

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. А. БАГАРЯЦКИЙ

**К ВЫЧИСЛЕНИЮ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФОНА ПРИ
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ КОРРЕЛЯЦИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 1 IX 1953)

И. М. Лифшиц⁽¹⁾ провел обстоятельное теоретическое исследование процессов упорядочения и расслоения двойного твердого раствора с составом, близким к АВ. Наиболее строгие решения получены им для одномерного случая. Используя введенные им обобщенные коэффициенты ближнего и дальнего порядка x и s , переходящие в обычные коэффициенты σ и τ при $s = 1/2$, он находит вероятности расположения атомов А или В в заданных узлах решетки путем довольно сложных вероятностных построений. Зная эти вероятности, он во второй части работы вычисляет интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами твердого раствора с различной степенью корреляции в расположении атомов А и В.

Этот же метод вычисления интенсивности рассеяния, исходя из вероятностей нахождения атома данного сорта (А, В, С, ...) в данном (n -м) узле решетки, используется и в большинстве как более ранних ((², ³) и др.), так и более поздних (⁴⁻⁷) работ. Этот метод требует вывода и решения сложных рекуррентных формул для вычисления вероятностей, в то время как для вычисления интенсивности рассеяния важно не столько знание вероятности расположения атомов различного сорта в фиксированных узлах решетки, как их размещение друг относительно друга. (В частном случае двойного твердого раствора В в А достаточно знать лишь закон размещения ближайших соседних атомов В.)

Метод расчета интенсивности рассеяния при знании лишь вероятностей взаимных расположений соседних слоев разработан для случая слоистых структур Мерингом⁽⁸⁾. Этот метод может быть использован для решения задач об интенсивности рассеяния на монокристалле с распределенными в нем одномерными нарушениями правильной периодичности решетки, в том числе и для кристаллов твердых растворов, путем введения понятия «решетки ошибок» или «решетки разностей»⁽⁹⁻¹¹⁾. В работах⁽⁹⁻¹¹⁾ для удобства расчетов в отличие от оригинальной работы Меринга использована интегральная форма закона вероятностей расстояний между соседними нарушениями правильной периодичности, и полученные результаты годились, таким образом, лишь для больших средних расстояний между нарушениями, т. е. для малой концентрации нарушений. В данной работе мы рассмотрим вопрос более строго, решая задачу о рассеянии в твердых растворах, решенную Лифшицем в работе⁽¹⁾, другим путем.

Возьмем цепочку атомов А с периодом a и длиной $(N - 1)a$, в которой часть атомов А замещена атомами В; концентрация атомов В пусть c_2 , атомов А $c_1 = 1 - c_2$. Следуя Лифшицу (1), введем четыре условные (апостериорные) вероятности p_{AA} , p_{AB} , p_{BA} и p_{BB} найти в данном узле атом А или В при условии, что в соседнем узле достоверно находится атом А (или В) (см. рис. 1; у Лифшица p_1 , q_1 , q_2 и p_2 , соответственно). Вероятности должны удовлетворять соотношениям:

$$p_{AA} + p_{AB} = 1, \quad p_{BA} + p_{BB} = 1, \quad c_1 p_{AB} = c_2 p_{BA}^* \quad (1)$$

Опять-таки, следуя Лифшицу (1), введем параметр корреляции (ближнего порядка) x , который можно определить как разность взве-

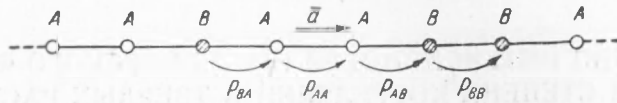


Рис. 1

шенных вероятностей найти атом В рядом с атомом А и рядом с атомом В:

$$x = \frac{1}{c_1} W(AB) - \frac{1}{c_2} W(BB) = p_{AB} - p_{BB}^{**} \quad (2)$$

Все условные вероятности можно выразить теперь через c_1 , c_2 и x

$$\begin{aligned} p_{AA} &= c_1 - c_2 x, & p_{AB} &= c_2 (1 + x), \\ p_{BA} &= c_1 (1 + x), & p_{BB} &= c_2 - c_1 x. \end{aligned} \quad (3)$$

В работе Лифшица показано, что параметр корреляции x связан термодинамическими соотношениями с температурой и концентрациями и что случаю $0 < x < \frac{c_2}{c_1} \leq 1$ соответствует появление упорядочения по типу АВ, а случаю $-1 \leq x < 0$ — расслоение, т. е. разбиение атомной цепочки на участки, застроенные только атомами А и только атомами В.

Перейдем к вычислению интенсивности рассеяния. Для этого нам нужно знать вероятности найти соседние «чужие» атомы В на расстоянии 1, 2, 3 и т. д. периодов a .

Очевидно (рис. 1), что

$$W_1(BB) = W(BB) = c_2 p_{BB},$$

$$W_n(BB) = c_2 p_{BA} [p_{AA}]^{n-2} p_{AB} \quad (\text{при } n \geq 2). \quad (4)$$

Поскольку за исходный всегда берется атом В, можно ввести относительные вероятности $p_n(BB) = \frac{1}{c_2} W_n(BB)$.

* Третье условие вытекает из независимости вероятности найти рядом два атома А и В от того, какой из атомов считать основным, а какой соседним: $W(AB) = w_A \cdot w_B(B) = w_B \cdot w_A(A)$.

** Поскольку с одинаковым успехом цепочку атомов АВ можно рассматривать и как полученную путем замещения атомами А части атомов в цепочке атомов В, то естественно, что x можно ввести и так:

$$x = \frac{1}{c_2} W(AB) - \frac{1}{c_1} W(AA) = p_{BA} - p_{AA} \quad (2^*)$$

(у Лифшица x вводится формально по условию $1 + x = q_1 + q_2$).

Учитывая соотношения (3), получим:

$$p_1(\text{BB}) = c_2 - c_1x,$$

$$p_{n \geq 2}(\text{BB}) = c_1c_2(1+x)^2(c_1 - c_2x)^{n-2}. \quad (5)$$

Как и следовало ожидать, во-первых, вероятности $p_n(\text{BB})$ образуют полную систему, так как соседний атом В с достоверностью находится на расстоянии какого-то числа периодов a от другого атома В:

$$\sum_1^{\infty} p_n = 1, \quad (6)$$

и, во-вторых, среднее расстояние (в периодах решетки a) между соседними атомами В обратно пропорционально их концентрации

$$L = \sum_1^{\infty} np_n = \frac{1}{c_2}; \quad (7)$$

в этом нетрудно убедиться непосредственным вычислением сумм геометрической (6) и арифметико-геометрической (7) прогрессий.

Образует «решетку ошибок» («разностей»). Вместо каждого атома В в соответствующий узел мысленно вставим еще два атома: А и «-А» т. е. атом А, но с рассеивающей способностью $-f_A$; атомы А тогда заполняют дефекты цепочки «растворителя» (А) и дадут «идеальную» цепочку, состоящую только из атомов А, а атомы В и «-А» в местах нахождения атомов В создадут цепочку ошибок В-А⁽¹⁰⁾.

При достаточно большой длине исходной цепочки (N велико) интенсивность рассеяния вне направлений селективных максимумов для «идеальной» цепочки А будет определяться только рассеянием на ошибках^(9, 10).

Каждая ошибка рассеивает как атом с рассеивающей способностью $F = f_B - f_A$, число их M равно числу атомов В, т. е. c_2N , и они распределены по цепочке ошибок так же, как атомы В в исходной цепочке; иначе говоря, вероятность найти две соседние ошибки на расстоянии n периодов a равна $p_n(\text{BB})$.

Зная систему вероятностей p_n , можно вычислить интенсивность рассеяния на цепочке ошибок по методу Меринга^(8, 9):

$$I(\mathbf{H}) = M |F(\mathbf{H})|^2 \left[\frac{1}{1-Q} + \frac{1}{1-Q^*} - 1 + \right. \\ \left. + \frac{1}{M} \left(\frac{Q}{1-Q} \frac{1-Q^M}{1-Q} + \frac{Q^*}{1-Q^*} \frac{1-Q^{*M}}{1-Q^*} \right) \right], \quad (8)$$

где $Q = Q(\mathbf{H}) = \langle e^{2\pi i(\mathbf{yH})} \rangle_{\text{cp}}$; Q^* — величина, комплексно-сопряженная с Q ; \mathbf{y} — расстояние между соседними рассеивающими центрами с рассеивающей способностью $F(\mathbf{H})$.

В нашем случае $\mathbf{y} = n\mathbf{a}$ с вероятностью p_n , поэтому

$$Q = \sum_1^{\infty} p_n e^{2\pi i(\mathbf{aH})n}. \quad (9)$$

Обозначая $2\pi(\mathbf{aH})$ через ψ , получаем после вычисления

$$Q(\psi, c_1, c_2, x) = \frac{(c_2 - c_1x + x e^{i\psi}) e^{i\psi}}{1 - (c_1 - c_2x) e^{i\psi}}; \quad (10)$$

ψ имеет смысл координаты вдоль направления \mathbf{a} в пространстве обратной решетки, причем значения ψ , кратные 2π , соответствуют селективным максимумам «идеальной» цепочки.

Ограничимся случаем, когда M достаточно велико; тогда последний член в квадратных скобках в формуле (8) исчезает, и I можно записать в виде

$$I = M|F|^2 \frac{1 - |Q|^2}{1 + |Q|^2 - 2 \operatorname{Re} Q}, \quad (11)$$

где $\operatorname{Re} Q$ — действительная часть Q .

Вычисления дают:

$$\begin{aligned} 1 - |Q|^2 &= \frac{2}{D} c_1(1 - x^2)(1 - \cos \psi), \\ 1 + |Q|^2 - 2 \operatorname{Re} Q &= \frac{2}{D} (1 + x^2 + 2x \cos \psi)(1 - \cos \psi), \end{aligned} \quad (12)$$

где $D = |1 - (c_1 - c_2 x) e^{i\psi}|^2 = 1 + (c_1 - c_2 x)^2 - 2(c_1 - c_2 x) \cos \psi$.

Поскольку $D(\psi) \neq 0$ и мы ищем интенсивность рассеяния вне направлений селективных максимумов, т. е. и $1 - \cos \psi \neq 0$, то из формул (11) и (12) следует, что

$$I_{\text{лиф}} = M|F|^2 \frac{c_1(1 - x^2)}{1 + x^2 + 2x \cos \psi}; \quad (13)$$

или, поскольку $M = c_2 N$, а $F = f_B - f_A$, окончательно:

$$I_{\text{лиф}} = N c_1 c_2 |f_B - f_A|^2 \frac{1 - x^2}{1 + x^2 + 2x \cos \psi}. \quad (14)$$

Таким образом, мы пришли к выражению для фона, полученному И. М. Лифшицем⁽¹⁾ и Ю. Н. Образцовым⁽³⁾ для одномерного случая с большим числом атомов в цепочке и при отсутствии дальнего порядка.

Согласно формуле (14) при $x > 0$ (упорядочение по типу АВ) возникают размытые максимумы в местах, соответствующих сверхструктурным линиям, а при $x < 0$ (расслоение) размытые максимумы возникают под четкими селективными максимумами. Острота и интенсивность этих дополнительных максимумов тем больше, чем больше $|x|$; их величина и форма в зависимости от $|x|$ могут быть оценены для случая $N c_1 c_2 = 250$ по графику или таблице, приведенным в работе⁽⁶⁾. При $x = 0$ (отсутствие корреляции) фон чисто лауэвский, пропорциональный $|f_B - f_A|^2$.

Поступило
27 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **9**, № 4, 481, 500 (1939). ² M. Laue, Ann. d. Phys., **78**, 167 (1925). ³ Ю. Н. Образцов, ЖЭТФ, **8**, № 5, 593 (1938). ⁴ S. V. Hendriks, E. Teller, J. Chem. Phys., **10**, 147 (1942). ⁵ А. Вильсон, Оптика рентгеновских лучей, М., 1951. ⁶ A. Guinier, R. Griffoul, Acta crystall., **1**, No. 4, 188 (1948). ⁷ H. Jagodzinski, ibid., **2**, No. 4, 208 (1949). ⁸ J. Mering, ibid., **2**, No. 6, 371 (1949). ⁹ Ю. А. Багаряцкий, Диссертация, 1953. ¹⁰ Ю. А. Багаряцкий, **77**, № 1, 45 (1951). ¹¹ Ю. А. Багаряцкий, ДАН, **92**, № 6 (1953).