

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

© Бубнова Р. С.^{*,**}, Фирсова В. А.^{*}, Филатов С. К.^{**}

ПРОГРАММА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНЗОРА ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСШИРЕНИЯ И ГРАФИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ
ЕГО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
(THETA TO TENSOR TTT)

**Институт химии халикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

***Санкт-Петербургский Государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9,
e-mail: rimma_bubnova@mail.ru*

Программа разработана для определения параметров тензора термического расширения кристаллов любой сингонии по массиву экспериментальных дифракционных данных, полученных на рентгеновском, синхротронном и других излучениях при различных температурах. Реализован алгоритм, позволяющий проводить все вычисления от экспериментального определения углов отражения Брэгга—Вульфа до расчета параметров тензора термического расширения кристаллов, включая ориентировку осей тензора относительно кристаллографических осей. Предусмотрено также рисование 3D характеристической поверхности тензора и ее 2D сечений. Программа направлена на исследование анизотропии термического расширения кристаллических материалов, фазовых переходов и выявление механизма и природы термического поведения веществ.

Ключевые слова: анизотропия термического расширения, терморентнография.

Введение. В настоящее время возрос интерес к исследованию термического поведения вещества методом терморентнографии, что обусловлено необходимостью решения ряда фундаментальных и производственных проблем. Термическое расширение обусловлено ангармонизмом тепловых колебаний атомов и определяется атомно-молекулярным строением вещества. Оно тем больше, чем менее прочными являются химические связи между атомами. Количественной характеристикой расширения является коэффициент α (относительное приращение величины измеряемого параметра a при повышении температуры t на 1 К: $\alpha_a (\text{K}^{-1}) = (1/a)(da/dt)$, где параметр a — любой из линейных или угловых параметров, объем кристаллической решетки, межатомное расстояние, длина или угол химической связи в структуре, длина изделия и т. п. [1]. Термическое расширение кристаллической решетки является однородной деформацией и потому описывается симметрическим тензором второго ранга — в кристаллических веществах в соответствии с их симметрией проявляется анизотропия расширения. В общем случае триклинных кристаллов все оси тензора расширения располагаются произвольно относительно кристаллографических осей,

тензор характеризуется шестью параметрами: коэффициентами вдоль трех главных взаимно перпендикулярных осей тензора (α_{11} , α_{22} , α_{33}) и тремя углами, определяющими ориентировку этих осей в пространстве кристалла. В частных случаях симметричный тензор характеризуется меньшим количеством параметров. В моноклинных кристаллах (вторая установка) ось тензора α_{22} совпадает с осью b (ось симметрии), две другие оси располагаются в плоскости моноклинности ac ; их ориентировка в этой плоскости может быть задана углом $\mu = \angle(c, \alpha_{33})$ (в программе ТТТ против часовой стрелки). Экспериментально параметры тензора расширения кристаллов определяются на уровне параметров кристаллической решетки по данным порошковой терморентгенографии.

В настоящее время в результате использования синхротронного излучения и развития техники регистрации дифрагированных лучей (плоские и изогнутые позиционно-чувствительные детекторы) время измерения дифракционной картины может составлять от нескольких минут до секунд. При этом резко возрастает количество дифракционных картин, снятых при разных температурах, соответственно необходимы новые подходы к представлению и обработке результатов измерений. Задача обработки экспериментальных данных решена фирмами (RIGAKU, BRUKER, STOE и другими), выпускающими дифрактометры с термоприставками: разработано программное обеспечение для визуализации данных, результаты измерений дифракционных картин могут быть представлены в двух- и трехмерном изображении. Удачным примером программы обработки терморентгеновских данных и получения результатов вплоть до уточнения структурных параметров (метод Ритвельда) при разных температурах и исследования кинетики представляют программные комплексы «Powder 3D» [2—3].

Задача определения параметров тензора термического расширения решалась пока в единичных программах, например [1, 4—6, 8], однако для расчета по этим программам требуется знание либо температурной зависимости параметров кристаллической решетки [1, 4, 6], либо значений межплоскостных расстояний d_{hkl} при различных температурах [5]; рисование характеристической поверхности тензора осуществлено только в [4], методика рисования сечений поверхности тензора дана в [1]. Таким образом, пока не было программы, в которую включены все требуемые функции. Весь комплекс вычислений от обработки массива дифракционных картин в зависимости от различных физико-химических параметров вплоть до вычисления параметров тензора расширения и ориентировки его осей относительно кристаллографических осей решетки предлагается в пакете программ, представленном в настоящей статье. Использование данной программы сокращает время расчетов на полпорядка и значительно повышает возможности обработки экспериментальных данных и получения новых результатов.

Методы вычислений. В основе алгоритма программы лежит методологический подход к исследованию термического поведения вещества, изложенный в [1]. Программа включает следующие подпрограммы.

1. Определение углов отражения Брэгга—Вульфа по экспериментальным дифракционным данным.
2. Введение поправок на систематические погрешности в значения углов 2θ .
3. Вычисление параметров элементарной ячейки.
4. Аппроксимация зависимости параметров элементарной ячейки от температуры.
5. Определение коэффициентов α вдоль главных осей тензора и ориентировки этих осей относительно кристаллографических осей.
6. Рисование характеристической поверхности тензора и ее сечений.

Рассчитанные данные сохраняются в файле при выходе из программы на любом этапе работы и читаются программой при следующем обращении к этому эксперименту. Результаты можно копировать в файл MSWord и сохранять в виде таблиц или рисунков.

Исходные данные. Для расчета используются результаты съемки порошковых или монокристалльных образцов на термоприставках к дифрактометрам Rigaku Ultima IV, STOE, Bruker D2 Phaser и др.

Определение углов отражения Брэгга—Вульфа (обработка рентгенограмм). В обработку порошковых рентгенограмм входят процедуры отделения фона, определения углов и интенсивностей дифракционных максимумов, разделение α_1 и α_2 дублетных и близко расположенных линий. По значениям первой квадратичной и второй кубической сглаженных производных и их стандартных отклонений, которые рассчитываются для всех точек интервала, определяются точки фона и характеристики максимумов пиков. Для расчета стандартных отклонений используется закон распределения вероятности Пуассона, который описывает случайный процесс испускания квантов анодом рентгеновской трубки. По точкам фона методом наименьших квадратов рассчитываются коэффициенты аппроксимирующего полинома заданной степени. Характеристики пиков (значения $2\theta_i$, I_i , полуширина пиков w_i) уточняются в процессе процедуры разделения линий методом уточнения профиля с использованием классического алгоритма [7]. Профиль рентгеновских пиков аппроксимируется асимметричной дублетной функцией псевдоФойгта $pV = \eta L + (1 - \eta) G$, где pV — функция псевдоФойгта, L — функция Лоренца (Коши), G — функция Гаусса, η — доля функции Лоренца в функции псевдоФойгта.

Введение поправок на систематические ошибки. Учет систематических ошибок в значениях углов 2θ по эталонному веществу необходим из-за аппаратурных и физических aberrаций и погрешностей, обусловленных приготовлением образца. В программе предусмотрено несколько способов внесения поправок.

Расчет параметров элементарной ячейки. Исходными данными являются значения углов $2\theta_i$, соответствующие им индексы Миллера $h_i k_i l_i$ и сингония. Параметры ячейки и их стандартные отклонения определяются методом наименьших квадратов.

Аппроксимация зависимости параметров элементарной ячейки от температуры. Температурные зависимости параметров и объема ячейки аппроксимируются полиномами степени от 1 до 3: $y = p_0 + p_1x + p_2x^2 + p_3x^3$ и степенными функциями $y = p_0 + p_1x^n$. Коэффициенты функций определяются методом наименьших квадратов с весовыми множителями, обратно пропорциональными квадрату стандартных отклонений параметров ячейки. Аппроксимирующая кривая может быть поделена на 3 полиномиальных и 3 степенных участка с разными степенями функций, что важно при изучении фазовых переходов, так как температурная зависимость параметров может изменяться в точках перехода.

Определение тензора теплового расширения. При разработке алгоритма расчета компонент тензора использовались работы [1, 4, 8]. Компоненты тензора определяются для всех сингоний в кристаллофизической системе координат как решение системы из шести уравнений следующего вида [4]:

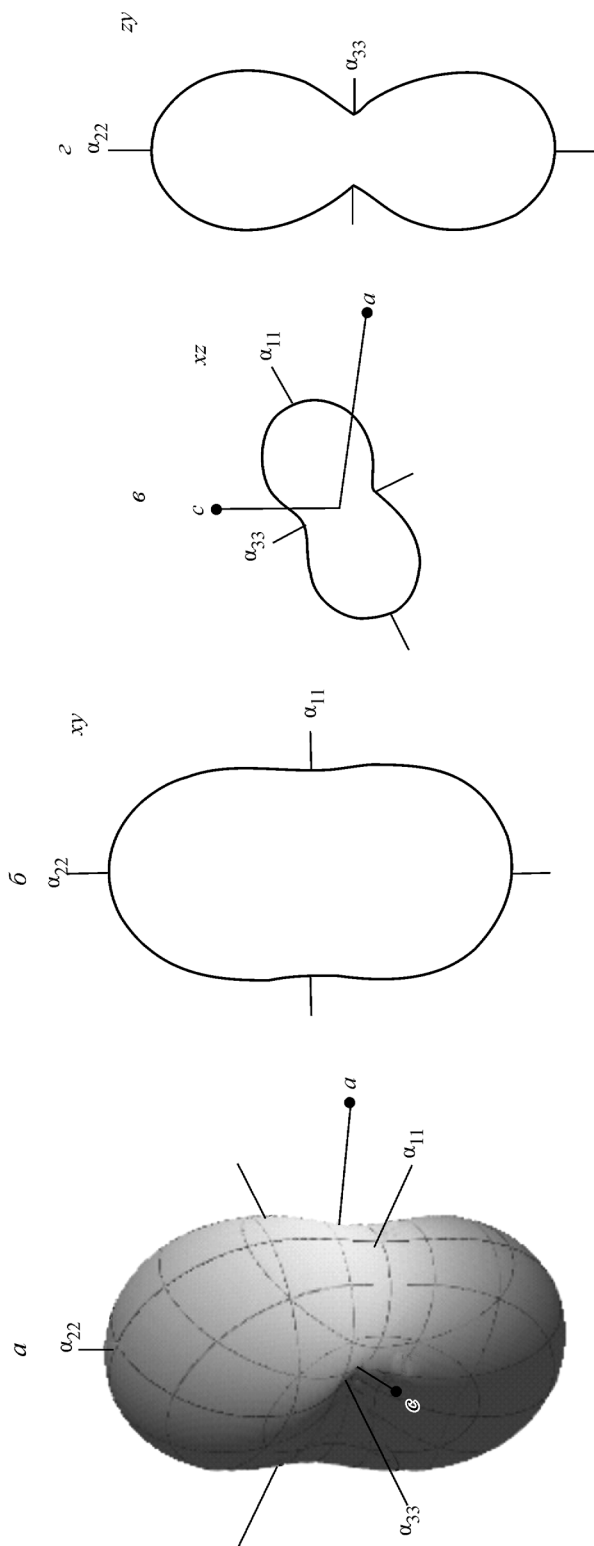
$$\alpha_d = \alpha_{11} x_d^2 + \alpha_{22} y_d^2 + \alpha_{33} z_d^2 + 2\alpha_{12} x_d y_d + 2\alpha_{23} y_d z_d + 2\alpha_{13} x_d z_d,$$

где α_{ij} — компоненты тензора, x_d, y_d, z_d — направляющие косинусы нормали по кристаллофизическим осям x, y, z . Тепловое расширение вдоль межплоскостного расстояния d :

$$\alpha_d = \frac{-d_{hkl}^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial a} \cdot \frac{da}{dT} + \frac{\partial f}{\partial b} \cdot \frac{db}{dT} + \frac{\partial f}{\partial c} \cdot \frac{dc}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \beta} \cdot \frac{d\beta}{dT} + \frac{\partial f}{\partial \gamma} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \right),$$

где $-d_{hkl}^2 = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ — функция индексов hkl и параметров ячейки.

Система уравнений составляется для плоскостей (100), (010), (001), (110), (101), (011). Главные оси тензора определяются методом Якоби. По вычисленным главным значениям тензора строится 3D изображение характеристической поверхности сим-



3D (a) и 2D (б—с) изображения фигуры коэффициентов термического расширения (BaSi_2O_5).

**Коэффициенты термического расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и угол $\mu = \angle(c, \alpha_{33})$
(против часовой стрелки) для моноклинного силиката $\text{BaSi}_2\text{O}_5^*$**

Параметры тензора	Температура, $^\circ\text{C}$				
	0	200	400	600	800
α_{11}	11.9	11.3	11.1	11.9	13.5
α_{22}	20.8	20.9	20.9	21.0	21.0
α_{33}	3.8	5.7	7.2	7.6	7.2
μ_{c33}	25.0	32.6	48.4	69.6	82.2
α_a	9.6	9.0	8.4	7.8	7.2
α_b	20.8	20.9	20.9	21.0	21.0
α_c	5.3	7.3	9.4	11.4	13.4
α_β	-4.0	-3.1	-2.3	-1.4	-0.5
α_V	36.6	37.9	39.2	40.5	41.8

Примечание. $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ — главные компоненты тензора, μ_{c33} — угол между кристаллографической осью c и осью α_{33} , $\alpha_a, \dots, \alpha_V$ — коэффициенты термического расширения параметров и объема элементарной ячейки. * — данные получены совместно с Л. А. Гореловой и М. Г. Кржижановской.

метрического тензора второго ранга или, иными словами, фигура коэффициентов термического расширения и ее 2D сечения (см. рисунок). Каждый радиус-вектор такой фигуры отображает величину коэффициента α в данном направлении.

В таблице в качестве примера представлены коэффициенты тензора для разных температур моноклинного силиката BaSi_2O_5 , данные получены при аппроксимации температурной зависимости параметров полиномами 2-й степени: с повышением температуры в плоскости моноклинности ac наблюдаются наибольшие изменения: угол $\mu_{c33} = \angle(c, \alpha_{33})$ изменяется от 25 до 82 $^\circ$ и практически в 2 раза возрастает значение α_{33} .

Заключение. Впервые реализован алгоритм, позволяющий проводить все вычисления от экспериментального определения углов отражения $2\theta_{hkl}$ до расчета главных значений тензора термического расширения и рисования 3D и 2D изображений его характеристической поверхности. Программа может быть использована также для описания барических, химических (композиционных) и других типов деформаций структуры кристаллов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. (мероприятие 1.1, соглашение № 8366) и РФФИ (проект № 12-03-00606).

Список литературы

1. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
2. Hinrichsen B., Dinnebier R., Jansen M. Powder3D, an Easy to Use Program for Data Reduction and Graphical Presentation of Large Numbers of Powder Diffraction Patterns // Z. Kristallogr. 2006. Suppl. 23. P. 231—236.
3. Halasz I., Robert E., Dinnebiera R. E., Ross A. Parametric Rietveld Refinement for the Evaluation of Powder Diffraction Patterns Collected As a Function of Pressure // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 504—510.
4. Белоусов Р. И., Филатов С. К. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. С. 377—382.
5. Jessen S. M., Küppers H. The Precision of Thermal-Expansion Tensors of Triclinic and Monoclinic Crystals // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 239—242.
6. Paufler P., Weber T. On the Determination of Linear Thermal Expansion Coefficients of Triclinic Crystals Using X-ray Diffraction // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 721—730.
7. Toraya H. Whole-Powder-Pattern Fitting Without Reference to a Structural Model: Application to X-ray Powder Diffraction Data // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 440—447.
8. Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М. Метод рентгеновского определения тензора термического расширения в низкосимметричных кристаллах // Кристаллография. 1959. Т. 4. № 5. С. 723—726.