5, 6], в которой учитывается взаимодействие ближайших соседей и нецентральные силы. В пределе малых Q она полностью, совпадает с макроскопической моделью анизотропного континуума.

Компоненты динамической матрицы кристалла для *гранецентрированной кубической* решетки в модели Борна-Бегби рассчитываются по формулам:

$$D_{QXX} = dC_{11}\left[2 - \cos\frac{Q_x d}{2}\left(\cos\frac{Q_y d}{2} + \cos\frac{Q_z d}{2}\right)\right] - (2C_{44} - C_{11})d\left[1 - \cos\frac{Q_y d}{2}\cos\frac{Q_x d}{2}\right];$$

$$D_{QXY} = D_{QYX} = d(C_{12} + C_{14})\sin\frac{Q_x d}{2}\sin\frac{Q_y d}{2}; \quad (10)$$

Для *объемно-центрированной кубической* решетки:

$$D_{QXX} = 4dC_{44}\left[1 - \cos\frac{Q_x d}{2}\cos\frac{Q_y d}{2}\cos\frac{Q_z d}{2}\right] + d(C_{11} - C_{14})(1 - \cos Q_x d);$$

$$D_{QXY} = D_{QYX} = 2d(C_{11} + 2C_{12})\sin\frac{Q_x d}{2}\sin\frac{Q_y d}{2}\sin\frac{Q_z d}{2}, \quad (11)$$

где d – межплоскостное расстояние;

Q_x, Q_y, Q_z – проекции вектора рассеяния, приведенные к первой зоне Бриллюэна;

D_{QIJ} – компоненты динамической матрицы кристалла;

$I, J - X, Y, Z$ – индексы проекций в декартовой системе координат.

Остальные компоненты динамической матрицы получаются циклической перестановкой индексов.

Фурье-образ статических смещений атома раствора из положения равновесия в данной модели представляются в виде векторного произведения \mathbf{D}_Q – динамической матрицы и \mathbf{F}_Q – Фурье-образа квазиупругой силы:

$$\mathbf{A}_Q = \mathbf{D}_Q \times \mathbf{F}_Q. \quad (12)$$

В модели Борна-Бегби \mathbf{F}_Q Фурье-образ квазиупругой силы для кубических кристаллов предлагается вычислять с помощью следующих соотношений.

Для *гранецентрированной кубической* решетки:

$$F_{QX} = \frac{d^2}{12}(C_{11} + 2C_{12})\sin\frac{Q_x d}{2}\left(\cos\frac{Q_y d}{2} + \cos\frac{Q_z d}{2}\right)\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial C}. \quad (13)$$

Для *объемно-центрированной кубической* решетки:

$$F_{QX} = \frac{d^2}{3}(C_{11} + 2C_{12})\sin\frac{Q_x d}{2}\left(\cos\frac{Q_y d}{2} + \cos\frac{Q_z d}{2}\right)\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial C}. \quad (14)$$

Остальные компоненты квазиупругой силы получаются циклической перестановкой индексов. \mathbf{F}_Q зависят от упругих постоянных C_{11}, C_{12}, C_{44} .

2 Сравнение макро- и микроскопических моделей

В случае разбавленных твердых растворов, анализ применимости макро- и макроскопических моделей был проведен в [6]. Микроскопическая модель основывалась на теории псевдопотенциалов, а макроскопическая – на модели упругого анизотропного континуума [1]. Расчеты полей смещений вокруг примесей замещения [6] показали, что обе модели (рисунок 1) дали близкие значения в районе 8–10 координационных сфер. Вблизи примеси, т.е. до 8-ой координационной сферы, макроскопическая модель дает завышенные значения смещений атомов. Микроскопическая модель, дает верную асимптотику при малых r (r – расстояние от примеси до атомов матрицы). Значительное различие результатов, полученных в этих двух моделях на малых расстояниях от примеси, объясняется ограниченностью модели упругого континуума, которая не учитывает дискретное строение сплава, то есть неверна на расстояниях порядка расстояний между атомами.

Для сопоставления моделей, описанных выше, был выбран сплав Cu – 22.7 ат.%Zn, для которого известны экспериментальные значения упругих постоянных C_{11}, C_{12} и C_{44} [7] и зависимость объема V от концентрации:

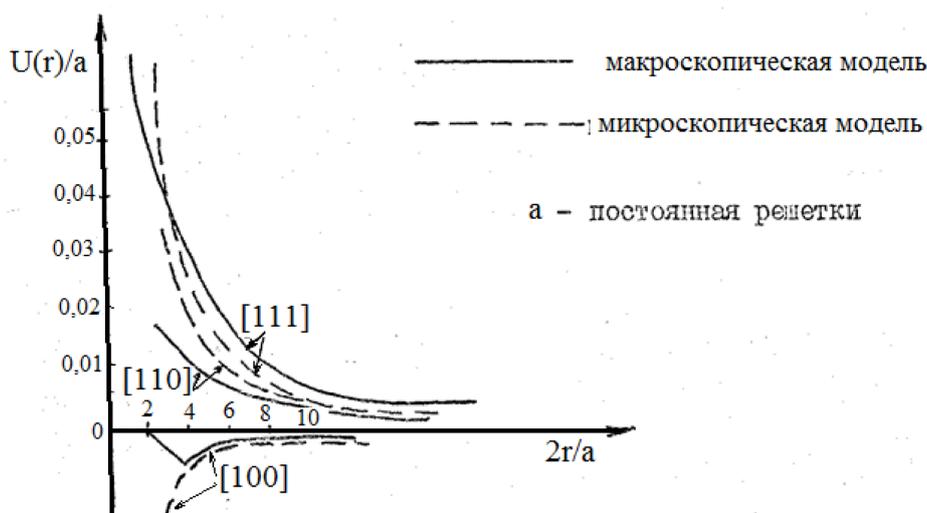


Рисунок 1 – Радиальные смещения атомов матрицы при внесении примеси К в Na [6]

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial C} = 0,19. \tag{15}$$

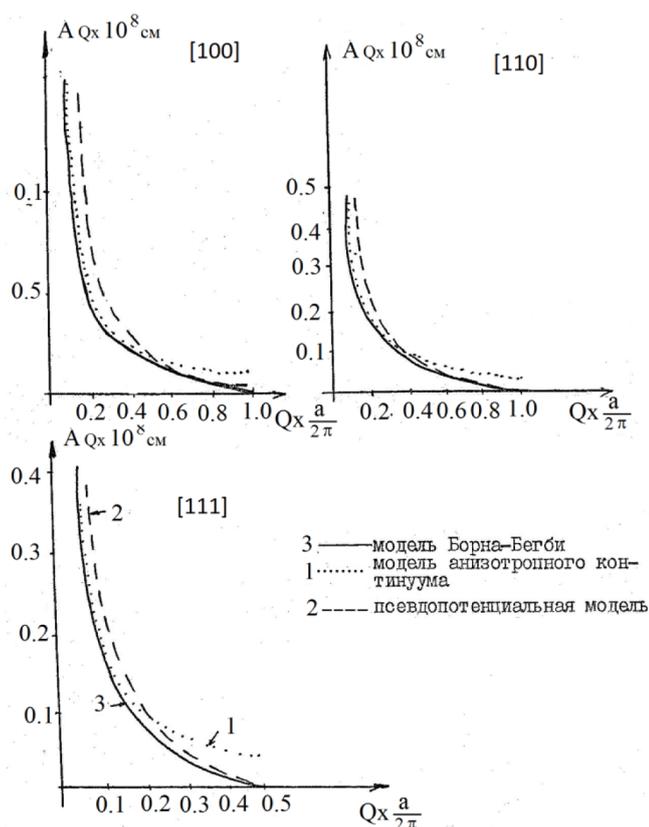


Рисунок 2 – Проекция коэффициентов A_{Qx} в направлениях высокой симметрии [100], [110], [111] как функций x -ой проекции вектора Q рассчитанные в трех моделях для твердого раствора $\text{Si} - 22.7\text{at}\% \text{Zn}$, $a=3.65\text{\AA}$, $C11=156.4 \text{ ГПа}$, $C12=113.4 \text{ ГПа}$, $C44=77.4 \text{ ГПа}$

На рисунке 2 приведены зависимости x -ой компоненты вектора A_{Qx} в направлениях [100, 110, 111]. Для всех трех направлений характер поведения и относительное расположение трех кривых аналогичны. При малых Q_x кривая 2 расположена выше кривых 3 и 1, которые при уменьшении Q_x начинают сливаться. При больших Q_x , т.е. при Q в районе границы зоны Бриллюэна кривые 2 и 3 сливаются, а

кривая I проходит выше. Причем при $Q = \frac{G}{2}$ функция A_{Qx} , рассчитанная в микроскопических моделях, обращается в нуль, а A_{Qx} , рассчитанные в модели анизотропного континуума, принимают значения отличные от нуля. Такое поведение A_{Qx} объясняется ограниченностью области применимости макроскопической теории, которая не учитывает трансляционной симметрии решетки.

Рассмотрим $Q = \frac{G}{2}$, здесь G – вектор обратной решетки. Из условия трансляционной инвариантности следует:

$$\mathbf{A}_{G/2} = \mathbf{A}_{G/2-G} = \mathbf{A}_{-G/2}, \quad (16)$$

в тоже время в силу нечетности A_Q

$$\mathbf{A}_{-G/2} = -\mathbf{A}_{G/2}. \quad (17)$$

Одновременно равенства (16) и (17) могут выполняться только в том случае, если:

$|\mathbf{A}_{G/2}| = 0$, т.е. $A_{G/2,\alpha} = 0$, ($\alpha = x, y, z$), $\frac{G}{2}$ входит в область определения A_Q . Отсюда можно сделать вывод о том, что использование макроскопических моделей, при значениях Q близких значениям, соответствующим границам зоны Бриллюэна, может привести к значительным ошибкам.

Из сравнения приведенных результатов видно, что использование макроскопической модели при расчете модулирующих функций размерного эффекта может дать значительные ошибки, поскольку съемка диффузного рассеяния при получении параметров порядка проводится вдали от структурных линий, в области, где макроскопическая модель дает завышенные значения для A_Q .

3 Моделирование интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей в макро- и микроскопических моделях

На основе теории флуктуационных волн в [1] получено выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами с учетом, как ближнего порядка, так и размерных эффектов. Для случая двухкомпонентных твердых растворов интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей за счет ближнего порядка, линейного размерного эффекта и квадратичного размерного эффекта для монокристаллов записывается в виде:

$$I_D = NC_A C_B \sum_s \alpha(\mathbf{R}_s) \cdot \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_s) [(f_B - f_A) + \langle f \rangle (qA_Q)]^2, \quad (18)$$

где $|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ и $Q = q - G$;

s – индекс узла кристаллической решетки в прямом пространстве;

θ – Брэгговский угол рассеяния;

λ – длина волны;

q – вектор рассеяния;

Q – вектор рассеяния, приведенный к первой зоне Бриллюэна;

N – число атомов в элементарной ячейке;

C_A, C_B – концентрации компонент А и В соответственно;

f_a, f_b – рентгеновские форм-факторы рассеяния атомов А и В;

$a(\mathbf{R}_s)$ – параметры ближнего порядка, и $\langle f \rangle = C_A f_A + C_B f_B$.

Интенсивность рассеяния, обусловленную статическими смещениями и ближним порядком для монокристалла, записывают в виде суммы трех членов:

$$I_D = I_{\Pi} + I_{\text{ЛРЭ}} + I_{\text{КРЭ}}, \quad (19)$$

где

$$I_{\Pi} = NC_A C_B (f_A - f_B)^2 \sum_{\mathbf{R}_s} \alpha(\mathbf{R}_s) \cdot \cos(q\mathbf{R}_s), \quad (20)$$

$$I_{\text{ЛРЭ}} = NC_A C_B (f_A - f_B) \cdot \langle f \rangle \sum_{R_s} \alpha(R_s) \cdot \cos(qR_s) \cdot (qA_Q), \quad (21)$$

$$I_{\text{КРЭ}} = NC_A C_B \langle f \rangle^2 \sum_{R_s} \alpha(R_s) \cdot \cos(qR_s) \cdot (qA_Q)^2. \quad (22)$$

При расчете интенсивности диффузного рассеяния поликристаллами выражение (18) необходимо усреднить по всем ориентировкам вектора рассеяния. Аналитически это можно сделать лишь для интенсивности без учета ближнего порядка $I_{\text{П}}$, выражение для которой имеет вид:

$$I_{\text{П}} = NC_A C_B (f_B - f_A)^2 \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin(|\mathbf{q}| \cdot |\mathbf{R}_i|)}{|\mathbf{q}| \cdot |\mathbf{R}_i|}, \quad (23)$$

где C_i – координационное число;

a_i – параметры ближнего порядка для i -ой координационной сферы.

Остальные два члена можно усреднить аналитически лишь с использованием макроскопической модели. При использовании макроскопической модели, зона Бриллюэна заменяется равновеликой сферой Дебая и усреднение проводится по сечениям сферы Дебая соответствующих узлов обратной решетки сферой радиуса $|\mathbf{q}|$ [3].

При использовании микроскопической модели усреднение по всем ориентировкам вектора рассеяния можно провести лишь численно, интегрируя в сферических координатах по углам γ и ϕ . Причем в случае кристалла кубической сингонии расчет можно сократить в 48 раз, используя кубическую симметрию кристалла. В результате усреднение проводится в телесном угле, ограниченном плоскостями:

$$z=0; \quad x-y=0; \quad y-z=0.$$

Численное интегрирование по углу γ удобно проводить с помощью метода численного интегрирования функций умноженных на \sin или \cos (метод Филона). Численное интегрирование по углу ϕ можно проводить любым из известных методов. При этом нужно обращать внимание на то, чтобы вектор рассеяния не принимал значений, при которых знаменатель подынтегральных функции в (25)–(28) обращался в нуль или был близок к нулю, в противном случае неизбежны ошибки.

Поскольку \mathbf{F}_Q и \mathbf{D}_Q , а следовательно, и \mathbf{A}_Q обладают трансляционной симметрией, то нет необходимости приводить к первой зоне Бриллюэна вектор рассеяния, который является аргументом этих функций. Таким образом, интегрирование проводилось в следующих пределах:

$$b = \frac{\pi}{2}; \quad C' = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\sin \left(\frac{\phi}{\sqrt{1 + \sin^2 \phi}} \right) \right), \quad (24)$$

$$S(q)_{0,\text{лрЭ}} = \frac{24}{\pi} \int_0^{\frac{b}{2}} d\phi \int_b^{C'} (\mathbf{qA}_Q) \cos(\gamma) d\gamma \equiv 2 \left\langle (\mathbf{qA}_Q) \right\rangle_{\phi,\gamma}, \quad (25)$$

$$S(q)_{0,\text{крЭ}} = \frac{24}{\pi} \int_0^{\frac{b}{2}} d\phi \int_b^{C'} (\mathbf{qA}_Q)^2 \cos(\gamma) d\gamma \equiv \left\langle (\mathbf{qA}_Q)^2 \right\rangle_{\phi,\gamma}, \quad (26)$$

$$S(q)_{i,\text{лрЭ}} = -\frac{24}{\pi} \int_0^{\frac{b}{2}} d\phi \int_b^{C'} \sum_{j=1}^m (\mathbf{qA}_Q) \cos(QR_i^j) \cos(\gamma) d\gamma \equiv -2 \left\langle (\mathbf{qA}_Q) \sum_{j=1}^{m_i} \cos(QR_i^j) \right\rangle_{\phi,\gamma}, \quad (27)$$

$$S(q)_{i,\text{крЭ}} = -\frac{24}{\pi} \int_0^{\frac{b}{2}} d\phi \int_b^{C'} \sum_{j=1}^m (\mathbf{qA}_Q)^2 \cos(QR_i^j) \cos(\gamma) d\gamma \equiv \left\langle (\mathbf{qA}_Q)^2 \sum_{j=1}^{m_i} \cos(QR_i^j) \right\rangle_{\phi,\gamma}, \quad (28)$$

где $S(q)_{0,\text{лрЭ}}$, $S(q)_{0,\text{крЭ}}$ – структурные факторы размерного эффекта для ‘нулевой’ сферы, т.е. в отсутствии ближнего упорядочения атомов компонент, $S(q)_{i,\text{лрЭ}}$, $S(q)_{i,\text{крЭ}}$ – структурные факторы размерного эффекта для i -ой сферы.

Для анализа влияния различных приближений на рассчитываемые значения интенсивности I_d диффузного рассеяния поликристаллическими сплавами, нами было проведено сравнение интенсивности диффузного рассеяния, обусловленной линейным и квадратичным размерными эффектами, рассчитанной по формулам работы [2] в изотропной континуальной модели и по формулам (25)–(28) в микроскопической модели, где для расчета матрицы \mathbf{D}_Q и квазиупругой силы \mathbf{F}_Q использовались выражения, полученные в модели Борна-Бегби (10)–(11).

Как показано выше, в микроскопической модели вследствие трансляционной симметрии \mathbf{A}_Q при $Q = \frac{G}{2}$ обращаются в нуль.

Сравнение вышеописанных моделей иллюстрируется на рисунках 3 и 4. Из рисунков видно, что для линейного размерного эффекта периоды осцилляций для обеих моделей близки и связаны с положениями структурных максимумов, также видно, что амплитуды колебаний линейной СФЗЭ различны. Но, несмотря на различия, все приведенные модели можно использовать при оценке значений интенсивностей диффузного рассеяния, обусловленного линейной СФЗЭ, так как в областях, где ведется съемка диффузного рассеяния, все модели дают близкие результаты. Такой характер поведения кривых на рисунке 3 можно объяснить нечетностью функции \mathbf{A}_Q , вследствие чего при усреднении по всем углам вектора рассеяния происходит сокращение ошибок. Противоположная картина наблюдается в случае рассеяния, обусловленного квадратичным размерным эффектом (рисунок 4), поскольку в соответствующее выражение (26) произведение \mathbf{A}_Q на вектор рассеяния входит во второй степени. В этом случае при численном усреднении ошибки складываются. Так, кривые макроскопической модели (рисунок 4) лежат гораздо выше, чем микроскопической. Из сравнения кривых можно сделать вывод о том, что учет дискретности структуры (зануление \mathbf{A}_Q в районе границ зоны Бриллюэна) приводит к значительному понижению интенсивности за счет квадратичного размерного эффекта, а сравнивая кривые континуальной и микроскопической моделей, можно видеть, что завышение \mathbf{A}_Q в районе малых Q (рисунок 4) приводит к значительному завышению интенсивности за счет квадратичного размерного эффекта в районе сверхструктурных максимумов.

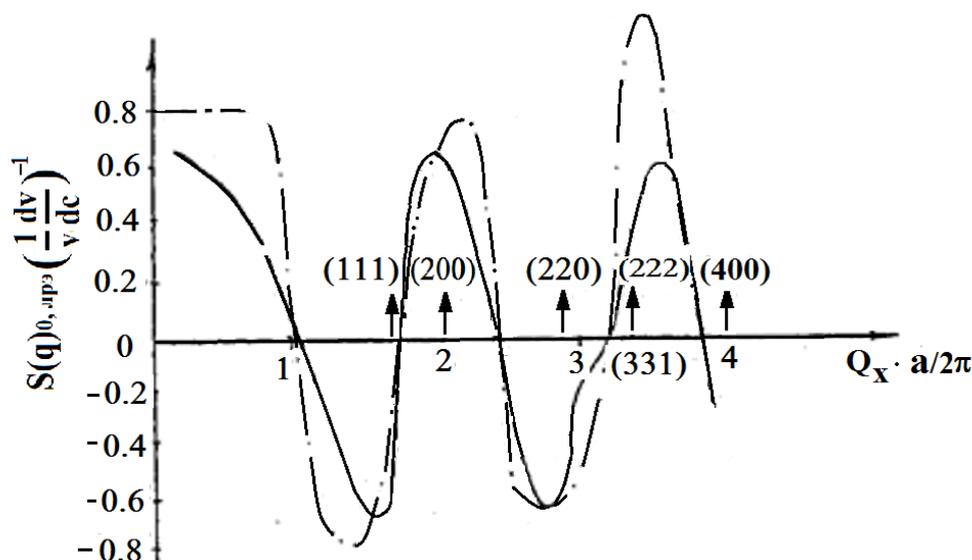


Рисунок 3 – Нормированный на изменение объема линейный СФЗЭ «нулевой» сферы. Линейный СФЗЭ рассчитан в двух моделях: сплошная линия – модель Борна-Бегби, штрих-пунктирная линия – континуальная модель

Если рассматривать характер поведения кривых, характеризующий квадратичный размерный эффект, то видно, что кривые, полученные в микроскопической модели, значительно отличается от характера кривой, полученной в макроскопической модели.

4 Влияние параметров ближнего порядка на интенсивность диффузного рассеяния

Как следует из формул (19)–(22) интенсивность диффузного рассеяния твердого раствора с учетом упорядочения и размерного эффекта можно представить в виде суммы трех членов: первый зави-

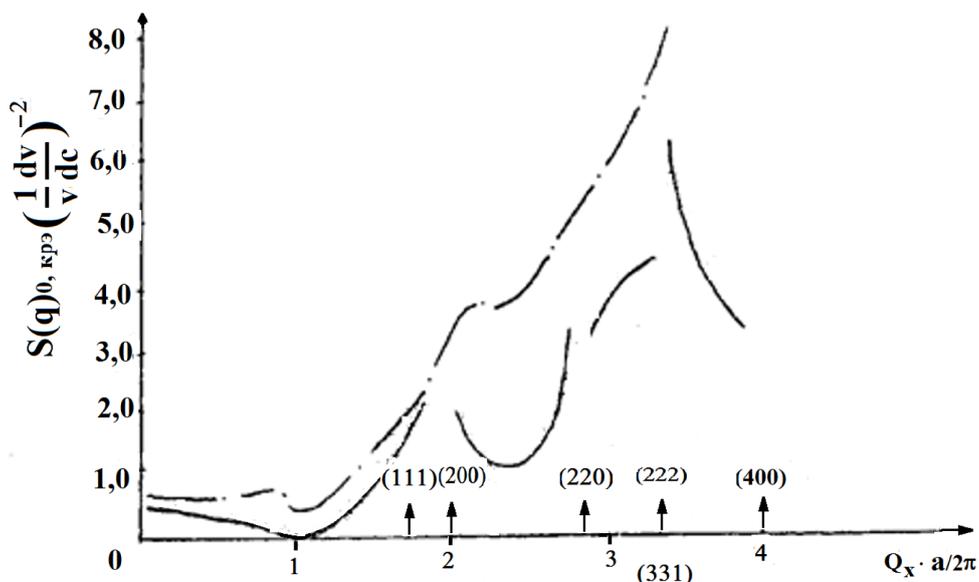


Рисунок 4 – Нормированный на изменение объема квадратичный СФРЭ «нулевой» сферы. Квадратичный СФРЭ рассчитан в двух моделях: сплошная линия – модель Борна-Бегби, штрих-пунктирная линия – континуальная модель

сит лишь от параметров ближнего порядка и пропорционален квадрату разности форм-факторов компонент сплава; второй зависит как от параметров порядка, так и от линейного размерного эффекта и пропорционален произведению среднего форм-фактора сплава на разностный форм-фактор; третий член – зависит от параметров порядка и квадрата среднего форм-фактора. Суммарная интенсивность будет определяться как параметрами ближнего порядка, так и характером искажений идеально решетки. Причем из-за того, что множителем, для одного из составляющих этой суммы, членов, является квадрат среднего форм-фактора, можно надеяться, что влияние упорядочения будет значительным даже на диффузное рассеяние сплава, состоящего из компонент с близкими атомными номерами.

Был проведен расчет интенсивности диффузного рассеяния сплава $Cu - 22.7at\%Zn$, порядковые номера, компонент которого в периодической таблице отличаются на единицу. Для этого раствора известны экспериментальные значения $\frac{1}{v} \times \frac{\partial v}{\partial C} = 0,19$ постоянной решетки $a = 3.65 \text{ \AA}$, и упругих постоянных $C_{11} = 156.4 \text{ ГПа}$, $C_{12} = 113.4 \text{ ГПа}$, $C_{44} = 77.4 \text{ ГПа}$.

Интенсивность нормировалась на средний форм-фактор сплава, так как наибольший вклад дает третий член суммы в (19). Усреднение по всем углам вектора рассеяния проводилось численно по формулам (24)–(28) для каждой координационной сферы отдельно. Полученные таким образом значения структурных факторов использовались для расчета интенсивностей диффузного рассеяния при различных значениях параметров ближнего порядка. Результаты использования моделируемых структурных факторов размерных эффектов для расчета интенсивности приведены на рисунке 5.

На рисунке 5 представлены нормированные значения интенсивности диффузного рассеяния для различных значений параметров порядка:

$$I_{дп}^H(q) = \frac{1}{4C_A C_B \langle f(q) \rangle} \langle I_n(q) + I_{л,р}(q) + I_{к,р}(q) \rangle_{\phi\gamma},$$

где $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta)$.

Кривая 1 описывает интенсивность диффузного рассеяния для неупорядоченного сплава. По характеру кривой 1 видно, что основную роль для данного сплава играет квадратичный размерный эффект. Это следует из вида кривой 1 и из-за отсутствия значительных осцилляций, характерных для линейного размерного эффекта. Кривая 2 рассчитана с учетом значений параметров ближнего порядка равных:

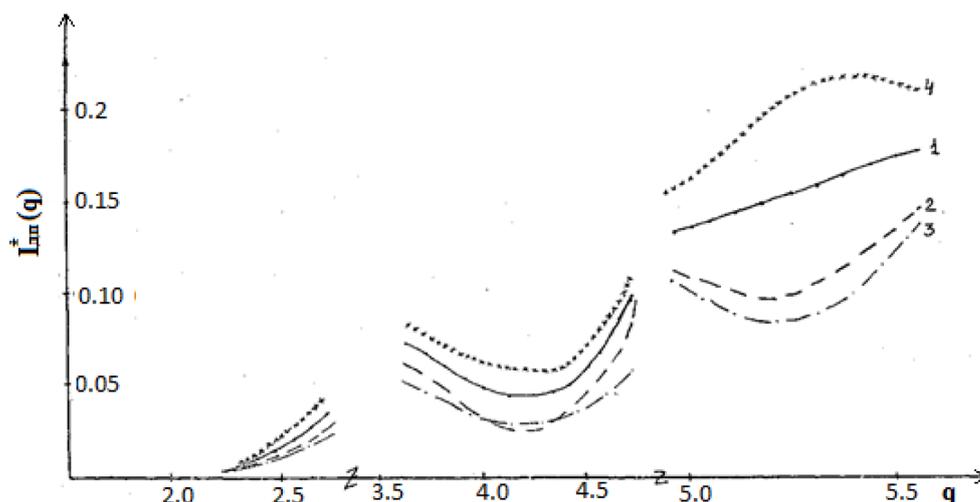


Рисунок 5 – Моделированная нормированная интенсивность диффузного рассеяния сплава Cu-20%Zn за счет ближнего порядка и размерного эффекта для различных значений α_i :

- | | | |
|---|---------|---|
| 1 | ————— | $\alpha_{i>0} = 0,$ |
| 2 | ----- | $\alpha_0 = 1, \alpha_1 = -0.1, \alpha_2 = 0.2, \alpha_{i>2} = 0,$ |
| 3 | — · — · | $\alpha_0 = 1, \alpha_1 = -0.1, \alpha_2 = -0.2, \alpha_3 = -0.05, \alpha_{i>3} = 0,$ |
| 4 | ***** | $\alpha_0 = 1, \alpha_1 = 0.1, \alpha_2 = -0.2, \alpha_{i>2} = 0.$ |

$\alpha_0 = 1, \alpha_1 = -0,1, \alpha_2 = 0,2$ (на 1-ой сфере знак отрицателен, а на 2-ой положителен).

Как видно из рисунка 5 такие значения α привели к падению значений интенсивности диффузного рассеяния. Так же видно, что с увеличением угла рассеяния влияние ближнего порядка усиливается, причем в третьем интервале, т.е. между структурными максимумами типа (220) и (311), это привело к изменению характера поведения кривой 2. Видно, что влияние ближнего порядка является значительным, и в некоторых областях изменения значений интенсивности достигает 30 %. Учет параметров порядка еще на двух координационных сферах (кривая 3, рисунок 5) приводит к еще большему понижению интенсивности диффузного фона. Характер кривой 3 отличается от характера кривой 2 в третьем интервале. Изменение знака параметров порядка на первых двух координационных сферах (кривая 4) привело к увеличению интенсивности во всех трех интервалах измерения. Это легко видеть, сравнивая кривую 4 с кривой 1, рассчитанной для неупорядоченного сплава.

Заключение

Влияние размерного эффекта на свойства твердых растворов неоднократно исследовалось в различных работах [6–19]. Из приведенных в данной работе модельных расчетов можно сделать вывод о том, что ближний порядок существенно влияет на интенсивность диффузного рассеяния, даже в случае сплавов, состоящих из компонент с близкими атомными номерами компонент. При определении параметров ближнего порядка методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей, необходим учет размерного эффекта на максимально возможном числе рассматриваемых координационных сфер.

Список литературы

1. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 286 с.
2. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977. – 256 с.
3. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: МГУ, 1978. – 197 с.
4. Илюшин А.С., Орешко А.П. Дифракционный структурный анализ. – М.: Физический факультет МГУ, ООО издательский дом «Крепостновъ», 2013. – 616 с.
5. Кубова Р.М., Афанасьев Ю.И. Комплексный подход к обучению навыкам математического моделиро-

вания. Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1. – С. 1080–1083.

6. Кривоглаз М.А. Строение ближнего порядка в металлических сплавах // Металлофизика. – 1984. – 6. – № 1. – С. 3–36.

7. Крисько О.В., Скоробогатова Т.В. Новая методика учета влияния размерного эффекта на диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердыми растворами металлов. В сб.: Экологические и природоохранные проблемы современного общества и пути их решения: материалы XIII международной научной конференции. В 2-х ч. / под ред. А.В. Семенова, Н.Г. Малышева, Ю.С. Руденко. – М., 2017. – С. 386–393.

8. Крисько О.В., Скоробогатова Т.В., Силонов В.М. Физика сплавов. Ч. II. Смещения в твердых растворах и их роль в формировании энергии упорядочения. – М.: МГУ, 2004. – 51 с.

9. Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Крисько О.В. Статические смещения атомов компонент металлических твердых растворов и формирование ближнего порядка // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2006. – №2. – С. 50–53.

**MODELING OF LINEAR AND SQUARE STRUCTURE FACTORS OF SIZE EFFECTS
IN THE THEORY OF THE DIFFUSE X-RAY SCATTERING BY POLYCRYSTALLINE SOLID
SOLUTIONS**

Krisko O.V.,

*Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Professor at the Department of mathematics and informatics,
Moscow Witte University, Moscow,
e-mail: krisko1952@mail.ru,*

Skorobogatova T.V.,

*Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Associate Professor of the Department of Physics, Faculty of Aircraft Systems and Complexes,
Moscow State Technical University of Civil Aviation (MSTUCA), Moscow,
e-mail: tankris@mail.ru,*

Silonov V.M.,

*Doctor of Physico-Mathematical Sciences,
Chief Research Officer of the Department of Solid State Physics, Faculty of Physics,
Lomonosov Moscow State University, Moscow,
e-mail: silonov_v@mail.ru*

The method of modeling of diffuse X-ray scattering by polycrystalline metal solid solutions due to distortions of ideal lattice because of difference in the sizes of atoms (dimension effect) is considered. Macroscopic and microscopic models of calculation of structure factors of size effects were compared. It is shown that the linear structure factor in microscopic and macroscopic model differ slightly. The square structure factor calculated in macroscopic model considerably differs from a square structure factor calculated by microscopic model. In work it is concluded that at model operation use of microscopic model is necessary. It is shown that calculated intensity of diffuse X-ray scattering by metal solid solution considerably depends on order parameters even at the small difference of components form factors.

Keywords: solid solutions of metals, diffuse X-ray scattering, short-range order, size effect, elastic constants of metals