

A-21-7
H-67

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J

Z B I G N I E W K A S Z K U R

R E N T G E N O W S K A M E T O D A W Y Z N A C Z A N I A
R A D I A L N E G O R O Z K Ł A D U G Ę S T O S C I A T O M O W E J
W B A D A N I A C H S T R U K T U R Y W Ę G L I

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem

Pana prof.dr hab. J. AULEYTNERA

W Zakładzie Katalizy na Metalach

ICHF PAN

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.260/1987



70000000002263

Warszawa 1987



B. 260/87

Serdecznie dziękuję
Panu doktorowi Jerzemu Pielaszkowi
za życzliwą opiekę, pomoc
i cenne dyskusje
w trakcie realizacji pracy.

Wyrażam gorące podziękowanie
Panu profesorowi J. Auleytnerowi
za wiele wysiłku włożonego w tę
pracę i cenne do niej uwagi.

Dziękuję bardzo

Pani profesor W.Palczewskiej

za życzliwą opiekę i pomoc.

Wyrażam głęboką wdzięczność wszystkim
koleżankom i kolegom
z Zakładu Katalizy na Metalach ,
którzy udzielali mi pomocy
w realizacji pracy.

SPIS TRESCI

WSTĘP.....	6
CEL PRACY.....	15
ROZDZIAŁ I.....	17
ZAŁOŻENIA MODELOWE I PODSTAWY RENTGENOWSKIEJ METODY RDF	
I.1. PODSTAWY METODY RDF.....	17
I-(1). NORMOWANIE- CAŁKOWA METODA KROGH-MOE I NORMANA.....	28
I-(2). NORMOWANIE PRZEZ ZESTAWIENIE ROZKŁADÓW PRZY DUŻYCH WARTOŚCIACH k	31
I-(3). NORMOWANIE-METODY WYZNACZANIA ABSOLUTNEGO NATEŻENIA WIĄZKI PIERWOTNEJ.....	32
I-(4). NORMOWANIE-INNE METODY NUMERYCZNE POŁĄCZONE Z WYZNACZANIEM $B(k)$	34
ROZDZIAŁ II.....	41
OGRANICZENIA TEORETYCZNE METODY RDF	
II.1. PROBLEMY OGRANICZENIA POMIARU W SKOŃCZONYM ZAKRESIE WARTOŚCI WEKTORA ROZPROSZENIA...	41
II.1.1. OGÓLNY FORMALIZM.....	41
II.1.2. WPŁYW NA RDF ZASTOSOWANIA CZYNNIKÓW UZBIEŻNIAJĄCYCH.....	48
II.1.3. WPŁYW NA RDF ZASTOSOWANIA METOD FOURIEROWSKICH Z NAŁOŻENIEM FIZYCZNYCH OGRANICZEN NA $\rho(r)$	49
II.1.4. WPŁYW NA RDF PROBROWANIA FUNKCJI G_{exp} W WYBRANYCH PUNKTACH.....	55
II.1.5. METODY ANALIZY OBLICZONEJ KRZYWEJ RDF..	59
II.1.6. WPŁYW NA RDF WYŁĄCZENIA Z POMIARU OBSZARU NISKOKĄTOWEGO.....	60
II.2. DOKŁADNOŚĆ I ZGODNOŚĆ Z DOSWIADCZENIEM CZYNNIKÓW ATOMOWYCH I KOMPTONOWSKICH.....	65
II.3. UDZIAŁ W MIERZONYM OBRAZIE DYFRAKCYJNYM ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO (TDS) I ROZPRASZANIA WIELOKROTNEGO.....	77

ROZDZIAŁ III.....	83
OGRANICZENIA DOSWIADCZALNE METODY RDF	
III.1. ABSORPCJA PROMIENIOWANIA W PREPARACIE- SYMETRYCZNE I NIESYMETRYCZNE ROZMYCIE PROFILI DYFRAKCYJNYCH.....	83
III.2. ROZMYCIE WIDMOWE FUNKCJI $S(k)$ I JEGO WPLYW NA RDF.....	106
III.3. ELEMENTY UKŁADU POMIAROWEGO.....	108
III.3.1. WPLYW MONOCHROMATORA WIĄZKI PIERWOTNEJ NA ROZMYCIA GEOMETRYCZNE I WIDMOWE.....	108
III.3.2. STAN POLARYZACJI MIERZONEGO PROMIENIOWANIA.....	111
III.3.3. GEOMETRIA POMIARU I STOSOWANA FORMA PREPARATU.....	115
III.3.4. UKŁAD DETEKCJI.....	118
III.4. WPLYW NA RDF EFEKTU TEKSTURY PREPARATU..	121
ROZDZIAŁ IV.....	140
IV.1. STRUKTURA STAŁYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH PRZEGLĄD LITERATUROWY.....	140
IV.1.1. PRZEGLĄD STOSOWANYCH METOD POMIAROWYCH I OGOLNE KONCEPCJE STRUKTURALNE.....	140
IV.1.2. LITERATUROWY PRZEGLĄD WYNIKÓW BADAN....	147
IV.1.3. BADANIA PROCESU GRAFITYZACJI.....	150
IV.1.4. METODY ANALIZY KRZYWYCH RDF TEORIA ZABURZONEJ SIECI.....	154
IV.1.5. METODY ANALIZY KRZYWYCH RDF W OPARCIU O MODEL TYPOWEGO FRAGMENTU STRUKTURY (TYPOWEJ CZĄSTKI).....	159
IV.2. METODA OBLICZANIA FUNKCJI $i(k)$ Z OBRAZU DYFRAKCYJNEGO.....	164
IV.3. INTERPRETACJA KRZYWEJ $k \cdot i(k)$ I RADIALNEJ FUNKCJI DYSTRYBUCYJNEJ.....	177
IV.4. ANALIZA DOKŁADNOŚCI I MOŻLIWYCH BŁĘDÓW METODY.....	203
PODSUMOWANIE.....	212
LITERATURA.....	215

WSTĘP

Metoda radialnego rozkładu gęstości atomowej jest jedną z podstawowych metod badania struktury substancji w różnym stanie skupienia. Jedynie do badania monokryształów możliwe jest zastosowanie metod pełnego, przestrzennego rozwiązywania struktury. Metoda radialnego rozkładu gęstości opiera się na przekształceniu za pomocą transformaty Fouriera zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego w funkcję radialnego rozkładu, która dalej będzie nazywana radialną funkcją dystrybucyjną (oznaczaną w skrócie RDF[†]). Ścisłą definicję funkcji RDF podano w rozdziale II (wz.1-24). Nazwą RDF przyjęto w skrócie określać całą metodę. Funkcja RDF jest pojęciowo blisko związana z radialną dwucząstkową funkcją korelacyjną[‡]. Efektywność stosowania i rola metody RDF rośnie przy przejściu od substancji polikrystalicznych do amorficznych. Podstawy metody stanowi teoria dyfrakcji Laue'go oparta na teorii skalarnej promieniowania elektromagnetycznego. Podstawowe podejście matematyczne pochodzi z prac Debye'a (1915 r), Comptona (1930 r) i Ramana (1928 r) [1]. Zostało ono zastosowane do badania

[†] W literaturze światowej stosowane są różne nazwy na oznaczenie kilku występujących w rozważanej metodzie funkcji, jednak w ostatnich latach najbardziej rozpowszechnioną nazwą jest Radial Distribution Function (RDF) na określenie funkcji związanych ze średnią gęstością atomów przedstawioną w zależności od promienia sfery koordynacyjnej.

[‡] Radialna dwucząstkowa funkcja korelacyjna opisuje prawdopodobieństwo występowania atomu w zadanej odległości od dowolnego atomu.

odległości międzyatomowych w gazach (Debye, Ehrenfest -1915 r). Następnie metodę rozszerzono na badania uporządkowania bliskiego zasięgu w cieczeniach (F.Zenicke i J.A.Prins-1927r, P.Debye i H.Menke -1931 r) a później w ciałach stałych złożonych z atomów jednego rodzaju (formy proszkowe pierwiastków chemicznych) (B.E.Warren, N.S.Gingrich - 1934 r [2]).

B.E.Warren (1936 r) uogólnił metodę na złożone związki chemiczne w stanie szklistym. Od tego czasu metodę stosowano wielokrotnie do badań szkieł (np. H.Richter -1954 r, J.Zarzycki- 1956 r , G.Becherer-1962r czy w Polsce Z.Bochyński [116]). W latach sześćdziesiątych zastosowano ją do badań struktury katalizatorów -metali (Pd,Pt) osadzonych na krzemionce, tlenku glinu i in. (J.J.Fripiat, A.Léonard -1963 r , P.Ratnasamy-1973 r [3], P.Gallezot [4,5] i in.).

Lata te to również okres gwałtownego wzrostu zainteresowania szklanami metalicznymi. Przyczyną było wyprodukowanie szkieł metalicznych stabilizowanych przy pomocy drugiego składnika atomowego, trwałych w temperaturze pokojowej. Okres ten zaznaczył się dużą ilością prac strukturalnych wykonywanych metodą RDF [6].

Począwszy od lat trzydziestych (B.E.Warren 1934 [7]) zaczęły się pojawiać prace poświęcone badaniom rentgenowskim węgla metodą RDF. Pierwsze prace dotyczyły otrzymanych laboratoryjnie czerni węglowych [8], następne również składników węgla kopalnych [9,10,11]. Tego rodzaju prace prowadzono również w Polsce [117]. Spotykane

sporadycznie w literaturze prace ostatnich lat dotyczą przeważnie węgla preparowanych laboratoryjnie [12,13]. Główne i najciekawsze prace nad strukturą niezgrafityzowanych węgla były wykonane technikami analizy profili maksimów dyfrakcyjnych lub analizy większych fragmentów szerokokątowego obrazu dyfrakcyjnego. Ich podstawy teoretyczne zostały stworzone przez B.E. Warrena [14] i później doskonalone [15,16,17], tworząc koncepcję tzw. struktury turbostratycznej węgla. Opis tej koncepcji oraz przegląd metod i wyników strukturalnych badań stałych materiałów węglowych[†] zawiera rozdział IV niniejszej pracy. Przy przejściu od węgla charakteryzujących się wyodrębnionymi maksimami dyfrakcyjnymi do układów bardziej amorficznych, o rozmytych maksimach dyfrakcyjnych, coraz trudniejsze jest zastosowanie metod analizy profili tych maksimów. Dla pewnego "stopnia amorficzności" wyniki tych metod nie odpowiadają realnej strukturze. W tym przypadku główną, bezpośrednią metodą strukturalną staje się metoda RDF.

W przypadku stałych materiałów węglowych prace literaturowe (np. [10,11]) oraz praktyka autora prezentowanej pracy, sugerują duży udział błędów w doświadczalnych krzywych RDF, dla krzywych otrzymanych wg. klasycznej metody z wykorzystaniem czynników atomowych

[†] Termin ten jest adaptacją sugerowanego przez International Committee for Characterization and Terminology of Carbon terminu "solid carbon" [18] oznaczającego substancje złożone głównie z atomów węgla otrzymywane przez rozkład termiczny niektórych związków węgla lub przez wydzielenie z węgla kopalnego i ewentualną obrobkę termiczną lub chemiczną.

i komptonowskich obliczonych teoretycznie dla atomów swobodnych [27]. Prosty kryterium doświadczalnym świadczącym o skali wielkości popełnianych błędów jest wielkość oscylacji krzywej RDF w tzw. niefizycznym obszarze, tzn. dla odległości, na których sąsiedztwo dwóch danych atomów jest wykluczone ($r \leq 1 \text{ \AA}$). Duży udział błędów w tym obszarze obserwowany dla całej klasy substancji (węgli) sugeruje trudności, które związane są z podstawami metody. O trudności uzyskania krzywych RDF obarczonych minimalnym błędem (nawet dla substancji silnie rozpraszających promieniowanie X) świadczy przeprowadzanie przez większość autorów różnych zabiegów korekcyjnych na uzyskanych krzywych RDF , prowadzących do "poprawienia" obliczonych modulacji strukturalnych obrazu dyfrakcyjnego przy uwzględnieniu pewnego udziału tła wolnozmiennającego się z kątem dyfrakcji.

Podstawowymi wielkościami fizycznymi otrzymywanymi z metody RDF są odległości międzyatomowe, oraz liczby obsadzeń kolejnych sfer koordynacyjnych. Problem błędu w wyznaczeniu tych wielkości ma więc podstawowe znaczenie. Jest to też główny przedmiot zainteresowania niniejszej pracy. Jak zostanie wykazane, bez uwzględnienia wpływu takich efektów doświadczalnych jak niesymetryczne poszerzenia profili dyfrakcyjnych związane z absorpcją, oraz efekt tekstury, pożądana dokładność wyznaczenia odległości międzyatomowych wynosząca 0.01 \AA (sygnalizowana w literaturze [94]) jest nie do utrzymania nawet dla małych odległości r . Należy podkreślić, że wspomniane

powyżej efekty doświadczalne w równym stopniu wpływają na wyznaczenie z położenia maksimum dyfrakcyjnych odległości międzypłaszczyznowe i muszą być uwzględniane przy dokładnej analizie.

Do badania wpływu różnych efektów doświadczalnych na uzyskiwaną krzywą RDF należy wykorzystać odpowiednio uzasadnione postępowanie. Ze względu na to, że metody dyfrakcyjne są dla stałych materiałów węglowych jedynymi bezpośrednimi metodami badania struktury w skali atomowej oraz ze względu na brak w omawianej klasie materiałów preparatów o dobrze znanym uporządkowaniu bliskiego zasięgu, mogących służyć za test metody, przyjęto metodę weryfikacji postępowania opierającą się na testach wewnętrznych. Wykorzystywanym w niniejszej pracy testem wewnętrznym jest zgodność cech strukturalnych (położenia maksimum dyfrakcyjnych) uzyskiwanych z pomiarów przeprowadzanych w układzie dyfraktometrycznym odbiciowym symetrycznym oraz transmisyjnym symetrycznym. Nie da się oczywiście zastosować tej metody przy badaniu wpływu na RDF efektu tekstury preparatu. Weryfikacja zaproponowanego opisu tekstury oraz otrzymanych wyników może przebiegać przez doświadczalne sprawdzenie słuszności przyjętych założeń.

Punktem wyjścia całej dyskusji metodycznej jest sformułowanie podstaw metody RDF- tzn. założeń modelowych stosowanego aparatu matematycznego i jego sensu fizycznego. Jest to opisane w rozdziale 1. Podano opis matematyczny, który -zdaniami autora - jest pojęciowo

prostszy od stosowanych w literaturze, ogólniejszy i umożliwia łatwiejszą dyskusję wpływu wielu efektów doświadczalnych. Omówiono również problem tzw. unormowania obrazu dyfrakcyjnego. Podano przegląd stosowanych w literaturze metod postępowania oraz przeprowadzono ich krytyczną dyskusję.

Rozdział II niniejszej pracy obejmuje dyskusję podstawowych ograniczeń metody, nierozłącznie z nią związanych i wpływających z samej jej teorii. Podano dyskusję efektów skończonego pomiarowego zakresu wektora rozpraszania. Zamieszczono również dyskusję wpływu jaki na wyniki metody RDF ma niedokładna znajomość czynnika atomowego i komptonowskiego, łącznie z generalnym problemem wydzielenia z obserwowanego obrazu dyfrakcyjnego modulacji czysto strukturalnych (efektów interferencji fal jedynie na odległościach międzyatomowych).

Zastosowanie metody RDF do badania stałych materiałów węglowych przebiegało bez istotnych modyfikacji podstaw teoretycznych. Kilka istotnych problemów sprawiających kłopoty rachunkowe i interpretacyjne w badaniach rentgenowskich węgla było już opisane w literaturze łącznie z propozycjami ich rozwiązania. Takim problemem są przykładowo rozmycia obrazu dyfrakcyjnego związane z małą absorpcją promieniowania X charakterystyczną dla materiałów węglowych, zmuszającą do stosowania preparatów o dużej grubości. Korekcję takich rozmyć opisał S.Ergun [19,20]. Głównym jednak efektem, nie uwzględnianym w analizie metody a występującym w przypadku większości

preparatów węglowych, jest efekt tekstury (uprzywilejowanej orientacji elementów struktury). Efekt ten był przedmiotem wielu osobnych badań [21,22,23,24,25], które jednakże nie wyjaśniają podstawowej kwestii - jaki jest wpływ tego zjawiska na wyniki otrzymane metodą RDF. W badaniach metodą RDF stopień tekstury powinien być zanedbywalnie mały ze względu na to, że procedury rachunkowe opierają się na sferycznej symetrii średniej struktury. Ma to jednak miejsce jedynie dla tzw. węgla typu ciała szklanego (ang. *glass like carbon* [18]). W większości badań strukturalnych węgla problem tekstury był pomijany, a wielkość efektu nie opisywana. Wagę tego problemu podkreśla fakt, że dla większości ciekawych strukturalnie preparatów efekt tekstury jest doświadczalnie wyraźnie obserwowalny. Prawdopodobnie jest on główną przyczyną obserwowanych kłopotów z powtarzalnością wyników analizy RDF węgla [26]. Wpływ tego efektu na konieczność rewizji podstaw teoretycznych metody, oraz na sposób interpretacji krzywych RDF prześledzono w rozdziale 000. Zaproponowany opis umożliwia korekcję wielkości odległości międzyatomowych, które są zaburzone obecnością tekstury w preparacie.

Ze względu na fakt, że korekcja rozmyć absorpcyjnych zaproponowana przez Erguna [20] jest mało ogólna i wymaga wzorca, w rozdziale 000 zamieszczono ogólny opis efektu absorpcji - również wpływu tego zjawiska na niesymetryczne rozmycie profili obrazu dyfrakcyjnego. Oszacowano wielkość rozmyć, wielkość przesunięcia maksimów

dyfrakcyjnych oraz ich wpływ na obliczoną krzywą RDF. Rozdział ten zawiera również dyskusję kilku innych ograniczeń doświadczalnych metody RDF.

W metodzie RDF ze względu na rodzaj dostarczanych informacji (odległości międzyatomowe , liczby koordynacyjne)znacznie trudniej jest badać niektóre elementy struktury takie jak : obecność korelacji między warstwami heksagonalnymi typu grafitowego ,udział naprężeń, defektów sieci itp.,nawet pomimo kilku udanych prób w tym kierunku [24]. Doświadczenie autora prezentowanej pracy wskazuje na to, że również porównywanie krzywych RDF z obliczonymi z konkretnych modeli nie daje decydujących wskazówek o charakterze strukturalnym. Jest tak dlatego, że duża liczba stopni swobody modelu umożliwia na ogół osiągnięcie założonej z góry zgodności z uzyskaną doświadczalnie krzywą RDF dla bardzo wielu różnych modeli oraz dlatego , że rzeczywista krzywa RDF jest średnią po otoczeniach wszystkich atomów .Konieczne jest więc stworzenie analitycznego schematu interpretacyjnego umożliwiającego wyznaczenie średnich parametrów strukturalnych w oparciu o istotne cechy krzywej RDF, oraz jasno określone i możliwe do doświadczalnej weryfikacji założenia bez stosowania metody prób i błędów. Ramowy opis takiego schematu podano również w rozdziale IV obok wspomnianego na wstępie przeglądu metod i wyników badań rentgenowskich stałych materiałów węglowych.

Wprowadzenie i dyskusja problematyki metody jest

w prezentowanej pracy rozszerzona w stosunku do opracowań literaturowych, bądź też inaczej niż w literaturze ujęta. Poszczególne zagadnienia są w tekście omawiane łącznie z wynikami literaturowymi. Dlatego też każdorazowo akcentowano wkład autora niniejszej pracy a dla lepszej prezentacji sumowano ten wkład na końcu każdego rozdziału. Poszczególne zagadnienia dyskutowane są w odniesieniu do najlepszych (zdaniem autora) opracowań literaturowych za pomocą zaproponowanego ogólnego, jednolitego formalizmu matematycznego umożliwiającego wniknięcie w specyfikę metod fourierowskich. Podobne podejście było dotąd zastosowane jedynie w pracy Warrena [47]. Daje ono możliwość przeprowadzonej w niniejszej pracy krytycznej analizy dotychczasowych podejść literaturowych - niekiedy nieuzasadnionych teoretycznie.

Podziału problematyki metody z punktu widzenia ograniczeń doświadczalnych i teoretycznych dokonano subiektywnie i z celem uporządkowania wiążących się ze sobą zagadnień.

CEL PRACY

We wstępie zarysowano podstawowe trudności metodyczne występujące w badaniach stałych materiałów węglowych metodą RDF. Zastosowanie metody RDF do badań substancji silnie absorbujących promieniowanie X nie napotyka obecnie (poza specjalnymi przypadkami) na duże trudności metodyczne. Trudności badań w przypadku węgla są natomiast związane nie tylko z koniecznością rewizji założeń czynionych tradycyjnie w tej metodzie (np. o braku tekstury) lecz również często wiążą się z koniecznością stosowania nowych podejść interpretacyjnych (np. w przypadku poszerzeń profili dyfrakcyjnych z opisem przy założeniu dużej gęstości defektów [98]). Wiele ze wspomnianych wcześniej podstawowych trudności metody doprowadziło do powszechnego stosowania procedur korekcyjnych, często źle uzasadnionych teoretycznie. Uwzględniając więc obecny stan metody RDF na płaszczyźnie teorii i eksperymentu, w prezentowanej pracy postawiono sobie dwojakie zadanie:

Po pierwsze: postanowiono na podstawie danych literaturowych przeprowadzić dyskusję stosowanych procedur postępowania w trakcie obliczania krzywych RDF (np. normowania, korekcji) aby określić precyzyjnie ograniczenia związane z samą metodą jak i z przyjętym podejściem. W tym celu uznano za konieczne wprowadzenie ujednoliczonego formalizmu matematycznego umożliwiającego głębsze wniknięcie w specyfikę metod fourierowskich.

Po drugie: podjęcie próby dokonania w oparciu o wnioski wynikające z przeprowadzonej dyskusji, rozwinięcia i

udoskonalenie metody RDF tak, aby w maksymalnym stopniu usunąć arbitralność używanych procedur i uwzględnić błędy, które odgrywają istotną rolę w metodzie RDF stosowanej do badania struktury stałych materiałów węglowych.

W szczególności postanowiono :

- podać pełen analityczny opis rozmyć absorbcyjnych przy rozpraszaniu jednokrotnym i przedyskutować wpływ tych rozmyć na uzyskiwaną krzywą RDF;
- przeanalizować wpływ tekstury osiowej (włóknistej) preparatu na wyniki uzyskane za pomocą tej metody oraz podać sposób korekcji uzyskanej krzywej RDF.

Po trzecie: w oparciu o zestawienie literaturowych podejść interpretacyjnych postanowiono podjąć próbę opracowania kompleksowego, analitycznego schematu interpretacyjnego dostosowanego do cech struktury stałych materiałów węglowych, oraz zastosowania tego schematu do wyników własnych badań doświadczalnych przeprowadzonych z wykorzystaniem rezultatów wspomnianych w pierwszych punktach opracowań.

ROZDZIAŁ I

ZAŁOŻENIA MODELOWE I PODSTAWY RENTGENOWSKIEJ METODY RDF

I.1. PODSTAWY METODY RDF

Ogólna teoria metody RDF została opisana w bardzo wielu monografiach (np. [1,28]). Podstawowe podejście opiera się na teorii dyfrakcji Laue'go. Jej zasadniczym założeniem jest przedstawienie ośrodka rozpraszającego jako sumy elementarnych centrów rozpraszających (elektrony), lub nieskończenie małych objętości wypełnionych określoną gęstością elektronową. Te elementarne jednostki rozpraszają padające na nie promieniowanie (wiązkę pierwotną) reprezentowane modelowo przez falę płaską. Oznacza to założenie monochromatyczności i spójności wiązki pierwotnej. Z różnych form rozpraszania (rozpraszanie komptonowskie, fluorescencja, absorpcja fotoelektryczna) teoria dyfrakcji Laue'go zajmuje się rozpraszaniem elastycznym tzn. fala rozpraszana przez elementarne centrum jest falą kulistą o tej samej długości co padająca i stałym dla wszystkich centrów przesunięciu fazowym względem fali padającej. Opis teoretyczny nie zależy od rozstrzygnięcia kwestii, czy falę rozproszoną tworzą fale kuliste, których źródłem jest atom (chmura elektronowa) zgodnie z teorią Thomsona, czy raczej jest ona utworzona przez pochłonięcie przez atom części wiązki pierwotnej i źródłem fal kulistych składających się na obraz dyfrakcyjny są przestrzenie międzyatomowe. Jest to



ilustracja przestrzennego uogólnienia znanego w optyce twierdzenia Babinet'a [33] o dopełniających się przysłonach. Wiele jednak wskazuje na drugą ewentualność [34]. W dalszym tekście stosowane jest konsekwentnie podejście zgodne z teorią Thomsona (całkowania po rozkładzie przestrzennym ładunku) głównie ze względu na wygodę opisu. Przy założeniu, że objętość rozpraszająca V jest wystarczająco mała w stosunku do jego odległości od detektora promieniowania (wszystkie punkty rozpraszają w jednakowej odległości od szczeliny detektora - przybliżenie Borna), sumowanie rozpraszanych fal kulistych prowadzi do wyrażenia amplitudy sumarycznej przez transformatę Fouriera (TF) rozkładu gęstości ładunku oraz do wyrażenia natężenia promieniowania (kwadratu modułu zespolonej amplitudy) przez TF funkcji korelacji dwucząstkowych $\bar{\rho}$:

$$\bar{\rho}(\vec{x}) = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{x}) d^3r \quad (1-1)$$

gdzie ρ - przestrzenny rozkład gęstości ładunku

$$A(\vec{k}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (1-2)$$

gdzie A - zespolona amplituda fali rozproszonej; \vec{k} - wektor rozpraszania $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0)$; λ - długość fali; \vec{s} - wektor jednostkowy o kierunku mierzonej fali rozproszonej; \vec{s}_0 - wektor jednostkowy o kierunku wiązki pierwotnej;

$$I(\vec{k}) = A(\vec{k}) \bar{A}(\vec{k}) = \int_{V-V} \bar{\rho}(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (1-3)$$

gdzie $V-V$ zbiór wektorów postaci $\vec{a} - \vec{b}$; \vec{a}, \vec{b} wektory z

objętości V ; \bar{A} - sprzężenie zespolone amplitudy A .

Wszystkie powyższe wyrażenia można traktować jako definicje. Dlatego w zapisie wzorów nie wprowadzono żadnych stałych multiplikatywnych , gdyż w praktyce natężenia mierzone i tak trzeba skalować do jednostek absolutnych .

Zwykle z $\rho(\vec{r})$ wydziela się gęstość związaną z atomem tzn.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N \rho_n^{at}(\vec{r}-\vec{r}_n) \quad (1-4)$$

gdzie ρ_n - gęstość ładunku związanego z n-tym atomem ;

\vec{r}_n - wektor wskazujący położenie n-tego atomu; N - liczba rozpraszających atomów . Oznaczając $\vec{r}-\vec{r}_n = \vec{\xi}$ przedstawiamy amplitudę fali rozproszonej jako :

$$A(\vec{k}) = \sum_{n=1}^N \int_{\text{atom } n} \rho_n^{at}(\vec{\xi}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{\xi}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_n) d^3\xi \quad (1-5)$$

i definiujemy czynnik atomowy atomu n , jako :

$$F_n(\vec{k}) = \int_{\text{atom } n} \rho_n^{at}(\vec{\xi}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{\xi}) d^3\xi \quad (1-6)$$

$$A(\vec{k}) = \sum_{n=1}^N F_n(\vec{k}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_n) \quad (1-7)$$

$$I(\vec{k}) = \sum_{i,j=1}^N F_i(\vec{k}) F_j(\vec{k}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{i,j}) \quad (1-8)$$

Czynniki atomowe są liczone zwykle dla atomów swobodnych w stanie podstawowym, dla energii fali (częstotliwości) znacznie przekraczającej energie przejść elektronowych, przy założeniu sferycznej symetrii rozkładu ładunku atomu. Dla atomów o zdecydowanie niesferycznej symetrii, dane

publikowane w literaturze są średnimi po wszystkich orientacjach przestrzennych atomu [27]. Założenie o sferycznej symetrii prowadzi do przedstawienia :

$$F_n(k) = \int_0^{\infty} \rho_n^{\text{at}}(\xi) \frac{\sin(k\xi)}{k\xi} 4 \pi \xi^2 d\xi \quad (1-9)$$

gdzie $k = |\vec{k}| = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin \theta$; 2θ jest kątem rozproszenia i F_n jest funkcją rzeczywistą. Czynniki :

$$\frac{\sin(k\xi)}{k\xi} = \frac{1}{4 \pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(i k \xi \cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (1-10)$$

jest średnią po orientacjach przestrzennych wartością amplitudy fali $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{\xi})$. Rezygnacja z niektórych założeń prowadzi do pojawienia się części urojonej F_n . Stosowane w badaniach rentgenostrukturalnych czynniki atomowe nie są czysto rzeczywiste w obszarze energii fali bliskiej energiom przejść elektronowych (obszar rezonansowy). Również obecność wiązania chemicznego w badanych substancjach może prowadzić zarówno do widocznej anizotropii czynnika atomowego jak i niewielkiego udziału części urojonej w pewnych kierunkach przestrzennych. Efekty te są dyskutowane szczegółowo w rozdziale II. W niniejszej pracy do ogólnego opisu, przyjmowane jest założenie o sferycznej symetrii czynnika atomowego, tzn. $F(\vec{k}) = F(k)$ i

$$I(\vec{k}) = \sum_{i,j=1}^N F_i(k) F_j(k) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (1-11)$$

Przy badaniach ciał niekryształicznych najczęściej zakłada się, że w zbiorze rozpraszających atomów, wektory \vec{r}_{ij} dla

danej wartości r_{ij} przyjmują z jednakowym prawdopodobieństwem wszystkie orientacje przestrzenne. Czynniki $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$ można więc zastąpić średnią po orientacjach (1-10) i natężenie mierzone w kierunku opisanym przez \vec{k} , a więc określonym przez kąt rozproszenia 2θ ($k = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$) można przedstawić jako :

$$I(k) = \sum_{i,j=1}^N F_i(k) F_j(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (1-12)$$

Formuła ta znana jest jako wzór Debye'a. Warto podkreślić, że została ona uzyskana przez dwa kolejne uśrednienia sferyczne - najpierw czynnika F a następnie $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$. Jeśli założenia o sferycznej symetrii zarówno gęstości elektronowej wokół atomu jak i rozkładu odległości międzyatomowych nie są dokładnie spełniane, metodologicznie poprawne jest uśrednianie, z uwzględnieniem symetrii układu, całego czynnika $F_i(k) F_j(k) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$. Zabiegi uśredniające można wykonać już na wzorze (1-3), który przy symetrii sferycznej przyjmuje postać :

$$I(k) = \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} 4 \pi r^2 dr \quad (1-13)$$

Wzór ten jest odwracalny ze względu na $\rho(r)$. Uzyskaną dwuelektronową funkcję korelacji nazywa się czasem rozkładem radialnym gęstości elektronowej. Był on wykorzystywany w praktyce ze względu na brak błędów powiązanych z niedokładną znajomością czynników atomowych [29,30]. Ze względu jednak na słabą rozdzielczość przestrzenną rozkładu gęstości elektronowej, najczęściej używa się czynników

atomowych chcąc badać rozkład centrów atomowych. W tym celu formułę (1-12) zapisuje się zwykle w innej postaci :

$$I(k) = \sum_{i=1}^N F_i^2(k) + \sum_{i \neq j=1}^N F_i(k) F_j(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (1-14)$$

Na potrzeby tego opracowania wystarczającym jest przypadek jednakowych atomów $F_i(k) = F_j(k) = F(k)$. Kwestia ta jest jeszcze dyskutowana w rozdziale IV przy okazji omawiania wpływu udziału w badanej strukturze atomów wodoru na RDF stałych materiałów węglowych.

W przypadku jednakowych atomów :

$$I(k) = N F^2(k) \left(1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right) \quad (1-15)$$

Wzór ten często zapisuje się w formie całkowej :

$$I(k) = N F^2(k) \left(1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho^{at}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right) \quad (1-16)$$

gdzie $\rho^{at}(r)$ jest średnią radialną gęstością atomów wokół jednego z atomów, mamy więc do czynienia z rozkładem radialnym gęstości atomów.

Wzory (1-11)-(1-15) opisują efekty rozpraszania fali płaskiej na stałym rozkładzie przestrzennym atomów.

W praktyce atomy te podlegają drganiom termicznym, my zaś mierzymy efekt rozpraszania uśredniony w czasie. W dowolnie wybranym momencie czasu wzór (1-11) można przedstawić jako :

$$I(\vec{k}) = \sum_{i, j=1}^N F_i(\vec{k}) F_j(\vec{k}) \exp(i \vec{k}(\vec{r}_{ij} + \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j)) \quad (1-17)$$

gdzie $\vec{\delta}_i$ jest wektorem wychYLENIA atomu i-tego z położenia równowagi;

$$I(\vec{k}) = \sum_{i,j=1}^N F_i(\vec{k}) F_j(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j)) \quad (1-18)$$

Uśrednianie czasowe $I(\vec{k})$ związane jest z uśrednianiem wyrażenia $\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j))$ dla $i \neq j$ (w przypadku $i=j$ czynnik ten jest stale równy 1). Jeśli wychylenia $\vec{\delta}_i$ (a więc także różnice $\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j$) są niezależne dla różnych atomów i mają gaussowski rozkład prawdopodobieństwa (co jest zwykle przyjmowane), średnią opisuje czynnik podany przez Debye'a i Wallera [1] :

$$\langle \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{\delta}_i - \vec{\delta}_j)) \rangle = \exp(-M k^2) \quad (1-19)$$

gdzie $M = \langle (\vec{\delta}_i \cdot \frac{\vec{k}}{k})^2 \rangle$ i wyrażenie w nawiasie $\langle \rangle$ opisuje średnią czasową. Wynik ten prowadzi do wzoru :

$$I(\vec{k}) = N F^2(\vec{k}) \left(1 + \frac{1}{N} \cdot \exp(-M k^2) \sum_{i \neq j=1}^N \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})}{k r_{ij}} \right) \quad (1-20)$$

Może się zdarzyć, że wychylenia $\vec{\delta}_i$ nie są niezależne i niektóre atomy wykonują drgania kolektywne. Prowadzi to do pojawienia się w natężeniu promieniowania rozproszonego tzw. składnika TDS (ang. Thermal Diffuse Scattering). Wpływ obu efektów tzn. atomowych drgań kolektywnych i termicznych na uzyskiwane z pomiaru rozkładu natężenia $I(\vec{k})$ informacje o wzajemnych odległościach atomów, jest omówiony w rozdziale 00 .

Wzór (1-16) jest odwracalny względem ρ^{at} . Aby go praktycznie wykorzystać, wyróżniamy w nim dobrze określoną całkę z funkcji $r(\rho^{at}(r) - \rho_0^{at})$, szybko zanikającej z odległością, gdzie $\rho_0^{at} = \lim_{r \rightarrow \infty} \rho^{at}(r)$ - średnia gęstość atomo-

wa badanej objętości i otrzymujemy :

$$I(k) = CF^2(k) \left(1 + \frac{4}{k} \Pi \int_0^{\infty} r (\rho^{at}(r) - \rho_0) \sin(rk) dr \right) + I_V(k) \quad (1-21)$$

C - stała normująca całe wyrażenie do jednostek doświadczalnych . Wzór :

$$I_V(k) = C F^2(k) \frac{4}{k} \Pi \int_0^{\infty} r \rho_0^{at} \sin(rk) dr \quad \text{opisuje}$$

tzw. rozpraszanie objętościowe. Górna granica całki (w wyrażeniu opisującym I_V) jest w praktyce skończona (R_{max}), a I_V jako funkcja k przyjmuje znaczące wartości jedynie w bezpośrednim sąsiedztwie zera. W przypadku wielu materiałów amorficznych średnia gęstość "lokalna", a więc uśredniana na "płatach" sferycznych o niewielkich grubościach (rzędu 5÷10 Å), oscyluje jeszcze nawet dla znacznych promieni sfery (kilkadziesiąt Å); można ją więc traktować jak wolnozmienną funkcję $\rho_0^{at}(r)$. Jej niewielkie zmiany mogą odpowiadać w sposób znaczący modulacjom natężenia jedynie dla bardzo małych kątów, w obszarze najczęściej wyłączanym z analizy RDF. We wzorze (1-21) pomija się więc nie tylko rozpraszanie objętościowe lecz również część rozpraszania na oscylacjach średniej gęstości. Otrzymujemy wtedy :

$$I_V(k) = CF^2(k) \frac{4}{k} \Pi \int_0^{R_{max}} r \rho_0^{at}(r) \sin(kr) dr \quad (1-22)$$

Uzyskiwana z analizy funkcja różnicowa $\rho^{at}(r) - \rho_0^{at}$ może być więc obserwowana jako $\rho^{at}(r) - \rho_0^{at}(r)$ i nie wykazywać żadnych średnich modulacji gęstości, nawet jeśli występują one w rzeczywistości. Funkcja $\rho_0^{at}(r)$ może się różnić od

ρ_0^{at} nawet dla bardzo małych r (G.S.Cargill III [31]).
Wzór (1-22) opisuje tzw rozpraszanie małokątowe. Podana
dyskusja wskazuje na fakt, że istotnym jest co w obrazie
dyfrakcyjnym (natężeniu rozproszonego promieniowania X
w funkcji k) zostaje pominięte w pobliżu $k=0$. Ogólniejsze
i bardziej naturalne wprowadzenie funkcji $\rho_0(r)$ wraz z
dyskusją jej sensu fizycznego podaje rozdział 00.1.5..

Proces uzyskania $\rho^{at}(r)$ z wzoru (1-21) opiera się na
odwrotnej transformacie Fouriera funkcji

$$\left(\frac{I(k)-I_V}{C F^2(k)} - 1 \right) \cdot k = k i(k) \quad (1-23)$$

a więc

$$4 \Pi r (\rho^{at}(r) - \rho_0^{at}(r)) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k i(k) \sin(rk) dk \quad (1-24)$$

Funkcję powyższą przyjęto nazywać radialną funkcją
dystrybucyjną (RDF). W dalszym ciągu zamiast $\rho^{at}(r)$
przyjęto pisać $\rho(r)$, o ile nie prowadzi to do nieporozu-
mień.

Do badania ograniczeń metody przydatne jest
zaproponowane przez autora niniejszej pracy uogólnienie
wzoru (1-24) za pomocą definicji funkcji $\rho(r)$ (oraz $\rho_0(r)$)
i funkcji $I(k)$ (oraz $F(k)$) dla wszystkich liczb
rzeczywistych przy założeniu symetryczności tych funkcji :

$$\rho(-r) = \rho(r) ; \rho_0(-r) = \rho_0(r) ; I(-k) = I(k) ; F(-k) = F(k) .$$

Wtedy $i(k)$ jest funkcją symetryczną, natomiast

$$G(r) = 4 \Pi r (\rho(r) - \rho_0(r)) \quad \text{oraz} \\ S(k) = k i(k) \quad (1-25)$$

są funkcjami antysymetrycznymi. Przekształcony wzór (1-21)

$$k i(k) = 4 \pi \int_0^{\infty} r (\rho(r) - \rho_0(r)) \sin kr \, dr$$

można więc zapisać jako

$$k i(k) = \frac{4 \pi}{2 i} \int_{-\infty}^{\infty} r (\rho(r) - \rho_0(r)) \exp(ikr) \, dr = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} G(r) \exp(ikr) \, dr$$

Przyjęto dalej ogólnie stosowaną [32] definicję transformaty Fouriera (TF) dla jednej zmiennej jako

$$\mathfrak{F}(f)(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(i x w) \, dx$$

co odpowiada właściwości

$$\mathfrak{F}(\mathfrak{F}(f)) = \hat{f} \quad \text{gdzie} \quad \hat{f}(w) = f(-w) \quad [32] \quad (1-26)$$

Można więc przedstawić $S(k)$ jako

$$S(k) = k i(k) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2i} \mathfrak{F}(G)(k)$$

Z właściwości (1-26) wynika :

$$\mathfrak{F}(S)(r) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2i} \hat{G}(r) = i \sqrt{\frac{\pi}{2}} G(r)$$

co odpowiada wzorowi (1-24). Zależności między S i G można przedstawić jako :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(S) &= i \sqrt{\frac{\pi}{2}} G \\ \mathfrak{F}(G) &= i \sqrt{\frac{2}{\pi}} S \end{aligned} \quad (1-27)$$

co umożliwia łatwe stosowanie do nich twierdzeń o TF tzn.:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(f * g) &= \mathfrak{F}(f) \cdot \mathfrak{F}(g) \\ \mathfrak{F}(f \cdot g) &= \mathfrak{F}(f) * \mathfrak{F}(g) \end{aligned} \quad [32] \quad (1-28)$$

gdzie splot zdefiniowano jako :

$$f * g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(r) g(x-r) \, dr \quad [32]$$

Zostanie to wykorzystane w rozdziale 00 .

Zbliżony do wyżej przedstawionego formalizm był częściowo

stosowany dotychczas jedynie przez Warrena i Mozzi [47]. W niniejszej pracy jest on stale wykorzystywany umożliwiając łatwe śledzenie wpływu na RDF wielu korekcji i ograniczeń nakładanych na funkcję S, bądź wpływu na funkcję S ograniczeń nakładanych na RDF (tzn. funkcję G) wykorzystując powiązanie tych funkcji przez pełną TF. Dla kompletności formuł (1-23), (1-24) należy dodać, że występujące w dotychczasowych wzorach natężenie $I(k)$ nie obejmuje żadnych efektów doświadczalnych poza jednokrotnym rozpraszaniem elastycznym. W praktyce badań stałych materiałów węglowych, mierzone jest również natężenie rozproszone nieelastycznie głównie rozpraszanie komptonowskie a także pewien wkład rozpraszania wielokrotnego. Obecność innych składników zależy od przyjętych technik pomiarowych i będzie dyskutowana w rozdziale 000 razem z korekcjami zależnymi od układu doświadczalnego i formy preparatu. Omówiony również zostanie wpływ na $I(k)$ stanu polaryzacji wiązki, zależnego od zastosowania monochromatorów. Na potrzeby tego rozdziału $I(k)$ oznacza natężenie fali rozproszonej zmierzone i skorygowane przez wszystkie multiplikatywne czynniki. Zakłada się, że wszystkie addytywne składniki do natężenia $I(k)$ poza jednokrotnym rozpraszaniem elastycznym tworzą wolnozmiennie z kątem tła i są opisane funkcją $B(k)$. Sumując powyższe uwagi można funkcję $i(k)$ zdefiniowaną wzorem (1-23) zapisać w postaci :

$$i(k) = \left(\frac{1}{c} I(k) - F^2(k) - B(k) - I_V \right) / F^2(k) \quad (1-29)$$

Podstawowe znaczenie ma unormowanie $I(\mathbf{k})$ tzn. wyrażenie natężenia mierzonego w jednostkach czynnika atomowego (jednostkach elektronowych), a więc znalezienie stałej $1/c$. W literaturze stosowanych jest kilka podejść do normowania, które zostaną w skrócie omówione :

- (1) -metoda całkowa Krogh-Moe i Normana
- (2) -porównania $I(\mathbf{k})$ przy dużych wartościach k z funkcją $F^2(\mathbf{k})+B(\mathbf{k})$
- (3) -metody skalowania bezwzględnego wiązki pierwotnej
- (4) -inne metody numeryczne połączone z obliczeniem $B(\mathbf{k})$

0-(1) NORMOWANIE - CAŁKOWA METODA KROGH-MOE I NORMANA

Metoda ta opiera się na pracy N. Normana [35] i J. Krogh-Moe [36]. Autorzy ci rozważają podstawową dla całego modelu rozpraszania gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r})$. Z wzoru (1-5) i (1-6) :

$$I(\mathbf{k})-N|F_{at}(\mathbf{k})|^2 = \sum_{n \neq m=1}^N \int_V \int_V \rho_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n) \rho_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m+\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{x} \quad (1-30)$$

stąd przez odwrotną TF

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^3} \int (I(\mathbf{k})-N|F_{at}(\mathbf{k})|^2) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3\mathbf{k} = \\ = \sum_{n \neq m=1}^N \int_V \rho_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n) \rho_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m-\mathbf{x}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1-31)$$

i gdy $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{0}$

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int (I(\mathbf{k})-N|F_{at}(\mathbf{k})|^2) d^3\mathbf{k} = \sum_{n \neq m=1}^N \int_V \rho_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n) \rho_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) d^3\mathbf{r} \quad (1-32)$$

gdzie prawa strona opisuje efekt nakładania się chmur elektronowych. Zakładając sferyczną symetrię I i F_{at} ,

ostatni wzór można przepisać jako :

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty (I(k) - N F^2(k)) k^2 dk = \sum_{n \neq m=1}^N \int_V \rho_n(\vec{r}-\vec{r}_n) \rho_m(\vec{r}-\vec{r}_m) d^3\vec{r} = I_{ov} \quad (1-33)$$

Nie mierzone doświadczalnie rozpraszanie objętościowe wyrazi się (z (1-13)) przez :

$$I_V(k) = \int_0^\infty \bar{\rho}_0 \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr \quad (1-34)$$

gdzie $\bar{\rho}_0 = \int_V \rho_0^2 d^3\vec{r} = \rho_0^2 \cdot V$, V - objętość rozpraszająca, ρ_0 - średnia gęstość elektronowa, $\rho_0 = \frac{N Z}{V}$, Z - liczba elektronów w atomie.

Ponieważ

$$\begin{aligned} \int_0^\infty I_V(k) k^2 \frac{\sin(kx)}{kx} dk &= \int_0^\infty \int_0^\infty \rho_0^2 V \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr k^2 \frac{\sin(kx)}{kx} dk = \\ &= 4\pi \int_0^\infty \int_0^\infty \rho_0^2 V \frac{r}{x} \sin(kr) \sin(kx) dk dr = -2\pi^2 \rho_0^2 V \end{aligned}$$

i nie zależy od x więc (1-33) można przepisać w postaci :

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{N} (I(k) - I_V(k)) - F^2(k) \right) k^2 dk = \frac{I_{ov}}{N} - \rho_0^2 \frac{V}{N}$$

lub

$$\frac{1}{C} \int_0^\infty I_{exp}(k) k^2 dk = \int_0^\infty F^2(k) k^2 dk + 2\pi^2 \frac{I_{ov}}{N} - 2\pi^2 Z^2 \rho_0^{at} \quad (1-35)$$

gdzie $I_{exp}(k) = C(I(k) - I_V(k))$; ρ_0^{at} - średnia gęstość atomowa (N/V) wyznaczana z makroskopowej gęstości i składu atomowego.

Jeśli I_{exp} mierzymy w dowolnych jednostkach to wzór (1-35) umożliwia znalezienie stałej normującej to natężenie do jednostek czynnika atomowego ($1/C$) pod warunkiem

znajomości I_{ov} . Najczęściej [35,36] zakłada się, że $I_{ov}=0$ tzn. że efekt nakładania się chmur elektronowych różnych atomów jest znikomy. Wydaje się jednak, że może on odgrywać rolę w przypadku stałych materiałów węglowych (np. wiązania aromatycznego). Kłopotu tego można uniknąć obliczając z wzoru (1-11) :

$$\int \left[\frac{I(\vec{k})}{NF^2(\vec{k})} - 1 \right] \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3\vec{k} = \frac{1}{N} \sum_{n \neq m=1}^N \int \exp(i\vec{k}(\vec{r}_{nm} + \vec{r})) d^3\vec{k} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{n \neq m=1}^N (2\pi)^3 \delta(\vec{r}_{nm} + \vec{r})$$

Ponieważ w badanym układzie brak wektorów $\vec{r}_{nm}=0$ ($n \neq m$), więc prawastrona równa jest zeru gdy przejdź z \vec{r} do zera. Dla sferycznie symetrycznych funkcji $I(k)$, $F(k)$

$$\int \left[\frac{I(k)}{NF^2(k)} - 1 \right] d^3\vec{k} = \int_0^\infty \left[\frac{I(k)}{NF^2(k)} - 1 \right] k^2 dk = 0 \quad (1-36)$$

Ponieważ dla rozpraszania objętościowego opisanego wzorem (1-22), zachodzi :

$$\int_0^\infty \frac{I_V(k)}{NF^2(k)} k^2 \frac{\sin(kx)}{kx} dk = \int_0^\infty \int_0^\infty 4 \pi \chi_{R_{max}}(r) \frac{r}{x} \rho_0^{at}(r) \cdot$$

$$\cdot \sin(kr) \sin(kx) dr dk = 2\pi^2 \chi_{R_{max}}(x) \rho_0^{at}(x)$$

gdzie $\chi_{R_{max}}(x) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } x \leq R_{max} \\ 0 & \text{gdy } x > R_{max} \end{cases}$, i przy $x=0$

$$\int_0^\infty \frac{I_V(k)}{N F^2(k)} k^2 dk = 2 \pi^2 \rho_0^{at}(0) \text{ a więc zachodzi równość:}$$

$$\int_0^\infty \left[\frac{I(k) - I_V(k)}{N F^2(k)} - 1 \right] k^2 dk = -2 \pi^2 \rho_0^{at}(0) \quad (1-37)$$

Należy zauważyć, że w przypadku sferycznej symetrii $I(\vec{k})$ oraz $F(\vec{k})$, wzór ten jest ścisły i nie zależy od całki nakładania I_{ov} (wz.1-33) jak błędnie podaje Krogh-Moe [36].

$$\text{Jeśli mierzymy } I_{\text{exp}} = C (I(k) - I_v(k)) \quad (1-38)$$

w zakresie do $k=k_{\text{max}}$, to stałą skalującą $C = CN$ możemy obliczyć z (1-37) jako :

$$CN = \frac{\int_0^{k_{\text{max}}} \frac{I_{\text{exp}}(k)}{F^2(k)} k^2 dk}{\int_0^{k_{\text{max}}} \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)} \right) k^2 dk - 2 \pi^2 \rho_0^{\text{at}}(0)} \quad (1-39)$$

Zakłada się zwykle, że $\rho_0^{\text{at}}(0) = \rho_0^{\text{at}} = \frac{N}{V}$. Wzór (1-39) został napisany w ogólniejszej postaci z uwzględnieniem konieczności odjęcia mierzonego doświadczalnie dodatkowego tła $B(k)$ (wzór (1-30)) o znanym teoretycznym przebiegu. Główną wadą zależności (1-39) jest jej bardzo powolna zbieżność względem k_{max} co może skłaniać w niektórych przypadkach do zastosowania wzoru (1-35) z założeniem $I_{0v} = 0$.

II-(2) NORMOWANIE PRZEZ ZESTAWIENIE ROZKŁADÓW PRZY DUŻYCH WARTOŚCIACH k

Metoda ta opiera się na fakcie wygasania oscylacji $i(k)$ przy dużych wartościach k , co jest powiązane z wychyleniami statycznymi atomów z węzłów lokalnej sieci, oraz efektem temperaturowym (Debye'a-Wallera). Z przyrównania $I_{\text{exp}} = C I(k)$ do $F^2(k) + B(k)$ przy znanym przebiegu $B(k)$ (np. tło czysto komptonowskie) można wyznaczyć stałą C . Zwykle porównuje się wartości średnie obu krzywych na pewnym odcinku w pobliżu k_{max} . Jeśli tło $B(k)$ nie jest znane teoretycznie, lecz jest wydzielane z $I_{\text{exp}}(k)$ innymi metodami, można porównywać $C (I_{\text{exp}}(k) - B(k))$ z $F^2(k)$.

Metoda (2) jest obciążona większym statystycznym i systematycznym błędem niż metoda całkowa (1). Błąd systematyczny związany jest z faktem obecności w okolicy $k=k_{max}$ stłumionych oscylacji, które lepiej są uśredniane przez całkę w pełnym zakresie kątowym niż lokalną średnią w arbitralnie wybranym przedziale .

□-(3) NORMOWANIE - METODY WYZNACZANIA ABSOLUTNEGO NATĘŻENIA WIĄZKI PIERWOTNEJ

Metody te są przeglądowo opisane w pracy L.H.Schwartz'a i J.B.Cohena [37] na trzech przykładach :

- pomiaru całkowitego natężenia refleksu braggowskiego wzorca ustandaryzowanego proszku aluminiowego.
- pomiaru natężenia rozproszonego przez amorficzny wzorec pod dużymi kątami (strukturalnie niezależnego). Przykładowo opisano rozpraszanie przez czysty polistyren (C_8H_8)
- pomiaru bezpośredniego metodą wielokrotnego przysiania foliami [38].

Pierwsze dwie metody pomiaru opierają się na przedstawieniu natężenia rozproszonego przez preparat za pomocą klasycznego, thomsonowskiego elektronowego przekroju czynnego i wszystkich czynników doświadczalnych takich jak wpływ polaryzacji fali, układu geometrycznego dyfraktometru (wymiaru szczelin, ich odległość od preparatu itp.) , absorpcji promieniowania i in.. Trzeci sposób pomiaru jest bardziej bezpośredni i pozwala "przesunąć" liniowy zakres pracy detektorów promieniowania do (nie mierzonych bezpośrednio) natężeń wiązki pierwotnej typowo

spotykanych w dyfraktometrach (rzędu 10^8 zliczeń na sek). Wyskalowana w sposób absolutny wiązka pierwotna pozwala, za pomocą ogólnych formuł (stosowanych w dwóch pierwszych metodach skalowania bezwzględne) wyrazić mierzone natężenie fali rozproszonej przez badany preparat wprost w jednostkach czynnika atomowego (jednostkach elektronowych). Najdokładniejszą z opisywanych [37] metod jest zastosowanie wielokrotnego przysłaniania foliami. Niestety wszystkie ze znanych metod skalowania absolutnego wiązki pierwotnej operują iloczynami wielkości wyznaczanych z pewnym błędem i globalny błąd tych metod jest obecnie zwykle większy niż 5% . W nielicznych przypadkach udaje się uzyskać zgodność między dwoma metodami w zakresie 2% [37]. Z tego względu nie wydaje się aby metody te mogły być obecnie z powodzeniem wykorzystywane praktycznie. Uwaga ta odnosi się szczególnie do stałych materiałów węglowych ze względu na dyskutowane w rozdziale 00 niezgodności czynników atomowych i komptonowskich mierzonych doświadczalnie i czynników teoretycznych , oraz trudny do oszacowania wkład rozpraszania wielokrotnego.

D-(4) NORMOWANIE - INNE METODY NUMERYCZNE POŁĄCZONE
Z WYZNACZANIEM $B(k)$

Oprócz wyżej wspomnianych wykorzystywane są również metody opierające się na innych kryteriach. Głównym i powszechnie stosowanym kryterium jest kryterium prostoliniowości funkcji $4\pi r(\rho(r)-\rho_0)$ w obszarze $r < r_c$, gdzie r_c jest tzw. średnicą twardego rdzenia [39] (jest to minimalna odległość na jaką dwa atomy substancji mogą zbliżyć się do siebie).

Inne kryteria to :

- dodatniość uzyskanej doświadczalnie funkcji $\rho(r)$
- asymptotyczne wygasanie oscylacji $\rho(r)-\rho_0$ dla dużych odległości r .

Część metod wykorzystuje te warunki wprost. W metodach tych funkcję $F^2(k)+B(k)$ reprezentuje się przez wieloparametrowe wyrażenie analityczne, a parametry tego wyrażenia wyznaczone są metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o wyżej wymienione warunki. Osiągnięte rezultaty zależą od typu wyrażenia analitycznego przyjętego jako reprezentacja $F^2(k)+B(k)$. Funkcję tę J.H.Konnert i J.Karle [40] reprezentują przez wyrażenie :

$$I_b(k) = \sum_n W_n(k) \exp\left[a_n + b_n k^{c_n} \right] \quad (1-40)$$

gdzie a_n, b_n, c_n - parametry dopasowania .

W pierwszym kroku autorzy dopasowują I_b do teoretycznego (tablicowego) przebiegu funkcji $F^2 + B$. Każda z funkcji $\exp\left[a_n + b_n k^{c_n} \right]$ jest efektem dopasowania do F^2+B w wybranym przedziale zmienności k (ok. 4 do 6 przedziałów).

$W_n(k)$ są wagami zmieniającymi się liniowo od 1 w środku wybranego przedziału do 0 w środkach przedziałów sąsiednich. Prowadzą one do "zlepiania" funkcji $\exp \left[a_n + b_n c_n \right]$ uzyskanych w sąsiednich przedziałach. Z otrzymanej tą metodą funkcji $4 \Pi r^2 (\rho(r) - \rho_0)$ wyznacza się parametry kilku pierwszych, dobrze wydzielonych maksimów, a więc odległości międzyatomowe, ich obsadzenia (pola maksimów) i parametry szerokości maksimów traktowanych jako funkcje Gaussa. Wkład pochodzący od pierwszych maksimów (dopasowanych do funkcji Gaussa) zostaje odjęty od mierzonego natężenia oraz krzywej $4 \Pi r^2 (\rho(r) - \rho_0)$, tworząc funkcję $4 \Pi r^2 (\rho'(r) - \rho_0)$. Krzywa ta w obszarze odległości od zera do największej pochodzącej od odjętych maksimów powinna być bliska $-4 \Pi r^2 \rho_0$ a więc w tym obszarze $\rho'(r)$ może podlegać minimalizacji. W oparciu o warunki minimalizacji wyznacza się zarówno parametry funkcji tła $I_b(k)$ jak i w kolejnych cyklach, parametry wybranych pierwszych maksimów funkcji $4 \Pi r^2 \rho(r)$. Metoda ta jest skuteczną metodą skalowania w przypadku występowania niepewności co do dokładnego przebiegu $F^2(k) + B(k)$. Jej główną wadą w przypadku badania stałych materiałów węglowych jest sztuczne niwelowanie tła pierwszych dużych maksimów RDF co może nie być zgodne ze strukturą badanych węgli.

Na kryterium liniowości $G(r)$ gdy $r < r_c$ opiera się również metoda poprawiania wstępnego normowania podana przez R. Kaplowa, S. L. Stronga i B. L. Averbacha [41]. Metoda ta polega na korekcji uzyskanej funkcji $4 \Pi r^2 (\rho(r) - \rho_0)$

przez poprowadzenie liniowego tła $-4 \Pi r^2 \rho_0$ przed pierwszym fizycznym maksimum $G(r)$. Odjęte odchylenia od liniowości w tym obszarze ($r < r_c$) są transformowane (odwrotna TF) na wymagane zmiany funkcji $S(k)$ (a więc również funkcji $i(k)$). W procedurze tej ρ_0 jest traktowane jako dobierany parametr. Kryterium jego wyboru stanowi brak gwałtownych oscylacji obliczonej zmiany funkcji $S(k)$ w pobliżu $k=0$. Obliczona poprawka do $i(k)$ jest wolnozmienną funkcją k (posiada tylko małe składowe fourierowskie). Jeśli zarówno czynnik atomowy $F^2(k)$ jak i dodatkowe tło $B(k)$ są dokładnie znane, to błąd funkcji $S(k)$ związany z popełnieniem błędu stałej normującej ΔC , wynosi :

$$\begin{aligned} \Delta S = k \left[\frac{I}{C' F^2} - \frac{I}{C F^2} \right] &= -k \frac{I}{C F^2} \frac{\Delta C}{C'} = \\ &= -\frac{\Delta C}{C'} \left[S(k) + k \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)} \right) \right] \end{aligned} \quad (1-41)$$

gdzie C - stała normująca wybrana prawidłowo, C' - wybrana błędnie, $\Delta C = C' - C$. Uzyskana z analizy funkcja $G'(r)$ jest więc obarczona zarówno błędem skali jak i dodatkowym wkładem $E(r)$:

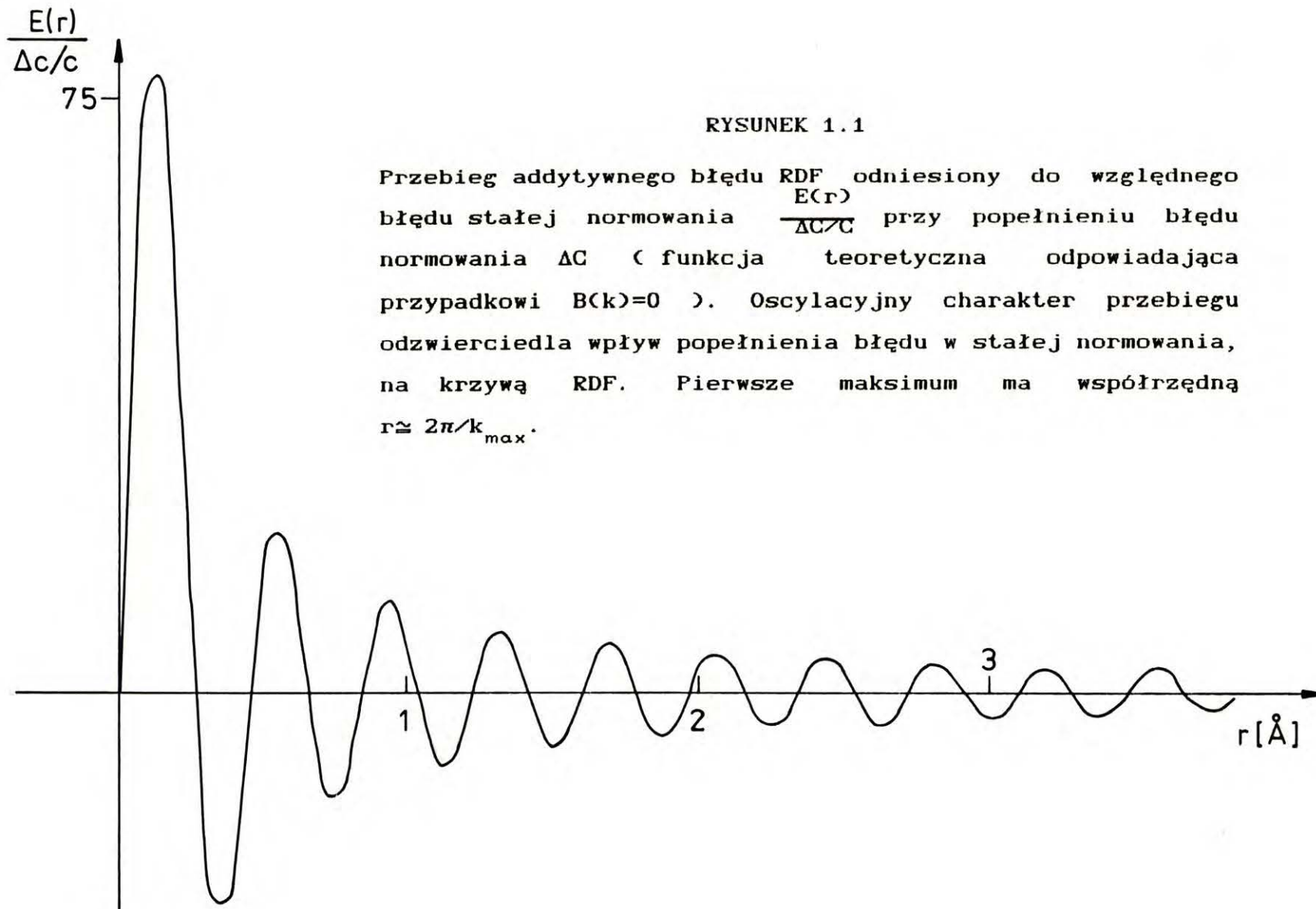
$$G'(r) = G(r) \left(1 - \frac{\Delta C}{C'} \right) + E(r) \quad (1-42)$$

gdzie $E(r) = i \frac{\Delta C}{C'} \sqrt{\frac{2}{\Pi}} \mathfrak{F} \left[k \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)} \right) \right]$.

Wkład $E(r)$ stanowią szybkozmiennie oscylacje, gwałtownie zanikające ze wzrostem odległości r . Gdy $B(k)=0$, łatwo obliczyć, że :

$$E(r) = \frac{\Delta C}{C'} \frac{2}{\Pi} \left[\frac{\sin(k_{\max} r)}{r^2} - \frac{k_{\max} \cos(k_{\max} r)}{r} \right] \quad (1-43)$$

Przebieg $E(r)$ w tym przypadku przedstawia rys.(1.1). Gdyby



RYSUNEK 1.1

Przebieg addytywnego błędu RDF odniesiony do względnego błędu stałej normowania $\frac{E(r)}{\Delta c/c}$ przy popelnieniu błędu normowania ΔC (funkcja teoretyczna odpowiadająca przypadkowi $B(k)=0$). Oscylacyjny charakter przebiegu odzwierciedla wpływ popelnienia błędu w stałej normowania, na krzywą RDF. Pierwsze maksimum ma współrzędną $r \cong 2\pi/k_{\max}$.

oscylacje w obszarze $r < r_c$ dotyczyły wyłącznie błędu normowania, który objawiałby się jedynie w tym obszarze, to odwrotna TF funkcji $E(r)$ dałaby w wyniku $-\frac{\Delta C}{C'} k \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)}\right)$. Znając F^2 i B możnaby stąd znaleźć wartość błędu stałej C (ΔC) i poprawić normowanie tak, jak proponują autorzy [41]. W praktyce jednak w obszarze $r < r_c$ obserwuje się również oscylacje będące skutkiem ograniczonego w praktyce (przez k_{max}) zakresu pomiarowego funkcji $I(k)$ (i całki (1-24)) a wpływ $E(r)$ rozciąga się poza obszar $r < r_c$ co przedstawia rys.(1.1). Interpretacja odwrotnej transformaty błędu w obszarze $r < r_c$ jest więc bardziej utrudniona. Jak wynika z dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 00 również znajomość czynnika atomowego, komptonowskiego lub innych elementów tła $B(k)$ (np. efektu rozpraszania wielokrotnego) jest problematyczna, nie znamy więc dokładnie czynnika $\left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)}\right)$ co utrudnia znalezienie błędu ΔC . Problemy te są omówione w rozdziale 00.

Praktyka dowodzi, że zastosowanie różnych bezpośrednich metod normowania (1,2,3) prowadzi zwykle do różniących się wyników i istotnych błędów, które uwidaczniają się jako maksima w obszarze $r < r_c$ (tzw. maksima niefizyczne). W części można je przypisać wpływowi skończonego zakresu wektora rozpraszania. Zagadnienie to jest szczegółowo dyskutowane w rozdziale 00. Najczęściej jednak obserwuje się dodatkowe maksima, za które jest odpowiedzialny błąd normowania lub błąd znalezienia tła $B(k)$. W pierwszym

przypadku błąd krzywej RDF jest z dobrym przybliżeniem opisywany funkcją $E(r)$ z wzoru (1-43) co umożliwia korekcję. W przypadku drugim kwestia obecności tego typu błędów również przy $r > r_c$ (w obszarze interpretowanym strukturalnie) zależy od przebiegu błędu tła $B(k)$ i musi być rozważana w kontekście układu pomiarowego. Rys (1.1), jak podano wcześniej, przedstawia błędy będące skutkiem jedynie błędu stałej normowania. Ogólniej problem ten jest omawiany w rozdziale 00.

* * *

W rozdziale tym przedstawiono podstawy teorii metody RDF. Na podstawie analizy stanu teorii w zastosowaniu do badań struktury węgla autor :

-Zaproponował bardziej ogólny formalizm matematyczny, który umożliwi, jak się dalej przekonamy, prostszą analizę ograniczeń metody, i pozwoli na wyciągnięcie dalej idących wniosków.

-Przeprowadził analizę metod normowania stosowanych w literaturze.

-W przypadku metody Krogh-Moe i Normana autor przeprowadził pełne wyprowadzenie równania normującego, odbiegające w szczegółach od przedstawionego przez autorów tej metody.

-Wskazał on przy tym, że równanie normujące (1-39) nie zależy od całki nakrywania (określonej we wzorze 1-33), jak błędnie podaje Krogh-Moe. Ma to znaczenie w przypadku stałych materiałów węglowych, dla których całka nakrywania

może przyjmować znaczące wartości.

-Opisał schemat złożonych numerycznie metod normowania np. Konnerta i Karle [40] wskazując na ich ograniczenia w zastosowaniu do stałych materiałów węglowych.

-Przeanalizował również metody korekcji stałej normowania oparte na analizie obszaru RDF dla $0 < r < r_c$ (gdzie r_c - tzw. średnica twardego rdzenia) opisanej w pracy Kaplowa, Stronga i Averbacha [41] i wskazał na ograniczenia metody w przypadku stałych materiałów węglowych.

R O Z D Z I A Ł □ □

O G R A N I C Z E N I A T E O R E T Y C Z N E
M E T O D Y R D F

□□.1 P R O B L E M Y O G R A N I C Z E N I A P O M I A R U W S K O Ń C Z O N Y M Z A K R E S I E
W A R T O S C I W E K T O R A R O Z P R O S Z E N I A

(Przypadek dokładnej znajomości $F^2(k) + B(k)$)

□□.1.1. O G O L N Y F O R M A L I Z M

Pomiary natężenia promieniowania rozproszonego przez badany preparat przeprowadza się zwykle rejestrując jego rozkład kątowy stosując promieniowanie o wybranej długości fali (np. MoK_{α}) lub rejestrując rozkład energetyczny (wykorzystując stały kąt rozproszenia i składową ciągłą widma lampy rentgenowskiej). W obu przypadkach pomiar funkcji $I(k)$ odbywa się w skończonym zakresie wartości wektora rozproszenia do $k = k_{max}$. Konsekwencje tego faktu najwygodniej rozważać w oparciu o ujęcie matematyczne metody przedstawione wzorami (1-28) i pełnej (zespolonej) transformaty Fouriera. Badamy ogólnie jaki wpływ na funkcję G (1-26) ma obcięcie funkcji $I(k)$ do przedziału (k_1, k_2) . Wpływ ten będzie się nieco różnił w zależności od tego, czy transformatę Fouriera liczyć w sposób ciągły (metodą Simpsona, wyższych wielomianów, funkcji sklepanych [42]), czy w sposób dyskretny ("schodkami" np. za pomocą metody szybkiej transformaty Fouriera). W pierwszym przypadku (ciągłym) :

$$I_{exp}(k) = I(k) H_{k_1}^{k_2}(k) \quad (2-1)$$

$$\text{gdzie } H_{k_1}^{k_2}(k) = \begin{cases} 0 & \text{gdy } k < k_1 \text{ lub } k > k_2 \\ 1 & \text{gdy } k_1 \leq k \leq k_2 \end{cases}$$

natomiast w drugim (dyskretnym) :

$$I_{\text{exp}}(k) = I(k) H_{k_1}^{k_2}(k) \quad (2-2)$$

gdzie $H_{k_1}^{k_2}(k) = \sum_{t=0}^{M-1} \delta(k_1 + t\Delta) \Delta$, δ jest funkcją Diraca , $\Delta = (k_2 - k_1) / (M-1)$, M -liczba punktów pomiarowych.

W drugim przypadku zakładamy próbkowanie $I(k)$ ze stałym krokiem w zmiennej k . Ogólnie więc zmiana polega na pomnożeniu $I(k)$ przez pewną "funkcję okna" oznaczaną ogólnie jako $H(k)$. To samo dotyczy funkcji $i(k)$ oraz $S(k)$ (1-26) : $S_{\text{exp}}(k) = S(k) H(k)$. Analogicznie jak w (1-26) funkcje H traktujemy jako symetryczne.

W wyniku metody otrzymujemy więc $G_{\text{exp}}(r)$:

$$\begin{aligned} G_{\text{exp}}(r) &= -i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(S_{\text{exp}}) = -i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(S) * \mathfrak{F}(H) = \\ &= \left[G * \mathfrak{F}(H) \right](r) \end{aligned} \quad (2-3)$$

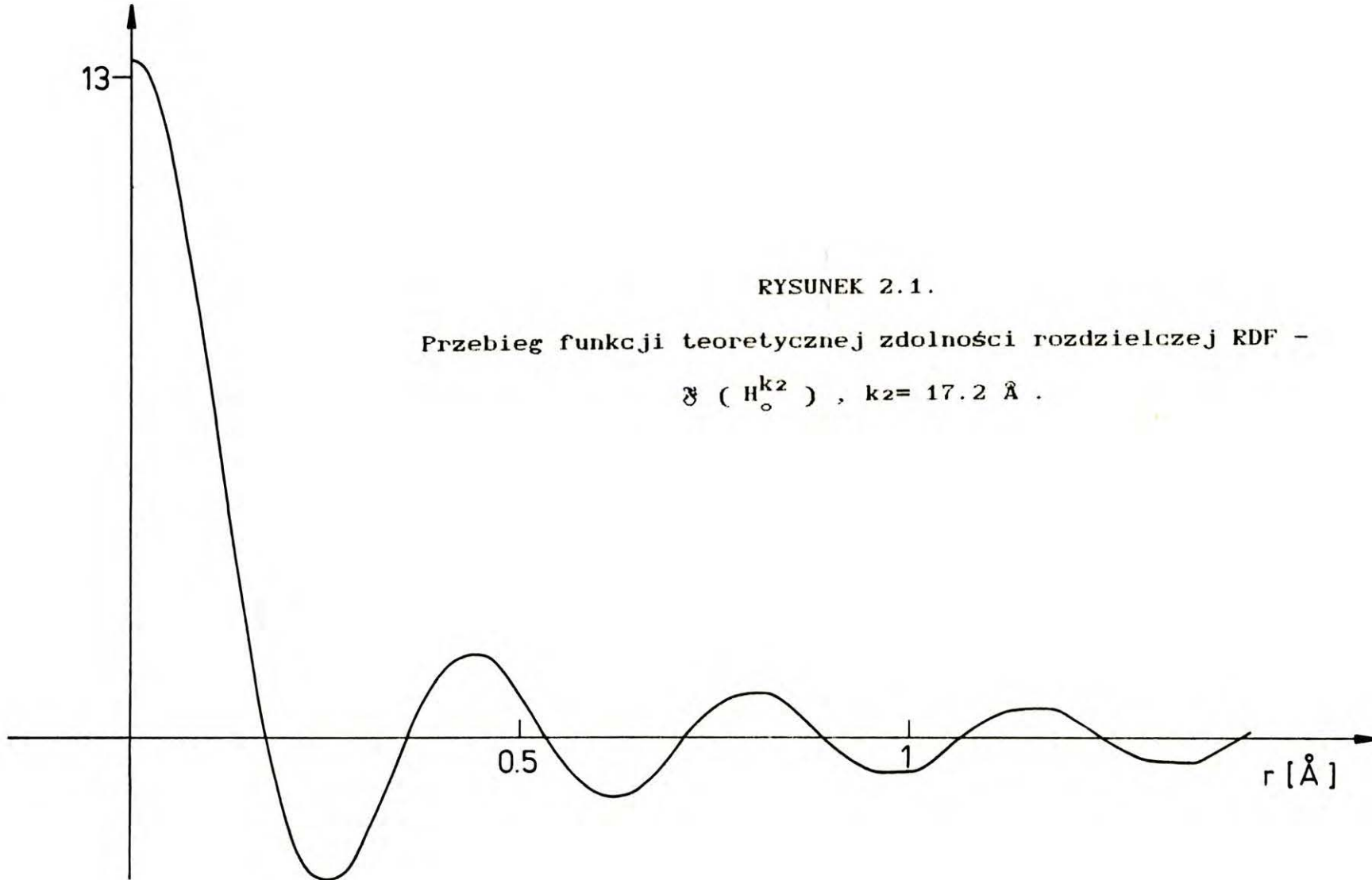
a więc spłot rzeczywistej funkcji $G(r) = 4 \Pi r (\rho(r) - \rho_0)$ z TF funkcji H . W przypadku TF liczonej w sposób ciągły :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(H_{k_1}^{k_2})(r) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H_{k_1}^{k_2}(k) \exp(ikr) dk = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\int_{-k_2}^{-k_1} \exp(ikr) dk + \int_{k_1}^{k_2} \exp(ikr) dk \right] = \\ &= \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin((k_2 - k_1)r/2) \cdot \cos((k_2 + k_1)r/2)}{r} \end{aligned} \quad (2-4)$$

Jeśli TF liczona jest metodą dyskretną (w oddzielnych punktach) :

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} (H'_{k_1}{}^{k_2}) (r) &= \frac{\Delta}{\sqrt{2\pi}} \sum_{t=0}^{M-1} \left[\exp (i(k_1+t\Delta)r) + \exp (-i(k_1+t\Delta)r) \right] = \\ &= \frac{2\Delta}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin ((k_2-k_1+\Delta)r/2) \cdot \cos ((k_1+k_2)r/2)}{\sin (\Delta r/2)} \end{aligned} \quad (2-5)$$

Funkcje $\mathfrak{F}(H_0^{k_2})$ i $\mathfrak{F}(H'_{k_1}{}^{k_2})$ są w dużym obszarze niemal identyczne. Pierwsze maksima boczne znajdują się w odległości ok. $\frac{5\pi}{2k_2} \cong 0.46 \text{ \AA}$ od głównego, kolejne, dalsze maksima w odległości $\frac{\pi}{2k} + \frac{2\pi}{k_2} n \cong 0.091 + 0.365 n \text{ [\AA]}$, gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$. Względne różnice między obu funkcjami zmieniają się od 0.1% w pobliżu maksimum głównego, do 3.7% w odległości 10 \AA , przy czym wartość różnicy w odległości 10 \AA stanowi zaledwie 0.02% wartości maksymalnej. Wykres teoretycznej funkcji $\mathfrak{F}(H_0^{k_2})$ jest przedstawiony na rys. (2.1) dla przypadku $k_2 = 17.2 \text{ \AA}^{-1}$ (parametr doświadczalny). Odpowiada on naturalnej zdolności rozdzielczej obrazu RDF (funkcji $G(r)$) tzn. przez taką krzywą reprezentowana jest pojedyncza odległość międzyatomowa na krzywej G . Funkcja $\mathfrak{F}(H')$ jest w rozważanym przypadku periodyczna z okresem $2\pi/\Delta$. Nie stanowi to dużego problemu praktycznego, gdyż w omawianych warunkach $2\pi/\Delta \cong 314 \text{ \AA}$ i obie funkcje są niemal identyczne aż do $\pi/\Delta \cong 157 \text{ \AA}$. Zakres ten znacznie przekracza zakres nośności informacyjnej metody, gdyż pominięcie w pomiarach rozpraszania objętościowego (w tym rozpraszania małokątowego) od obszarów o promieniu R , wymusza zbieżność $\rho(r) \rightarrow \rho_0$ a więc $G(r) \rightarrow 0$ dla r bliskich i większych niż R . W praktyce eksperymentalnej badań stałych



RYSUNEK 2.1.

Przebieg funkcji teoretycznej zdolności rozdzielczej RDF -

$$S(H^{k_2}), k_2 = 17.2 \text{ \AA}.$$

materiałów węglowych R jest znacznie mniejsze od Π/Δ .
Warto podkreślić że funkcje $\mathfrak{F}(H)$ oraz G_{exp} nie zmieniają się po spleceniu ich z $\mathfrak{F}(H)$ tzn.:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(H) * \mathfrak{F}(H) &= \mathfrak{F}(HH) = \mathfrak{F}(H) \quad \text{oraz} \\ G_{exp} * \mathfrak{F}(H) &= G * \mathfrak{F}(H) * \mathfrak{F}(H) = G_{exp} \end{aligned} \quad (2-6)$$

Równości te opisują fakt bezpowrotnej straty części informacji strukturalnych przy ograniczeniu pomiaru w określonym zakresie wartości wektora rozproszenia.

Skutki ograniczenia zakresu wektora rozproszenia wygodnie jest prześledzić na przykładzie gęstości ładunku złożonej z dwóch atomów o czynniku atomowym $F(\vec{k})$ odległych o \vec{r}_0 . Natężenie fali rozproszonej na takim układzie wyrazi się przez :

$$\begin{aligned} I(\vec{k}) &= |F(\vec{k})|^2 (\exp(i\vec{k}\vec{r}_0) + \exp(-i\vec{k}\vec{r}_0) + 2) = \\ &= 2 |F(\vec{k})|^2 (\cos(\vec{k}\vec{r}_0) + 1) \end{aligned} \quad (2-7)$$

Jeśli rozpatrujemy dużo takich dwuatomowych układów odległych od siebie na tyle, aby odległości międzyukładowe dawały wkład jedynie do rozpraszania małokątowego i występujących w przypadkowych orientacjach względem wektora \vec{k} , to możemy przeprowadzić uśrednianie sferyczne :

$$I(k) = 2 |F(k)|^2 \left(1 + \frac{\sin(kr_0)}{kr_0} \right) \quad (2-8)$$

Prowadzi to (z wzoru 1-17) do radialnej gęstości

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r_0) \quad \text{gdzie } \delta - \text{dystrybucja delta Diraca .}$$

Ponieważ ρ traktujemy jako funkcję symetryczną więc :

$$\rho(r) = \frac{1}{4 \pi r_0^2} \left(\delta(r_0) + \delta(-r_0) \right) \quad (2-9)$$

Z pomiaru $I(k)$ w zakresie od zera do k_2 (np. przez ekstrapolację natężenia do zera poprzez pomijany obszar małokątowy) otrzymuje się G_{exp} zamiast rzeczywistego $G(r)$

$$G(r) = \frac{4\pi r}{4\pi r_0^2} \left(\delta(r_0) + \delta(-r_0) \right) = \frac{1}{r_0} \left(\delta(r_0) - \delta(-r_0) \right) \quad (2-10)$$

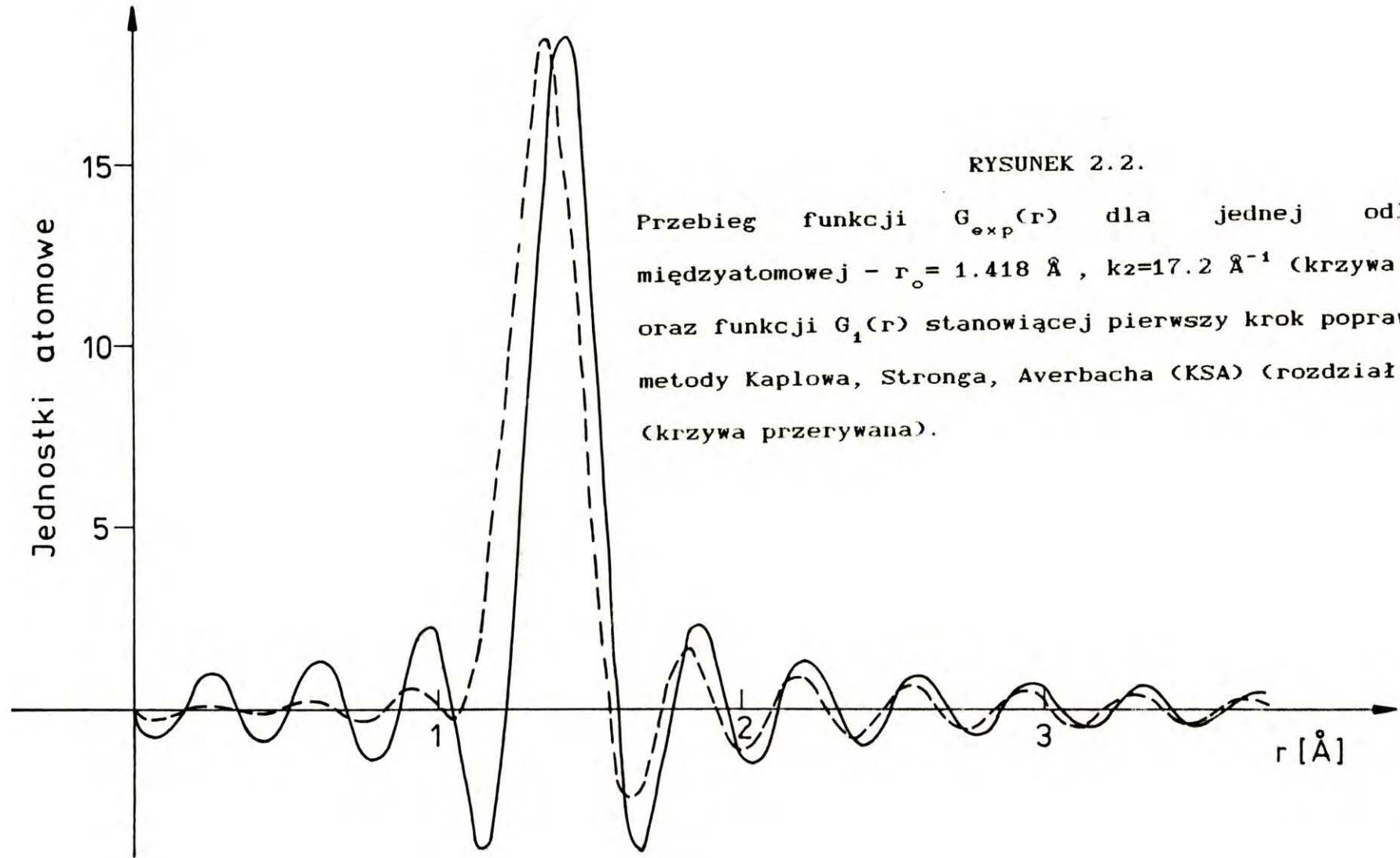
$$\begin{aligned} G_{exp}(r) &= \left(G * \mathfrak{F}(H) \right)(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_0} \left(\delta(r_0) - \delta(-r_0) \right) \mathfrak{F}(H)(r-r') dr' = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r_0} \left(\mathfrak{F}(H)(r-r_0) - \mathfrak{F}(H)(r+r_0) \right) \end{aligned} \quad (2-11)$$

W przypadku ciągłej transformaty

$$G_{exp}(r) = \frac{1}{r_0 \pi} \left(\frac{\sin(k_2(r-r_0))}{r-r_0} - \frac{\sin(k_2(r+r_0))}{r+r_0} \right) \quad (2-12)$$

W przypadku transformaty punkt po punkcie przebieg G_{exp} wyraża się nieco mniej prosto ale w granicach błędów omówionych powyżej pokrywa się z wyżej podanym. Wykres G_{exp} prezentuje rysunek (2.2). Oscylacje G_{exp} dla $r \rightarrow \infty$ zanikają jak $\frac{2 \sin(k_2 r_0) \cos(k_2 r)}{r r_0 \pi}$ a więc są znacznie mniejsze jeśli dobrać k_2 tak aby $k_2 r_0 = n\pi$, (n -liczba naturalna). Aby zminimalizować wpływ bocznych maksimów (zafalowań) (tzw. błędów odcięcia- ang. *termination errors*, *truncation errors*) będących efektem ograniczenia apertury układu pomiarowego (odpowiadającym efektowi zdolności rozdzielczej przy ograniczonej aperturze kątowej mikroskopu), w literaturze stosuje się kilka metod postępowania :

- (a) - zastosowanie czynników uźbieżniających (inne stosowane określenia - czynnik tłumiący, okno widmowe, filtr cyfrowy [44]) ;



RYSUNEK 2.2.

Przebieg funkcji $G_{exp}(r)$ dla jednej odległości międzyatomowej - $r_0 = 1.418 \text{ \AA}$, $k_2 = 17.2 \text{ \AA}^{-1}$ (krzywa ciągła) oraz funkcji $G_1(r)$ stanowiącej pierwszy krok poprawki wg. metody Kapłowa, Stronga, Averbacha (KSA) (rozdział 00.1.3) (krzywa przerywana).

- (b) - zastosowanie TF z nałożeniem fizycznych warunków na gęstość radialną $\rho(r)$ takich, jak : dodatniość, zerowanie się w obszarze od zera do pierwszego fizycznego maksimum, zbieganie do ρ_0 przy dużych r [39,40,41].
- (c) - zastosowanie tzw. próbkowanej transformaty Fouriera [45].

00.1.2. WPLYW NA R D F ZASTOSOWANIA CZYNNIKOW UZBIEZNIAJĄCYCH

Najczęściej spotykaną metodą zmniejszenia znaczenia bocznych maksimum - efektów skończonego zakresu funkcji, której TF liczymy (tzn. funkcji $k_i(k)$) jest pomnożenie transformowanej funkcji przez funkcję uzbieźniającą $D(k)$ przyjmującą wartość 1 gdy $k=0$ i minimalne wartości (najczęściej zerowe) gdy $k=k_2$ (k_{max}). W literaturze spotykane jest zastosowanie funkcji :

$$D_1(k) = 1 - k/k_2 \quad (\text{Fejer})$$

$$D_2(k) = \frac{\sin(k\pi/k_2)}{k\pi/k_2} \quad (\text{Lanczos})$$

$$D_3(k) = 0.5 (1 + \cos(k\pi/k_2)) \quad (\text{von Hann})$$

$$D_4(k) = 0.54 + 0.46 \cos(k\pi/k_2) \quad (\text{Hamming})$$

$$D_5(k) = 0.42 + 0.5 \cos(k\pi/k_2) + 0.08 \cos(2k\pi/k_2) \quad (\text{Blackman})$$

(w nawiasach podano pomysłodawcę za pracą Čerňanský'ego [44]). Jednak najczęściej w praktyce metody RDF stosuje się tzw. sztuczny czynnik temperaturowy postaci :

$$D_6(k) = \exp(-\alpha k^2) \quad (2-14)$$

(Bragg, West [45])

gdzie α - stała dobierana przeważnie tak, aby $\exp(-\alpha k_2^2) = 0.1$ [45]. Spotyka się również zastosowanie

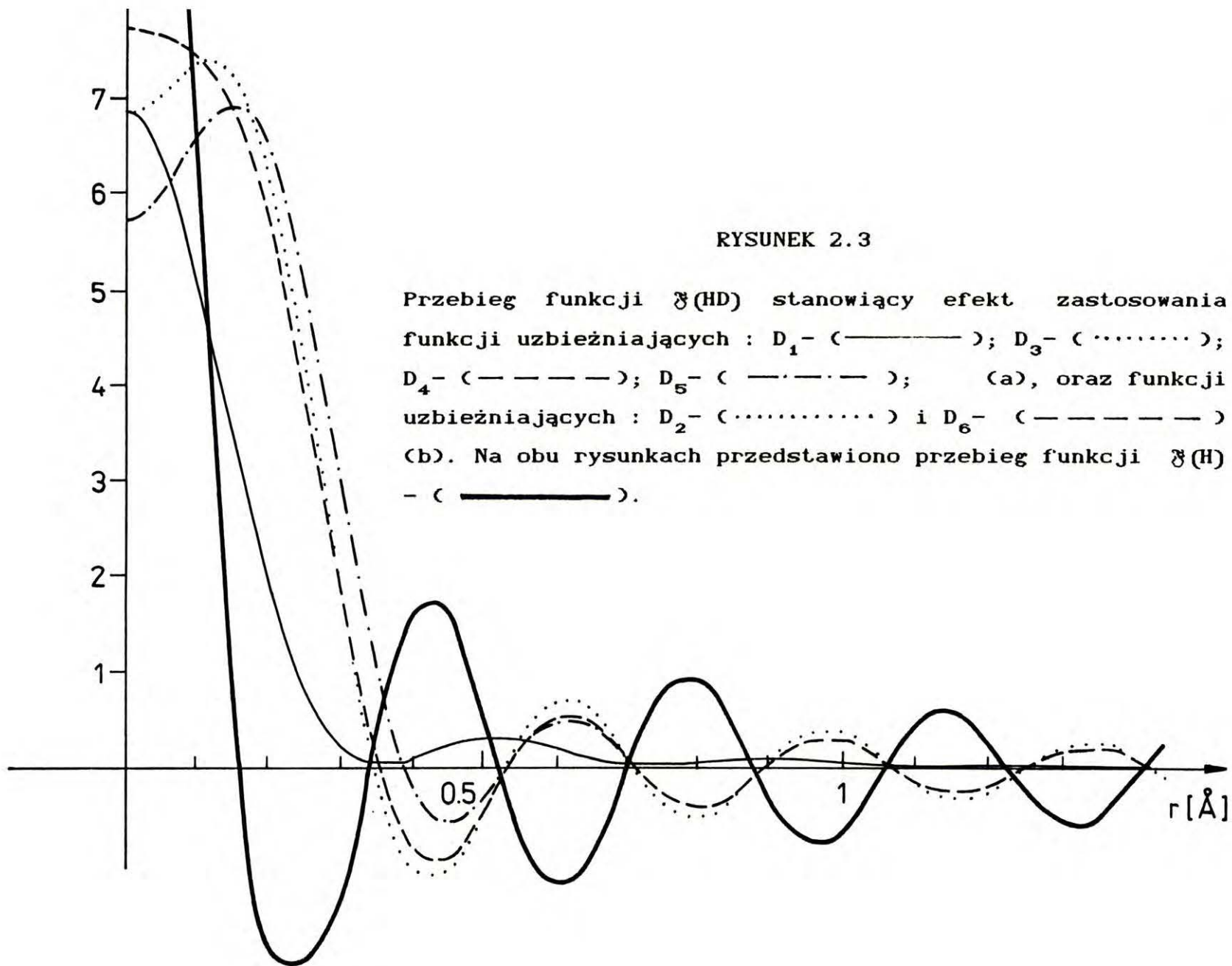
funkcji Lanczosa, użytej w badaniach strukturalnych po raz pierwszy przez Lorcha [46]. Efektem zastosowania funkcji uźbieźniającej jest, podobnie jak w (2-3) :

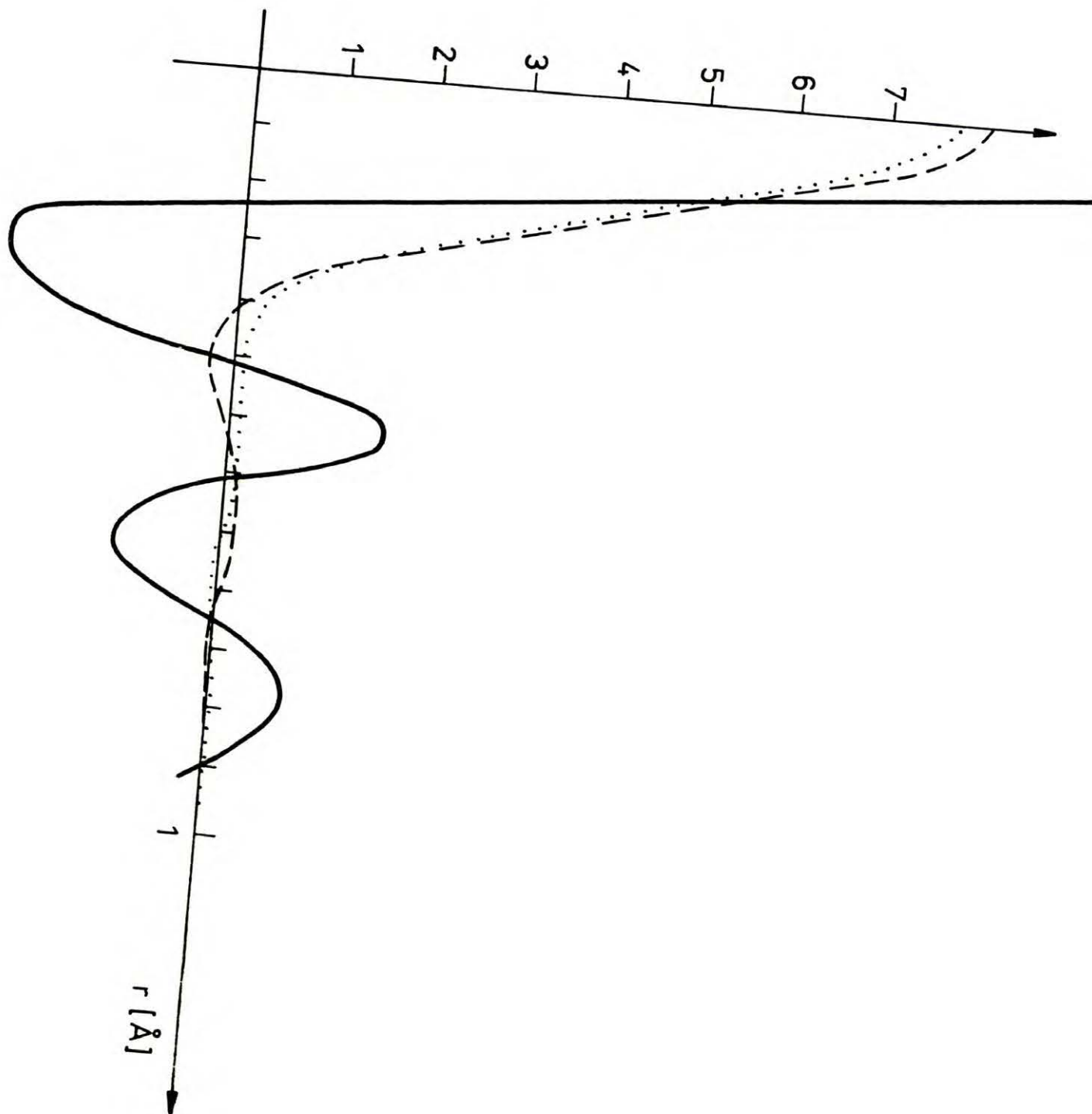
$$G_{exp}(r) = \left(G * \mathfrak{F} (H D) \right) (r) \quad (2-15)$$

gdzie D tak jak H uważamy za funkcję symetryczną . Jak widać "zdolność rozdzielcza" metody jest teraz określona przez $\mathfrak{F}(HD)$. Transformatę tę łatwo jest obliczyć analitycznie we wszystkich przypadkach za wyjątkiem dwóch : $D(k)$ Lanczosa (D_2) i sztucznego czynnika temperaturowego (D_6). W tych dwóch przypadkach TF wyraża się przez funkcje specjalne. Funkcje $\mathfrak{F}(HD)$ dla wszystkich podanych funkcji $D(k)$ przedstawia rysunek (2.3). Są one liczone dla przypadku ciągłej transformaty Fouriera, lecz ponieważ $\mathfrak{F}(H)$ różni się znikomo od $\mathfrak{F}(H')$ a $\mathfrak{F}(HD) = \mathfrak{F}(H) * \mathfrak{F}(D)$, więc również $\mathfrak{F}(HD)$ jest bardzo bliska $\mathfrak{F}(H'D)$. Jedynie $\mathfrak{F}(HD_2)$ oraz $\mathfrak{F}(HD_6)$ jest obliczona dyskretną metodą szybkiej transformaty Fouriera (rys.2.3b). Jak widać z rysunku (2.3) zastosowanie funkcji uźbieźniających powoduje pewne poszerzenie głównego maksimum i duże zmniejszenie amplitud maksimum bocznych.

00.1.3. WPŁYW NA RDF ZASTOSOWANIA METOD FOURIEROWSKICH Z NAŁOŻENIEM FIZYCZNYCH OGRANICZEŃ NA $\rho(r)$

Wpływ "błędu odcięcia" krzywej $I(k)$ w punkcie $k=k_2$, można obserwować wykonując obliczenia kilku krzywych $G_{exp}(r)$ dla kilku różnych wartości k_2 . Niefizyczne, boczne maksima przesuwają się na krzywej $G_{exp}(r)$ wraz ze zmianami k_2 . Może to stanowić kryterium orientacyjne przebiegu rzeczywistej





B

funkcji $G(r)$. Należy jednak zauważyć, że uśrednienie przebiegu $\delta(H_0^{k_2})$ (funkcji określającej rozdzielczość przestrzenną metody) dla kilku wartości k_2 , nie prowadzi do funkcji δ Diraca a więc uśrednienie $G_{exp}(r)$ dla różnych k_2 nie prowadzi do $G(r)$. Tego typu uśrednianie jako kryterium wstępne stosują w swojej pracy R. Kaplow, S. L. Strong, B. L. Averbach [41] (metoda KSA). Proponowana procedura po wstępnym zniwelowaniu dodatkowych maksimum, polega na poprowadzeniu liniowego tła ($-4\pi r \rho_0$) od zera do r_c (w praktyce jest to początek pierwszego fizycznego maksimum), co definiuje funkcję $G_0(r)$. Rzeczywista krzywa $G(r)$ powinna charakteryzować się liniowością tego odcinka. Odwrotna TF funkcji G_0 generuje funkcję $S_0(k)$, która zwykle różni się od S_{exp} zarówno dla $k < k_2$ jak i przyjmuje wartości różne od zera dla $k > k_2$. Funkcja S_0 obcinana jest do zakresu doświadczalnego $(0, k_2)$ i przez TF transformowana jest na funkcję $G_1(r)$. Zawiera ona również "efekty odcięcia" a więc przebieg różnicy G_1 i G_{exp} sugeruje kierunek istotnych (nie związanych z odcięciem) zmian funkcji G_0 do G_2 taki, aby uzyskana z TF funkcja S_2 pokrywała się w zakresie doświadczalnym z S_{exp} . Należy przy tym stale wymuszać liniowość G w obszarze $(0, r_c)$. Po kilku takich cyklach udaje się uzyskać dobrą zgodność kolejnej S_n z S_{exp} w zakresie pomiarowym, co kończy procedurę.

Autorzy deklarują, że końcowa funkcja $G_n(r)$ jest równa $G(r)$, to znaczy pozbawiona jest wpływu "błędu odcięcia". Nie precyzują oni metody zmian G_0 do G_2 . Należy domyślać się, że

$$G_2 = G_0 + (G_{exp} - G_1) \quad (2-16)$$

z wymuszeniem liniowości G_2 dla $r < r_c$, gdyż $G_2 - G_0$ ma być wyznaczone przez $G_{exp} - G_1$. Uzyskana jako wynik funkcja S_n pokrywa się w zakresie pomiarowym z S_{exp} , ale przyjmuje różne od zera wartości dla $k > k_2$ i ma być nie mierzonym rozszerzeniem przebiegu eksperymentalnego S_{exp} :

$$S_n \Big|_{(0, k_2)} = S_{exp} \quad (2-17)$$

gdzie lewa strona oznacza obcięcie funkcji S_n do podanego zakresu. Należy zaznaczyć, że spełnienie warunku (2-17) nie zapewnia tego, aby $S_n = S$, gdyż ten warunek spełnia każde rozszerzenie S_{exp} na obszar $k > k_2$. Jeśli spełnione jest (2-16) i nie jest wymuszana liniowość G_2 dla $r < r_c$ to z definicji (1-28) wynika:

$$S_2 = -i \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mathfrak{F}(G_2) = S_0 + (S_{exp} - S_0 \Big|_{(0, k_2)}) \quad (2-18)$$

widać więc, że szukane $S_n = S_2$, gdyż S_2 spełnia warunek (2-17), a rozszerzenie S_2 poza obszar doświadczalny $(0, k_2)$ jest zdeterminowane przez S_0 , a więc przez pierwszy, arbitralny wybór G_0 .

Zastosowanie jedynie kryterium liniowości G w obszarze $(0, r_c)$ również nie jest wystarczające. Ilustruje to prosty przykład korekcji G_{exp} dla omawianego dwuatomowego modelu (rys. 2.2) wg. opisanej wyżej metody KSA, wykorzystując jedynie kryterium liniowości w obszarze $r < r_c$. Na rys. 2.2 przedstawiono wyjściową funkcję G_{exp} oraz funkcję G_1 obliczoną wg. KSA przy zastosowaniu jedynie kryterium liniowości. Funkcja G_0 po wymuszeniu liniowego tła w obszarze

$(0, r_c)$ prowadzi do funkcji $G_1 = G_0 * \mathcal{F}(H)$. Powyższy splot w mniejszym stopniu odtwarza zafalowania tła G_{exp} w obszarze $(0, r_c)$, jednak zmiany G_1 względem G_0 (a więc względem G_{exp}) w obszarze $r > r_c$ są znikome ze względu na relacje (2-6) i głównie lokalne działanie splotu. Poprawka $(G_{exp} - G_1)$ prowadząca do funkcji G_2 jest więc bardzo mała w obszarze $r > r_c$ i malejąca ze wzrostem r , a tym samym G_2 wykazuje nadal zafalowania w tym obszarze. Fakt ten ilustruje rysunek (2.2). Uzyskana w wyniku procedury KSA funkcja G_2 nie usuwa więc нефизycznych maksimum w obszarze $r > r_c$, któremu nadaje się bezpośrednią interpretację fizyczną. Oczywiście różnice między $G(r) = \frac{1}{r}(\delta(r_0) - \delta(-r_0))$ a G_2 są bardzo duże. Godny zauważenia jest fakt przesuwania się maksimum RDF w procedurze, jeśli założyć, że r_c jest odległością, dla której rozpoczyna się główne maksimum (i RDF przyjmuje wartość dodatnią).

Z podanego przykładu wynika, że zastosowanie kryterium liniowości funkcji G_2 w obszarze $(0, r_c)$, chociaż nie kończy korekcji KSA w drugim kroku, jak we wzorze (2-18) to również nie zmienia istotnie wartości kolejnych funkcji G_n przy $r > r_c$ a są one zdeterminowane głównie pierwszym, arbitralnym wyborem G_0 . Dyskusja ta wskazuje, że transformata Fouriera jest na tyle elastycznym narzędziem, że przy spełnieniu warunku (2-17) można jeszcze narzucić na G wiele lokalnych ograniczeń.

Podobne do powyższych uwagi można wypowiedzieć również wobec metody redukcji "błędów odcięcia" proponowanej przez

R.Narayana i S.Ramaseshana [39]. Metoda ta jest podobna do poprzedniej [41] i polega na znalezieniu przy pomocy odwrotnych TF nie mierzonego rozszerzenia funkcji S_{exp} (wzór 2-17). Autorzy stosują dodatkowe (oprócz kryterium liniowości dla $r < r_c$) kryterium fizyczne wymuszając nieujemność otrzywanej funkcji $\rho(r)$, tzn. uzyskiwane w kolejnych transformatach $G_i(r)$ musi spełniać warunek :

$$G_i(r) \geq -4 \Pi r \rho_o \quad (2-19)$$

czyli korekcja w każdym kroku polega na przyjęciu wartości $-4\Pi r \rho_o$ wszędzie tam, gdzie $G_i(r) < -4\Pi r \rho_o$ (ang. negative cut-off). Oczywiście "błąd odcięcia TF" nie musi wymuszać obszarów z $\rho_{exp}(r) < 0$ przy $r > r_c$. Takich obszarów może nie być wogóle (jak w przykładzie z pracy [39]), czasem w praktyce występuje jeden lub dwa. Opisywana w pracy [39] korekcja nie dotyczy więc również w swojej istocie błędu odcięcia.

Wydaje się, że tego typu procedury są zbędne. Warunki fizyczne jakie ma spełniać gęstość $\rho(r)$ są znane, a przebieg uzyskanej doświadczalnie funkcji G_{exp} jest źródłem wielu informacji o błędach jakie mogą oddziaływać na G . Eliminacja błędów jedynie z obszaru $r < r_c$ nie zwiększa możliwości jednoznacznej interpretacji fizycznej, lecz raczej ją zaciemnia. Funkcję G_{exp} można dokładnie analizować znając jej "rozdzielczość przestrzenną" $\mathfrak{F}(H)$ (np. eliminując wpływ kolejnych odległości podobnie jak w pracy [47]). Sumując wyżej omówione procedury można powiedzieć, że nie wiadomo jaka część "błędu odcięcia"

została w wyniku ich stosowania usunięta w różnych punktach (rys.2.2) co uniemożliwia jakąkolwiek dokładną analizę.

00.1.4. WPLYW NA RDF PROBROWANIA FUNKCJI G_{exp} W WYBRANYCH PUNKTACH

Metoda ta opiera się na pracy R.Lovell'a, G.R.Mitchell'a i A.H.Windle [45]. Jej istotą jest fakt, że zafalowania powiązane z odległością międzyatomową r_0 , zanikają w dużych odległościach od maksimum głównego (r_0), tak jak funkcja $\frac{2 \sin(r_0 k_2) \cos(rk_2)}{r r_0 \pi}$ (co wynika z wzoru 2-12). Zachowanie takie wiąże się z nakładaniem oscylacji pochodzących od maksimum w r_0 na oscylacje pochodzące od antysymetrycznego odbicia tego maksimum (minimum w $-r_0$). Jeśli analizujemy funkcję $rG(r)$, to oscylacje takie wcale nie zanikają i ich amplituda $\frac{2 \sin(k_2 r_0)}{r_0 \pi}$ zależy od wyboru zakresu pomiarowego funkcji S (tzn. od k_2). Narzuca się wybór k_2 tak, aby $k_2 r_0 = n\pi$ co jest myślą przewodnią omawianej pracy [45]. Jednak narzuca się uwaga, że w układzie o wielu odległościach międzyatomowych zwykle nie da się spełnić tego warunku dla wszystkich istotnych odległości (o dużych liczbach obsadzeń) i oscylacje są obecne na krzywej $rG(r)$ niezależnie od wyboru k_2 .

Dokładna analiza zagadnienia opiera się na przedstawieniu $G_{exp}(r)$ z wzoru (2-12) dla jednej odległości międzyatomowej r_0 za [45] jako :

$$G_{\text{exp}}(r) = \frac{2}{r_0 \pi} \left[- \frac{r \sin(k_2 r_0)}{r^2 - r_0^2} \cos(rk_2) + \frac{r_0 \cos(r_0 k_2)}{r^2 - r_0^2} \sin(rk_2) \right], \quad (2-20)$$

w którym można wyróżnić oscylacje sinusowe -zanikające dla $r \gg r_0$ jak $1/r^2$ i oscylacje kosinusowe -niknące dla $r \gg r_0$ jak $1/r$. Jeśli założyć, że $k_2 r_0 = m\pi$ (m - liczba naturalna) oraz że $G(r)$ jest próbkowana w punktach $n\pi/k_2$ tzn. jest reprezentowana przez ciąg $G_n = G_{\text{exp}}(n\pi/k_2)$ (n -liczba naturalna) to z (2-20) widać że :

$$G_n = \frac{k_2}{r \pi} \delta_{n,m} \quad (2-21)$$

gdzie $\delta_{n,m}$ jest deltą Kroneckera - $\delta_{n,m} = \begin{cases} 0 & \text{gdy } n \neq m \\ 1 & \text{gdy } n=m \end{cases}$

Jedyny niezerowy wyraz ciągu to G_m odpowiadający odległości $m\pi/k_2 = r_0$. Tak uzyskana funkcja $G_{\text{exp}} = G_n$ nie wykazuje, w przypadku pojedynczej odległości r_0 , wpływu błędów odcięcia. Podobnie łatwo można wykazać, że przyjęciem rozważanym przypadku (jednej odległości międzyatomowej) k_2 tak aby $r_0 k_2 = (2m+1)\pi/2$ oraz próbkowanie G w punktach $G_n = G_{\text{exp}}((2n+1)\frac{\pi}{2k_2})$ prowadzi również do (2-21).

Aby zastosować powyższe sugestie w ogólnym przypadku (wielu odległości międzyatomowych) cytowani autorzy [45] rozważają wartość błędu odcięcia równą (z wzoru 1-25) :

$$\frac{2}{\pi} \int_{k_2}^{\infty} S(k) \sin(rk) dk = \Delta G \quad (2-22)$$

Zakładając, że $S(k)$ wraz ze wszystkimi pochodnymi zanika w nieskończoności, ΔG można rozwinąć w szereg wykonując wielokrotne całkowania przez części :

$$\frac{\pi}{2} \Delta G = S(k_2) \cos(rk_2)/r - S'(k_2) \sin(rk_2)/r^2 + \\ - S''(k_2) \cos(rk_2)/r^3 + S'''(k_2) \sin(rk_2)/r^4 + \dots \quad (2-23)$$

gdzie f' oznacza pochodną funkcji f .

Autorzy zakładają zbieżność wszystkich pochodnych do zera sugerując, że wynika to ze skończonej szerokości maksimumów RDF. Jest to prawda, lecz w odniesieniu do zbieżności

$S^{(n)}(k) \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 0$ (n -ta pochodna). Nie oznacza natomiast, że $S^{(n)}(k_2) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Przeciwnie, prosty przykład dwóch atomów odległych o r_0 i wykonujących drgania termiczne (zgodnie z (2-8) i (1-20)) a więc układ opisany funkcją :

$$S(k) = \frac{\sin(kr_0)}{r_0} \exp(-M k^2) \quad (2-24)$$

wskazuje na to, że wyrażenia $S^{(n)}(k_2)$ są rozbieżne ze wzrostem n dla $r_0 > 1 \text{ \AA}$ (przypadki fizyczne), gdyż w kolejnych pochodnych zaczyna dominować czynnik $-r_0^{n-1} \sin(r_0 k_2) \exp(-k_2^2 M)$, gdy n parzysta, lub $r_0^{n-1} \cos(r_0 k_2) \exp(-k_2^2 M)$, gdy n nieparzysta.

Czynnik ten rośnie z n co do bezwzględnej wartości wykładniczo. Dlatego, nie można z góry powiedzieć, który ze składników (2-23) dominuje w interesującym strukturalnie obszarze zmiennej r (tzn. w obszarze występowania wyraźnych maksimumów RDF).

Autorzy podają oszacowanie błędów (funkcji ΔG) w przypadkach gdy k_2 jest miejscem zerowym funkcji S (odpowiada $S(k_2)=0$ w (2-23)), oraz gdy k_2 jest współrzędną maksimum lub minimum funkcji S (odpowiada $S'(k_2)=0$ we wzorze (2-23)). Błąd ten jest szacowany przez pierwszy

niezerowy wyraz (2-23). Ze względu na praktyczną rozbieżność $S^{(n)}(k_2)$ z n , w fizycznie interesującym obszarze zmiennej r może dominować każdy z pozostałych wyrazów. Dlatego próbkowanie $G_{exp}(r)$ w punktach $r_n = n\pi/k_2$ (zerowanie wyrazów z sinusem w (2-23)) lub w punktach $r_n = (2n+1)\frac{\pi}{2k_2}$ (zerowanie wyrazów z kosinusem w (2-23)) nie musi prowadzić do mniejszych ΔG niż uzyskane z dowolnego wyboru k_2 . Efekt opisywany przez autorów może być natomiast obserwowalny dla dużych r , poza interesującym strukturalnie obszarem wyraźnych maksimów RDF. Wiąże się to z dominacją dla dużych r pierwszego wyrazu wzoru (2-23).

Opisana metoda może być jednak skuteczna w układzie o strukturze charakteryzowanej przez maksima RDF występujące (w przybliżeniu) dla wielokrotności pewnej odległości (struktury łańcuchowe). Wtedy przyjęcie granicznej wartości k , $k_2 = m\pi/r_1$ może, dla pewnego m , obowiązywać również względem dalszych odległości r_2, r_3 itd. i błąd odcięcia jest niwelowany podobnie jak w przypadku pojedynczej odległości (przykład struktury łańcuchowej podają autorzy [45]).

Wydaje się, że stałe materiały węglowe nie odpowiadają takiemu założeniu. Proponowana metoda może w szczególnych przypadkach zmniejszać wpływ błędu odcięcia na RDF lecz maskując jego efekty (zafalowania) utrudnia analizę G_{exp} , gdy znamy rozdzielczość przestrzenną opisaną przez $\mathfrak{F}(H)$. Dla potrzeb ogólnej analizy, krok próbkowania $G(r)$ wynoszący π/k_2 wydaje się za mały (przykładowo gdy $k_2 = 17.2 \text{ \AA}^{-1}$

, to $\Pi/k_2 = 0.18 \text{ \AA}$).

00.1.5. METODY ANALIZY OBLICZONEJ KRZYWEJ RDF

W oparciu o powyższą dyskusję można stwierdzić, że spośród wymienionych metod minimalizacji bocznych (błędných) maksimów RDF, najodpowiedniejsze jest zastosowanie czynników uzbieżniających gdyż zmniejszają one amplitudę bocznych maksimów $\mathfrak{F}(H)$, a więc umożliwiają wydzielenie maksimów fizycznych. Równocześnie prowadzą one do znanej postaci $\mathfrak{F}(HD)$ co umożliwia analizę RDF przez eliminację wpływu kolejnych odległości (np.[51]) np. w oparciu o metodę opisaną przez B.E.Warrena i R.L.Mozzi [47]. Polega ona na znajdowaniu profili gaussowskich, które splecione z $\mathfrak{F}(HD)$ przybliżają najlepiej $G(r)$ w pobliżu fizycznego maksimum. Metodę tę można jednakże stosować jedynie do dobrze wydzielonych fizycznych maksimów o położeniu nie zafałszowanym błędami. Założenie o gaussowskim kształcie (lub sumie profili gaussowskich) rzeczywistych maksimów funkcji $G(r)$ jest spełniane z dużym prawdopodobieństwem, gdyż pomiar obejmuje dużą objętość preparatu i funkcja G sumuje wkłady od wszystkich par atomów. Również profil gaussowski maksimum $G(r)$ jest efektem uwzględnienia w $S(k)$ jedynie przypadkowych drgań termicznych. Z tego względu struktura subtelna maksimów $G(r)$ jest bardzo mało prawdopodobna. Założenia o rzeczywistym kształcie maksimów RDF trzeba przyjąć, gdyż każda procedura rozplatania (dekonwolucji) jest

niejednoznaczna (istnieje nieskończenie wiele funkcji G takich, że $G * \mathfrak{F}(H) = G_{exp}$). Metoda powyższa umożliwia głównie eliminację bocznych zafalowań pochodzących od dużych i możliwych do interpretacji fizycznych maksimów $G(r)$. Eliminacja taka prowadzi do obliczenia pozostałego "tła", z którego można wtedy uzyskać mniej widoczne cechy strukturalne.

W odróżnieniu od powyższej, metody ogólne dekonwolucji prowadzone w oparciu o cały przebieg $G(r)$ (np. metoda Erguna [20] lub metoda fourierowska Stokes'a) nie dadzą się zastosować do krzywych RDF ze względu na podstawowe właściwości funkcji $\mathfrak{F}(H)$ (np. 2-6), związane z faktem zerowania się "funkcji okna" - $H(k)$ poza skończonym obszarem k . Chociaż pomiar $I(k)$ w skończonym obszarze k zawsze jest związany z utratą części informacji strukturalnych, to jednak w przypadku materiałów niemal amorficznych, gdzie mamy do czynienia z "rozmyciem" cech strukturalnych i zanikiem porządku dalekiego zasięgu, opisana powyżej metoda proponowana przez Warrena & Mozzi [47] może dawać zadowalające wyniki.

00.1.6. WPŁYW NA RDF WYŁĄCZENIA Z POMIARU OBSZARU NISKOKĄTOWEGO

Problem ten był już sygnalizowany w rozdziale 0. Ogólny schemat podany w 00.1.1. pozwala traktować rozłącznie problem dolnej granicy pomiarowej k_1 i górnej k_2 :

$$\begin{aligned}
 I_{exp}(k) &= I(k) H_{k_1}^{k_2}(k) = I(k) H_0^{k_2}(k) H_{k_1}^{\infty}(k) = \\
 &= I(k) (1 - H_0^{k_1}(k)) H_0^{k_2}(k) \quad (2-25)
 \end{aligned}$$

Analogicznie :

$$S_{exp}(k) = S(k) (1 - H_0^{k1}(k)) H_0^{k2}(k) \quad (2-26)$$

gdzie funkcja $S(k)$ jest traktowana jako antysymetryczna funkcja znana w pełnym zakresie argumentu (tzn. również w obszarze małokątowym). Wtedy zgodnie z (1-16) :

$$S(k) = \int_0^{\infty} 4 \Pi r \rho^{at}(r) \sin(kr) dr \quad \text{a więc zgodnie z (1-28)}$$

$G(r) = 4 \Pi r \rho^{at}(r)$, gdzie gęstość ρ^{at} jest traktowana jako symetryczna funkcja r .

Wpływ ograniczenia pomiaru w zmiennej k z góry (k_2) został prześlędzony w poprzednich podrozdziałach - obecnie zakładamy, że $k_2 = \infty$ tzn. $H_0^{k2} \equiv 1$. W tym przypadku gęstość radialną G_{exp} uzyskaną przez pomiar z $k_{min} = k_1$ wyraża :

$$G_{exp}^{k1}(r) = \frac{1}{I} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(S(1-H_0^{k1})) = G - G * \mathfrak{F}(H_0^{k1}) \quad (2-27)$$

Dla uproszczenia założymy, że TF liczona jest w sposób ciągły (różnice między tym przypadkiem a TF liczoną w sposób dyskretny są znikome). W rozdziale 00.1.1. pokazano, że $\mathfrak{F}(H_0^{k1})(r) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(k_1 r)}{r}$. Jeśli wprowadzić oznaczenie

$$\rho_0^{k1}(r) = \frac{1}{I} \left(r \rho^{at} * \mathfrak{F}(H_0^{k1}) \right)(r) \quad (2-28)$$

tzn.:

$$\rho_0^{k1}(r) = \frac{1}{\pi I} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho^{at}(x) \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx \quad (2-29)$$

to G_{exp} wyrazi się jako :

$$G_{exp}^{k1}(r) = 4 \Pi r (\rho^{at}(r) - \rho_0^{k1}(r)) \quad (2-30)$$

analogicznie do wzoru (1-21). Widać więc obecnie sens fizyczny funkcji $\rho_0(r)$ wprowadzonej w (1-22). Funkcja

$\rho_o^{k_1}(r)$ jest uzyskana przez wygładzenie funkcji $\rho^{at}(r)$ za pomocą splotu z $\mathfrak{F}(H_o^{k_1})$. W praktyce doświadczalnej badań stałych materiałów węglowych zwykle $k_1 \cong 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Wygładzająca funkcja $\mathfrak{F}(H_o^{k_1})$ ma wtedy pierwszy punkt zerowy dla $r = \frac{\pi}{k_1} \cong 10.5 \text{ \AA}$ co określa w przybliżeniu zakres rozmywania. Wyrażenie (2-29) ma sens fizyczny w przypadku skończonych rozkładów gęstości tzn. gdy $\rho^{at}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$. Praktycznie przy dużych -wartościach odległości $\rho^{at}(r) \rightarrow \rho_o$ i formalizm zakłada nieskończony rozkład gęstości. Ponieważ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho_o \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx &= \frac{\rho_o}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} (r-x) \frac{\sin(k_1 x)}{x} dx = \\ &= \frac{\rho_o}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(k_1 x)}{x} dx = \rho_o \quad (k_1 \neq 0) \quad \text{więc :} \\ \rho_o^{k_1}(r) - \rho_o &= \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} x (\rho^{at}(x) - \rho_o) \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx \quad (2-31) \end{aligned}$$

Przy założeniu nieskończonego rozkładu gęstości, równanie to lepiej oddaje sens fizyczny $\rho_o(r)$ gdyż operuje splotem z funkcją zerującą się poza skończonym obszarem.

Zachodzi również związek :

$$G_{exp}^{k_1} * \mathfrak{F}(H_o^{k_1}) \equiv 0 \quad (2-32)$$

W praktyce, często, zamiast przerywać funkcję $I(k)$ w k_1 ekstrapoluje się ją gładko do $k=0$. Odpowiada to pojawieniu się w (2-21) zamiast funkcji okna $H_o^{k_1}$, funkcji f_{k_1} gładko opadającej do zera (np. $f_{k_1} = \exp(-k^2/k_1^2)$). Wówczas przedstawienie $G(r)$ wzorem (2-30) nadal obowiązuje, lecz $\rho_o(r)$ uzyskuje się przez wygładzenie $\rho^{at}(r)$ funkcją $\mathfrak{F}(f_{k_1})$.

Gęstości $\rho_{\circ}(r)$ dla małych wartości r są zwykle nieco większe niż ρ_{\circ} , gdyż lokalne wygładzanie dotyczy cząstek materiału, natomiast w ρ_{\circ} dużą rolę gra pusta objętość np. porów. Jeśli cząstki są duże w porównaniu z zakresem wygładzania (π/k_1), to $\rho_{\circ}^{k_1}(0)$ jest równe gęstości pojedynczych cząstek (bez uwzględniania porów) [31,48].

Przedstawione wyżej wyniki są podobne do podanych przez G.S.Cargilla III [31]. Równanie (2-31) wyraża różnicę $\rho_{\circ}^{k_1}(r) - \rho_{\circ}$ przez cechy rzeczywistego rozkładu atomów $\rho^{at}(r) - \rho_{\circ}$. O różnicy tej można w praktyce wnioskować mierząc część niskokątowego obszaru $I(k)$ np. od $k=k_0 < k_1$. Wtedy $H_{\circ}^{k_0} \cdot H_{\circ}^{k_1} = H_{\circ}^{k_0}$ a więc $\mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_0}) * \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_1}) = \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_0})$ i wygładzanie uzyskanego doświadczalnie rozkładu :

$G_{exp}^{k_0} = 4 \pi r (\rho^{at}(r) - \rho_{\circ}^{k_0}(r))$ przy pomocy splotu z funkcją $\mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_1})$ prowadzi do :

$$\begin{aligned} & (4\pi x \rho^{at}(x)) * \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_1})(r) - (4\pi x \rho_{\circ}^{k_0}(x)) * \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_1})(r) = \\ & = 4\pi r \rho_{\circ}^{k_1}(r) - 4\pi (x \rho^{at}(x)) * \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_0}) * \mathfrak{F}(H_{\circ}^{k_1})(r) = \\ & = 4\pi r (\rho_{\circ}^{k_1}(r) - \rho_{\circ}^{k_0}(r)) \end{aligned} \quad (2-33)$$

Wygładzony przebieg dostarcza ,jak widać, informacji na temat modulacji średniej gęstości atomów.

W oparciu o proste przekształcenie wzoru (2-31) (przejście z $r \rightarrow 0$) można uzyskać wyrażenie istotnej dla oceny błędów w obszarze $r < r_c$ (średnica twardego rdzenia) gęstości $\rho_{\circ}^{k_1}(0)$ przez $\rho^{at}(r)$:

$$\rho_o^{k_1}(0) - \rho_o = \frac{2k_1}{\pi} \int_0^\infty (\rho^{at}(x) - \rho_o) \left[\frac{\sin(k_1 x)}{k_1 x} - \cos(k_1 x) \right] dx \quad (2-34)$$

Cargill [31] podaje procentowe oszacowania różnicy $\rho_o^{k_1}(0) - \rho_o$ (tzn. błędu $\rho_o^{k_1}$ popełnianego przez zaniedbanie rozpraszania niskokątowego) oraz związanego z tym błędu oceny pierwszej liczby koordynacyjnej. W przypadku ciekłego argonu badanego w pobliżu punktu krytycznego, różnica $\rho_o^{k_1} - \rho_o$ sięgała 17% natomiast błąd pierwszej liczby koordynacyjnej sięgał 19% (stosowane $k_1 = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$). W przypadku polikrystalicznych proszków średnia makroskopowa gęstość wyraża się przez gęstość monokryształu :

$$\rho_o = \beta \rho_m \quad (2-35)$$

gdzie β jest gęstością ułożenia a więc stosunkiem objętości zajmowanej przez krystaliczne cząstki do całkowitej objętości preparatu. Jeśli π/k_1 jest znacznie większe od rozmiarów atomów lecz znacznie mniejsze od rozmiarów porów to obserwowana eksperymentalnie gęstość $\rho_o^{k_1}(r)$ dla małych r jest równa gęstości monokryształu ρ_m . Autor omawianej pracy [31] podaje przykłady różnicy $\rho_o^{k_1} - \rho_o$ również dla amorficznego krzemu (15%), oraz szkielek $PbO-B_2O_3$ o rozdzielonych fazach (7% w przypadku 24% (wagowo) PbO).

Interesujący przykład ilustrujący zastosowanie wzoru (2-33) podają P.D. Antonio i J.H. Konnert [49]. Autorzy ci badają aktywowany węgiel o bardzo dużej powierzchni właściwej charakteryzujący się bardzo rozbudowanym udziałem w obrazie dyfrakcyjnym rozpraszania niskokątowego

go. Efekt ten przesłania nawet refleks (002) struktur podobnych do grafitu (refleks ten nie jest widoczny). Uzyskana z tych danych funkcja $G_{exp}(r)$ wykazuje wyraźną oscylację "średniej" gęstości, którą można obliczyć przez wygładzanie. Odjęcie tego średniego przebiegu i odwrotna TF prowadzą w wyniku do otrzymania poprawionego obrazu dyfrakcyjnego, w którym widoczne jest wyraźne maksimum przypisywane zwykle refleksowi (002).

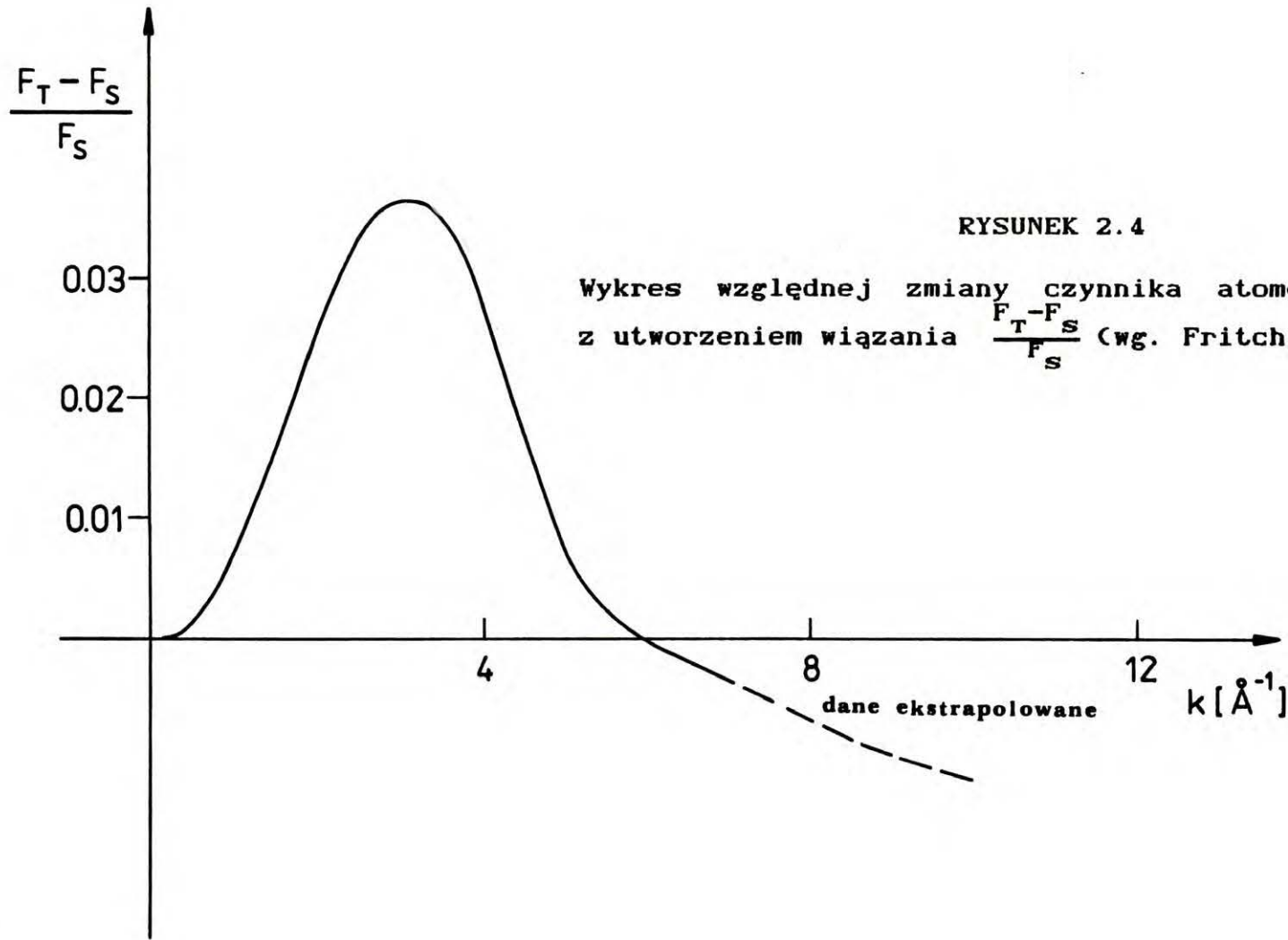
Powyższe przykłady pokazują wagę problemu wyboru ρ_0 przy ocenie liczb koordynacyjnych w badanej strukturze.

00.2. DOKŁADNOŚĆ I ZGODNOŚĆ Z DOSWIADCZENIEM CZYNNIKÓW ATOMOWYCH I KOMPTONOWSKICH.

W rozdziale 0 (wzór 1-6) wprowadzono pojęcie czynnika atomowego i pokazano jaką rolę pełni on w metodzie RDF. Ze względu na postać wyjściowej dla procedury TF funkcji $S(k)$ (wzory (1-24), (1-26)), dokładność stosowanego w metodzie czynnika atomowego (jego zgodność z eksperymentem) jest niezwykle istotna. Stosowane zwykle w realizacji metody czynniki atomowe są efektem obliczeń teoretycznych dla atomów swobodnych (stosowane założenia wymienione są w rozdziale 0) i są dostępne literaturowo [27]. Czynniki te różnią się nieznacznie od mierzonych doświadczalnie. Dokładność czynników atomowych liczonych wg. Hartree-Focka dla atomów swobodnych (rozrzedzone gazy) oceniana jest na ok. 1% ([50] str.7). Można również teoretycznie przewidzieć, że wykazują one pewną czułość na stan fizyczny

badanego rentgenowsko zbioru atomów i powinny ulegać niewielkiej modyfikacji przy przejściu atom swobodny (rozrzedzony gaz) → ciało stałe. Jednak czynniki atomowe liczone dla ciała stałego są, ze względu na złożoność problemu, znacznie mniej dokładne - ich dokładność oceniana jest na 5÷10% ([50] str.82). Z tej przyczyny w badaniach strukturalnych ciał stałych najczęściej stosowane są również czynniki atomowe atomów swobodnych. Efekt popełnianego przy tym błędu może być badany doświadczalnie przez zestawienie danych dyfrakcyjnych uzyskanych metodą rentgenowską i przy pomocy dyfrakcji niskoenergetycznych neutronów (energii rzędu 10÷30 keV) [54]. Dla celów niniejszej pracy, najbardziej interesujący jest przebieg czynnika atomowego węgla w rzeczywistych materiałach. Problem ten dyskutowano w pracy A. I. M. Rae i E. N. Maslana [52] opartej na obliczeniach Mc Weeny [53]. Przedmiotem zainteresowania jest w niej anizotropia i udział części urojonej w czynniku atomowym węgla w sieci diamentu i grafitu. W przypadku wiązań grafitu, niewielki udział części urojonej czynnika atomowego (maksymalnie ok. 6%) pojawia się jedynie na kierunku wiązania chemicznego. Różnice czynnika atomowego na różnych kierunkach sięgają maksymalnie również 6% . Rae i Maslen poddają w wątpliwość absolutną dokładność otrzymanych wyników ze względu na obserwowane nadal błędy w uzyskanych rozkładach gęstości elektronowej przy rozwiązywaniu struktury krystalicznego benzenu. Wpływ wiązania chemicznego na czynnik atomowy węgla dysku-

tuje również P.Coppens [54] .Dla kierunku prostopadłego do wiązania względna zmiana czynnika atomowego węgla spowodowana utworzeniem wiązania jest tu oceniana na maksymalnie ok. 10% .Wynik ten wydaje się zawyżony w stosunku do modelu na którym się opiera. Publikowany przez Coppensa wykres względnej zmiany czynnika atomowego węgla spowodowanej utworzeniem wiązania (rys.2 pracy [54]) oparty jest na błędnym odczytaniu danych z pracy Fritchie [52],w której czynnik rozpraszania elektronów wiążących podany jest w skali $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [\AA^{-1}] natomiast czynniki rozpraszania elektronów 1s oraz elektronów walencyjnych, w skali $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [jednostki atomowe $^{-1}$] (gdzie jednostka atomowa - 1 a.u. =0.5292 \AA). Zródłem większej zmiany czynnika atomowego jest orientacja wektora rozpraszania równoległa do kierunku wiązania (czego należało oczekiwać) i zmiana ta wynosi maksymalnie 4% (w porównaniu do ok.1% zmiany dla orientacji prostopadłej, dla której Coppens podaje 10%). Rys. 2.4 przedstawia wartości względnej zmiany czynnika atomowego związanej z utworzeniem wiązania chemicznego $\frac{F_T - F_S}{F_S}$ w przypadku wektora rozpraszania równoległego do kierunku wiązania (przypadek większej zmiany) wg. Fritchie [52] (F_S -sferycznie symetryczny czynnik atomowy atomu swobodnego, F_T -czynnik atomowy atomu związanego liczony przy zadanej orientacji wektora rozproszenia) . Nawet kilkuprocentowa zmiana wartości czynnika atomowego jest jednak źródłem zauważalnego błędu funkcji RDF. Zmiana taka prowadząca do maksymalnych zmian wartości czynnika atomowego w sąsiedztwie $k=3.8 \text{\AA}^{-1}$ zosta-



RYSUNEK 2.4

Wykres względnej zmiany czynnika atomowego związanej z utworzeniem wiązania $\frac{F_T - F_S}{F_S}$ (wg. Fritchie [52]).

ła jakościowo potwierdzona doświadczalnie przez zestawienie rentgenowskich czynników struktury zmierzonych dzięki sieci refleksów złożonych kryształów organicznych z czynnikami policzonymi w oparciu o zmierzone natężenia tych refleksów w widmie dyfrakcyjnym neutronowym i założenie sferycznie symetrycznych rentgenowskich czynników atomowych [54]. Coppens omawia również błąd radialnej gęstości elektronowej związany z dopasowaniem do obrazu dyfrakcyjnego molekuł organicznych, sferycznie symetrycznego czynnika atomowego atomu swobodnego. Błąd ten przejawia się dodatkowym niewielkim maksimum w obszarze wiązania $r \cong 0.7 \text{ \AA}$ i niewielkim przesunięciem maksimum odpowiadającego pierwszej odległości międzyatomowej. Przesunięcie to jest największe dla atomów wodoru (0.07 \AA). Szacowany przez autora błąd uzyskanej odległości najbliższych atomów węgla i tlenu w badanych związkach organicznych nie przekracza 0.01 \AA , a w niektórych związkach jest zaniedbywalnie mały [54].

Aby oszacować wpływ na RDF zmiany czynnika atomowego powiązanej z utworzeniem wiązania założymy, że analizujemy metodą RDF układ atomów węgla i wszelkie addytywne składniki natężenia, oprócz rozpraszania jednokrotnego, elastycznego potrafimy odjąć od $I(k)$. Oznaczając przez $f(k)$ funkcję $\frac{F_T - F_S}{F_S}$, rzeczywisty czynnik atomowy wynosi $F_T = F_S(1+f)$. Jeśli funkcję $S(k)$ liczyć w oparciu o sferycznie symetryczny czynnik atomowy F_S [27] można ją przedstawić jako :

$$S(k) = k \left(\frac{I(k)}{F_S^2} - 1 \right) = k \left(\frac{I(k)}{F_T^2} - 1 \right) (1+f)^2 + k \left((1+f)^2 - 1 \right) \quad (2-36)$$

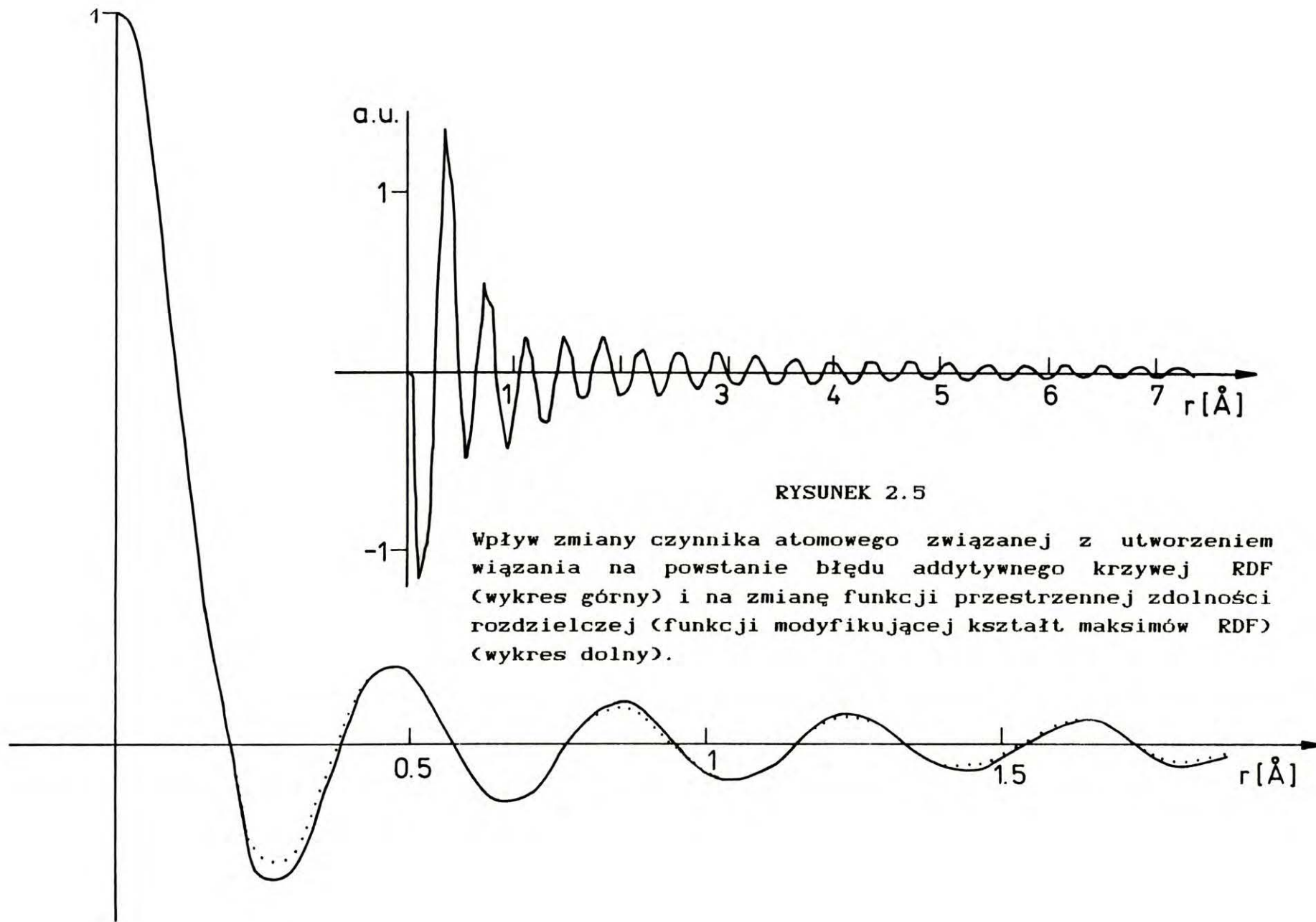
Uzyskana z pomiaru funkcja $G(r)$ przedstawia się jako:

$$G_{\text{exp}}(r) = -i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(S) = G_T(r) * \mathfrak{F}((1+f)^2) - i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(kf(2+f)) \quad (2-37)$$

Na podstawie podanych przez Fritchie [52] czynników rozpraszania elektronów wiązania można oszacować wielkość błędu addytywnego $-i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(kf(2+f))$, oraz modyfikującej funkcji $\mathfrak{F}((1+f)^2)$ w porównaniu z $\mathfrak{F}(H_0^{k2})$ dla $k_2 = 17.2 \text{ \AA}^{-1}$. Krzywe te przedstawia rys. (2.5). Jak widać zmiana funkcji modyfikującej $\mathfrak{F}((1+f)^2)$ względem $\mathfrak{F}(H_0^{k2})$ jest bardzo niewielka i raczej bez znaczenia doświadczalnego. Efekt addytywnego błędu $-i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \mathfrak{F}(kf(2+f))$ jest natomiast wart uwagi i, jak podaje rysunek (2.5), może być źródłem dużych błędów w "niefizycznym" obszarze $r < r_c$. Wskazuje to na celowość korekcji opisywanych w rozdziale II (normowanie I-(4)).

W przypadkach dużych zmian F (duże wartości f) co może mieć miejsce np. przy zastosowaniu błędnej poprawki absorpcyjnej, przebieg $\mathfrak{F}((1+f)^2)$ (funkcji modyfikującej kształt maksimów RDF) może być najistotniejszym źródłem błędów gdyż ewentualne błędy w wolnozmiennym tle $B(k)$ mogą być kompensowane przy pomocy procedur normowania typu (4) (opisane w rozdziale II). Wnioskując z podanego oszacowania efekt ten nie powinien jednak w omawianym przypadku odgrywać dużej roli.

W badaniach rentgenostrukturalnych stałych materiałów węglowych nie odgrywają roli poprawki czynnika atomowego



RYSUNEK 2.5

Wpływ zmiany czynnika atomowego związanej z utworzeniem wiązania na powstanie błędu addytywnego krzywej RDF (wykres górny) i na zmianę funkcji przestrzennej zdolności rozdzielczej (funkcji modyfikującej kształt maksimów RDF) (wykres dolny).

w obszarze rezonansu fali padającej z częstościami własnymi gęstości elektronów w atomie (obszar anomalnej dyspersji) i nie będą tu dyskutowane. Ze względu na niewielką rolę w omawianym przypadku rozpraszania przez atomy inne niż atomy węgla, nie omówiono również błędów związanych z przyjęciem średniego (po składzie atomowym) czynnika atomowego. Efekty te również prowadzą do zmiany funkcji modyfikującej maksima RDF - innej dla różnych par atomów. Efekt ten może być uwzględniany na poziomie interpretacji krzywej RDF (np. [51]) i będzie jeszcze dyskutowany w rozdziale IV.

Spośród obecnych we wzorze (1-30) czynników opisywanych przez wolnozmienną tło $B(k)$, najistotniejszym jest czynnik komptonowski. Przekrój czynny na efekt Comptona wykazuje rosnące z kątem rozproszenia tło. W przypadku węgla, natężenie fali rozproszonej w procesie Comptona pod dużymi kątami przewyższa wielokrotnie natężenie fali rozproszonej elastycznie. Widmo energetyczne efektu Comptona stanowi rozmyte maksimum przesunięte względem składowej elastycznej o wielkość odpowiadającą zmianie długości fali o :

$$\Delta\lambda = 0.02426 \text{ \AA} (1 - \cos(2\theta)) - D\lambda^2 = 0.04852 \text{ \AA} \sin^2\theta - D\lambda^2$$

[56] (2-38)

gdzie 2θ - kąt rozpraszania, przy czym dodatkowe przesunięcie $D\lambda^2$ jest zwykle (dla długości fal stosowanych w praktyce) rzędu 1% całego przesunięcia $\Delta\lambda$. Kształt tego maksimum odpowiada rozkładowi prędkości elektronów w atomie, gdyż źródłem poszerzenia jest efekt Dopplera. Profil

maksimum jest więc czuły na zmianę stanów elektronowych .
Wartości przekroju czynnego na efekt Comptona wyskalowane
w jednostkach elektronowych w funkcji wartości wektora
rozpraszania $|\vec{k}| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$, nazywane czynnikiem komptonow-
skim są liczone teoretycznie i dostępne literaturowo [27].
Dokładność liczonych czynników komptonowskich jest w przy-
padku atomów swobodnych oceniana na 1% podobnie jak
dokładność czynników atomowych. W odniesieniu do rzeczy-
wistych ciał stałych ocenia się ją na 5÷10% ([50]str.7).
Czynniki te wykazują większe zmiany przy przejściu atom
swobodny → ciało stałe ([50]str.79), oraz większą czułość
na otoczenie atomu w ciele stałym , niż czynniki atomowe.
Istnieje wiele prac doświadczalnych potwierdzających ten
wniosek [57,58,59] w stosunku do lekkich atomów (o małej
liczbie atomowej). Obserwowane różnice czynników kompto-
nowskich względem wartości teoretycznych [27] sięgają do
10% .W przypadku lekkich pierwiastków (w tym węgla)
badanych przy pomocy niskoenergetycznego promieniowania
(Cr K α), obserwowano nawet znaczne odchylenia od
teoretycznej wartości przesunięcia $\Delta\lambda$ [60]. W praktyce
doświadczalnej możliwe jest zastosowanie danych
tablicowych [27], bądź eliminacja rozpraszania
komptonowskiego z pomiaru. Praktyczną metodę niemal całko-
witej eliminacji rozpraszania komptonowskiego z pomiaru
prowadzonego z wykorzystaniem promieniowania Rh K α
($\lambda=0.615 \text{ \AA}$) za pomocą folii molibdenowej (krawędź
absorpcji Mo odpowiada $\lambda=0.620 \text{ \AA}$) podają B.E.Warren i
G.Mavel [61]. Interesującą metodę wyznaczania czynnika

komptonowskiego przy użyciu detektora półprzewodnikowego o zdolności rozdzielczej ok. 250 eV podają G.R.Mitchell i A.H.Windle [62]. Metoda ta nie prowadzi do tak dużych strat mierzonego natężenia jak zastosowanie fluorescencji molibdenu i szacuje integralny czynnik komptonowski przez odjęcie od profilu energetycznego (mierzonego), profilu energetycznego wiązki pierwotnej (odpowiadającego zerowemu kątu rozpraszania -składowej elastycznie rozproszonej). Może to prowadzić do błędów skalowania przy odejmowaniu energetycznych profili komptonowskich ale prawdopodobnie nie są to błędy systematyczne gdyż uwzględniane jest całe widmo energetyczne promieniowania rozpraszane przez preparat pod danym kątem w odróżnieniu od przypadku gdy w układzie detekcji stosuje się monochromator krystaliczny [63,64].

Zastosowanie odejmowania teoretycznego czynnika komptonowskiego prowadzi do wprowadzenia do funkcji tła $B(k)$ z wzoru (1-30), czynnika :

$$R C(k) , \text{ gdzie } R - \text{ tzw. czynnik odrzutu [27] } \quad (2-39)$$

W przypadku zastosowania do pomiaru natężenia promieniowania rozproszonego licznika promieniowania, $R = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \Delta\lambda} \right)^2$ [66]. Gdy energia fali padającej jest za mała aby wzbudzić atomy niższych powłok, zalecana jest poprawka tablicowego czynnika komptonowskiego [37]. Nie znajduje ona jednak zastosowania praktycznego w badaniach stałych materiałów węglowych ze względu na małe energie przejść elektronowych atomu węgla i nie będzie tu dyskutowana.

Dane tablicowe mogą być źródłem niedokładności w obszarze niewielkich wartości wektora rozpraszania k , gdzie w rozpraszaniu komptonowskim dużą rolę odgrywają niskoenergetyczne przejścia elektronowe (poniżej energii jonizacji) związane ze strukturą elektronową wiązań w ciele stałym. Profil energetyczny linii komptonowskiej powiązany jest wtedy w zasadzie ze strukturą subtelną rentgenowskich krawędzi absorpcji [64]. Błędy te odgrywają o tyle mniejszą rolę, że w obszarze małych kątów rozproszenia komptonowski przekrój czynny przyjmuje względnie małe wartości.

Jak wskazuje powyższa dyskusja, w praktyce udział rozpraszania komptonowskiego najlepiej jest wyznaczać doświadczalnie.

Widmo energetyczne rozpraszania komptonowskiego znajduje odzwierciedlenie w pomiarze RDF przez konieczność zastosowania do $C(k)$ poprawki absorpcyjnej uwzględniającej zależność współczynnika absorpcji liniowej od długości fali. Efekt ten powinien być uwzględniony w obliczeniach w przypadku zastosowania małej długości fali wiązki pierwotnej (np. $MoK\alpha$), gdyż może prowadzić nawet do 3% błędu w ocenie natężenia pod dużymi kątami rozproszenia [65,66]. Problem ten, wymagający w ogólnym przypadku żmudnych obliczeń, został w sposób przybliżony rozwiązany w pracy F. Hajdu, G. Pálincás [67] prowadząc dla przypadku geometrii transmisyjnej symetrycznej do prostej korekcji. Opiera się ona na założeniu liniowych zmian współczynnika absorpcji z długością fali w niewielkim sąsiedztwie długości fali wiązki pierwotnej. Współczynnik nachylenia tych

zmian jest pochodną wzoru Victoreen'a [27] w punkcie $\lambda=\lambda_0$ (λ_0 -długość fali wiązki pierwotnej):

$$\mu = \rho (C\lambda^3 - D\lambda^4 + \sigma_{K-N} NZ/A) \quad (2-40)$$

gdzie σ_{K-N} -przekrój czynny na rozpraszanie ze zmianą kierunku (Kleina-Nishiny [27]), A-masa atomowa, N-liczba Avogadro, Z-liczba atomowa;

$$\frac{d\mu}{d\lambda} = \rho (3C\lambda_0^2 - 4D\lambda_0^3) = k' \quad (2-41)$$

k' jest stałą dla danego promieniowania wiązki pierwotnej i danego preparatu (stałe materiałowe C, D i gęstość ρ [27]). Przyjmujemy, że w niewielkim sąsiedztwie λ_0 (opisanym zmianą długości fali w zjawisku Comptona, $\Delta\lambda_{\max} = 0.04852 \text{ \AA}$) :

$$\Delta\mu = k' \Delta\lambda = k \sin^2\theta \quad \text{gdzie } k = k' \cdot 0.04852 \text{ \AA} \quad (2-42)$$

zakładając, że całe natężenie promieniowania komptonowskiego skupione jest dla jednej długości fali $\lambda + \Delta\lambda$ (jest to przybliżenie wprowadzające błędy niższego rzędu niż zaniedbanie zależności $\mu(\lambda)$). Powyższą zależność można wykorzystać w każdej konkretnej korekcji absorpcyjnej dokonując dla rozproszenia komptonowskiego podstawienia $\mu \rightarrow \mu + \Delta\mu$.

00.3. UDZIAŁ W MIERZONYM OBRAZIE DYFRAKCYJNYM
ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO (TDS)
I ROZPRASZANIA WIELOKROTNEGO

Termiczne rozpraszanie dyfuzyjne (TDS) nie jest zwykle przedmiotem zainteresowania metody RDF. Opis teoretyczny natężenia TDS [68] wywodzi się z podstawowego wzoru teorii kinetycznej (1-11) podobnie jak formalizm metody RDF i efekty rozpraszania na fononach sieci znajdują odzwierciedlenie w przebiegu doświadczalnej krzywej RDF. Podobnie jak drgania termiczne atomów prowadzą do równomiernych rozmyć maksimum RDF, tak TDS jest źródłem co najwyżej dodatkowych rozmyć maksimum RDF różniących się dla różnych maksimum.

Ze względu na przeprowadzaną dalej w pracy dyskusję wpływu tekstury na krzywą RDF, interesującym aspektem jest możliwość silnej anizotropii natężenia TDS. Natężenie TDS oszacowano dla silnie zgrafityzowanych materiałów węglowych w pracy E. Fitzera i U. Funka [70] gdzie uzyskano znaczący wpływ na pole maksimum dyfrakcyjnego jedynie dla refleksu (002) (10% w porównaniu z 0.6% dla (110)). W przypadkach opisanych w omawianej pracy nie obserwowano znaczącego udziału TDS w tle pomiędzy maksimumami dyfrakcyjnymi. Natężenie TDS szybko maleje przy przejściu do struktur mniej uporządkowanych i nie powinno dla takich struktur odgrywać roli. Tym samym wpływ anizotropii TDS nie powinien być znaczący.

Podstawowe i rozwijane później podejście do problemu rozpraszania wielokrotnego w substancjach amorficznych podano w pracy B.E. Warrena i R.L. Mozzi [69]. Autorzy

podają przybliżone wyrażenie opisujące stosunek natężenia rozproszonego dwukrotnie do rozproszonego jednokrotnie ($I(2)/I(1)$) w przypadku nieskończenie grubego preparatu i geometrii dyfraktometrycznej odbiciowej, symetrycznej.

Wyrażenie to opiera się na przybliżeniu obrazu dyfrakcyjnego przy rozpraszaniu jednokrotnym za pomocą wzoru :

$$I(\theta) = B \left(q + \frac{1-q}{1+b \sin^2 \theta} \right) \quad (2-43)$$

gdzie q i b są dobieranymi parametrami, $B=Z^2$; Z -liczba atomowa (w przypadku substancji o kilku rodzajach atomów $B = \sum_i Z_i^2$, gdzie suma przebiega po składzie atomowym typowej jednostki strukturalnej). Parametry wyznacza się dopasowując (2-43) do przebiegu sumy czynników strukturalnie niezależnych -atomowego i komptonowskiego (o ile doświadczalnie mierzymy efekt Comptona).

W przypadku preparatów, których badania omówiono w niniejszej pracy w rozdziale IV, uzyskano $b \approx 100$, $q \approx 0.15$.

Autorzy [69] podają :

$$\frac{I(2)}{I(1)} = \frac{B^2 Q(2\theta, q, b)}{I(2\theta) \sum A_i \mu_i(m)} \quad (2-44)$$

gdzie A_i - masy atomowe, $\mu_i(m)$ - masowe współczynniki absorpcji, a sumowanie przebiega po składzie atomowym typowej jednostki strukturalnej. W przypadku atomów węgla:

$$\sum_i A_i \mu_i(m) = \rho N/\mu \quad [\text{cm}^2] \quad (2-45)$$

gdzie ρ - gęstość preparatu, N -liczba Avogadro, μ -współczynnik absorpcji liniowej.

Autorzy podają tablice wartości funkcji Q dla wielu war-

tości parametrów q i b . Funkcja ta jest stosunkowo wolno zmienna i dla pośrednich wartości parametrów możliwa jest interpolacja. Wartości $I(2)/I(1)$ nie są zaniedbywalne w przypadku preparatów o małym współczynniku absorpcji. Przykładowo dla szklistego SiO_2 badanego przy pomocy promieniowania $\text{Rh K}\alpha$, autorzy uzyskują $I(2)/I(1) \approx 0.08$ w zakresie $2\theta > 90^\circ$.

Analogiczne do powyższego podejście, lecz w przypadku preparatów o skończonej grubości i kilku geometrii pomiarowych (symetryczna transmisyjna, odbiciowa) prezentuje kilka prac C.W. Dwiggina [66,71,72]. Również dostępne są tam tabele funkcji $Q(b,q,2\theta,\mu t)$ (zależnej dodatkowo od parametru μt , t -grubość preparatu). Ostatnia z wymienionych prac [72] dotyczy układu pomiarowego transmisyjnego symetrycznego z monochromatorem w wiązce pierwotnej.

Zastosowanie opublikowanych w cytowanych pracach tabel do badań preparatu stałego materiału węglowego o grubości 0.2 cm (typowo używane przez autora) i współczynniku absorpcji $\mu \approx 0.5 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ prowadzi do wartości $I(2)/I(1)$ zmieniających się od 0.4% ($2\theta=0.1^\circ$) do 1.5% ($2\theta=30^\circ$) i 2.2% ($2\theta=60^\circ$) (geometria transmisyjna z monochromatorem w wiązce pierwotnej). W geometrii odbiciowej symetrycznej bez monochromatora, analogiczne wielkości wynoszą : 1.6% ($2\theta=30^\circ$), 1.9% ($2\theta=60^\circ$), 1.8% ($2\theta=90^\circ$), 1.6% ($2\theta=120^\circ$), 1.5% ($2\theta=150^\circ$) i mało różnią się od przypadku transmisyjnego symetrycznego, bez monochromatora : 1.6% ($2\theta=30^\circ$), 2.5% ($2\theta=60^\circ$). Brak jest w literaturze danych

dla przypadku geometrii odbiciowej symetrycznej z monochromatorem w wiązce pierwotnej, lecz zestawienie danych odbiciowych i transmisyjnych w przypadku bez monochromatora wskazuje na znikome różnice. Jak widać rozważany efekt dla stałych materiałów węglowych tylko kilkakrotnie przekracza osiąganą zwykle dokładność statystyczną pomiaru (rzędu 0.5%) a jest prawdopodobnie mniejszy niż sygnalizowane wcześniej niedokładności czynników atomowych i komptonowskich. Dlatego też jego pominięcie w badaniach RDF przy zastosowaniu metod normowania połączonych z oszacowaniem tła $B(k)$ (typu opisywanych w rozdziale IV-(4)) nie powinno prowadzić do istotnych błędów. Błędy takie są w praktyce oszacowane w rozdziale IV.3..

Inne podejście do problemu rozpraszania wielokrotnego (dwukrotnego) prezentują w swej pracy S.L.Strong i R.Kaplow [73]. Autorzy liczą udział w obrazie dyfrakcyjnym rozpraszania dwukrotnego metodą Monte Carlo tzn. symulując losowo parametry rozpraszania (od 30 tys. do 100 tys. wyborów) i sumując jego efekt natężeniowy. Obliczenia są dość żmudne i wymagają dużo czasu i dużej jednostki obliczeniowej. Tym niemniej obliczenia potwierdzają jakościowo wyniki Warrena & Mozzi [69], również co do przybliżonej wartości stosunku $I(2)/I(1)$. Strong i Kaplow potwierdzają również słuszność przyjętej przez Warrena i Mozzi metody przybliżonego opisu $I(\theta)$ (2-43) prowadząc rachunki zarówno w przypadku takiego przybliżonego opisu jak i rzeczywistych obrazów dyfrakcyjnych amorficznych struktur.

Obliczone w wyniku rozkłady kątowe natężenia rozproszonego dwukrotnie różnią się bardzo nieznacznie i ilustrują efekty uśredniania rozkładu kąтового natężenia w procesie rozpraszania dwukrotnego.

* * *

W rozdziale tym przedstawiono szczegółowo opis konsekwencji ograniczenia pomiaru w przestrzeni wektora rozproszenia. W tym celu wykorzystano formalizm zaproponowany przez autora i opisany w rozdziale 0. Umożliwił on dokładną analizę wpływu na RDF ograniczenia wielkości wektora rozproszenia z góry ($k < k_2$) oraz z dołu ($k > k_1$). Druga z powyższych analiz nie była dotychczas w literaturze opisywana w ten sposób - proponowane podejście autora różni się od przedstawionego przez Cargilla III [31] - jest pojęciowo prostsze i dokładniejsze.

Omówiono znane literaturowo metody redukcji błędów odcięcia, charakterystycznych zafalowań pojawiających się po obu stronach maksimum RDF uzyskanego z transformaty Fouriera. Obok klasycznych metod polegających na zastosowaniu czynników uzbieźniających, omówiono szeroko stosowane w literaturze metody numeryczne redukcji omawianych błędów. Zastosowany formalizm pozwolił na pokazanie rzeczywistego działania procedur tego typu, dalekich od usunięcia wpływu błędów odcięcia. Zwrócono uwagę na niebezpieczeństwa zafałszowania przebiegu RDF przy stosowaniu tego typu procedur. Opis działania omawianych procedur zilustrowano rysunkiem (rys.2.2)

opartym na obliczonym przez autora niniejszej pracy prostym przykładzie typowego ich etapu.

Zastosowanie tzw. próbkowanej transformaty (rozdział 11.1.4.) przedyskutowano w oparciu o prosty praktyczny przykład, który wykazuje, że podejście literaturowe [45] nie jest w ogólności uzasadnione i argumenty użyte w cytowanej pracy są błędne.

Omówiono wpływ na wyniki metody RDF zastosowania sferycznie symetrycznych czynników atomowych atomów swobodnych.

Zmianę czynnika atomowego przy utworzeniu wiązania chemicznego oszacowano na podstawie pracy Fritchie [52], podając jej wpływ na RDF oraz wykazując błąd oceny zawarty w pracy Coppensa [54].

Na podstawie literatury oszacowano udział rozpraszania wielokrotnego (dwukrotnego) w przypadku warunków doświadczalnych stosowanych przez autora niniejszej pracy.

Analiza omawianych problemów metodycznych prowadzi do wniosku, że w przypadku stałych materiałów węglowych, obok potrzeby wielu precyzyjnych korekcji natężenia mierzonego, zachodzi również potrzeba rachunkowego szacowania funkcji opisującej rozkład nieznanego tła $B(k)$ np. w oparciu o metody normowania typu opisanych w rozdziale I-(4).

000. OGRANICZENIA DOSWIADCZALNE METODY RDF

000.1. ABSORPCJA PROMIENIOWANIA W PREPARACIE- SYMETRYCZNE I NIESYMETRYCZNE ROZMYCIE PROFILI DYFRAKCYJNYCH

W zjawisku absorpcji promieniowania X wyróżnia się dwa główne efekty :

- a) - absorpcję "prawdziwą"-fotelektryczną (łącznie z efektami fluorescencji) (współczynnik absorpcji τ)
- b) - efekty rozpraszania ze zmianą kierunku (współczynnik absorpcji σ)

Całkowity współczynnik absorpcji wynosi więc $\mu = \tau + \sigma$ [27].

W ramach b) wyróżnia się rozpraszanie Comptona oraz rozpraszanie Rayleigha odpowiedzialne za efekty interferencyjne. Przykładowo dla węgla i długości fali 0.7 Å (Mo $K\alpha$ - 0.7107 Å) tablice [27] podają :

$$\mu/\rho = 0.605 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}, \tau/\rho = 0.417 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}, \sigma/\rho = 0.188 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

tzn. w dowolnym elemencie objętości 31% natężenia promieniowania wyeliminowanego z wiązki pierwotnej rozpraszane jest ze zmianą kąta, natomiast pozostałe 69% jest pochłonięte (wyswiecone fluorescencyjnie itp.).

Całkowity współczynnik absorpcji zmienia się zwykle o parę procent w zależności od postaci preparatu. Dla węgla uzyskiwano w zależności od postaci (diament, grafit (proszek), kryształ diamentu, grafit sztuczny, parafina, polistyren (z poprawką na wodór)) rozrzut wartości μ/ρ od $0.5 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ do $0.68 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ z grupowaniem się wartości wokół $0.6 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. W tym świetle sensowną wydaje się propozycja Erguna [65] pomiaru współczynnika absorpcji dla danego

eksperymentu poprzez pomiar obrazu dyfrakcyjnego w dwóch geometriach dyfraktometrycznych : odbiciowej i transmisyjnej, wraz z wyznaczeniem stałej normującej oba szerokokątowe obrazy. Metoda ta jest w skrócie omówiona po przedstawieniu poprawek absorpcyjnych.

Całkowita poprawka absorpcyjna powinna uwzględniać zmianę z kątem zarówno rozpraszającej objętości jak i średniej drogi promieniowania w preparacie. Ogólny opis obu efektów przy założeniu równoległości wiązek : padającej i analizowanej (o różnym przekroju) podaje Milberg [74]. Nie uwzględnia on określonego profilu wiązki pierwotnej oraz efektu rozmycia (także niesymetrycznego) profili dyfrakcyjnych - opisuje czysto multiplikatywną korekcję.

Efekty rozmycia niesymetrycznego dla przypadku nieskończonej cienkiej wiązki i geometrii odbiciowej opisują D.T.Keating i B.E.Warren [75]. Jeśli układ detektora ma dużą aperturę kątową (zakres kąta "widzenia") to rejestruje efekty rozpraszania na całym "śladzie" wiązki pierwotnej w preparacie. Zwykle oś obrotu goniometru leży w płaszczyźnie preparatu i rozpraszanie przez elementy objętości rozmieszczone "głębiej" jest związane z większymi niż rejestrowany kątami rozproszenia. Profile dyfrakcyjne przesuwają się więc w kierunku mniejszych kątów rozproszenia. Efekt ten opisuje przedstawienie natężenia mierzonego $I(2\theta)$ jako :

$$h(2\theta) = \int_{2\theta}^{2\theta+U} \exp(\alpha(2\theta-x)) g(x) dx \quad (3-1)$$

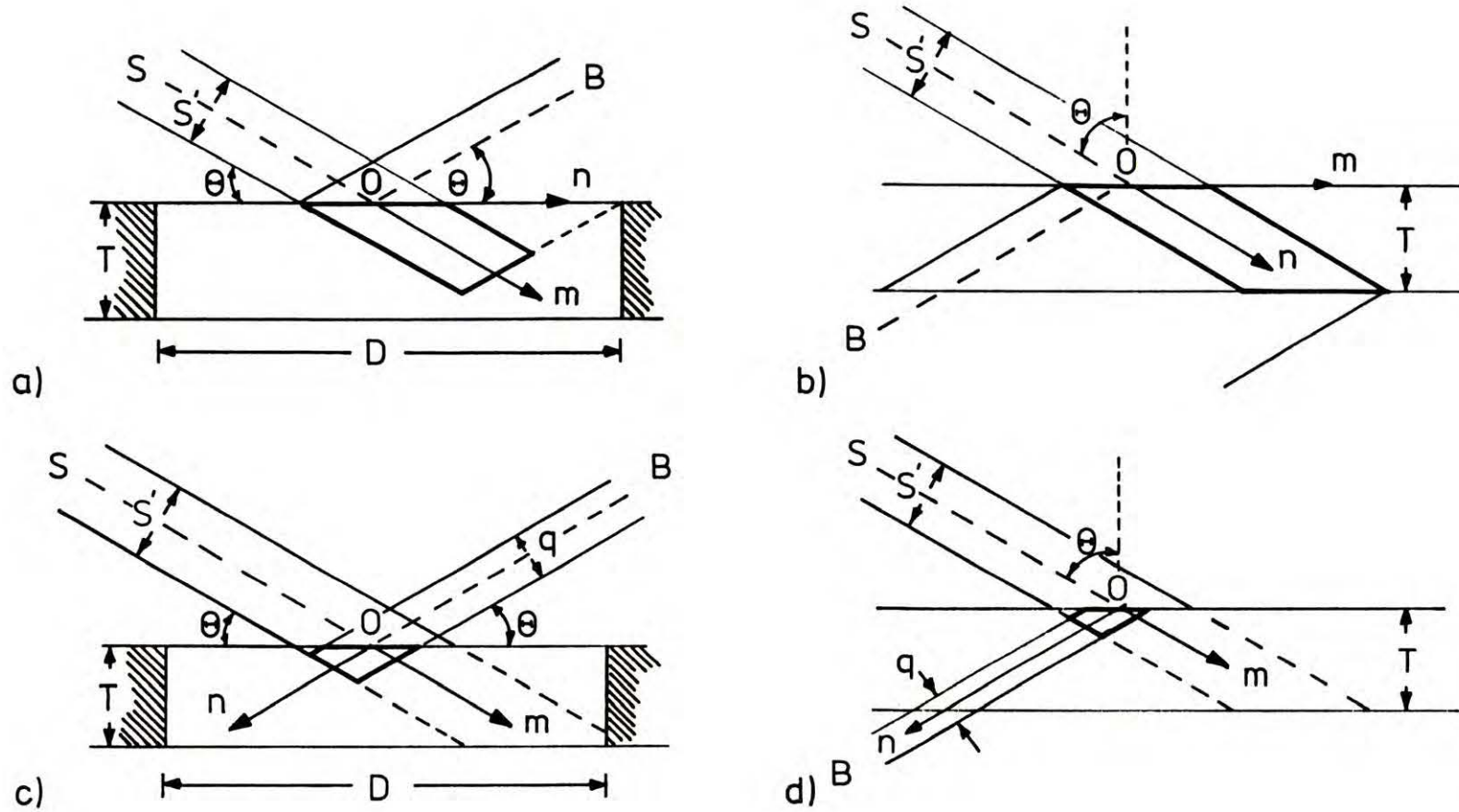
gdzie $h(2\theta) = I(2\theta) \frac{\sin 2\theta}{A R}$; $U = \frac{2T}{R} \cos \theta$; $\alpha = \frac{2\mu R}{\sin(2\theta)}$; T jest grubością preparatu , R - promieniem goniometru , A - polem przekroju wiązki a $g(x)$ - rzeczywistym obrazem dyfrakcyjnym $g(2\theta)$ [75]. Autorzy opisują dwie metody odzyskiwania rzeczywistej funkcji g z pomiaru $I(2\theta)$ - metodę iteracyjną z zastosowaniem pochodnej $h(2\theta)$ oraz metodę fourierowską (wzór (3-1) można lokalnie traktować jako spłot funkcji). Zgodnie z autorami metoda z użyciem pochodnej wprowadza mniejsze błędy (szczególnie w tle) o ile profile są wystarczająco gładkie (mały szum statystyczny). Ponieważ rozmycie jest lokalne, można założyć, że w zakresie $2\theta \div 2\theta + U$ nie zmienia się ani U ani α . Wtedy :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha} g(2\theta) = & (h - \frac{1}{\alpha} h')(2\theta) + (h - \frac{1}{\alpha} h')(2\theta + U) \exp(-\alpha U) + \\ & + (h - \frac{1}{\alpha} h')(2\theta + 2U) \exp(-2\alpha U) + \dots \end{aligned} \quad (3-2)$$

(h' oznacza pochodną funkcji h).

Wielkość przesunięć maksimum związanych z absorpcją, szacuje A. J. C. Wilson [76, 77, 78]. Praca Wilsona z 1950 r. nie uwzględnia rzeczywistego kształtu objętości rozpraszającej (całkowania przebiegają po prostokącie - rzucie całego preparatu na płaszczyznę rozproszenia) oraz nie dotyczy szerokich profili dyfrakcyjnych substancji amorficznych. Poprawione formuły podane są w pracy Wilsona z 1962/1963 r [77, 78] jednak i tu również brak ogólnych wyrażeń opisujących rozmycie niesymetryczne, wielkość rozmycia jest natomiast szacowana podobnie jak w niniejszej pracy. Obie prace wskazują na wagę uwzględnienia w korekcjach absorpcyjnych pomiarów substancji słabo pochłaniających

promieniowanie X, zarówno głębokiego wnikania promieniowania jak i konkretnych warunków doświadczalnych np. rozmiarów uchwytu preparatu, szczelin itp.. Dla potrzeb metody RDF korzystna jest znajomość ogólnej postaci rozmyć związanych z absorpcją, systemem szczelin (rozbieżnością wiązki) oraz wielkością preparatu (uchwytu). Dlatego w niniejszej pracy zaproponowano wyrażenie ogólne dla przypadku preparatu w formie sprasowanej warstwy, umieszczonego symetrycznie względem osi goniometru w silnie pochłaniającym promieniowanie X uchwycie (rys 3.1) tak, aby oś goniometru znajdowała się w przedniej płaszczyźnie preparatu. Układ powyższy jest dogodny do badań, gdyż umożliwia pomiar w dwóch geometriach (odbiciowej i transmisyjnej). Rozważano wpływ dwóch systemów szczelin detektora: układu z pojedynczą szczeliną o dużej aperturze kątowej oraz układu z dwoma szczelinami wydzielającymi określoną wąską wiązkę analizowaną. Poniższy opis nie obejmuje rozmyć związanych z rozbieżnością wiązki w płaszczyźnie (pionowej) prostopadłej do płaszczyzny rozproszenia. Zastosowanie szczelin Sollera prowadzi do rozmyć profili dyfrakcyjnych, które można uznać za w przybliżeniu symetryczne. Są one trudne do opisu, gdyż trudno w ogólności opisać rozkład kątowy natężenia wiązki pierwotnej w płaszczyźnie pionowej za szczelinami Sollera. Panuje opinia, że wprowadzają one znikome dodatkowe poszerzenia [76], a najlepszym kryterium jest kryterium doświadczalne, tzn. pomiar preparatu grubokrystalicznego przy użyciu bardzo cienkich szczelin.



RYSUNEK 3.1.

Położenie preparatu i objętość rozpraszająca w przypadku rozpatrywanych w tekście układów doświadczalnych a,b,c,d. D - średnica pastylki (preparatu); T - grubość preparatu ; O - położenie osi goniometru ; s - szerokość wiązki pierwotnej; q - szerokość wiązki analizowanej.

Uzyskanie rozdzielienia refleksów od składowych widma lampy $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ pod niedużymi kątami dyfrakcji świadczy o minimalnych poszerzeniach, które można zaniedbać.

Przedstawiony ogólny opis matematyczny dotyczy czterech przypadków :

- a) geometrii odbiciowej symetrycznej ($\theta - 2\theta$) z układem detekcji o dużej aperturze kątowej;
- b) geometrii transmisyjnej symetrycznej ($\theta - \theta$) z układem detekcji o dużej aperturze kątowej;
- c) geometrii odbiciowej symetrycznej ($\theta - 2\theta$) z układem detekcji o dużej rozdzielczości kątowej;
- d) geometrii transmisyjnej symetrycznej ($\theta - \theta$) z układem detekcji o dużej rozdzielczości kątowej.

W przypadku a) (rys. 3.1 a) natężenie fali rozproszonej mierzone przez detektor można przedstawić jako:

$$I(2\theta) = \int_V P\left(-\frac{d_2}{R}\right) \exp(-2\mu m) g\left(2\theta + \frac{d_1}{R} + \frac{d_2}{R}\right) dV \quad (3-3)$$

gdzie opis prowadzono w dwóch zmiennych przestrzennych (w płaszczyźnie rozproszenia) m i n ; n mierzone jest w płaszczyźnie preparatu, m - w kierunku wiązki pierwotnej a początkiem układu jest rzut osi goniometru. $P(x)$ jest profilem kątowym wiązki pierwotnej o szerokości s tzn. $P(\pm \frac{s}{2R}) = 0$, d_1 jest odległością objętości dV od osi wiązki analizowanej, d_2 - odległością dV od osi wiązki pierwotnej, R - promieniem goniometru, objętość $dV = dmdn \sin\theta$. Wielkości podane powyżej są łatwe do obliczenia. Wzór

(3-3) przedstawia się prościej w zmiennych $x = \frac{m \sin(2\theta)}{R}$,

$$y = \frac{n \sin \theta}{R} :$$

$$I(2\theta) = \frac{R^2}{\sin 2\theta} \int_{-\frac{s}{2R}}^{\frac{s}{2R}} \int_0^{\min(\frac{2T \cos \theta}{R}, \frac{\sin \theta}{2R} - y)} P(y) \exp\left(-\frac{2\mu R x}{\sin 2\theta}\right) g(2\theta + x) dx dy \quad (3-4)$$

gdzie T - grubość preparatu, D - rozmiar uchwytu preparatu. Uwzględniając fakt, że dla małych kątów rozproszenia szerokość wiązki pierwotnej jest ograniczona ściankami uchwytu preparatu tzn. $-\frac{D}{2} < n < \frac{D}{2}$, wzór ten można ogólniej napisać zastępując w (3-4) s przez $s' = \min(D \sin \theta, s)$.

Jak widać rozmywanie profili $g(2\theta)$ dotyczy tu jedynie zmiennej x w czym przejawia się zasada ogniskowania Bragga - Bretano. Aby przeprowadzić korekcję opisanego poszerzenia wygodnie jest zamienić kolejność całkowania we wzorze (3-4) co prowadzi do wyrażenia :

$$I(2\theta) = \frac{R^2}{\sin 2\theta} \int_0^{\frac{2T}{R} \cos \theta} \exp\left(-\frac{2\mu R x}{\sin 2\theta}\right) g(2\theta + x) f(x, \theta) dx \quad (3-5)$$

$$\text{gdzie funkcja } f(x, \theta) = \int_{-\frac{s'}{2R}}^{\max(\min(\frac{s'}{2R}, \frac{D}{2R} \sin \theta - x), -\frac{s'}{2R})} P(y) dy$$

może być łatwo obliczona przy znanym profilu kątowym wiązki P(y). Wzór (3-5) może, w małym zakresie zmian kąta θ (w zakresie rozmywania), być traktowany jak splot funkcji. Ze względu na obecność funkcji $f(x, \theta)$, wzór ten różni się od przypadku nieskończenie cienkiej wiązki, opisywanego przez Keatinga i Warrena i nie można wprost zastosować metody korekcji z zastosowaniem funkcji pochodnej. W stosowanym w niniejszej pracy układzie doświadczal-

nym $R=17.5\text{cm}$, $D= 2.8\text{cm}$, $T=0.2\text{cm}$, $s=0.1\text{cm}$, dla kątów $\theta > 18^\circ$ całka po x we wzorze (3-4) jest liczona od zera do $\frac{2T}{R} \cos\theta$ i przestaje zależeć dodatkowo od szerokości czy profilu wiązki pierwotnej - ma więc postać taką samą jak wzór (3-1) i umożliwia korekcję opisaną wzorem (3-2) [75] . W omawianym przypadku, ze względu na postać wzoru (3-5) korekcji takiej nie można przeprowadzić w obszarze kątowym $2\theta < 36^\circ$ gdzie obserwuje się wiele maksimów dyfrakcyjnych a więc $f(x,\theta)$ we wzorze (3-5) ma istotne znaczenie.

Prowadząc obliczenia analogicznie do przypadku a) uzyskuje się:

- w przypadku b) (rys.3.1b) :

$$I(2\theta) = \exp\left(-\frac{\mu T}{\cos\theta}\right) \frac{R^2}{2\sin 2\theta} \int_{-\frac{s}{R}}^{\frac{s}{R}} \int_0^{\frac{2T\sin\theta}{R}} P\left(\frac{y}{2}\right) g(2\theta + y + x) dx dy \quad (3-6)$$

- w przypadku c) (rys 3.1c) (q -szerokość wiązki analizowanej) :

$$I(2\theta) = \frac{R^2}{\sin 2\theta} \int_{-\frac{q}{2R}}^{\frac{q}{2R}} \int_0^{\min\left(\frac{s}{2R}+y, \frac{2T\cos\theta}{R}\right)} P(x-y) \exp\left(-\frac{2\mu x R}{\sin 2\theta}\right) g(2\theta + x) dx dy \quad (3-7)$$

- w przypadku d) (rys.3.1d) :

$$I(2\theta) = \frac{R^2}{2\sin 2\theta} \exp\left(-\frac{\mu T}{\cos\theta}\right) \int_{-\frac{q}{R}}^{\frac{q}{R}} \int_0^{\min\left(\frac{s}{2R}+y, \frac{2T\sin\theta}{R}\right)} P\left(\frac{y}{2} -x\right) g(2\theta + y -x) dx dy \quad (3-8)$$

Jak widać w układach pomiarowych transmisyjnych rozmywanie związane jest z obydwoma zmiennymi całkowania (brak ogniskowania), a zakres rozmycia symetrycznego jest dwukrotnie większy. W przypadkach stosowanych w praktyce

(wartości parametrów R, T, D jak poprzednio) poza obszarem małych kątów zakresy rozmyć niesymetrycznych są parokrotnie większe od zakresów rozmyć symetrycznych. W układzie odbiciowym a) zakres rozmywania niesymetrycznego jest kompensowany czynnikiem absorpcyjnym $\exp\left(-\frac{2\mu XR}{\sin 2\theta}\right)$ i przesunięcie maksimum dyfrakcyjnych w przypadku profili szerokich (mało zmieniających się na zakresie rozmywania rzędu 0.5°) można wyrazić jako wartość oczekiwaną :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \int_0^w \exp(-\alpha x) x dx = \frac{1}{\alpha} - \frac{w \exp(-\alpha w)}{1 - \exp(-\alpha w)} \quad [\text{rad}] \quad (3-9)$$

$$\text{gdzie } N = \int_0^w \exp(-\alpha x) dx = (1 - \exp(-\alpha w)) / \alpha ; \quad \alpha = \frac{2\mu R}{\sin 2\theta} ;$$

$$w = \min\left(\frac{2T \cos \theta}{R}, \frac{D}{2R} \sin \theta\right).$$

W układzie transmisyjnym b) dla szerokich profili dyfrakcyjnych (jak poprzednio), przesunięcie można dość dokładnie oszacować przez połowę zakresu niesymetrycznego rozmywania :

$$\langle x \rangle = \frac{T \sin \theta}{R} \quad [\text{rad}] \quad (3-10)$$

Tabela (3/1) podaje wartości przesunięć maksimum w kierunku mniejszych kątów dla często stosowanych przez autora parametrów : $T=0.2\text{cm}, D=2.8\text{cm}, R=17.5\text{cm}, s=0.1\text{cm}, \mu=0.51\text{cm}^{-1}$ w geometriach pomiarowych opisanych w a) i b). Przesunięcie w przypadku a) obliczono w oparciu o zaproponowany wzór (3-9), w przypadku b) o wzór (3-10).

Dla porównania podano odstęp kątowy związany z obecnością w widmie energetycznym lampy Mo dubletu $K\alpha_{1,2}$.

Jak widać, w obszarze najsilniejszych maksimum dyfrakcyjnych dominującym w całym obrazie dyfrakcyjnym (najsilniej

wpływającym na RDF), tzn. dla $2\theta < 50^\circ$, przeważają niesymetryczne rozmycia absorpcyjne. Co więcej, rozmycia powiązane z obecnością w widmie dubletu $K\alpha_{1,2}$ można w dużym stopniu uważać za symetryczne przyjmując

$$\bar{\lambda} = (\lambda_{K\alpha_1} + 2 \lambda_{K\alpha_2})/3.$$

TABELA (3/1)

2θ	przesunięcie maksimum Δ(2θ)		rozmycie widmowe Kα ₁ - Kα ₂ [deg]
	a) [deg]	b) [deg]	
10	0.176	0.057	0.060
20	0.351	0.114	0.122
30	0.521	0.169	0.185
40	0.555	0.224	0.251
50	0.546	0.277	0.322
60	0.529	0.327	0.399
70	0.505	0.376	0.484
80	0.475	0.421	0.580
90	0.441	0.463	0.691
100	0.402	0.502	0.824
110	0.360	0.536	0.988
120	0.315	0.567	1.200
130	0.266	0.593	1.488
140	0.216	0.615	1.912
150	0.164	0.632	2.617
160	0.110	0.645	4.072

Wielkości podane w tabeli (3/1) wskazują na wagę pełnego uwzględniania rozmyć absorpcyjnych.

Wzory (3-4) ÷ (3-8) są wyprowadzonym przez autora ogólnym ujęciem wpływu absorpcji promieniowania o jednej długości fali, rozpraszanego jednokrotnie. Dotyczą one układów doświadczalnych rzadko stosowanych w literaturze (a i b) oraz, dla porównania układów najczęściej stosowanych (c i d). Przyjęcie prostokątnych profili

wiązki pierwotnej tzn
$$P(x) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } |x| < \frac{S}{2R} \\ 0 & \text{gdy } |x| \geq \frac{S}{2R} \end{cases} \text{ oraz}$$

założenie braku rozmyć $g(2\theta + x) = g(2\theta)$, prowadzi do integralnych korekcji absorpcyjnych. Przypadek a) prowadzi do integralnej poprawki :

$$- 1^{\circ}) \sin \theta < \frac{S}{D}$$

gdy $\operatorname{tg} \theta > \frac{2T}{D}$ (wiązka znacznie szersza niż grubość preparatu :

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{1}{2\mu} \left\{ \left[1 - \exp \left(-\frac{2\mu T}{\sin \theta} \right) \right] \left(D \sin \theta - 2T \cos \theta - \frac{\sin 2\theta}{2\mu} \right) + 2T \cos \theta \right\} \quad (3-11)$$

gdy $\operatorname{tg} \theta < \frac{2T}{D}$ (przypadek bardziej realny) :

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{1}{2\mu} \left\{ D \sin \theta - \exp \left(-\frac{\mu D}{2 \cos \theta} \right) \operatorname{sh} \left(\frac{\mu D}{2 \cos \theta} \right) \frac{\sin 2\theta}{\mu} \right\} \quad (3-12)$$

$$- 2^{\circ}) \sin \theta > \frac{S}{D}$$

$$\text{gdy } \sin \theta < X_1 = \frac{-Ds + 4T \sqrt{16T^2 + D^2 - S^2}}{D^2 + 16 T^2}$$

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{1}{2\mu} \left[S - \exp \left(-\frac{\mu D}{2 \cos \theta} \right) \frac{\sin 2\theta}{2\mu} \operatorname{sh} \left(\frac{\mu S}{\sin 2\theta} \right) \right] \quad (3-13)$$

$$\text{gdy } X_1 < \sin \theta < X_2 = \frac{Ds + 4T \sqrt{16T^2 + D^2 - S^2}}{D^2 + 16 T^2}$$

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{1}{2\mu} \left[S + \exp \left(-\frac{2\mu T}{\sin \theta} \right) \left(\frac{\sin 2\theta}{2\mu} - \frac{S}{2} - \frac{D}{2} \sin \theta + 2T \cos \theta \right) - \frac{\sin 2\theta}{2\mu} \exp \left(-\frac{\mu D}{2 \cos \theta} \right) \exp \left(\frac{\mu S}{\sin 2\theta} \right) \right] \quad (3-14)$$

gdy $\sin \theta > X_2$

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{S}{2\mu} \left[1 - \exp \left(-\frac{2\mu T}{\sin \theta} \right) \right] \quad (3-15)$$

Powyższe wzory mają wymiar powierzchni gdyż są całkami powierzchniowymi.

Przypadek b) prowadzi do prostej korekcji :

$$I(2\theta) = g(2\theta) \frac{Ts}{\cos \theta} \exp \left(-\frac{\mu T}{\cos \theta} \right) \quad (3-16)$$

Przypadek c) prowadzi do korekcji opisanej przez Milberga [74] gdy $q > s$, oraz gdy nie uwzględniać warunków ograniczania wiązki przez ścianki uchwytu preparatu.

Rys (3.2) przedstawia przebieg $I(2\theta)/g(2\theta)$ w funkcji 2θ i jego zmienność przy niewielkich zmianach stosowanych

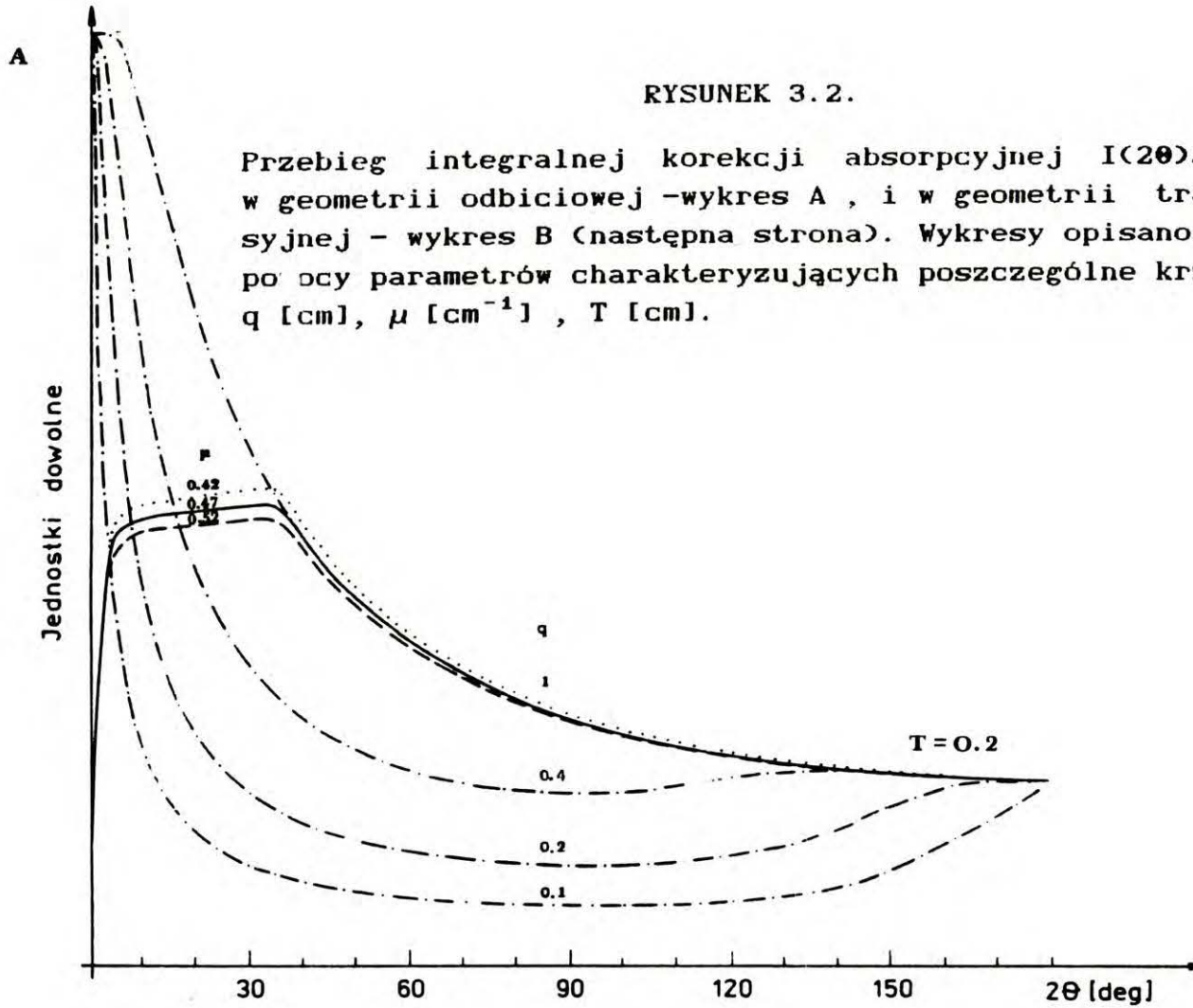
uprzednio parametrów ($s=0.1\text{cm}$, $\mu=0.51\text{cm}^{-1}$, $T=0.2\text{cm}$, $D=2.8\text{cm}$).

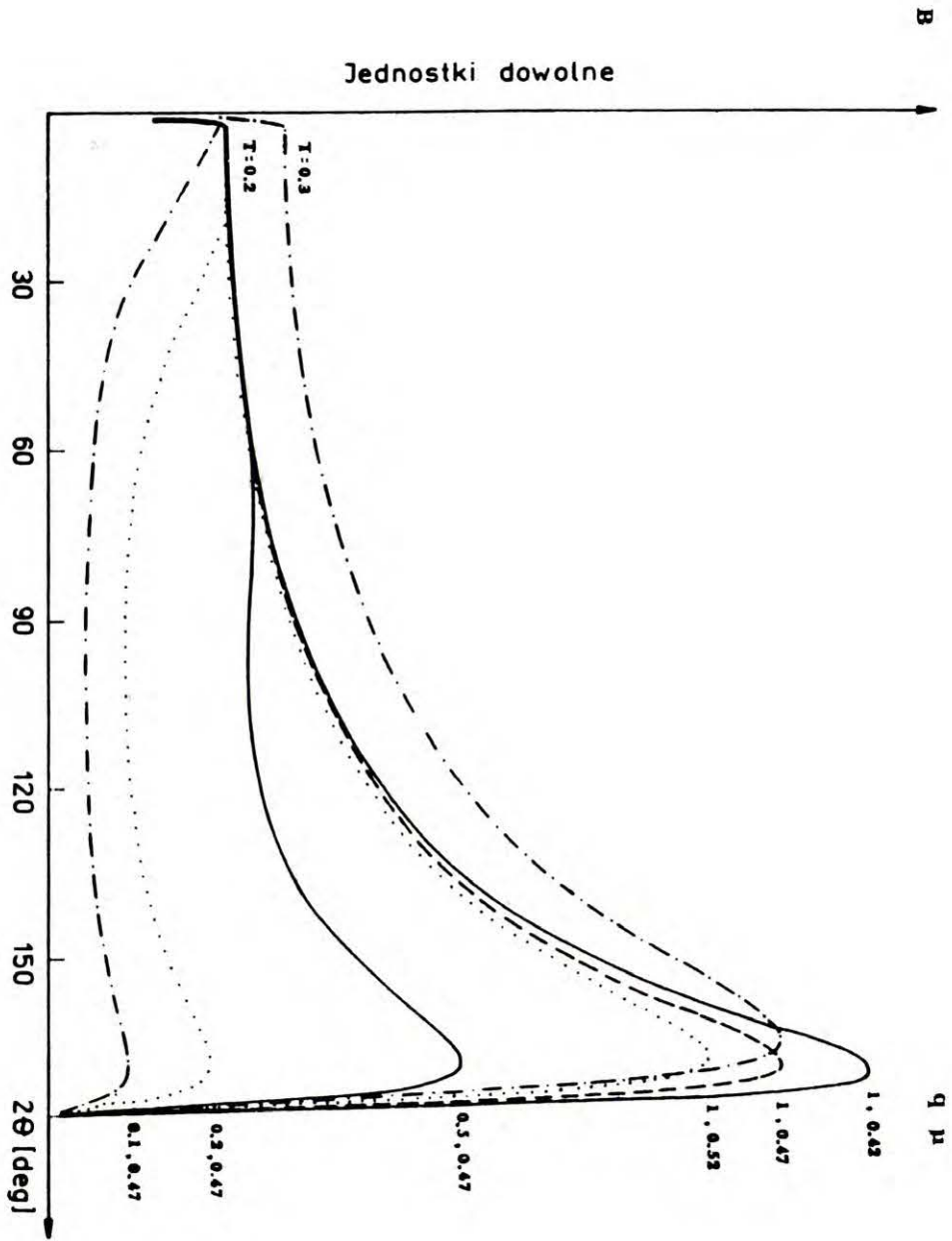
Ze względu na niewiele różniące się zakresy rozmyć, ale prostsze i bardziej dogodnie do korekcji wyrażenia, w badaniach opisanych w niniejszej pracy zastosowano geometrie pomiarowe opisane przez przypadek a) i b) .

Korekcja opisanych rozmyć jest dość kłopotliwa ze względu na udział w mierzonym rozkładzie natężenia szumu statystycznego. Ponieważ lokalnie poszerzenia (3-4)÷(3-8) można uważać za splot, więc do ich korekcji można stosować metody rozplatania. Procedury te są niejednoznaczne więc trzeba zwykle stosować dodatkowe kryteria wartościujące szukaną funkcję [44]. Zwykle, konkretne metody obliczeń zawierają *implicité* założenia dotyczące ogólnej formy szukanej funkcji. W literaturze stosowanych jest kilka typów procedur rozplatania :

- 1- metoda iteracyjna zaproponowana przez van Citterta (1931 r.), zastosowana do profili rentgenowskich przez Erguna [20];
- 2- metoda z zastosowaniem transformaty Fouriera (Stokes'a)
- 3- metoda macierzowa ;
- 4- metoda Louëra, Weigela i Louboutin'a [79];
- 5- metoda momentów [80].

Metody te stosowane są głównie do pojedynczych profili dyfrakcyjnych i dla tego przypadku są omówione ogólnie przez R.Croche i L.Gatineau [81]. Na ich skuteczność wpływa przede wszystkim udział w mierzonym profilu błędów statystycznych (szumu) oraz stosunek szerokości profilu rozplatanego do szerokości funkcji rozmywającej. Autorzy





[81] z własnej praktyki określają proste kryterium - rozplatanie można efektywnie przeprowadzić gdy szerokość funkcji rozmywającej jest mniejsza niż $1/2$ szerokości profilu badanego. W innym przypadku procedury numeryczne prowadzą do dużych błędów i rozplatanie jest w praktyce niemożliwe. Autorzy [81] podają również bogatą bibliografię dotyczącą metod rozplatania (dekonwolucji). Czułość na błędy statystyczne w analizowanym profilu nieznacznie różni wymienione metody -zwykle 1% błąd statystyczny jest maksymalnym dopuszczalnym.

Metoda fourierowska (2) polega na zamianie przy pomocy transformaty Fouriera (TF) splotu na iloczyn TF obu funkcji i odtworzeniu funkcji szukanej przez TF ilorazu. Metoda ta daje bardzo słabe wyniki jeśli funkcja rozmywająca ma szerokie maksimum (niewiele węższe niż funkcja rozplataną). Również w obszarach, gdzie TF funkcji rozmywającej przyjmuje wartości bliskie zeru, dzielenie oraz wynik dekonwolucji jest obarczony dużym błędem. Wynik metody jest obarczony również błędami skończonego zakresu TF- pojawiają się charakterystyczne zafalowania u podstawy uzyskanego profilu. Metoda ta jest dosyć czuła na udział szumu statystycznego (w przypadku gdy jest on większy niż 1% wyniki są skażone dużymi błędami).Dobre wyniki autorzy [81] uzyskali gdy stosunek szerokości połówkowej obu profili nie przekraczał $1/4$, oraz gdy funkcja rozmywająca nie wykazywała dużej asymetrii.

Metoda (3) polega na przedstawieniu splotu dwóch funkcji znanych w zbiorze (równoodległych) N punktów, poprzez

układ równań liniowych opisujących transformację macierzową wektora N -wymiarowego (szeregu wartości funkcji w kolejnych punktach) (macierz $N \times N$). Dekonwolucja polega tu na odwróceniu macierzy transformacji. Metoda dopuszcza nawet zmienność postaci funkcji rozmywającej wraz z przesuwaniem się w zakresie kątowym profilu rozplatanego. Daje dobre rezultaty przy udziale błędu statystycznego krzywej mierzonej mniejszym niż 1%. Dla silnie asymetrycznych profili metoda jest kłopotliwa.

Metoda (4) jest jednym z wariantów metody macierzowej. Ze względu na jej niejednoznaczność autorzy przyjmują dodatkowe warunki stabilizujące rozwiązanie - minimalizacja sumy kwadratów wartości funkcji wynikowej bądź minimalizacja szybkości jej zmian. Metoda ta daje dobre rezultaty z funkcjami rozmywającymi znanymi teoretycznie (dokładnie). Udział błędów statystycznych w krzywej rozplataniej nie powinien przekraczać 1%.

Metoda (5) [80] polega na przedstawieniu szukanej funkcji (pozbawionej rozmyć) przez iloczyn funkcji $\frac{1}{(1+\alpha^2 x^2)^\beta}$ i wielomianu. Funkcję doświadczalną można wtedy przedstawić jako kombinację liniową liczonych wprost funkcji kąta będących uogólnionymi momentami rozkładu Lorentza (całki z funkcją rozmywającą). Współczynniki tej kombinacji liniowej czyli współczynniki wielomianu opisującego szukaną funkcję można wyznaczyć z warunków najlepszego dopasowania (najmniejszych kwadratów).



Powyższe metody są trudne do zastosowania przy korekcji absorpcyjnej. Część z nich można zastosować do obrazu dyf-

rakcyjnego jedynie lokalnie -w obszarach, w których wzory (3-4)÷(3-8) można uważać za splot (dla osobnych maksimum). Uzyskane wyniki cząstkowe trzeba wtedy "sklejać", co jest źródłem dodatkowego błędu. Metoda macierzowa zastosowana do całego obrazu dyfrakcyjnego wymaga z kolei stosowania bardzo dużych macierzy co jest trudne w realizacji numerycznej.

Dosyć obiecująco wygląda zastosowanie w tym przypadku metody (1) van Citterta opisane przez Erguna [20]. Polega ona na znalezieniu funkcji f gdy znana jest funkcja g oraz splot $h = f * g$, za pomocą następującej metody iteracyjnej. Jako pierwsze przybliżenie f traktujemy funkcję h : $f_0 = h$. Definiujemy pozostałość $u_0 = h - g * f_0$ i następne przybliżenie funkcji f jako $f_1 = f_0 + u_0$ (zakłada się tu, że funkcja g jest dodatnia i unormowana do jedności). Następnie z funkcją f_1 postępujemy analogicznie jak z f_0 i postępowanie iterujemy aż do ustalenia się wartości funkcji f_n dla kolejnych cykli n . Można udowodnić, że

$$f_n = \sum_{r=1}^n (-1)^{r-1} \binom{n}{r} g^{(r)} * h$$
 oraz, że jeśli g jest wszędzie różniczkowalna to $f_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} f$.

Ponieważ trudno o ścisłą, ogólną analizę matematyczną zagadnienia dotyczącą np. liczby koniecznych iteracji (przy zadanej dokładności), Ergun [20] wykonał numeryczne obliczenia dla kilku często stosowanych funkcji np. Cauchy'ego, Gaussa, trygonometrycznych, schodkowych itp.. Wg. jego relacji ok. 4 iteracje wystarczały dla funkcji wszędzie różniczkowalnych. Powyższą metodę można również zastosować

z powodzeniem w przypadku splotu funkcji trójkątnej () lub prostokątnej () z funkcją Gaussa aby otrzymać w wyniku funkcję Gaussa (ale nie trójkąt ani prostokąt !). Metodę można prawdopodobnie wykorzystać również do transformacji, w których funkcja rozmywająca zależy od kąta. Croche i Gatineau [81] podają, że metoda nie prowadzi do zbieżności kolejnych iteracji, jeśli błąd statystyczny w funkcji h przekracza 1%. W przeciwieństwie do Erguna sygnalizują oni czułość metody na gwałtowne zmiany funkcji g , co może prowadzić do złego określenia maksimum uzyskanego profilu. Ergun [20] opisuje przeprowadzenie powyższą metodą korekcji absorpcyjnych obrazu dyfrakcyjnego czerni węglowej, w których jako funkcję g zastosowano położony w bliskim sąsiedztwie rozważanego obszaru kąтового refleks dyfrakcyjny grubokrystalicznego diamentu rozcieńczonego w objętości substancji słabo pochłaniającej promieniowanie X. Z obu składników utworzono preparat o identycznych jak badany wymiarach i współczynniku absorpcji. Ze względu na konieczność przygotowania takiego wzorca, metoda ta jest w praktyce kłopotliwa.

Jak wykazuje tabela (3/1), niesymetryczne rozmycia absorpcyjne są na tyle znaczące, że muszą być uwzględniane w metodzie. Aby zbadać jaki wpływ na wyniki metody RDF mają rozmycia absorpcyjne, w niniejszej pracy wykonano korekcję pomiaru przeprowadzonego w geometrii odbiciowej a). Opiera się ona na uproszczających założeniach prostokątnego profilu kąтового wiązki pierwotnej (tzn. $P(y)=1$ dla $|y| \leq \frac{S}{2R}$

$P(y)=0$ dla $|y| \geq \frac{S}{2R}$, oraz efektywnego zakresu rozmycia niesymetrycznego wyznaczanego przez funkcję $f(x, \theta)$ (wz. (3-5)). Założenia te prowadzą do uwzględnienia efektu niesymetrycznego rozmycia absorpcyjnego w pierwszym przybliżeniu. Efektywny zakres rozmycia wyznaczono w oparciu o fakt, że dla $\frac{D}{2R} \sin \theta - \frac{S'}{R} < \frac{2T}{R} \cos \theta$ (obszar mniejszych kątów, w praktyce przy $\theta \leq 18^\circ$) funkcja $f(x, \theta)$ przyjmuje wartości:

$$f(x, \theta) = \begin{cases} \frac{S'}{R} & \text{gdy } x < A = \frac{D}{2R} \sin \theta - \frac{S'}{R} \\ B-x & \text{gdy } x > A \end{cases}$$

gdzie $B = \frac{D}{2R} \sin \theta + \frac{S'}{2R}$ i efektywny zakres rozmycia E definiuje równanie :

$$\int_A^{\frac{2T}{R} \cos \theta} (B-x) \exp(-\alpha x) dx = \int_A^E \frac{S'}{R} \exp(-\alpha x) dx \quad (3-17)$$

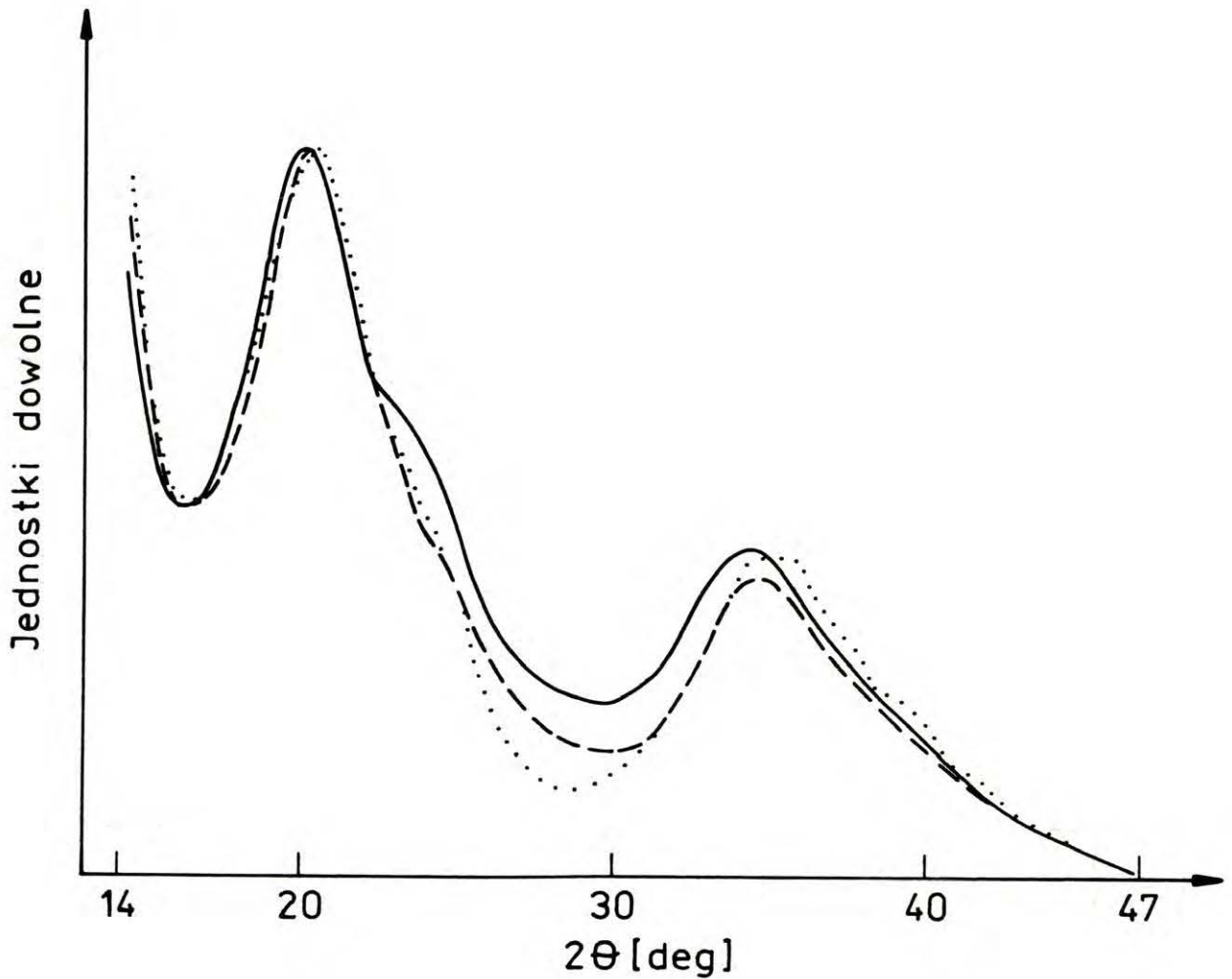
gdzie $\alpha = \frac{2\mu R}{\sin 2\theta}$.

Zakładając niezbyt szybką zmienność $g(2\theta)$ (małą w zakresie rozmywania) można przy tak zdefiniowanym E , zapisać (3-5) jako:

$$I(2\theta) = \frac{Rs'}{\sin 2\theta} \int_0^E \exp(-\alpha x) g(2\theta + x) dx \quad (3-18)$$

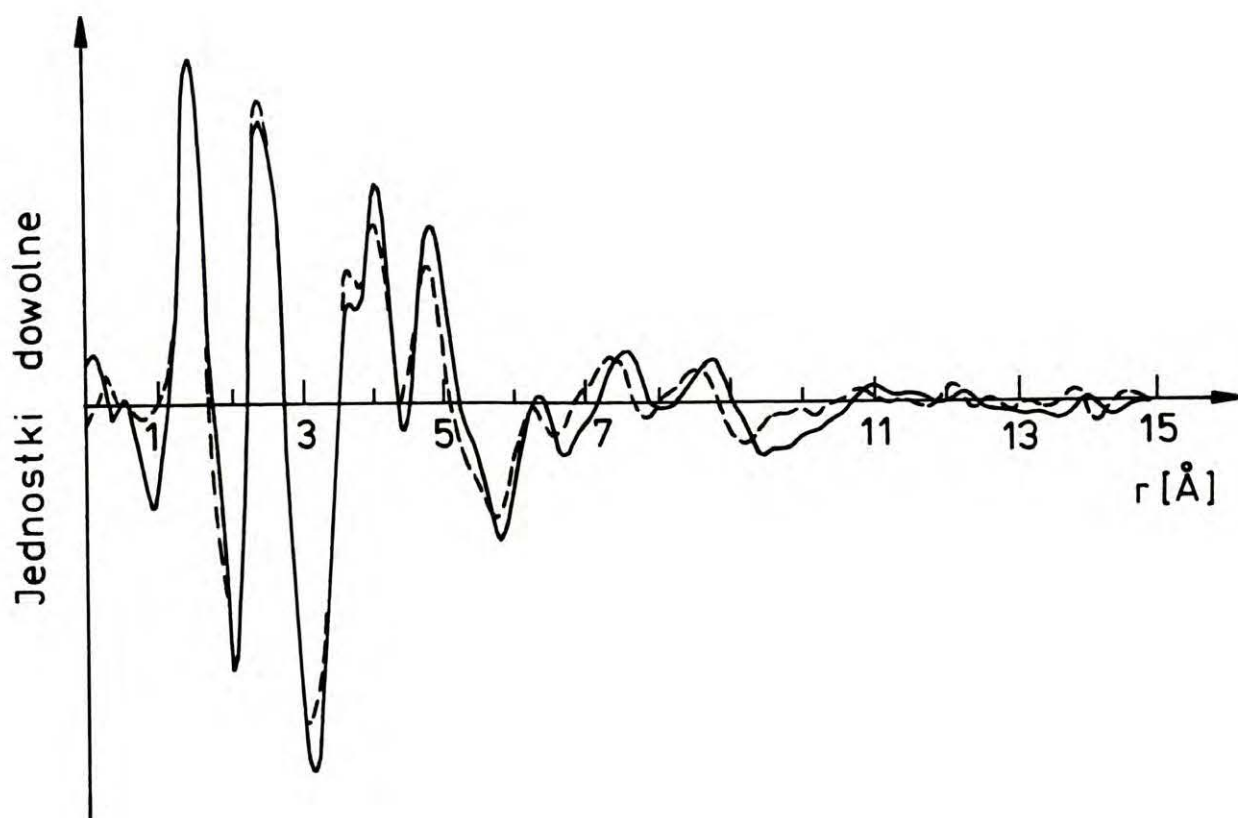
Wzór ten ma identyczną postać jak (3-1) więc do korekcji absorpcyjnej można stosować metodę Keatinga i Warrena z zastosowaniem pochodnej. Poprawka dzięki temu jest dosyć szybka i wprowadza stosunkowo małe błędy -korekcję tego typu można efektywnie przeprowadzić na mikrokomputerze.

Rys. (3.3) prezentuje przebieg zmierzonego przez autora niniejszej pracy obrazu dyfrakcyjnego stałego materiału węglowego w dwóch geometriach : odbiciowej i transmisyjnej symetrycznej w (ilustrowanym korekcje) zakresie kątowym



RYSUNEK 3.3.

Przebieg obrazu dyfrakcyjnego witrynytu t.42 w geometrii odbiciowej: poprawionego o efekt absorbcji integralnie (linia ciągła), poprawionego o efekt niesymetrycznego rozmycia wg. omawianej procedury (krzywa wykropkowana) i przebieg obrazu dyfrakcyjnego w geometrii transmisyjnej (krzywa kreskowana).



RYSUNEK 3.4.

Przebieg krzywych $G(r)$ obliczonych z funkcji $I(k)$ poprawionej z uwzględnieniem efektu absorpcji: integralnie (krzywa ciągła), z uwzględnieniem niesymetrycznego rozmycia (krzywa kreskowana).

14° ÷ 47°, oraz przebieg poprawionego powyższą metodą obrazu odbiciowego. Badanym materiałem był wityrynit t.42 dostarczony do badań przez Instytut Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Widoczne jest przesunięcie maksimów zgodne z podanymi oszacowaniami. Niezależnie obraz dyfrakcyjny w geometrii odbiciowej został również poprawiony integralnie o efekt absorpcji, za pomocą korekcji zdefiniowanej w (3-11)÷(3-15). Z obu krzywych - poprawionej integralnie oraz poprawionej powyższą metodą wykonano obliczenia funkcji RDF (rys.3.4). Tabela (3/2) podaje położenia kolejnych maksimów RDF obu krzywych. Jak widać różnice rzędu 0.01 Å występują już dla pierwszych maksimów, by dla większych r wzrosnąć do 0.24Å.

TABELA (3/2)

Parametr odległości r kolejnych maksimów RDF uzyskanych z funkcji I(2θ) poprawionej o efekt absorpcji integralnie (r_l^{int}) i poprawionej przy pomocy opisanej korekcji (r_l^{kor}).

i	1	2	3	4	5	6	7
r_l^{int} [Å]	1.477	2.475	3.757	4.150	4.928	6.465	7.684
r_l^{kor} [Å]	1.460	2.460	3.750	4.139	4.865	6.392	7.443
Δr [Å]	0.017	0.015	0.007	0.011	0.063	0.073	0.241

Widać stąd, że na potrzeby tak prowadzonych badań dyfrakcyjnych stałych materiałów węglowych, rozmycia niesymetryczne muszą być uwzględniane już przy "umiarkowanej" grubości preparatu rzędu 0.2 cm.

Powyższe wyniki były przedstawione przez autora na XI Konferencji Krystalografii Stosowanej -Kozubnik 1984 r [82].

Rys. (3.3) ilustruje dodatkową niezgodność przy zestawieniu obrazów dyfrakcyjnych zmierzonych w geometrii odbiciowej i transmisyjnej, poprawionych na integralny wpływ absorpcji. Niezgodność ta wiąże się z faktem, że w każdej z wymienionych geometrii wektor rozproszenia ma inną orientację względem powierzchni preparatu- w pierwszej jest on prostopadły do powierzchni a w drugiej równoległy. Prowadzi to do tego, że czynnik fazowy ($\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_n)$) we wzorze (1-10) nie jest czuły na odległości międzyatomowe położone w płaszczyźnie prostopadłej do wektora rozproszenia, co w przypadku uprzywilejowanej orientacji elementów struktury jest źródłem różnych obrazów dyfrakcyjnych w obu geometriach. Efekt ten jest odpowiedzialny za wspomniane niezgodności przebiegu krzywej natężenia rozproszonego w obu geometriach pomiarowych (rys.3.3). Największe różnice można obserwować w pomiarach natężenia refleksu (002) ($2\theta \cong 12^\circ; \text{Mok}\alpha$) w obu rozważanych geometriach. Problem ten jest opisany i dyskutowany w rozdziale 000.3..

Znając prawidłową postać integralnej poprawki absorpcyjnej można wyznaczyć współczynnik absorpcji liniowej metodą zaproponowaną przez Erguna [65]. Jeśli integralną poprawkę absorpcyjną dla natężenia fali rozproszonej elastycznie oznaczyć jako $A(k, \mu)$, dla natężenia fali rozproszonej nieelastycznie (rozpraszanie komptonowskie) -jako $A(k, \mu')$ (wz.2-42) , a wszystkie pozostałe korekcje oznaczyć jako $P(k)$ (będzie to np. poprawka uwzględniająca zmianę stanu polaryzacji fali w trakcie rozproszenia po kątem 2θ) to :

$$I(k) = N P(k) \left[A(k, \mu) F^2(k) (1 + i(k)) + A(k, \mu') C(k) \right]$$

gdzie N - stała normalizująca, $C(k)$ - natężenie fali rozproszony nieelastycznie. Wtedy :

$$\frac{I(k)}{P(k) A(k, \mu) F^2(k)} = N \left[1 + \frac{A(k, \mu') C(k)}{A(k, \mu) F^2(k)} \right] + N i(k) \quad (3-19)$$

Wykres $\Phi(k, \mu) = \frac{I(k)}{P(k) A(k, \mu) F^2(k)}$ w funkcji

$g(k, \mu) = \frac{A(k, \mu') C(k)}{A(k, \mu) F^2(k)}$ powinien być więc liniowy z dokładnością do modulacji $N i(k)$, zarówno o współczynniku nachylenia jak i wyrazie stałym równym N . Właściwość ta może być wykorzystana jako kryterium właściwego wyboru μ .

Wyznaczony z procedury współczynnik absorpcji liniowej będzie prowadził do funkcji (3-19) o najmniejszych odchyleniach od prostej o podanej właściwości. Procedura minimalizacyjna tego typu jest jednak dość żmudna. Ergun [65] podaje, że za jej pomocą uzyskiwał wielokrotnie zgodność rzędu 0.5% pomiędzy współczynnikiem μ wyznaczonym z obrazu dyfrakcyjnego odbiciowego i μ wyznaczonym w oparciu o dane transmisyjne.

2. ROZMYCIE WIDMOWE FUNKCJI $S(k)$ I JEGO WPŁYW NA RDF

Tabela (3/1) podaje wartości różnic kąta rozproszenia fali o długości obu składowych dubletu $K\alpha_{1,2}$ w funkcji średniego kąta rozproszenia. Jak widać rozmycia tego typu są dość znaczące przy dużych kątach rozproszenia. Istotne jest więc prześledzenie skutków jakie one mają na postać uzyskanej funkcji RDF.

Układ płaszczyzn krystalograficznych (element struktury)

o odległości międzypłaszczyznowej d , który odbija promieniowanie X o długości fali $\bar{\lambda}$ pod kątem θ (kąt rozproszenia 2θ), odbija obie składowe dubletu $K\alpha_{1,2}$ pod kątami odpowiednio θ_1 i θ_2 co, jeśli zmienić skalę kąta na skalę wartości wektora rozproszenia k (ze stosowaną przy przeliczeniu długością fali $\bar{\lambda} = \frac{2}{3} \lambda_{K\alpha_1} + \frac{1}{3} \lambda_{K\alpha_2}$) odpowiada k_1 i k_2 takim, że :

$$\Delta k = k_2 - k_1 = \frac{2\pi}{d\bar{\lambda}} (\lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}) = \frac{4\pi \sin\theta}{\bar{\lambda}^2} \Delta\lambda = k \frac{\Delta\lambda}{\bar{\lambda}} \quad (3-20)$$

Widać więc, że poszerzenie w skali k rośnie proporcjonalnie do k . Jeśli $g(k)$ jest rzeczywistym obrazem dyfrakcyjnym, tj. pochodzącym z pomiaru przeprowadzonego przy pomocy idealnie monochromatycznego promieniowania, to obraz dyfrakcyjny obserwowany przy pomocy dubletu $K\alpha_{1,2}$ można

$$\text{opisać jako : } \bar{g}(k) = \frac{2}{3} g\left(k \frac{\lambda_1}{\bar{\lambda}}\right) + \frac{1}{3} g\left(k \frac{\lambda_2}{\bar{\lambda}}\right) \quad (3-21)$$

Jeśli zmiany czynnika atomowego powiązane z rozmyciem widmowym są zaniedbywalne, to analogiczny związek zachodzi dla funkcji $S(k)$:

$$S(k) = \frac{2}{3} S\left(k \frac{\lambda_1}{\bar{\lambda}}\right) + \frac{1}{3} S\left(k \frac{\lambda_2}{\bar{\lambda}}\right) \quad (3-22)$$

$$\text{Wtedy } G(r) = \frac{2}{3} \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_1} G\left(r \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_1}\right) + \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_2} G\left(r \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_2}\right) \quad (3-23)$$

Otrzymana w wyniku krzywa RDF jest, jak widać, sumą dwóch czynników odpowiadających rzeczywistej krzywej o nieco przeskalowanej odległości. Rozmycie pasm odległości $\Delta r = r \bar{\lambda} \left[\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right]$, jest proporcjonalne do odległości i wynosi dla $r = 10 \text{ \AA}$, $\Delta r \cong 0.03 \text{ \AA}$ (MoK α).

Rozmycia widmowe są ogólnie możliwe do korekcji jednak problem staje się bardzo skomplikowany, jeśli uwzględnić

nakładające się również rozmycia absorpcyjne. W niniejszej pracy dyskutowany jest tylko przypadek rozmyć związanych z dubletem $K\alpha_{1,2}$ gdyż analiza dotyczy dyfraktometru z monochromatorem w wiązce pierwotnej. Wybór takiego układu pomiarowego uzasadniony jest tym, że w metodzie RDF sprawą podstawowej wagi jest osiągnięcie dużej czułości strukturalnej dla dużych kątów rozproszenia (możliwość wydzielenia słabych modulacji obrazu dyfrakcyjnego). Układ taki jest korzystny również dla dobrego określenia udziału składowej komptonowskiej natężenia mierzonego. Może to być związane z faktem, że nawet przy zastosowaniu monochromatyzacji wiązki ugiętej możliwa jest detekcja pod dużymi kątami rozproszenia komptonowskiego pochodzącego od składowej $K\beta$ (profile komptonowskie są zwykle bardzo rozmyte i wykazują bardziej rozbudowaną stronę niskoenergetyczną [57]).

000.3.ELEMENTY UKŁADU POMIAROWEGO

000.3.1.WPŁYW MONOCHROMATORA WIĄZKI PIERWOTNEJ NA ROZMYCIA GEOMETRYCZNE I WIDMOWE

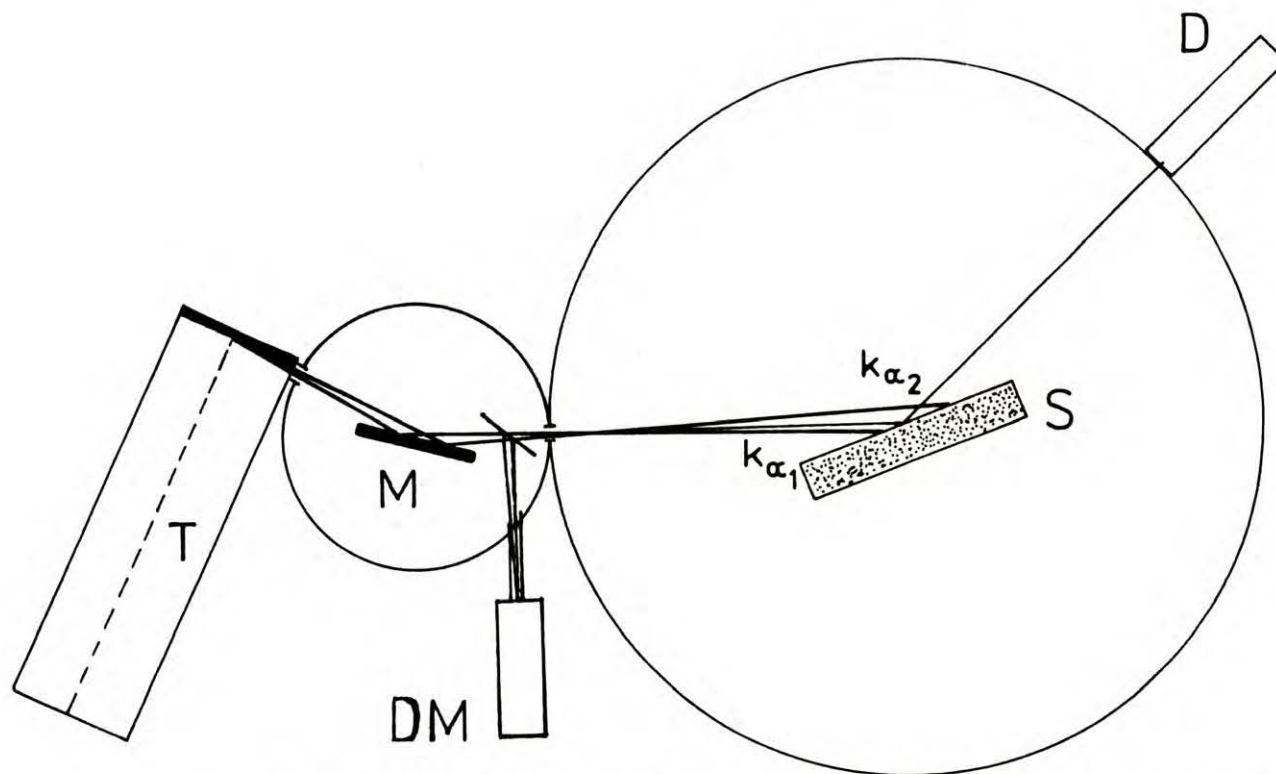
W opisywanych pomiarach zastosowano płaski monochromator grafitowy (węgiel pirolityczny) wydzielający z widma energetycznego lampy Mo linie $K\alpha$. Ze względu na jego odległość od ogniska lampy, oraz wymiary szczelin układ nie rozdzielał obu składowych dubletu. Wybór taki prowadzi do układu nieogniskującego dyfraktometru opisanego w pracy G.Hermsa i F.Hajdu [83]. W układzie tym wiązka odbita od monochromatora wykazuje pewną rozbieżność kątową, przy czym składowa $K\alpha_1$ odbija się pod nieco innym

kątem niż składowa $K\alpha_2$ (rys.3.5). Określona szerokość kątowa wiązki została uwzględniona w ogólnym opisie absorpcji. Należy jednak rozważyć jaki wpływ na wyniki metody ma fakt innego położenia kątowego w wiązce pierwotnej obu składowych dubletu $K\alpha_{1,2}$. Jeśli założyć, że widmo energetyczne składa się jedynie z dwóch linii $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ to można łatwo wykazać, że składowa $K\alpha_1$ jest odbijana przez monochromator pod kątem $\alpha_0 - \Delta\alpha/3$ a składowa $K\alpha_2$ - pod kątem $\alpha_0 + 2\Delta\alpha/3$, gdzie α_0 jest kątem odbicia dla średniej długości fali $\bar{\lambda}$, natomiast

$$\Delta\alpha \cong \frac{\lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}}{2 d_m \cos\alpha_0} = \frac{\lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}}{\sqrt{4d_m^2 - \bar{\lambda}^2}} \quad (3-24)$$

gdzie d_m - odległość międzypłaszczyznowa układu płaszczyzn odbijających monochromatora. Jeśli układ dyfraktometru jest justowany w oparciu o zasadę przepuszczania pod kątem $2\theta = 0^\circ$ połowy natężenia wiązki pierwotnej, to z dobrym przybliżeniem możemy uważać, że dokładne warunki odbicia (tzn. kąt padania na powierzchnię preparatu jest równy kątowi odbicia) spełnione są jedynie dla składowej $\bar{\lambda}$ widma wiązki pierwotnej. Nie prowadzi to do istotnych błędów jeśli spełnione są założenia dyfraktometrii proszkowej. Nawet jeśli zasada równego prawdopodobieństwa wszystkich orientacji przestrzennych różnych elementów struktury nie jest dokładnie spełniona (przypadek niewielkiej tekstury), to i tak odchylenia od niej dla typowych wartości $\Delta\alpha \cong 0.03^\circ$ są bez znaczenia praktycznego dla opisywanych pomiarów. . Mogą one mieć znaczenie jedynie w przypadku preparatów

RYSUNEK 3.5.



Układ nieogniskującego dyfraktometru z monochromatorem w wiązce pierwotnej używany przez autora.

T - lampa rentgenowska (Mo); M - monochromator grafitowy, płaski; DM - detektor monitorujący natężenie wiązki pierwotnej; S - próbka; D - detektor.

krystalicznych i prowadzą wtedy do rozróżnienia między tzw. układem równoległym i układem antyrównoległym, tzn. między przypadkami pomiaru rozproszenia wiązki przez preparat w kierunku takim w jakim zachodzi odbicie na monochromatorze i rozproszenia w kierunku przeciwnym do zachodzącego na monochromatorze. W pomiarach przeprowadzonych przez autora niniejszej pracy różnice w natężeniu rozpraszanej składowej $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ wiązki pierwotnej dotyczyły głównie różnicy w długości fali. Jedynie w obszarze kątowym obrazu dyfrakcyjnego, w którym zachodzi ograniczanie objętości rozpraszającej ściankami uchwytu preparatu pewne znaczenie może mieć wysłanianie najpierw składowej $K\alpha_2$ (w układzie antyrównoległym). Efekt ten nie jest szczegółowo analizowany - w opisywanych w rozdziale IV.3. badaniach doświadczalnych przyjęto jedynie stosowanie poprawki absorpcyjnej opisanej wzorami (3-4) ÷ (3-8) oraz uwzględnienie rozmyć widmowych ($K\alpha_1, K\alpha_2$) (3-20) ÷ (2-23) co zapewnia korekcję omawianych błędów w pierwszym przybliżeniu.

III.3.2. STAN POLARYZACJI MIERZONEGO PROMIENIOWANIA

Promieniowanie linii charakterystycznej widma lampy rentgenowskiej można uważać za niespolaryzowane ([50] str.107) tzn. promieniowanie elektromagnetyczne związane jest w równej części z drganiami wektora pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rozproszenia, jak i drganiami w płaszczyźnie rozproszenia. Rozproszenie fali na preparacie prowadzi do zmiany amplitudy składowej

pola leżącej w płaszczyźnie rozproszenia $\cos(2\theta)$ -krotnie większej niż zmiana amplitudy w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rozproszenia. Natężenie fali rozproszonej zmienia się więc proporcjonalnie do czynnika

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (3-25)$$

Wprowadzenie do układu pomiarowego monochromatora w wiązce pierwotnej prowadzi do zmiany stanu polaryzacji promieniowania wiązki. W tym przypadku całkowita redukcja natężenia jest proporcjonalna do czynnika

$$P(2\theta) = \frac{1 + K \cos^2(2\theta)}{1 + K} \quad [84] \quad (3-27)$$

gdzie K jest stałą zależną od struktury monochromatora i wynoszącą $K = \cos^2(2\theta_M)$ w przypadku zgodności struktury monochromatora z modelem kryształu idealnie mozaikowego oraz $K = |\cos 2\theta_M|$ dla modelu kryształu idealnie doskonałego [50,86] (θ_M jest kątem odbicia monochromatora). Zakłada się tu odbicie od monochromatora oraz od badanego preparatu w tej samej płaszczyźnie rozproszenia.

Stałą K można zmierzyć doświadczalnie za pomocą instalacji dodatkowego obrotowego ramienia detektora, który dzięki temu może obracać się wokół wiązki w płaszczyźnie do niej prostopadłej. Umożliwia to pomiar natężenia rozproszonego na dowolnie wybranym amorficznym preparacie rozpraszającym pod kątem $2\theta = 90^\circ$ (prostopadle). Ponieważ rozpraszanie na amorficznym preparacie wiąże się z dalej idącą polaryzacją wiązki przy czym $\cos 2\theta = 0$, więc obracając ramieniem detektora można mierzyć zarówno natężenie fali związane

wyłącznie z polaryzacją w płaszczyźnie rozproszenia monochromatora jak i związane jedynie z polaryzacją w płaszczyźnie prostopadłej. Stosunek obu natężeń jest szukaną stałą K .

Inną metodę pomiaru stałej K opisują P. Suortti i T. Paakkari [87]. Opiera się ona na wykorzystaniu zjawiska anomalnej transmisji i została wcześniej opisana przez Weissa [50]. Pomiar taki można przeprowadzić wykorzystując np. kryształ Ge(111) o grubości T takiej, by $\mu T > 20$. Selekcję obu stanów polaryzacji można przeprowadzić przy wykorzystaniu odbicia od płaszczyzny (220) jedynie przez obrót kryształu w płaszczyźnie jego powierzchni. Metoda ta jest szczególnie wygodna do przeprowadzenia na klasycznym dyfraktometrze jednokołowym gdyż nie wymaga żadnych dodatkowych instalacji.

Zmierzona stała K przyjmuje zwykle wartości pośrednie pomiędzy podanymi skrajnymi przypadkami i zależy od długości fali zastosowanego promieniowania i konkretnej geometrii układu (szczeliny) [85]. L. D. Jennings [86] opisuje jednak również przypadki, gdy mierzona stała K nie leży w zakresie $\cos^2(2\theta_M) \div |\cos(2\theta_M)|$ i jest nieco wyższa od obu modelowych wartości. Sugeruje on jednak, że wartość K powinna być bliższa $|\cos(2\theta_M)|$ przy zastosowaniu promieniowania $\text{MoK}\alpha$, niż dla promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Sugestię tę potwierdzają częściowo pomiary Le Page i in. [85], gdzie dla dwóch płaskich monochromatorów grafitowych uzyskano wartości $K=0.969 \pm 3$ i $K=0.970 \pm 3$ (promieniowanie lampy $\text{MoK}\alpha$ użytkowanej przy napięciu 50 kV) w stosunku do

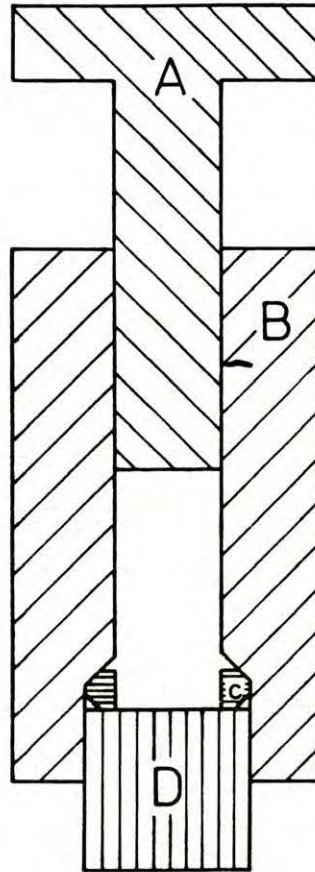
$\cos(2\theta_M)=0.978$ i $\cos^2(2\theta_M)=0.956$. Wartości eksperymentalne dotyczą częściowo przepuszczonego przez monochromator spolaryzowanego tła ciągłego promieniowania lampy rentgenowskiej. Autorzy [85] zaproponowali procedurę korekcyjną, która dla promieniowania charakterystycznego lampy prowadzi do jeszcze większych wartości K (0.973 ± 5).

Wartości stałej K są tym bliższe $\cos(2\theta_M)$ im większa jest szerokość krzywej odbicia monochromatora. Przy małych kątach $2\theta_M$ (przypadek monochromatora grafitowego i promieniowania $MoK\alpha$) zakres uzyskiwanych wartości stałej K jest nieduży a dane literaturowe [85] sugerują małe błędy stosowania przybliżenia $K=\cos 2\theta_M$. Dlatego w opisywanych w niniejszej pracy pomiarach przyjęto tę wartość stałej K , tym bardziej, że zastosowany monochromator wykazywał dużą szerokość krzywej odbicia. Ewentualne błędy czynnika $P(2\theta)$ oceniane na podstawie pracy Le Page [85] powinny być mniejsze niż 0.5% co jest porównywalne z błędem pomiaru stałej K . Są to jednak błędy systematyczne. Ze względu na fakt, że w metodzie obserwuje się więcej systematycznych błędów, w dalszej części pracy (rozdział IV) opisano procedurę normowania połączoną z wyznaczaniem tła $B(k)$, która w dużym stopniu kompensuje tego typu błędy związane z wolnozmiennymi z k wkładami do natężenia. Jedynym obserwowanym błędem byłby wówczas błąd funkcji modyfikującej $\mathcal{F}(H)$ (podobnie jak to opisano wzorami (2-36), (2-37)). Przy dokładności stałej K rzędu 1% błąd ten jest znikomy.

000.3.3.GEOMETRIA POMIARU I STOSOWANA FORMA PREPARATU

Pomiary opisywane w niniejszej pracy przeprowadzono w układzie (rys.3.5) z monochromatorem w wiązce pierwotnej w położeniu antyrównoległym (położenie wymuszone konstrukcją stosowanego dyfraktometru DRON 2.0). W układzie formującym wiązkę pierwotną stosowano szczeliny 0.5 mm prowadzące do rozbieżności kątowej wiązki uformowanej przez monochromator wynoszącej ok. $1/3^\circ$, odpowiadającej przekrojowi wiązki w sąsiedztwie osi goniometru wynoszącemu ok. 0.1 cm. W układzie detektora zastosowano pojedynczą szczelinę 0.5 mm prowadzącą do poprawki absorpcyjnej typu a) (wzory (3-4),(3-5)) i b) (wz.(3-6)). Zarówno w układzie szczelin formujących jak i szczeliny detektora stosowano szczeliny Sollera o rozbieżności kątowej 4.5° . Wielkości te są podobne do stosowanych w literaturze [98].

Preparaty do badań przygotowywano poprzez mielenie wyjściowego proszku w młódku agatowym i wprasowanie go w mosiężny pierścień za pomocą specjalnego stempla (rys.3.6). Stosowano minimalne ciśnienia sprasowując preparat ręcznie. Zwykle zużywano ok. 1g proszku uzyskując formę pastylki o grubości ok. 0.2 cm. Średnica pastylki wynosiła 2.8 cm. W przypadku trudności z uzyskaniem spójnej pastylki, obie (bądź tylko jedną) powierzchnie zabezpieczano folią Mylar o grubości ok. $10\mu\text{m}$ wprowadzającą znikome efekty rozproszeniowe. Uchwyt preparatu zapewniał możliwość pomiaru zarówno w geometrii odbiciowej jak i



RYSUNEK 3.6.

Stempel służący do przygotowywania preparatu . A -tłok;
B - cylinder; C -pierścień, w który wprasowuje się
preparat; D - podstawa.

transmisyjnej przy tym samym ustawieniu preparatu takim , aby oś goniometru leżała w płaszczyźnie powierzchni pastylki. W geometrii odbiciowej symetrycznej układ zapewniał możliwość pomiaru obrazu dyfrakcyjnego w zakresie $0 \div 152^\circ(2\theta)$, natomiast w geometrii transmisyjnej symetrycznej w zakresie $0 \div 70^\circ(2\theta)$ (przy wyższych kątach następowało przesłanianie wiązki elementami konstrukcji uchwytu preparatu). Do pomiarów stosowano lampę o anodzie molibdenowej (1.5 kW) pracującą pod napięciem 50kV i z prądem ok. 20mA. Możliwość zastosowania obu geometrii pomiarowych jest bardzo istotna, gdyż umożliwia ocenę kilku istotnych czynników :

- poprawności wielkości niesymetrycznych rozmyć absorpcyjnych (przez pomiar różnicy położenia maksimów w obu geometriach pomiarowych);
- poprawności integralnych poprawek absorpcyjnych (przez porównanie obrazów dyfrakcyjnych mierzonych w obu geometriach pod dużymi kątami);
- wielkości rozmyć symetrycznych (ocenę braku ogniskowania w geometrii transmisyjnej);
- wpływu rozpraszania na uchwycie preparatu, błędów związanych z małą objętością rozpraszającą oraz szorstkością powierzchni preparatu w geometrii odbiciowej, pod małymi kątami rozproszenia (przez porównanie z pozbawionymi tego wpływu wynikami pomiarów transmisyjnych);
- efektu tekstury .

Wpływ porowatości i szorstkości powierzchniowej został opisany przez P.Suortti'ego [88]. Udział tego efektu

zależy liniowo od współczynnika absorpcji liniowej i w przypadku stałych materiałów węglowych może być pominięty, jeśli względny błąd pomiaru szacować na ok.1% . Ocena wymienionych efektów jest podana w rozdziale IV przy dyskusji wyników dla wybranych, typowych preparatów.

3.4. UKŁAD DETEKCJI

W opisywanych pomiarach do detekcji rozproszonego promieniowania stosowano detektor półprzewodnikowy wykonany z kryształu germanu wysokiej czystości, pracujący w temperaturze ciekłego azotu (produkcji Instytutu Problemów Jądrowych - ZDAJ -Swierk) [89]. Energetyczna zdolność rozdzielcza układu nie była wysoka i wynosiła ok.330 eV na linii żelaza $FeK\beta$. Detektor pracował liniowo w wykorzystywanym zakresie (do kilku tysięcy zliczeń na sekundę) i nie stosowano poprawki na czas martwy [38]. Aby rejestrować pełny udział rozpraszania komptonowskiego w pomiarach stosowano szerokie okno widmowe od 13.4 keV do 18.7 keV (linii $MoK\alpha$ odpowiada ok.17.4 keV). Każdorazowo prowadzono również kontrolę widma energetycznego przy pomocy analizatora wielokanałowego, potwierdzając brak fluorescencji ewentualnych składników mineralnych badanych preparatów. Detektor wykazywał minimalny prąd ciemny odpowiadający w badanym zakresie energetycznym pojedynczym zliczeniom w ciągu kilku minut. Ma to istotne znaczenie w przypadku pomiarów substancji słabo rozpraszających (jak stałe materiały węglowe) ze względu na długotrwałość pomiarów i stosunkowo małe częstotliwości zliczeń. Opisany układ detekcji zapewniał całkowitą eliminację z rejestrowanego

zakresu widma energetycznego przepuszczanego przez monochromator promieniowania o energii stanowiącej wielokrotność energii MoK α .

Aby uniknąć długoczasowych oscylacji mierzonych częstotliwości zliczeń związanych z ograniczoną stabilnością natężenia wiązki pierwotnej, w układzie zastosowano licznik odniesienia -monitor. Za pomocą folii Al umieszczonej w wiązce promieniowania za kryształem monochromatora (absorbującej ok. 5% natężenia wiązki), rozpraszano część promieniowania pod kątem bliskim 90° w kierunku detektora proporcjonalnego (rys. 3.5) wypełnionego ksenonem (90%) i metanem (10%). Licznik wykazywał prąd ciemny na poziomie 10 imp/min i pracował rejestrując ok. 4 tys. zliczeń na sekundę. Pomiary przeprowadzano metodą krokową rejestrując liczbę zliczeń monitora w czasie, w którym licznik główny zarejestrował zadaną liczbę N impulsów. W opisywanych pomiarach rejestrowano N=20000 impulsów. Odpowiadało to, w przypadku pomiarów pod dużymi kątami rozproszenia, czasem od kilku do kilkunastu minut na punkt pomiarowy. W tych warunkach licznik odniesienia zliczał zwykle od 5×10^5 do 2×10^6 impulsów i błąd statystyczny zliczeń monitora nie powiększał w istotny sposób błędu pomiaru. Jedynie w obszarach kątowych silnego natężenia promieniowania rozpraszanego (refleks (002)), monitor zliczał ok 50 tys. impulsów zwiększając nieco błąd statystyczny pomiaru. Błąd ten można oszacować przez $1/\sqrt{N} = 0.7\%$. W przypadkach maksymalnego natężenia błąd ten zwiększał się do 1.2%. Natężenie promieniowania

rozpraszanego przez preparat rejestrowano co 0.2° (2θ) w zakresie kątowym 2° - 60° i co 1° w zakresie 60° - 152° . Duży krok w zakresie dużych kątów rozproszenia jest uzasadniony większą szerokością kątową rejestrowanych maksimów. Wyniki zliczeń w każdym punkcie były wyprowadzane na taśmę perforowaną a następnie wczytywane i opracowywane w mikrokomputerze. Pomiar całego obrazu dyfrakcyjnego trwał ok. tygodnia.

W pomiarach nie uwzględniano zmian absorpcji promieniowania przez powietrze na drodze optycznej gdyż w stosowanych warunkach (promieniowanie $MoK\alpha$) zmiana ciśnienia atmosferycznego o 10 mb prowadzi do zmiany czynnika absorpcyjnego o 0.078%. Wielkość ta przy zakładanej dokładności statystycznej (1%) nie ma znaczenia praktycznego. W literaturze [37] sygnalizowana jest zasadność zastosowania takiej poprawki do dokładnych pomiarów natężenia rozproszonego promieniowania charakterystycznego miedzi $CuK\alpha$.

000.4. WPLYW NA RDF EFEKTU TEKSTURY PREPARATU

W pomiarach stałych materiałów węglowych wielokrotnie sygnalizowano efekt uprzywilejowanej orientacji elementów struktury [21,22,23,24,25]. O.J.Guentert [21] opisuje ten efekt w pomiarach węgla pirolitycznych obserwując teksturę włóknistą o osi prostopadłej do powierzchni osadzania węgla pirolitycznych. Potwierdza on zależność integralnego natężenia refleksu (002) jedynie od kąta między wektorem rozproszenia a osią preparatu. Obserwowany efekt jest bardzo silny -stosunek maksymalnego natężenia refleksu (002) (wektor \vec{k} równoległy do osi tekstury) do minimalnego (wektor \vec{k} prostopadły do osi tekstury) zmienia się od 10 do 10^4 . Efekt ten jest zwykle przedstawiany w postaci krzywej biegunowej tzn. zależności integralnego natężenia refleksu (001) (np. (002)) od kąta ξ między wektorem rozpraszania a osią tekstury. Guentert sugeruje normalizację maksymalnego natężenia do jedności i opis krzywej biegunowej przez dopasowanie do jej przebiegu funkcji $|\cos^n \xi|$.

Ogólna forma włóknistej tekstury dla wielu stałych materiałów węglowych była później wielokrotnie potwierdzana. Przykładowo S.Ergun i R.R.Schehl [23] obserwują i analizują osiową teksturę węgla pirolitycznych i polimerów. Prace te dotyczyły ogólnej postaci krzywej biegunowej i parametrów liczbowych opisujących obserwowany efekt. Badania te zostały podsumowane przez W.S.Hortona [25]. Równocześnie rozwijały się prace analizujące wpływ

efektu tekstury na parametry strukturalne odczytywane z obrazu dyfrakcyjnego takie jak szerokość refleksów, przesunięcie maksimum [22], czy ogólnie pojęty kształt refleksów [90]. Podejście stosowane w tych pracach dotyczyło wydzielonego refleksu i nie umożliwiało badania globalnego wpływu efektu tekstury na funkcję $i(k)$ i co za tym idzie na funkcję RDF ($4\pi r(\rho(r)-\rho_0)$). Poza tym podejście to nie daje się zastosować do rozmytych widm dyfrakcyjnych, w których nie można wyodrębnić wyraźnych, osobnych refleksów. Dlatego w niniejszej pracy zaproponowano ogólny model tekstury włóknistej znajdujący zastosowanie w przypadku węgla turbostratycznych i metodę badania globalnego wpływu tego efektu zarówno na krzywą $i(k)$ jak i na RDF.

Punktem wyjścia proponowanego modelu jest wzór Debye'a (1-12). Jak podano w rozdziale 1 został on uzyskany przez uśrednianie sferyczne czynnika $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ opisującego różnice faz fal rozpraszanych przez różne centra rozpraszające. W przypadku występowania efektu osiowej tekstury nie jest uzasadnione uśrednianie sferyczne. Uśrednianie po elementach symetrii doprowadzi w tym przypadku do pewnej funkcji $g(kr)$ i wzór (1-12) przedstawi się ogólnie jako:

$$I(k) = \sum_{i,j=1}^N F_i(k) F_j(k) g(k r_{ij}) \quad (3-28)$$

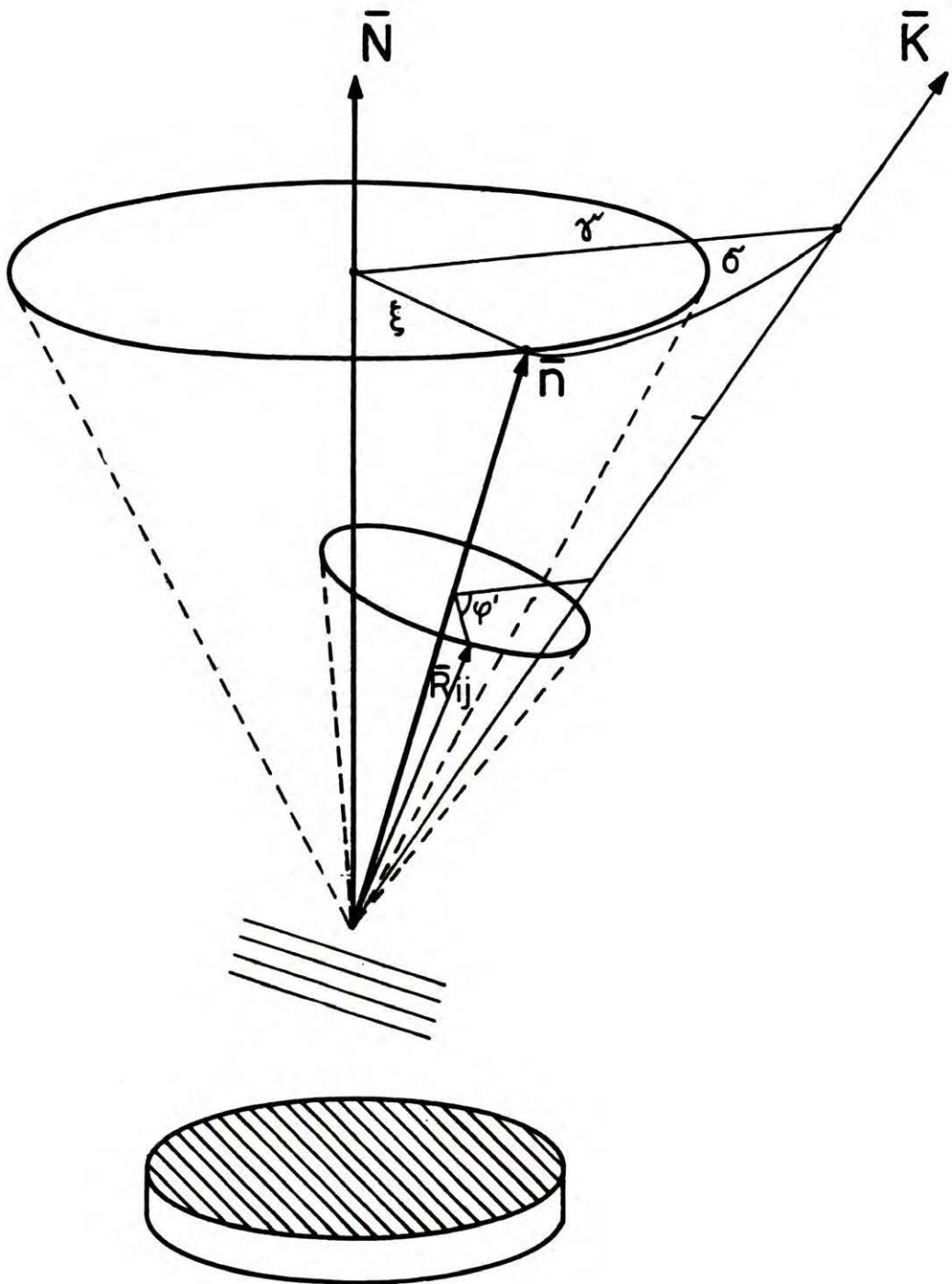
Podejście takie opiera się na założeniu, że odstępstwa $F(k)$ od symetrii sferycznej są na tyle małe, że podobnie jak w rozdziale 1 można przeprowadzić niezależne

uśrednianie czynnika $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ po elementach symetrii układu odległości (po rozkładzie prawdopodobieństwa kierunków odległości międzyatomowych).

W zgodzie z omawianym w rozdziale IV modelem turbostratycznym struktury węgla założono, że opisywany materiał składa się ze spiętrzonych równoległych warstw (stosów) złożonych z fragmentów płaszczyzny (002) grafitu, w których korelacje między atomami sąsiednich warstw są na tyle zaburzone, że rozkład odległości międzyatomowych w stosie wykazuje symetrię obrotową wokół osi stosu \vec{n} (prostopadłej do warstw). Makroskopowy preparat składa się z dużej ilości takich stosów, przy czym rozkład kierunków osi tych stosów wykazuje symetrię obrotową wokół głównej osi \vec{N} - osi tekstury. Rys.3.7 przedstawia przestrzenny układ wymienionych osi oraz okręgi związane z symetrią obrotową pojedynczego stosu i symetrią obrotową (wokół osi \vec{N}) układu wszystkich stosów. Rozkład prawdopodobieństwa występowania w płaszczyźnie rozproszenia stosów o osi nachylonej pod kątem ξ do osi tekstury opisuje funkcja biegunowa $P(\xi)$. Przy dowolnej orientacji przestrzennej wektora rozpraszania \vec{k} (nachylonego pod kątem σ do osi wybranego stosu \vec{n}) obowiązuje podstawowy wzór geometrii sferycznej (wzór kosinusów) :

$$\cos \vartheta = \cos \sigma \cos \eta + \sin \sigma \sin \eta \cos \varphi \quad (3-29)$$

Zamiast sumowania we wzorze Debye'a wszystkich składników $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$ o $|\vec{r}_{ij}| = r_n$, możemy tę sumę opisać jako iloczyn liczby takich odległości N_n i średniej z czynnika



RYSUNEK 3.7.

Ilustracja wewnętrznych symetrii układu stosów turbostratycznych z osiąwą teksturą. \bar{N} - oś tekstury (prostopadła do powierzchni preparatu); \bar{n} - oś stosu; \bar{k} - wektor rozproszenia.

$\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_{ij})$ wynoszącej :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(ikr_n \cos\eta \cos\sigma) \exp(ikr_n \sin\sigma \sin\eta \cos\phi) d\phi = \\ & = \exp(ikr_n \cos\eta \cos\sigma) J_0(kr_n \sin\eta \sin\sigma) \end{aligned} \quad (3-30)$$

(wzór 3.915-2 [91])

gdzie J_0 - funkcja Bessla rzędu 0 a średnia dotyczy symetrii obrotowej pojedynczego stosu.

Odległość r_n jest reprezentowana nie tylko w wybranym stosie ale, z równym prawdopodobieństwem, we wszystkich stosach. Jeśli normalna do stosu \vec{n} tworzy kąt ξ z osią tekstury \vec{N} (rys.3.7) to :

$$\cos\sigma = \cos\xi \cos\gamma + \sin\xi \sin\gamma \cos\phi \quad (3-31)$$

i wynik uśredniania (3-30) powinien być uśredniony po wszystkich stosach, tzn. po kącie ϕ (symetria osiowa tekstury), oraz po kącie ξ z wagami odpowiadającymi liczbie stosów nachylonych pod kątem ξ do osi \vec{N} tzn.:

$$\begin{aligned} g(kr_n) = & \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp(ikr_n \cos\eta (\cos\xi \cos\gamma + \sin\xi \sin\gamma \cos\phi)) \cdot \\ & J_0(kr_n \sin\eta \sin\sigma(\xi, \gamma, \phi)) P(\xi) \sin\xi d\xi d\phi \end{aligned} \quad (3-32)$$

gdzie kąt σ jest traktowany jako funkcja ξ, γ, ϕ w oparciu o (3-31); liczba stosów nachylonych pod kątem ξ do osi \vec{N} jest proporcjonalna do $P(\xi)\sin\xi$ (długości okręgu wokół \vec{N} , po którym następuje uśrednianie, pomnożonej przez prawdopodobieństwo występowania w płaszczyźnie rozproszenia stosu nachylonego pod kątem ξ).

Doświadczalnie w opisywanych badaniach istotne są tylko

dwa przypadki : odbiciowy symetryczny ($\gamma = 0$) i transmisyjny symetryczny ($\gamma = 90^\circ$).

W geometrii odbiciowej symetrycznej (R) ($\gamma = 0$) :

$$g^R(kr_n) = \int_0^{\pi/2} \cos(kr_n \cos\eta \cos\xi) J_0(kr_n \sin\eta \sin\xi) P(\xi) \sin\xi \, d\xi \quad (3-33)$$

natomiast w geometrii transmisyjnej symetrycznej (T) ($\gamma = 90^\circ$) :

$$g^T(kr_n) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(kr_n \cos\eta \sin\xi \cos\phi) J_0(kr_n \sin\eta \sqrt{1 - \sin^2\xi \cos^2\phi}) P(\xi) \sin\xi \, d\xi \, d\phi \quad (3-34)$$

Jak widać postać funkcji $g(kr_n)$, którą można zastosować w uogólnieniu wzoru Debye'a (3-28) zależy od tego czy r_n jest odległością między atomami w tej samej warstwie ($\eta = 90^\circ$) czy między atomami w różnych warstwach ($\eta < 90^\circ$).

Zapisując dla uproszczenia funkcję g w zmiennej $x = kr_n$ w pierwszym, prostszym przypadku $\eta = 90^\circ$, g wyraża się jako

$$g^R(x) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0(x \sin\xi) P(\xi) \sin\xi \, d\xi \quad (3-35)$$

$$g^T(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_0(x \sqrt{1 - \sin^2\xi \cos^2\phi}) P(\xi) \sin\xi \, d\xi \, d\phi \quad (3-36)$$

gdzie indeksy R i T dotyczą geometrii odbiciowej i transmisyjnej odpowiednio.

W przypadku braku uprzywilejowanej orientacji $P(\xi) = 1$ i wszystkie omawiane przypadki redukują się do efektu uśredniania sferycznego :

$$g^R(x) = g^T(x) = \frac{\sin x}{x} \quad (3-37)$$

Relacja powyższa wynika zarówno z symetrii całki (3-32) jak i w przypadku odbiciowym np. z wzoru 6.683-8 [91].

Doskonała tekstura odpowiada
$$P(\xi) = \frac{\delta(0)}{\sin \xi}$$
 (gdzie $\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(ikr \cos \xi) P(\xi) \sin \xi d\xi d\varphi$ musi dać w wyniku $\exp(ikr)$), gdzie δ -dystrybucja delta Diraca, i prowadzi do :

$$g^R(x) = 1 ; g^T(x) = J_0(x) \quad (3-38)$$

Widać więc, że w takim wyidealizowanym przypadku obraz dyfrakcyjny w geometrii odbiciowej symetrycznej pozbawiony jest oscylacji strukturalnych .

W zależności od postaci krzywej biegunowej $P(\xi)$, oraz od rodzaju odległości międzyatomowej (tzn. od kąta η) z wzorów (3-33), (3-34) uzyskuje się funkcje $g(kr_n)$, które różnią się od czynnika odpowiadającego sferycznej symetrii $\frac{\sin(kr_n)}{kr_n}$. Idąc za sugestią wyrażoną w pracy Guenterta [21] rozwiniętą w pracy G.E.Bacon [92], założono, że krzywa biegunowa da się opisać przy pomocy funkcji :

$$P(\xi) = a + b |\cos^n(\xi)| \quad (3-39)$$

gdzie a, b, n - stałe .Zwykle stosowana procedura prowadzi do wyznaczenia rzeczywistego parametru n (nie koniecznie naturalnego). W niniejszym opracowaniu przyjęto, że $P(\xi)$ opisuje funkcja :

$$P(\xi) = a + \sum_{n=1}^L b_n (n+1) |\cos^n(\xi)| \quad (3-40)$$

co jest z pewnością dokładniej praktycznie spełniane ze względu na udział profili z różnymi wartościami parametru

n . Stała a opisuje tło krzywej biegunowej odpowiadające natężeniu maksimum (002) w geometrii transmisyjnej symetrycznej.

Przy takim założeniu ogólny problem znalezienia funkcji $g(kr)$ sprowadza się do obliczenia funkcji g_n tzn. zdefiniowanej uprzednio funkcji g w przypadku, gdy $P(\xi) = P_n(\xi) = (n+1) |\cos^n \xi|$ (funkcje $P(\xi)$ są normalizowane tak aby

$$\int_0^{\pi} P(\xi) \sin \xi \, d\xi = \int_0^{\pi} \sin \xi \, d\xi = 2 \quad , \quad \text{wtedy } g(0) = 1 \quad).$$

Funkcja g odpowiadająca krzywej biegunowej $P(\xi)$ opisanej za pomocą (3-40) wyrazi się przez kombinację liniową g_n oraz czynnika odpowiadającego sferycznej symetrii :

$$g(x) = a \frac{\sin x}{x} + \sum_{n=1}^L b_n g_n(x) \quad (3-41)$$

W przypadku geometrii odbiciowej symetrycznej (R) problem znalezienia g_n da się w kilku przypadkach rozwiązać analitycznie przez sprowadzenie całek (3-33) lub (3-35) do postaci opisanej w tablicach całek [91]. Wyrażenia takie uzyskano w niniejszej pracy dla $\eta = 90^\circ$ i:

$$\text{dla } P_1(\xi) = 2 |\cos \xi| \quad , \quad g_1(x) = \frac{2J_1(x)}{x} \quad (\text{wz. 6.561-5 [91]})$$

gdzie $J_1(x)$ - funkcja Bessla rzędu 1 ;

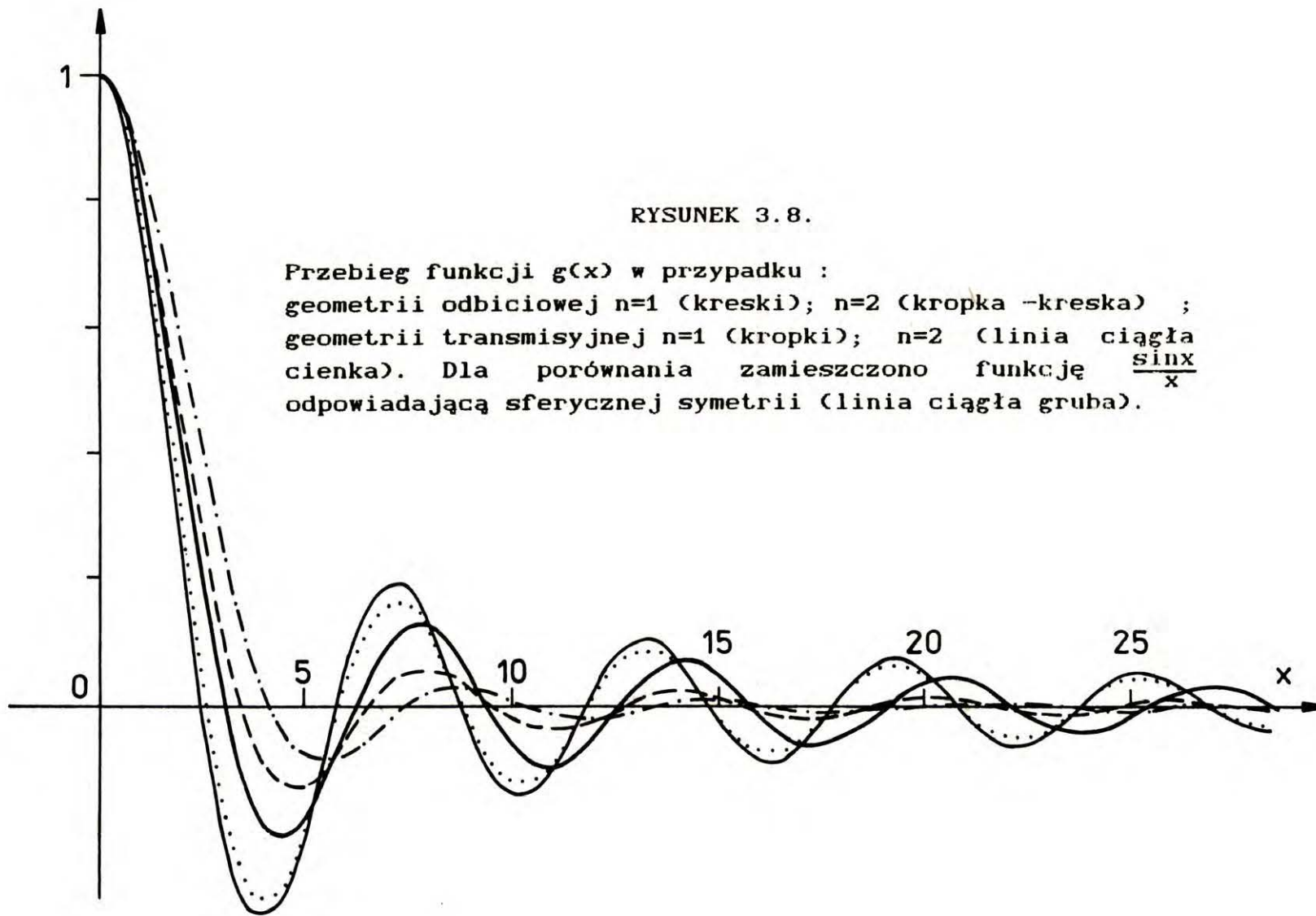
$$\text{dla } P_2(\xi) = 3 \cos^2 \xi \quad , \quad g_2(x) = \frac{3}{x^2} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \quad (\text{wz. 6.681-8 [91]})$$

$$\text{dla } P_4(\xi) = 5 \cos^4 \xi \quad , \quad g_4(x) = \frac{45}{x^4} \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) - \frac{15}{x^2} \frac{\sin x}{x} \quad (\text{wz. 6.681-8 [91]})$$

(3-42)

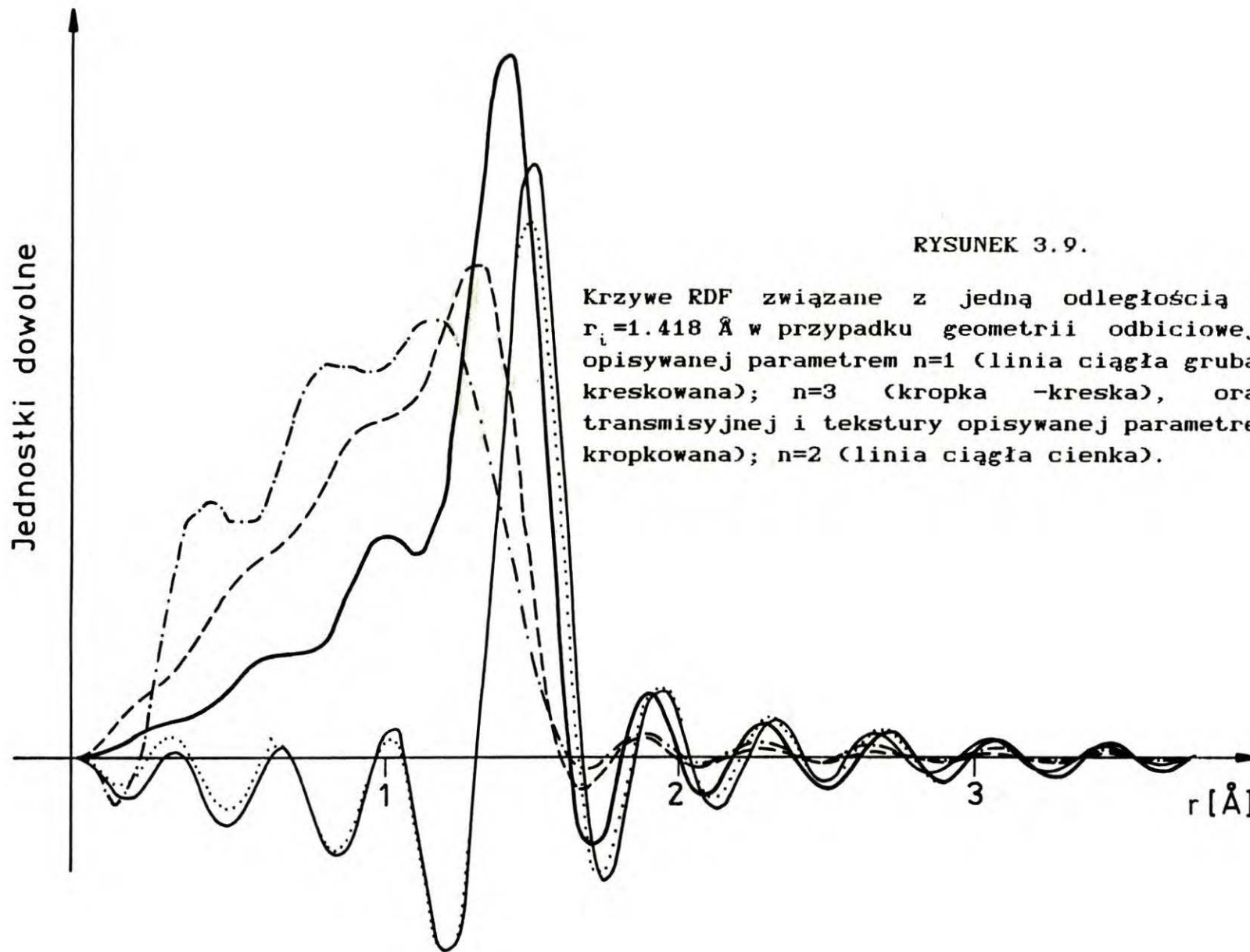
przy czym wyrażenie analityczne $g_n(x)$ można znaleźć dla

wszystkich n parzystych. Pozostałe przypadki np. $n=3$ mogą być rozwiązane numerycznie. W geometrii transmisyjnej (T) ze względu na większą złożoność całek (3-34), (3-36) dla przypadków $n=1,2$ znaleziono jedynie rozwiązanie numeryczne. Całkę (3-36) w kolejnych przypadkach liczący przyjmując podział zakresu całkowania na tyle odcinków aby na każdą oscylację funkcji $J_0(x)$ przypadało ich co najmniej 5. Całkę traktowano jako sumę a osiągniętą dokładność szacowano przez selektywne porównanie liczonych sum dla dużych wartości x (np. $x > 20$) z sumami liczonymi w oparciu o podział z dwukrotnie mniejszymi przedziałami (odcinkami) - jest ona rzędu 0.01. Obliczone krzywe $g(x)$ w przypadku $n=1,2$ ($\eta = 90^\circ$) w geometrii (R) i (T) przedstawia rys. (3.8) łącznie z $g^S(x) = \frac{\sin x}{x}$. Widać ogólną tendencję różniącą krzywe (R) i (T). Funkcje g^T poprzedzają w fazie funkcję g^S , która poprzedza g^R tzn. odpowiednie kolejne przejścia przez zero kolejnych oscylacji zachodzą dla mniejszych wartości x w przypadku g^T niż w pozostałych przypadkach. Co więcej amplitudy kolejnych oscylacji są większe dla g^T , mniejsze dla g^S a najmniejsze wykazuje g^R . Tego typu zachowanie znajduje odzwierciedlenie w krzywej RDF związanej z pojedynczą odległością międzyatomową r_l o $\eta = 90^\circ$, uzyskanej przez TF funkcji $k i(k) = k g(kr_n)$. Rys. (3.9) przedstawia funkcje RDF odpowiadające pojedynczej odległości $r_l = 1.418 \text{ \AA}$ - pierwszej odległości międzyatomowej w strukturze grafitu [18,93], dla przypadków (R) i (T), $n=1,2$ (dla przypadku R podano również przebieg krzywej odpowiadającej $n=3$) przy zastosowaniu funkcji $\delta(H_0^{k2})$



RYSUNEK 3.8.

Przebieg funkcji $g(x)$ w przypadku :
geometrii odbiciowej $n=1$ (kreski); $n=2$ (kropka -kreska) ;
geometrii transmisyjnej $n=1$ (kropki); $n=2$ (linia ciągła
cienka). Dla porównania zamieszczono funkcję $\frac{\sin x}{x}$
odpowiadającą sferycznej symetrii (linia ciągła gruba).



RYSUNEK 3.9.

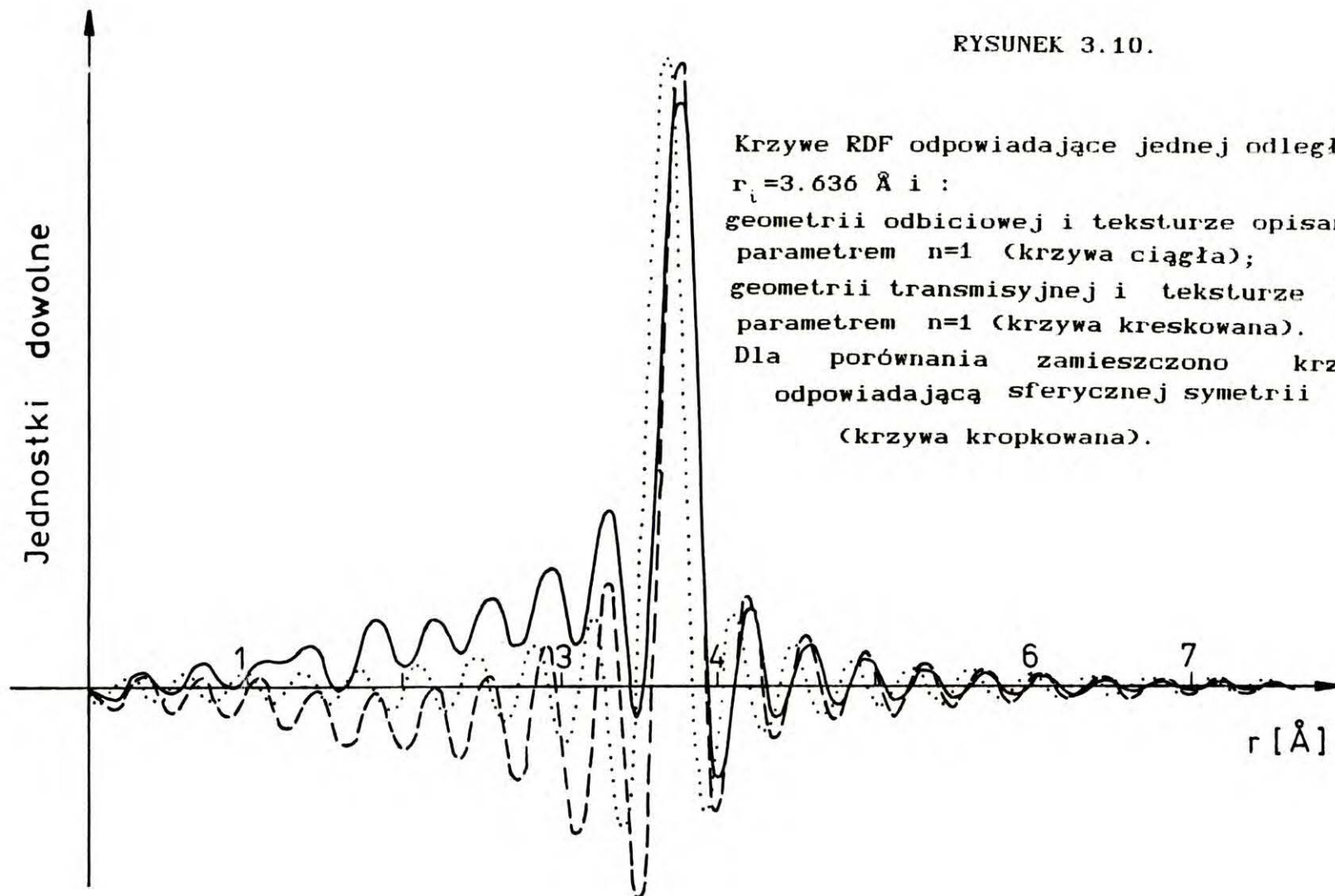
Krzywe RDF związane z jedną odległością międzyatomową $r_i = 1.418 \text{ \AA}$ w przypadku geometrii odbiciowej i tekstury opisywanej parametrem $n=1$ (linia ciągła gruba); $n=2$ (linia kreskowana); $n=3$ (kropka -kreska), oraz geometrii transmisyjnej i tekstury opisywanej parametrem $n=1$ (linia kropkowana); $n=2$ (linia ciągła cienka).

z $k_2=17.2 \text{ \AA}^{-1}$ (odpowiada to wartości k_2 stosowanej w opisanych w rozdziale IV.3. pomiarach). Najistotniejszym efektem jest przesunięcie maksimum. Maksimum uzyskane w geometrii odbiciowej odpowiada odległości 1.361 \AA ($n=1$), 1.251 \AA ($n=2$) i 1.106 \AA ($n=3$), natomiast uzyskane w geometrii transmisyjnej odpowiada 1.430 \AA ($n=1$) i 1.433 \AA ($n=2$). Przesunięcia w geometrii odbiciowej są bardzo duże i wskazują na wagę problemu tekstury przy pomiarach RDF. Co więcej, silne rozmycie w kierunku małych odległości profilu w geometrii odbiciowej może prowadzić do błędów w obszarze $r < r_c$.

Dla interpretacji uzyskanych na RDF maksimów odpowiadających odległościom między atomami sąsiednich warstw, należy przeprowadzić analogiczne jak podano wyżej obliczenie dla każdego kąta η . Aby przedyskutować wpływ tekstury w tym przypadku, wykonano obliczenia dla odległości $r=3.636 \text{ \AA}$ odpowiadającej atomom w sąsiednich warstwach (odległych o 3.35 \AA), których rzuty prostopadłe odległe są o $r=1.418 \text{ \AA}$. Krzywe $G^R(r)$ i $G^T(r)$ odpowiadające jedynie tej odległości przedstawia rys. (3.10).

Jak widać zmienia się kształt maksimów i układ bocznych maksimów satelitarnych. Położenia maksimów odpowiadają 3.640 \AA (G^T) i 3.657 \AA (G^R).

Interesującym przypadkiem granicznym jest odległość dwóch atomów odpowiadająca odległości międzywarstwowej a więc $\eta=0$. W tym przypadku w geometrii odbiciowej (R) również łatwo o wyniki analityczne. Funkcję g^R w tym przypadku



RYSUNEK 3.10.

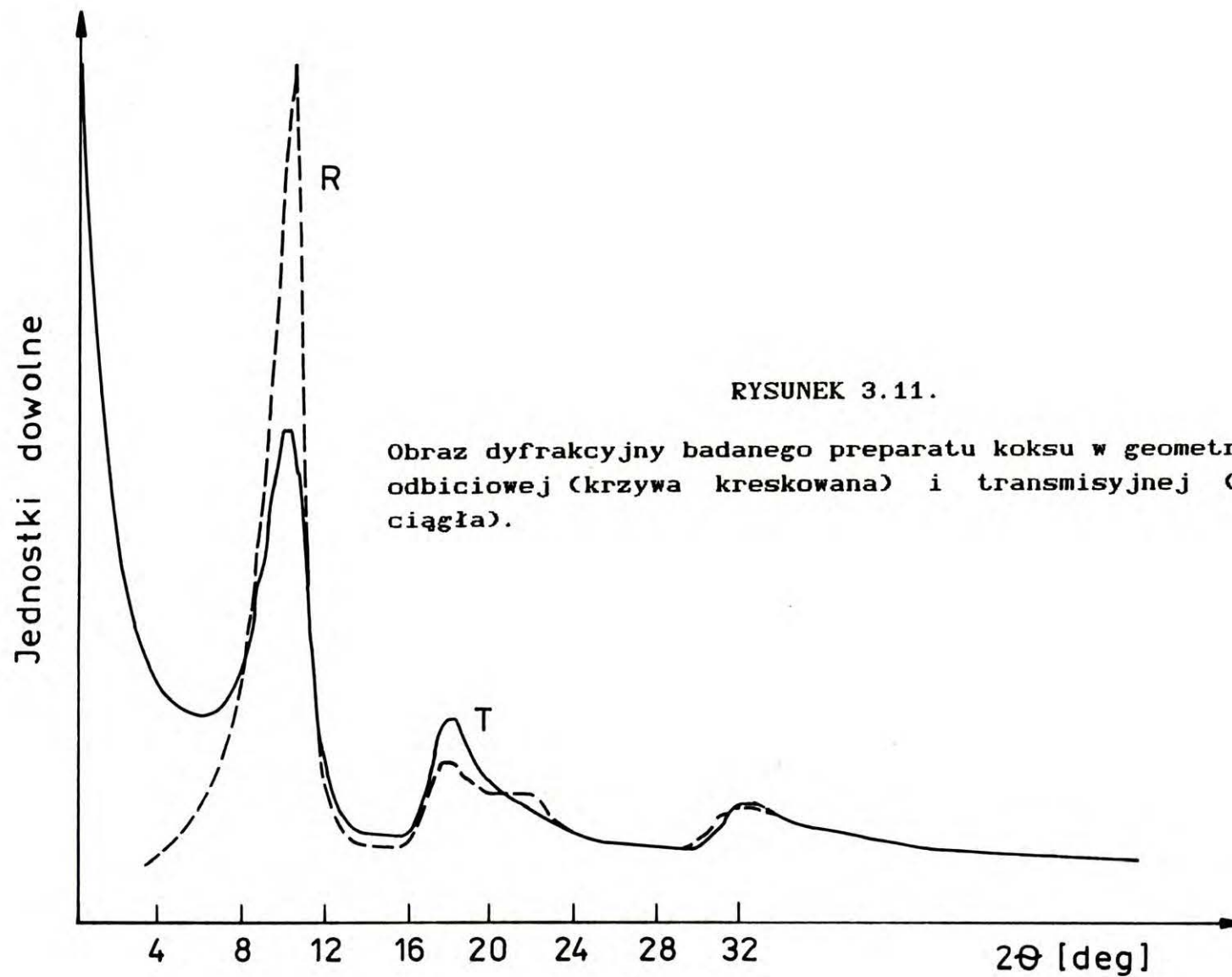
Krzywe RDF odpowiadające jednej odległości $r_i = 3.636 \text{ \AA}$ i :
geometrii odbiciowej i teksturze opisanej parametrem $n=1$ (krzywa ciągła);
geometrii transmisyjnej i teksturze opisanej parametrem $n=1$ (krzywa kreskowana).
Dla porównania zamieszczono krzywą odpowiadającą sferycznej symetrii (krzywa kropkowana).

obliczono: $g^R(x) = 2 \left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\cos x - 1}{x^2} \right)$ (n=1)

$$g^R(x) = 3 \left(\frac{\sin x}{x} + \frac{2}{x^2} (\cos x - \frac{\sin x}{x}) \right) \quad (n=2) \quad (3-43)$$

W geometrii transmisyjnej odległość międzyatomowa odpowiadająca $\eta=0$ prowadzi do $g^T(x)$ równej $g^R(x)$ dla przypadku $\eta=90^\circ$, a więc do funkcji opisanych dla kolejnych n wzorem (3-42). Efekt tekstury dla tych maksimum jest trudny do zauważenia w wynikach doświadczalnych ze względu na fakt, że maksimum RDF odpowiadające odległości atomów równej odległości najbliższych warstw jest związane z małymi częstościami występowania (liczbami obsadzeń) tych odległości (tzn. z małą wysokością) i jest zwykle przesłonięte bliskimi, dużymi maksimumami RDF.

Rolę jaką opisane efekty odgrywają w analizie uzyskanej krzywej RDF ilustruje przykład zmierzonego preparatu koksu uzyskanego z ekstraktu węgla ortokoksowego w temperaturze 1000°C (próbka otrzymana z Instytutu Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej). Obraz dyfrakcyjny zmierzony w obu geometriach pomiarowych przedstawia rys. (3-11). Obie krzywe zostały zeskalowane przez zrównanie pod dużymi kątami rozproszenia. Aby oszacować efekt tekstury wykonano pomiar natężenia największego maksimum, opisywanego zwykle jako (002) pod kątem rozproszenia $2\theta = 11.7^\circ$ w funkcji kąta ξ między normalną do powierzchni preparatu a dwusieczną kąta rozproszenia. Pomiar taki można było przeprowadzić tylko w niewielkim zakresie kątowym $90^\circ - 35^\circ < \xi < 90^\circ + 25^\circ$ wokół położenia w geometrii



RYSUNEK 3.11.

Obraz dyfrakcyjny badanego preparatu koksu w geometrii : odbiciowej (krzywa kreskowana) i transmisyjnej (krzywa ciągła).

transmisyjnej symetrycznej, oraz w bezpośrednim otoczeniu maksimum w geometrii odbiciowej symetrycznej. Ograniczenie było związane z konstrukcją firmowego uchwytu preparatu, który w pozostałych położeniach przesłaniał wiązkę. Zmierzone natężenie w geometrii odbiciowej przeliczono na wartość odpowiadającą geometrii transmisyjnej za pomocą wzoru (3-13). Przyjęto, że zmiana czynnika absorpcyjnego w geometrii transmisyjnej opisana wzorem (3-16) była związana tylko ze zmianą objętości rozpraszającej (czynnik $\exp(-\frac{\mu T}{\cos\theta})$ w badanym zakresie zmieniał się mniej niż 1%). Zmierzony rozkład natężenia, poprawiony z uwzględnieniem zmiany objętości rozpraszającej odpowiada fragmentowi krzywej biegunowej. W oparciu o kilka punktów (9) zmierzonej krzywej tzn. wartość dla $\xi = 0^\circ$ oraz $55^\circ < \xi < 90^\circ$, oszacowano zmienność krzywej biegunowej jako :

$$P(\xi) = 0.8 + 0.2 \cdot 4 \cos^3 \xi \quad (3-44)$$

Dokładność wyznaczenia obu stałych a i b wynosi ok.5% natomiast wykładnika $n=3$ ok.10% przy czym jego wartość uzyskana rachunkowo jest nieco mniejsza niż 3 (2.9). W opisywanym przypadku w przybliżeniu można twierdzić, że przesunięcie maksimum RDF stanowi tylko ok.20% przesunięcia wykazywanego dla funkcji $g_3(x)$ (wynoszącego w przypadku geometrii odbiciowej i $n=3$: $1.106-1.418=-0.312\text{\AA}$ -rys. 3.9).

Widać, że wpływ tekstury na położenie maksimum silnie zależy od udziału stałego tła funkcji biegunowej $P(\xi)$ tzn. od stałej a z wzoru (3-40) (dokładniej od $\frac{a}{a + \sum b_n}$).

Jeśli $a/(a + \sum b_n)$ jest znacznie mniejsze od jedności, wpływ tekstury na RDF może być bardzo duży. Tak duże efekty obserwuje się jedynie dla lepiej zgrafityzowanych preparatów (np. grafityzujących węgli poddawanych obróbce termicznej w temperaturze 3000°C), natomiast podane powyżej (wz.3-44) parametry są typowymi dla szeregu badanych preparatów.

Z powyższego typowego przykładu wynika, że badania stałych materiałów węglowych metodą RDF w geometrii odbiciowej bez uwzględnienia efektu tekstury, prowadzą do istotnych błędów w wyznaczonych odległościach międzyatomowych. Błędy te mogą być wielokrotnie większe niż relacjonowana w literaturze dokładność 0.01 Å [94]. Mniejszymi błędami obarczone są krzywe RDF uzyskane z pomiarów transmisyjnych choć i w tym przypadku maksymalny błąd może przekraczać 0.01 Å. Ze względu na fakt, że pomiar w geometrii transmisyjnej prowadzi zwykle do słabszej przestrzennej zdolności rozdzielczej (mniejszy zakres kątowy), celowym może być pomiar funkcji $P(\xi)$ i szczegółowa analiza funkcji RDF uzyskanej w geometrii odbiciowej w oparciu o podany wyżej schemat liczenia reprezentacji każdej odległości.

* * *

W rozdziale tym przedstawiono szczegóły stosowanego układu pomiarowego oraz najistotniejsze korekcje mierzonego obrazu dyfrakcyjnego.

Opisano dokładnie efekt absorpcji i niesymetrycznego rozmycia absorpcyjnego wskazując na praktyczną konieczność korekcji błędów związanych z tymi efektami. Podano metodę korygowania tych błędów w pierwszym przybliżeniu, testując ją jakościowo w oparciu o porównanie obrazów dyfrakcyjnych w dwóch geometriach pomiarowych.

Obliczono przykładowo wielkość przesunięć maksimów RDF wywołanych efektem niesymetrycznego rozmycia absorpcyjnego. Wykazano (rys.3.4), że efekt ten ma znikomy wpływ na pola obserwowanych maksimów RDF.

Oszacowano wpływ na krzywą RDF zastosowania układu nieogniskującego dyfraktometru (rys.3.5).

Przedyskutowano wielkość stałej K (opisującej efekt polaryzacji promieniowania) dla stosowanego w pracy monochromatora.

Zaproponowano modelowy opis efektu tekstury węgla turbostratycznych. Prowadzi on do uogólnienia wzoru Debye'a i umożliwia obliczenie (w części przypadków analitycznie) przebiegu krzywej RDF opisującej pojedynczą odległość międzyatomową. W oparciu o takie podejście można dokonać syntezy całej krzywej RDF, bądź analizować poszczególne odległości międzyatomowe.

Obliczono krzywe RDF odpowiadające pojedynczym odległościom międzyatomowym dla obu geometrii pomiarowych

- odbiciowej i transmisyjnej, oraz dla kilku stopni stekstuwowania. Zaproponowano opis stekstuwowania przez sparametryzowaną funkcję analityczną.

Zmierzono i określono parametry tekstury dla wybranego typowego preparatu, oraz wykazano, że efekt ten odgrywa dużą rolę w wyznaczaniu położenia maksimum RDF.

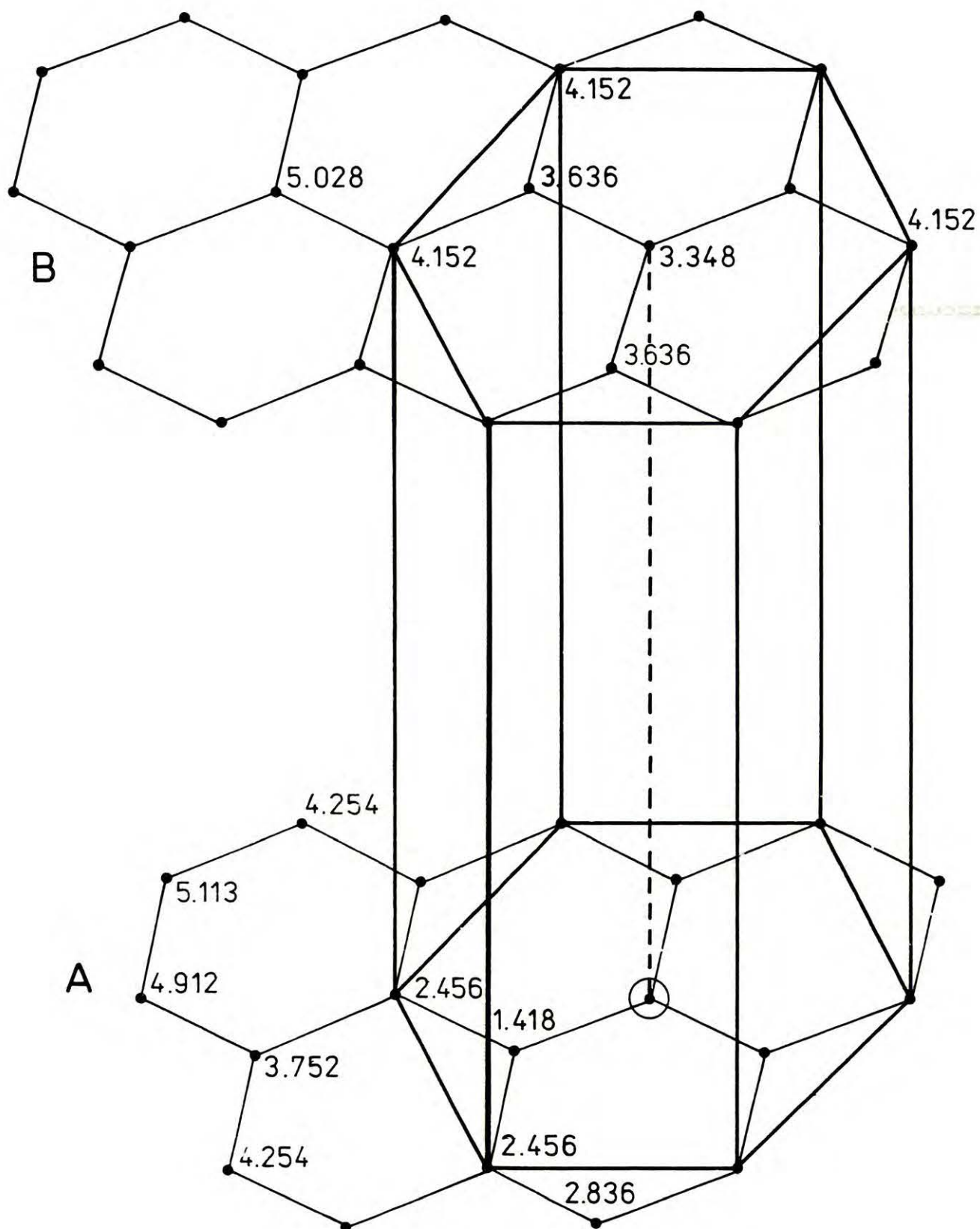
ROZDZIAŁ IV

IV.1. STRUKTURA STAŁYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH PRZEGLĄD LITERATUROWY

IV.1.1. PRZEGLĄD STOSOWANYCH METOD POMIAROWYCH I OGÓLNE KONCEPCJE STRUKTURALNE

Ogólne ramy strukturalne, w których rozważa się budowę różnych form stałych materiałów węglowych pochodzą z opisu struktury grafitu. Ramy te tworzą dwuwymiarowe sieci heksagonalne atomów węgla związanych wiązaniem płaskim z trzema symetrycznie położonymi sąsiednimi atomami (wiązanie kowalentne o hybrydyzacji sp^2) [97]. Sposób nabudowy kolejnych warstw związanych słabym oddziaływaniem Van der Waalsa był przedmiotem wielu badań-okazało się, że w przyrodzie występuje zarówno tzw. sekwencja warstw A-B-A-B-A (grafit heksagonalny) jak i sekwencja A-B-C-A-B-C-A (grafit romboedryczny). Forma romboedryczna jest termodynamicznie niestabilna. Zwykle w naturalnym graficie występuje nieco mniej niż 40% formy romboedrycznej naprzemiennie z sekwencjami heksagonalnymi. Dlatego przyjęto często traktować formę romboedryczną jako heksagonalną z dużą liczbą błędów ułożenia. Sekwencje romboedryczne przechodzą stopniowo w heksagonalne przy obróbce termicznej w temperaturze powyżej 1600 K [18].

Powszechnie opisuje się strukturę grafitu przez odległość najbliższych sąsiadów 1.418 Å [18,93] oraz komórkę elementarną o boku $a=2.456$ Å, kącie między wiązaniami 120° oraz wysokości $c=6.696$ Å (rys. 4.1). Przyjmuje się, że każdy atom w warstwie tworzy dwa wiązania pojedyncze i



RYSUNEK 4.1.

Układ warstw A-B w strukturze grafitu heksagonalnego. Obok położeń atomów podano odległości od wybranego atomu centralnego oznaczonego kółkiem. Schematycznie przedstawiono połowę komórki elementarnej (o wysokości $c/2 = 3.348 \text{ \AA}$). Odległości podano w angstrmach [\AA].

jedno podwójne przy czym charakter wiązania podwójnego rozłożony jest równo między wszystkie trzy wiązania nie zakłócając trójkrotnej symetrii obrotowej.

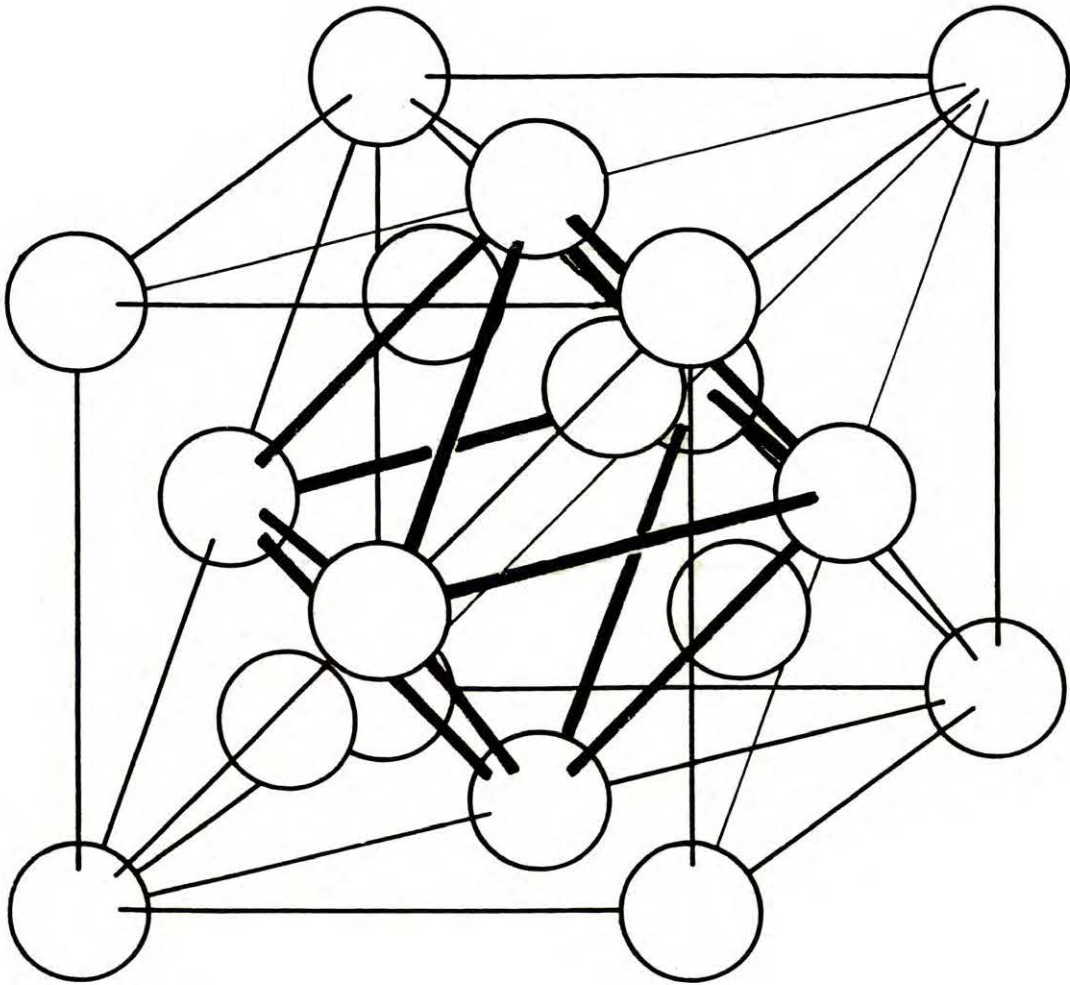
W budowie cząsteczek aromatycznych spotykane są czasem inne elementy struktury nazywane strukturą chinoidową (ang. quinoid structure). W strukturze tej charakter wiązania podwójnego jest w większej części skupiony na jednym z wiązań podczas gdy dwa pozostałe są równoważne. Obserwuje się wtedy dwie różne długości wiązania - dwie trzecie wiązań o długości 1.453 Å (15% charakteru wiązania podwójnego) i jedną trzecią o długości 1.357 Å (70% charakteru wiązania podwójnego) (Pauling- za [97]). Kąty między wiązaniami wynoszą 112°, 124° i 124°. W opisie tej struktury przyjmuje się sekwencję warstw A-B-A-B-A oraz ortorombową symetrię komórki elementarnej o bokach $a=2.409$ Å , $b=4.339$ Å , $c=6.708$ Å [97].

Odległość między sąsiednimi warstwami w strukturze grafityzowalnych węgla jest najczulszym wskaźnikiem niedoskonałości budowy. Wraz z postępami grafityzacji obserwuje się zmniejszanie odległości międzywarstwowych od wartości 3.44 Å (i więcej) do wartości 3.348 Å (odpowiadającej $c=6.696$ Å). Istnieją argumenty przemawiające za tym, że minimalna odległość między warstwami grafitu występuje wtedy, gdy warstwy mają strukturę chinoidową, która umożliwia ich lepsze upakowanie przestrzenne (Pauling [97]). Są to jednak argumenty natury teoretycznej, nie potwierdzone dotąd w praktyce.

W badaniach stałych materiałów węglowych nie wykazujących

cech uporządkowania dalekiego zasięgu, często stosowanym odniesieniem jest również struktura diamentu (głównie jeśli chodzi o symetrię wiązań). Struktura ta tworzona przez atomy węgla z wiązaniami o symetrii tetraedrycznej (wiązanie kowalentne o symetrii sp^3) jest zwykle opisywana jako regularna ściennie centrowana (fcc) o dwuatomowej bazie ; komórka elementarna o boku 3.5667 Å zawiera 8 atomów (rys.4.2). Jest to jedna z form gęstego przestrzennego upakowania tetraedrów -drugą (alotropową odmianę diamentu) tworzy struktura heksagonalna typu wurcytu uzyskana w syntezie pod wysokim ciśnieniem [97].

W widmie dyfrakcyjnym stałych niekryształicznych materiałów węglowych obserwuje się rozmyte maksima dyfrakcyjne, które wraz z obróbką termiczną materiału (postępami grafityzacji) przechodzą w refleksy odpowiadające strukturze grafitu o nieco zwiększonej odległości międzywarstwowej (rys.4.3). Dlatego w historii rentgenowskich badań stałych materiałów węglowych (niekryształicznych) pierwotnie stosowano model drobnokryształiczny, traktując obiekt badań jako zbiór drobnych kryształów grafitu. Począwszy od pracy Laue'go z 1932r. [14] wiadomo było jakościowo, że większość badanych niekryształicznych węgli posiada strukturę pośrednią pomiędzy formą kryształiczną (grafit) i amorficzną -strukturę fragmentów dwuwymiarowych sieci heksagonalnych ułożonych równolegle w stosy, ale nie tworzących trójwymiarowego uporządkowania. Położenia atomów w dwóch różnych warstwach są nieskorelowane. Strukturę taką

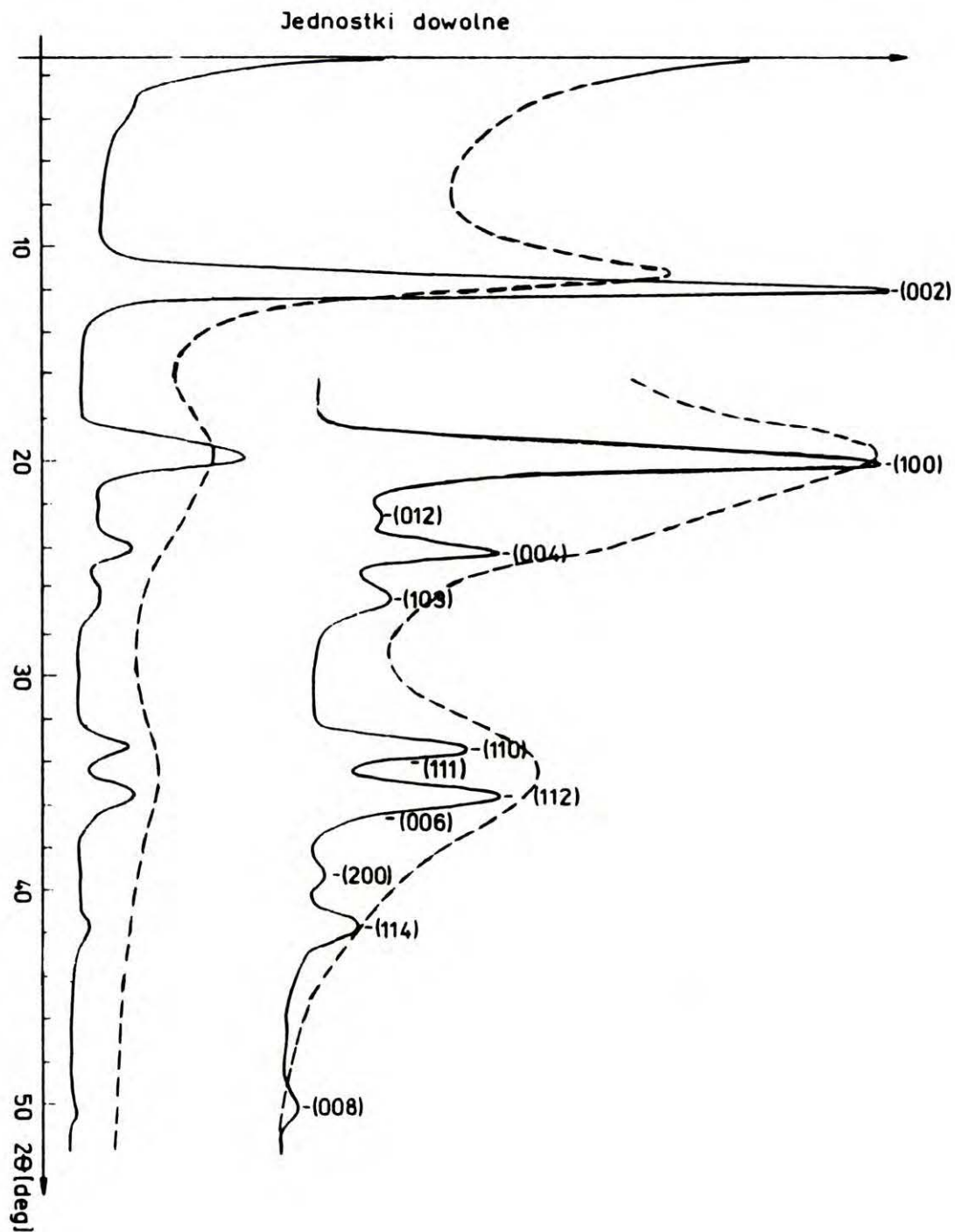


RYSUNEK 4.2.

Komórka elementarna sieci regularnej diamentu; $a=3.5667\text{\AA}$.

RYSUNEK 4.3.

Zestawienie obrazów dyfrakcyjnych (Mo K α) dwóch materiałów węglowych : ekstraktu z wityryny t.42 (krzywa przerywana) oraz tego samego materiału po obróbce termicznej w temperaturze 3000°C (krzywa ciągła). Dane zmierzone przez autora.



określano później jako turbostratyczną. Jej pierwszy ścisły, modelowy opis podał w 1941r. B.E.Warren [14]. Węgły opisywane tym modelem (tzw. węgle turbostratyczne) charakteryzuje obecność w ich widmie dyfrakcyjnym refleksów typu (001) ($l=2,4,\dots$), oraz typu (hk0), brak natomiast refleksów o indeksach mieszanych (hkl). Refleksy (hk0) tworzą charakterystyczne niesymetryczne pasma powoli zanikające w kierunku większych kątów. Pasma takie nie wyznaczają odległości międzypłaszczyznowych w oparciu o wzór Bragga, lecz wykazują przesunięcie zależne od średniej średnicy D warstw heksagonalnych. Rozmiar warstw w kierunku (hk0) nie odpowiada wyznaczonemu ze wzoru Scherrera, lecz jest prawie dwukrotnie większy [14]. Praca Warrena oraz następne ujęcia modelu turbostratycznego [15, 95] podają opisy analityczne kształtu refleksu (hk0), umożliwiając poprzez dopasowanie do mierzonych profili doświadczalne wyznaczenie średnicy typowej warstwy D (w danym kierunku).

W szerokokątowych badaniach dyfrakcyjnych węgla można wyróżnić następujące metody:

- 1)- Analiza kształtu refleksu (001), pozwalająca wyznaczyć średnią wysokość stosu, lub rozkład wielkości stosów warstw (analiza fourierowska) [15,16,97,98].
- 2)- Analiza kształtu refleksu (hk0) pozwalająca wyznaczyć rozmiary średniej warstwy [14,15,95,97].
- 3)- Analiza dużego obszaru obrazu dyfrakcyjnego (obejmująca kilka refleksów) polegająca na dopasowaniu (metodą najmniejszych kwadratów) do mierzonego obrazu

skończonej sumy profili odpowiadających konkretnym, prostym modelom (Diamond [96]). W metodzie tej wykorzystywano profile (teoretyczne obrazy dyfrakcyjne) odpowiadające ośmiu modelom: pojedynczemu atomowi, parze atomów, warstwom heksagonalnym o rozmiarach 5.8Å, 8.4Å, 10Å, 15Å, 20Å i 30Å. Numerycznie wyznaczano udziały poszczególnych modeli przy najlepszym dopasowaniu.

- 4)- Analiza radialnej funkcji dystrybucyjnej (RDF) pozwalająca otrzymać jednowymiarowy rzut średniej struktury bliskiego zasięgu (o wymiarach od 1 do ok. 20Å). W metodzie tej przetwarza się informacje z maksymalnie osiągalnego zakresu obrazu dyfrakcyjnego. Jest więc ona informacyjnie najbogatsza. Rodzaj uzyskiwanych informacji jest jednakże często trudny do interpretacji.

IV.1.2. LITERATUROWY PRZEGLĄD WYNIKÓW BADAŃ

W oparciu o powyższe metody prowadzono przekrojowe badania grup węgla poddawanych grafityzacji[†], substancji węglowych w procesie karbonizacji[‡] oraz szeregu węgla kopalnych i koksów. Badania te wykorzystują informacje uzyskiwane ze wspomnianych metod oraz konwencjonalnej analizy fazowej (ew. zmodyfikowanej dla węgla [14]) w celu

[†] Obróbka termiczna w temp. 2500÷3300K prowadząca do powstania elementów trójwymiarowej struktury grafitu [18].

[‡] Obróbka termiczna w temp. do 1600K prowadząca do zwiększenia udziału pierwiastka węgla [18].

uzyskiwane ze wspomnianych metod oraz konwencjonalnej analizy fazowej (ew. zmodyfikowanej dla węgla [14]) w celu wykrycia korelacji pomiędzy przebiegiem procesu chemicznego (technologicznego), a istotnymi parametrami strukturalnymi.

Najdokładniej badano zmienność średniej odległości między warstwami w procesie grafityzacji, w którym pojawiają się refleksy typu (hkl) np. (112) (R. Franklin [16]), oraz korelacje: średni rozmiar warstw w stosie - średnia liczba warstw w stosie (R. Franklin [99]), czy też: rozmiar warstwy - zawartość procentowa pierwiastka węgla [94]. Prowadzono również przekrojowe badania węgla z wykorzystaniem metody RDF [9,94,100]. Te i inne badania węgla kopalnych prowadzą do wniosku, że węgle przechodzą ewolucję w kierunku struktury grafitu, którego mikrokrystalicy ($3\mu\text{m}$) obserwowano w metaantracycie [101]. Trójwymiarowa krystalizacja jest widoczna, gdy rozmiary D warstw osiągają ok. 26\AA i więcej [16]. Obserwacja ta nie jest słuszna w przypadku węgla sztucznie wytworzonych, które wykazują trójwymiarowy porządek dopiero od $D \geq 70-100\text{\AA}$ lecz, co ciekawe, dla tych obiektów ocena rozmiarów krystalitów z poszerzenia linii dyfrakcyjnej nie zgadza się z wynikami pomiarów elektronomikroskopowych [16]. Węgla takie, wytwarzane przez rozkład termiczny substancji organicznych, tworzą dwie odrębne klasy zależnie od substancji wyjściowej. Z węgla jednego rodzaju można uzyskać syntetyczny grafit już w temp. 2200°C , co

sygnalizuje powolny rozwój początkowo rozmytych refleksów typu (hk1) ($l \neq 0$), podczas gdy inne podgrzewane nawet do 3000°C nie wykazują śladów trójwymiarowego grafitu [99]. Przyjęto więc mówić o węglach grafityzowalnych i niegrafityzowalnych. Na podstawie pomiarów rentgenowskich strukturę węgla niegrafityzowalnych opisano (Franklin [8]) przykładowo jako w ok. 65% węgla zbudowaną z warstw heksagonalnych o małych rozmiarach (ok. 16\AA). Pozostałe 35% węgla pozostawać ma w formie na tyle nieuporządkowanej, że rozprasza promieniowanie X podobnie jak gazy. Warstwy heksagonalne w ok. 45% nie porządkują się równolegle, podczas gdy pozostałe 55% grupuje się w stosy (pary), o odległości międzypłaszczyznowej równej ok. 3.7\AA .

Późniejsze modele strukturalne węgla niegrafityzowalnych [110,111] opierają się na koncepcji tzw. struktury wstęgowej zaproponowanej przez W. Rulanda [111]. Wg. tych modeli w strukturze węgla omawianego typu "zapamiętane" są cechy struktury polimerów, z których omawiane materiały powstały przez rozkład termiczny. Rozważane dwuwymiarowe wstęgi o sieci heksagonalnej utworzone z wyjściowych łańcuchów polimerów tworzą splątane struktury większej skali blokujące postępy grafityzacji. Modele te są poparte obserwacjami przeprowadzonymi za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego.

IV.1.3. BADANIA PROCESU GRAFITYZACJI

Węgle grafityzowalne nazywane czasem "miękkimi" w dużym stopniu odpowiadają modelowi turbostratycznemu. W trakcie obróbki termicznej sąsiednie, przypadkowo ułożone, chociaż równoległe, warstwy zajmują w rosnącym stopniu miejsca odpowiadające trójwymiarowej strukturze grafitu. Sugeruje to ich opis poprzez parametry:

- rozmiar (średnica) warstwy - D_a
- wysokość stosu warstw - D_c
- rozmiar dwuwymiarowej komórki elementarnej - a
- odległość pomiędzy sąsiednimi warstwami - a_3
- średni stopień uzgodnienia położenia atomów w dwóch sąsiednich warstwach.

Przykładowe wartości tych parametrów dla czerni węglowych podają Biscoe i Warren [102]. Rozmiary warstw i stosów w omawianej pracy oceniano interpretując poszerzenia maksimum dyfrakcyjnych jako związane jedynie ze skończoną wielkością uporządkowanych fragmentów struktury. Wg. tej analizy rozmiary warstw wynosiły od 18 do 65Å, a wysokość stosu zmieniała się odpowiednio od 12 do 40Å. Uzyskany rozmiar dwuwymiarowej komórki elementarnej był bliski wartości dla grafitu (tzn. $a=2.46\text{Å}$) a odległości między warstwami oceniono na 3.44Å, podczas gdy analogiczna odległość dla grafitu wynosi ok. 3.35Å. Odległość między sąsiednimi warstwami była przedmiotem szczegółowych badań dla szeregu grafityzowalnych węgli.

Do oceny stopnia grafityzacji zaproponowano metodę

wyznaczania prawdopodobieństwa uporządkowania (P), bądź przypadkowego rozporządkowania (p) sąsiednich warstw z profilu refleksu sieci trójwymiarowej (hkl) ($l \neq 0$, najczęściej (112)), modulującego; początkowo nieznacznie, poprzedzający go refleks (hk0) (R. Franklin [103]). Interesujące są próby skorelowania tak uzyskanych prawdopodobieństw ze zmierzoną wartością odległości międzywarstwowej a_3 . Zakłada się zwykle, że a_3 powinno być równe 3.345Å przy doskonałym uporządkowaniu każdej pary warstw, oraz 3.44Å, jeżeli żadna z warstw nie jest zorientowana tak jak w graficie, względem sąsiedniej warstwy. Przy założeniu rozkładu odległości międzywarstwowych takim, że odległość ta zmniejsza się, gdy jedna z sąsiednich warstw jest ułożona tak jak w strukturze grafitu względem wybranej warstwy, a dwukrotnie zmniejsza się, gdy obie sąsiednie warstwy są ułożone tak jak w graficie uzyskano zależność [103]

$$a_3 = 3.354\text{Å} + 0.086 p^2 \quad (4-1)$$

Doświadczalną ocenę rozkładu odległości a_3 można również uzyskać badając naprężenia na podstawie analizy fourierowskiej refleksów (00l) kolejnych rzędów odbicia metodą Warrena i Averbacha [16]. W oparciu o to podejście Houska i Warren [15] badając proces grafityzacji czerni węglowych doszli do wniosku, że w procesie tym uzgodnienie warstw zachodzi niezależnie dla każdej pary warstw, dając w wyniku zarówno sekwencje grafitowe ABABA, jak i romboedryczne ABCABCA. Autorzy sugerują występowanie jedynie dwóch odległości międzywarstwowych a_3 - odpowiadającej

warstwom uzgodnionym (3.35Å) i nieuzgodnionym (3.44Å). Podają również następującą zależność między średnią odległością a_3 , a prawdopodobieństwem, że sąsiednie warstwy są uzgodnione

$$a_3 = 3.35\text{Å} + 0.09 (1-P) \quad (4-2)$$

To samo podejście zastosowali Maire i Mering [104] badając grafityzację polichlorku winylu. Przy wyznaczaniu średniej odległości a_3 autorzy kładą nacisk na interpretację dalszych współczynników Fouriera rozwinięcia profilu refleksu (001) sugerując duże błędy pierwszych współczynników i uzyskując podobną zależność:

$$a_3 = 3.354\text{Å} + 0.086 (1-P) \quad (4-3)$$

Autorzy sugerują udział w strukturze międzywęzłowych atomów węgla silnie związanych z warstwą i zwiększających odległość pomiędzy sąsiednimi warstwami.

Oprócz omówionych powyżej, zaproponowano również inne modele grafityzującego węgla. Wszystkie one dotyczą stosunkowo dobrze uporządkowanego materiału wyjściowego i skupione są na końcowym etapie tzn. powstaniu struktury trójwymiarowego grafitu. W modelu Rulanda [17] zakłada się, że za zmienność odległości międzywarstwowej odpowiedzialna jest zmienność rozporządkowania sąsiednich warstw, tzn. powiększenie wzajemnej odległości warstw na skutek wysunięcia warstwy sąsiedniej z położenia odpowiadającego strukturze grafitu. Najbardziej ogólny jest model oparty o teorię parakryształów Hosemanna (W. Vogel, R. Hosemann [105]) opisujący statystykę odległości

międzywarstwowych przy pomocy kilku, możliwych do wyznaczenia parametrów. W omawianej pracy stwierdzono, że grafityzowalne (miękkie) węgle można opisać najlepiej stosując statystykę bimodalną (uwzględniającą różną doległość warstw uzgodnionych i niezgodnionych) i niezależnych parametrów : prawdopodobieństwa występowania warstw niezgodnionych z sąsiednią (tzw. T-defektów), oraz powiększenia odległości międzywarstwowej w przypadku niezgodnionych warstw. Pokazano, że maksymalna odległość międzywarstwowa może dla węgla niskouwęglonych osiągnąć znacznie większe wartości, niż opisywane we wcześniejszych modelach, tzn. większe niż 3.55Å [105]. Dodatkowymi parametrami opisującymi strukturę są dwie wariancje rozkładu prawdopodobieństwa odległości międzyatomowych - w kierunku równoległym i prostopadłym do płaszczyzny warstwy heksagonalnej. Podejście to stanowi najpełniejszy jak dotąd opis struktury grafityzujących turbostratycznych stosów, operujący ogólnym formalizmem matematycznym umożliwiającym dyskusję różnego typu deformacji struktury : wtrąceń międzywarstwowych, dużych luk, dyslokacji, udziału wiązań poprzecznych itp.. Zastosowanie tego modelu możliwe jest wtedy, gdy w obrazie dyfrakcyjnym obserwuje się dwa (lub trzy) odbicia od płaszczyzn (002), oraz można je precyzyjnie oddzielić od turbostratycznych pasm (10) i (11). Takie warunki nie są zwykle spełniane w przypadku stałych materiałów węglowych nie poddawanych obróbce w wysokich temperaturach, wykazujących w obrazie dyfrakcyjnym bardzo rozmyte i trudne do wydzielenia pasma. W takich

przypadkach wydaje się, że metoda RDF może dostarczyć pełniejszych informacji. Daje ona teoretyczną możliwość obserwowania bimodalnej statystyki odległości międzywarstwowych, czy też udziału statystycznego różnego typu deformacji. Na obecnym etapie rozwoju tej metody jest to jednak utrudnione ze względu na istotne problemy metodyczne zmniejszające dokładność obliczonej krzywej RDF.

IV.1.4. METODY ANALIZY KRZYWYCH RDF

TEORIA ZABURZONEJ SIECI

W wyżej wymienionych pracach opisujących modele procesu grafityzacji informacje strukturalne uzyskiwano przez analizę profilu refleksów dyfrakcyjnych, również z uwzględnieniem naprężeń [15]. Istotny wpływ na profile obserwowanych refleksów może mieć także duży udział defektów sieci traktowanych jako luki, bądź dyslokacje prowadzące do dużego zaburzenia odległości międzyatomowej, praktycznie eliminującego atom z danej sfery koordynacyjnej. Wielkością charakteryzującą to zjawisko może być średnia odległość między defektami. Ergun [98] udowodnił, że efekt ten prowadzi do profili dyfrakcyjnych typu funkcji Cauchy'ego $\frac{A}{[1+(B(k-k_0))^2]}$, podczas gdy różne założenia dotyczące kształtu rozpraszających fragmentów struktury prowadzą do profili o innym kształcie. Próby wyjaśnienia obserwowanego profilu typu funkcji Cauchy'ego przez rozkład wielkości fragmentów struktury (bloków) prowadzą do fizycznie nieprawdopodobnych wyników [98]. Autor cytowanej pracy twierdzi, że efektem dużego udziału defektów sieci można wytłumaczyć obserwowane czasem

niezgodności między wielkością cząstek wyznaczoną z obserwacji mikroskopem elektronowym i wielkością obliczoną z poszerzenia linii dyfrakcyjnej. Co więcej twierdzi on, że defekty sieci w przypadku stałych materiałów węglowych wykazujących słabe uporządkowanie, są odpowiedzialne za większość poszerzenia linii dyfrakcyjnej górując znacznie nad efektem rozmiarów cząstek. Pokazuje to zawarta w pracy szczegółowa analiza profilu zarówno refleksu (002) jak i refleksów sieci dwuwymiarowej (hk0) typowej czerni węglowej poddawanej obróbce termicznej. Proponowane przez Erguna podejście do analizy struktury stałych materiałów węglowych zakłada więc słuszność opisu za pomocą modelu nieskończonej sieci krystalicznej z nałożoną dużą gęstością defektów. Podejście to prowadzi do modyfikowania liczb sąsiednich atomów odległych o r odpowiadających idealnej sieci - $n(r)$, przez funkcję opisującą wpływ defektów

$$p(r) = \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \quad (4-4)$$

gdzie L jest podwojoną odległością, której prawdopodobieństwo przejścia bez napotkania defektu wynosi $1/e$. Wielkość L jest bliska wyznaczanemu rozmiarowi bloków przy założeniu poszerzenia wg. Warrena [14]. Opisane wyżej podejście (wzór 4-4) prowadzi do podanego profilu dyfrakcyjnego typu funkcji Cauchy'ego. W pracy z 1976r Ergun [24] podaje przykład rozdzielania efektów poszerzenia linii związanych z naprężeniami oraz związanych z defektami sieci. Przyjęto, że są to jedyne źródła

poszerzenia linii. Wyniki dobrze potwierdzają przyjęte założenia. W przypadku węgla typu ciała szklanego autor omawianej pracy w oparciu o podane założenia przekonywująco wykazał, że w poszerzeniu linii sieci dwuwymiarowej (hk) dominuje poszerzenie związane z naprężeniami. Tzw. "teoria zaburzonej sieci" (defective lattice theory) Erguna oparta na podanych wyżej założeniach napotyka prawdopodobnie na pewne ograniczenia w zastosowaniu związane z faktem powszechnej obecności w badanych strukturach porów (również mikroporów), bliższych koncepcji wielkości blo'ów. Niezależnie od tego zastrzeżenia, jeśli dalsze prace potwierdzą słuszność zastosowania "teorii zaburzonej sieci" do opisu struktury stałych materiałów węglowych, można będzie obie prace Erguna [24,98] uznać za kluczowe dla takich badań. Praca [24] z 1976r. dostarcza cennego narzędzia do badań stałych materiałów węglowych o słabo wykształconych maksimach dyfrakcyjnych trudnych do analitycznego rozdzielania. S.Ergun podaje w niej metodę wyznaczenia parametru L tzn. wyznaczenia szybkości zaniku liczb obsadzeń kolejnych odległości w oparciu o funkcję RDF. Polega ona na porównaniu funkcji :

$$C_1(R) = \frac{1}{\pi R^2 \rho_0} \int_0^R 2\pi r \rho(r) dr \quad (4-5)$$

z funkcją

$$C_2(R) = \frac{1}{\pi R^2 \rho_0} \int_0^R 2\pi \rho_0 r p(r) dr =$$

$$= \frac{2}{R^2 \alpha^2} \left[1 - \exp(-R\alpha) (1 + R\alpha) \right] \cong 1 - 2R\alpha/3 + R^2 \alpha^2 / 4 - R^3 \alpha^3 / 15 \quad (4-6)$$

(ostatnia równość zachodzi gdy $R\alpha < 0.5$), gdzie $\alpha = 2/L$. Porównanie obu funkcji dla dużych wartości R gdzie $C_1(R)$ jest już praktycznie liniowa prowadzi do wyznaczenia stałej α a więc parametru L -podstawowego parametru teorii zaburzonej sieci pełniącego funkcję charakterystycznego rozmiaru w strukturze. Równość obu funkcji wyraża efekt wygładzania radialnej gęstości dla dużych odległości w kategoriach gęstości defektów opisanej parametrem L . Równość (4-5) i (4-6) podana w pracy Erguna [24] dotyczy struktur płaskich (pod całkami występuje czynnik $2\pi r\rho$) i w tej postaci została potwierdzona doświadczalnie. Struktura pojedynczej warstwy jest jednak fizycznie nieprawdopodobna, tym bardziej, że w obrazie dyfrakcyjnym zamieszczonym w pracy obserwuje się silny, ostry refleks (002). Ma więc miejsce tworzenie stosów tzn.liczba sąsiednich atomów nie narasta średnio liniowo z r (jak w przypadku płaszczyzny) ale przy przekroczeniu odległości międzywarstwowej jest znacznie powiększana narastając dalej liniowo pod większym kątem do osi r [106] (do kolejnej wielokrotności odległości międzywarstwowej). Zbliża to przebieg radialnej gęstości $4\pi r^2\rho(r)$ do krzywej $4\pi r^2\rho_0$. Zgodność parametru α wyznaczonego z porównania (4-5) i (4-6) z wartością α wyznaczoną w pracy [24] niezależnie z poszerzeń refleksów (hk0) sugeruje więc, że model teorii zaburzonej sieci stosuje się w omawianym przypadku do zaniku liczb obsadzeń odległości w płaszczyźnie.

Możliwość praktycznego wykorzystania równości

$C_1(r)=C_2(R)$ wiąże się z możliwością obliczenia wartości $\rho(r)$ również w zakresie dużych odległości r (do ok. 20\AA). Jak wynika z analizy przeprowadzonej w rozdziale 00.1.6. wymaga to znajomości funkcji $\rho_0(r)$, a tym samym pomiaru obszaru małokątowego $I(k)$. Odchylenia funkcji $\rho_0(r)$ od liniowości w zakresie do ok. 20\AA istotnie zmieniają otrzymany przebieg $\rho(r)$ a tym samym wpływają na przebieg $C_1(R)$. Ocena Erguna [24] prowadząca do wniosku, że wpływ na RDF pomiaru części przebiegu rozpraszania małokątowego prowadzi jedynie do dodania do $C_1(R)$ stałego tła jest więc ogólnie fałszywa. Jak widać wyznaczenie parametru L z równości $C_1(R)=C_2(R)$ w przypadku częściowego pomiaru rozpraszania małokątowego może okazać się niemożliwe.

W tej samej pracy [24] Ergun podaje również metodę wyznaczenia z uzyskanej krzywej RDF parametru naprężeń sieci razem z oceną wielkości drgań termicznych. Polega ona na porównaniu doświadczalnej krzywej $4\pi r\rho(r)$ z krzywą obliczoną w oparciu o znajomość liczb sąsiednich atomów w odległości l_i tzn. $n(l_i)\exp(-2l_i/L)$, oraz znajomość funkcji kształtu maksimum RDF obliczonej w oparciu o modelowy wpływ naprężeń. Powyższe zestawienie jest jednak stosunkowo mało czułe na zmiany parametru naprężenia sieci i możliwość jego wyznaczenia jest problematyczna.

Obie metody wskazują pewną możliwą drogę rozwoju analizy krzywych RDF prezentując nowy, w stosunku do wcześniejszych opracowań, sposób myślenia o strukturze stałych materiałów węglowych.

DV.1.5. METODY ANALIZY KRZYWYCH RDF W OPARCIU O MODEL TYPOWEGO FRAGMENTU STRUKTURY (TYPOWEJ CZĄSTKI)

Omówione wcześniej prace Erguna można przeciwstawić klasycznym metodom analizy krzywych RDF opisanym w latach pięćdziesiątych przez R.E. Franklina [8], J.B. Nelsona [9], nieco później przez J.P. Rouchy, L. Gatineau [11] czy przez D.M. Nicholasa i in. [106].

R. Franklin [8] porównuje obserwowane maksima RDF z obliczonymi dla nieskończonej warstwy grafitowej. W modelu warstwy grafitowej szerokość maksimów RDF dopasowywana jest do obserwowanej doświadczalnie. Istotnym wnioskiem z analizy badanego preparatu jest przyjęcie na podstawie porównania pierwszych liczb obsadzeń dla preparatu i modelu warstwy, że ok. $\frac{1}{3}$ atomów węgla pozostaje w fazie nieuporządkowanej prowadząc do efektów rozpraszania typu gazowego. Wniosek ten opiera się na obserwacji maksimów RDF o położeniach zgodnych ze strukturą grafitu również dla dużych odległości r , co świadczy o dużym zasięgu uporządkowania. Nieduże pierwsze liczby obsadzeń badanego preparatu nie mogą być więc wyjaśnione małą wielkością cząstek bądź dużym udziałem atomów peryferyjnych w cząstce. Autorka interpretuje zmniejszanie się kolejnych liczb obsadzeń w kategoriach wielkości cząstek szacując średni ich rozmiar z danych dyfrakcyjnych małokątowych. Sugeruje także, że podwyższenie tła pasma odległości 3.5\AA + 5.5\AA jest związane z uśrednieniem odległości międzywarstwowych.

Metoda Nelsona [9] odpowiada również modelowi małych cząstek -fragmentów warstwy heksagonalnej grafitu. Autor traktuje zmniejszanie się liczb obsadzeń kolejnych odległości (liczb sąsiednich atomów) jako związane ze skończonymi rozmiarami fizycznych cząstek. Rozważa on kilka płaskich cząstek modelowych -fragmentów sieci heksagonalnej porównując stosunek liczby obsadzeń dla odległości 6.51\AA (dziesiąta odległość międzyatomowa w warstwie) do liczby obsadzeń odległości 2.46\AA (druga odległość w warstwie) obliczony z danych doświadczalnych oraz uzyskany z modelu. Służy to jakościowej ocenie wielkości cząstek występujących w strukturze.

Istnieje również wiele prac rozważających możliwość obecności w badanych strukturach atomów węgla występujących w konfiguracji tetraedrycznej typu diamentu [13,111]. Obecność takich atomów przypisywano np. strukturom mostkowym łączącym rozważane warstwy heksagonalne na ich brzegach. Idea ta powstała jako wytłumaczenie obserwowanych czasem dużych liczb koordynacyjnych oraz większych niż grafitowe odległości między najbliższymi atomami węgla. Ergun [16] relacjonuje pomiary mieszanin substancji o różnych, znanych odległościach najbliższych atomów węgla. Z pomiaru średniej, obserwowanej odległości między sąsiednimi atomami można było obliczać, przy założeniu liniowych zmian położenia maksimum RDF ze składem atomowym, wagi zgodne ze składem procentowym mieszaniny. W oparciu o takie podejście interpretowano czasem pierwszą odległość międzyatomową w strukturze stałych materiałów

węglowych zakładając pewien udział wiązań o długości 1.54Å odpowiadających konfiguracji tetraedrycznej diamentu. Podejście takie nie jest jednak dobrze uzasadnione. Powiększenie średniej pierwszej odległości międzyatomowej można interpretować inaczej (np. przez udział innych związków o powiększonej odległości węgiel-węgiel, łańcuchów węglowodorów, struktury chinoidowej itp.) a pomiary liczby koordynacyjnej są, w przypadku stałych materiałów węglowych mniej dokładne i jej ocena jako bliskiej 4 była podważana w literaturze [13].

Ujęcie wpływu na RDF odległości między atomami w sąsiednich warstwach podają J.P.Rouchy i L.Gatineau [11]. Autorzy modelują pasmo odległości międzywarstwowych zakładając duże statystyczne wychylenia atomów. Wychylenia te wpływają głównie na zmiany odległości między atomami różnych warstw, gdyż zachodzą w kierunku prostopadłym do warstwy. Wpływ takiego modelu przejawia się w silnym rozmyciu maksimów RDF odpowiadających odległościom międzywarstwowym. Rozmycie to odpowiada rachunkowo założeniu dla tych odległości dużego parametru typu czynnika temperaturowego M (wzór 1-20). Podejście takie umożliwia oszacowanie tła odległości międzywarstwowych przy założeniu, że pasmo tych odległości nie tworzy wyraźnych, oddzielnych maksimów na krzywej RDF. Opis taki wykazuje jednak pewne sprzeczności, gdyż duże wychylenia atomów w kierunkach prostopadłych mogą prowadzić do korelowania położenia atomów w sąsiednich warstwach. Co więcej

omawiane duże wychylenia powinny w zauważalnym stopniu poszerzać maksima RDF związane z odległościami między atomami tej samej warstwy co zwykle nie jest obserwowane. Omówione podejście nie jest zgodne z modelem turbostratycznym [14]. Model ten zakłada bowiem uśrednianie przy przypadkowych przesunięciach równoległych jednej warstwy względem drugiej. W ramach modelu turbostratycznego efekt ten można opisać zakładając równoległe i równoodległe nieskończone warstwy. Liczba odległości międzyatomowych (gęstość radialna) rośnie wtedy proporcjonalnie do długości okręgu, jaki sfera o promieniu r zakreśla na płaszczyźnie odległej o a_3 , a więc liniowo. Zakłada się, że rozkład odległości atomów jednej warstwy względem drugiej (związany z niewielkimi wychyleniami atomów) jest opisany funkcją ψ symetryczną względem wartości odległości $r=a_3$ (np. funkcją Gaussa). Wtedy radialna gęstość odległości międzywarstwowych $4\pi r^2\beta(r)$ wyrazi się wzorem [106] :

$$4\pi r^2\beta(r) = 4\pi r \int_{a_3-T}^r \psi(t) dt \quad (4-7)$$

gdzie T -połowa zakresu zmienności funkcji ψ (tzn. zakresu rozmycia statystyki odległości między warstwami) a funkcja ψ jest unormowana do gęstości warstwy $\rho_o^l = \rho_o a_3$; ρ_o -gęstość lokalna (bez uwzględniania porów). Analogicznie można uwzględnić radialną gęstość atomów w następnych warstwach (dla odległości $2a_3, 3a_3$ itd.). Metodą tą przez odjęcie od uzyskanej krzywej $4\pi r^2\rho(r)$ gęstości odległości

międzywarstwowych można otrzymać radialną funkcję dystrybucyjną jednej warstwy $4\pi r^2 \rho^l(r)$, której analiza jest łatwiejsza.

Analiza RDF jednej warstwy może przebiegać w oparciu o model średniego fragmentu idealnej warstwy heksagonalnej to znaczy o założenie zaniku amplitud kolejnych maksimów spowodowane rozmiarami cząstek, bądź w oparciu o teorię sieci zaburzonej defektami Erguna [24], tzn. o założenie zmniejszania się kolejnych maksimów RDF (liczb obsadzeń) wykładniczo - jak $\exp(-2r/L)$. Stosowalność jednego z wymienionych modeli zależy od preparatu i prawdopodobnie wśród stałych materiałów węglowych można znaleźć przykłady potwierdzające zarówno jeden model jak i drugi. Model Erguna znajduje naturalne zastosowanie w przypadkach materiałów, dla których obserwuje się maksima RDF powoli zanikające ze wzrostem odległości, przy czym wyraźne maksima struktury obserwuje się również dla odległości większych niż wymiary hipotetycznych cząstek ocenione z poszerzenia maksimów dyfrakcyjnych [14,22].

Przegląd rozpatrywanych modeli sugeruje podstawowe ramy strukturalne w jakich należy rozpatrywać strukturę węgla o słabym uporządkowaniu. Pierwszoplanowe znaczenie ma kwestia ułożenia atomów sąsiednich warstw - czy są one rozłożone przypadkowo względem atomów danej średniej warstwy (jak w modelu turbostratycznym), czy też istnieją uprzywilejowane położenia np. "nad luką" lub "nad atomem". Z odpowiedzi na to pytanie wynika najlepsze podejście do problemu wyznaczenia radialnej gęstości odległości

międzywarstwowych (zastosowanie modelu Nicholasa [106] lub Rouchy i Gatineau [11]). Dopiero wydzielenie radialnej gęstości danej warstwy stawia kwestię stosowalności opisu warstwy przez model średniego fragmentu lub model dużej gęstości defektów.

Takie systematyczne podejście interpretacyjne nie było dotąd stosowane literaturowo. Daje ono pełniejsze możliwości interpretacji strukturalnej. Próba zastosowania takiego postępowania dla wybranych stałych materiałów węglowych jest przedstawiona w rozdziale IV.3..

IV.2. METODA OBLICZANIA FUNKCJI $i(k)$ Z OBRAZU DYFRAKCYJNEGO

W rozdziale tym zostanie omówiona metoda obliczania funkcji $i(k)$ (wzór 1-23) ze zmierzonego przebiegu natężenia $I(k)$, opracowana i stosowana przez autora niniejszej pracy. Można ją traktować jako metodę normowania typu metod 1-(4) omówionych w rozdziale I. W ogólnym zarysie wykazuje ona pewne analogie do nieprecyzyjnego kryterium pochodzącego z pracy A. J. C. Wilsona [108]. Kryterium Wilsona, który rozpatruje jedynie składniki jednokrotnie, elastycznie rozproszone natężenia mierzonego, stanowi, że wartością oczekiwaną rozkładu prawdopodobieństwa wartości natężenia dla danego wektora rozproszenia jest suma czynników atomowych atomów badanej substancji. Co więcej omawiana wartość oczekiwana jest wartością średnią w obszarach przestrzeni odwrotnej [108], a więc dla substancji izotropowych :

$$\int_{k_3}^{k_4} I(k) k^2 dk = C \int_{k_3}^{k_4} F^2(k) k^2 dk \quad (4-8)$$

Powyższe uśrednianie przebiegu $I(k)$ (całka odpowiada tu sumowaniu jak przy średniej arytmetycznej) prowadzi więc do obliczenia "eksperymentalnego" przebiegu $CF^2(k)$ pod warunkiem, że uśrednianie jest na tyle lokalne (tzn. $k_4 - k_3$ jest małe), że nie zmienia wartości przebiegu $F^2(k)$.

Powyższa metoda opisana wzorem (4-8) była stosowana w literaturze (np. [109]). Jest ona raczej intuicyjna i pozbawiona ścisłych podstaw. Praca Wilsona [108] nie daje żadnych wskazówek odnośnie zakresu czy sposobu uśredniania obrazu dyfrakcyjnego jak również nie opisuje błędów popełnianych przy zastosowaniu równości typu (4-8).

W przypadku stałych materiałów węglowych, jak wynika z praktyki autora niniejszej pracy, metoda ta nie prowadzi do dobrych wyników normowania (liczenia funkcji $i(k)$) i w jej wyniku obserwuje się duże błędy RDF w obszarze $r < r_c$ (gdzie r_c - tzw. średnica twardego rdzenia odpowiadająca minimalnej odległości na jaką mogą się zbliżyć do siebie atomy badanej substancji).

W niniejszej pracy znaleziono głębsze uzasadnienie innej metody uśredniania. Opiera się ona na często wykorzystywanym fakcie, że $\rho(r) = 0$ gdy $0 < r < r_c$.

Założmy, że doświadczalny pomiar natężenia rozproszonego odbywa się w zakresie od k_1 do ∞ . Zgodnie z opisem $G_{exp}(r)$ wynikającym z rozdziału 00.1.6. :

$$G_{exp}(r) H_o^{rc}(r) = -4\pi r \rho_o^{k1}(r) H_o^{rc}(r) \quad (4-9)$$

(jak poprzednio funkcje G i S traktujemy jako antysymetryczne, funkcje H i ρ jako symetryczne). Wynika stąd, że :

$$S_{exp} * \mathfrak{F}(H_o^{rc}) = -\frac{1}{I} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mathfrak{F}(4\pi r \rho_o^{k1}(r) H_o^{rc}) \quad (4-10)$$

z wzoru (2-28) otrzymujemy więc, że :

$$\begin{aligned} S_{exp} * \mathfrak{F}(H_o^{rc}) &= -\frac{1}{I} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \mathfrak{F} \left[[(4\pi x \rho^{at}(x)) * \mathfrak{F}(H_o^{k1})] H_o^{rc} \right] = \\ &= [S H_o^{k1}] * \mathfrak{F}(H_o^{rc}) \end{aligned} \quad (4-11)$$

Analogiczna zależność (oraz wzory (4-9)+(4-11)) obowiązuje nie tylko dla funkcji H_o^{rc} ale również dla funkcji $H_a = H_o^{rc} f$, gdzie f - dowolna funkcja modyfikująca H_o^{rc} tzn. :

$$S_{exp} * \mathfrak{F}(H_a) = (S H_o^{k1}) * \mathfrak{F}(H_a) \quad (4-12)$$

Antysymetryczna funkcja $S \cdot H_o^{k1}$ przyjmuje duże wartości jedynie w okolicy zera. Można ją więc traktować jako proporcjonalną do $\delta_o(k-\Delta) - \delta_o(k+\Delta)$ gdzie $\Delta \rightarrow 0$. Podejście takie jest dokładne jeśli $\rho_o^{k1} = \rho_o^{k1}(0) = \text{const.}$ w obszarze $0 < r < r_c$, co można przyjąć w oparciu o wzór (2-31). Wtedy w sensie dystrybucyjnym [32] :

$$\mathfrak{F}(r)(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} r \exp(ikr) dr = \frac{\sqrt{2\pi}}{I} \frac{d}{dk} \delta_o(k) \quad (4-13)$$

gdzie r oznacza funkcję $f(r)=r$ a δ_o - dystrybucja delta Diraca, i wzór (4-10) przedstawi się w postaci :

$$[S_{exp} * \mathfrak{F}(H_a)](k) = 4\pi^2 \rho_o^{k1}(0) \left[\frac{d}{dk} \delta_o * \mathfrak{F}(H_a) \right](k) =$$

$$\begin{aligned}
 &= 4\pi\rho_0^{k_1(0)}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta_0(k-w)\frac{d}{dk}\mathfrak{F}(H_\alpha)(w)dw = \\
 &= (2\pi)^{3/2}\rho_0^{k_1(0)}\frac{d}{dk}\mathfrak{F}(H_\alpha)(k) \quad (4-14)
 \end{aligned}$$

$\mathfrak{F}(H_\alpha)$ jest funkcją wolno zmieniającą się z k i powyższy splot jest średnią ważoną z wagami wyznaczonymi przez wartości tej funkcji. Splot S_{exp} z TF funkcji H_α stanowiący formę uśrednienia funkcji S_{exp} wyraża się więc przez pochodną funkcji H_α i wynik jest dokładnie przewidywalny. Zakładając, że znamy $\rho_0^{k_1(0)}$ i wybierając wg. uznania funkcję $H_\alpha = H_0^{rc} f$ zawsze więc możemy przewidzieć wynik splotu S_{exp} z $\mathfrak{F}(H_\alpha)$ za pomocą wzoru (4-14).

Lewą stronę równania (4-14) możemy rozpisać uwzględniając postać funkcji S_{exp} (wg. 1-23 i 1-25) otrzymując :

$$\left[\left(x \frac{I_{exp}(x)}{C F^2(x)} \right) * \mathfrak{F}(H_\alpha) \right] (k) = Nk + (2\pi)^{3/2} \rho_0^{k_1(0)} \frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_\alpha)(k) \quad (4-15)$$

gdzie $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{F}(H_\alpha)(x) dx$. Wzór (4-15) jest splotowym odpowiednikiem zasady Normana & Krogh-Moe wyrażonej wzorem (1-37). Ponieważ tylko lewa strona równania (4-15) zależy od stałej skalującej C , więc przyjmując tablicowe wartości czynnika atomowego [27] można w oparciu o to równanie wyznaczyć stałą C i wyrazić $I_{exp}(k)$ w jednostkach absolutnych (atomowych). Procedura oparta na równaniu (4-15) jest elastyczna i umożliwia zastosowanie wielu funkcji H_α . Przykładowo, jeśli $f=1$ tzn. $H_\alpha = H_0^{rc}$ to :

$$\mathfrak{F}(H_0^{r_c})(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(r_c k)}{k} \quad \text{oraz}$$

$$\frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_a)(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k} \left[r_c \cos(r_c k) - \frac{\sin(r_c k)}{k} \right] \quad (4-16)$$

Wzór (4-15) obowiązuje dla natężenia I_{exp} opisanego jedynie przez strukturę badanej substancji gdyż obecność nieuwzględnianego tła $B(k)$ prowadzi do błędów RDF w obszarze $0 < r < r_c$ i niespełniania wyjściowej dla rozważań równości (4-9). Z dyskusji przeprowadzonej w rozdziale II i III wynika, że w przebiegu I_{exp} możemy się spodziewać udziału dodatkowych wolnozmiennych z k składników opisywanych przez funkcję tła $B(k)$. Załóżmy, że $B(k)$ oznacza tło nie uwzględnione w korekcjach, które jest obecne przy normowaniu. Wtedy oznaczając

$$I_{exp}(k) = I_s(k) + B(k) \quad (4-17)$$

gdzie $I_s(k)$ jest natężeniem opisanym jedynie przez strukturę badanej substancji, a I_{exp} - natężeniem, w którym uwzględniono znane poprawki (np. absorbcyjną, polaryzacyjną), otrzymujemy :

$$\left[\left[x \frac{I_{exp}(x)}{C F^2(x)} \right] * \mathfrak{F}(H_a) \right] (k) = Nk + (2\pi)^{3/2} \rho_0^{k1}(0) \frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_a)(k) + \left[\left[x \frac{B(x)}{C F^2(x)} \right] * \mathfrak{F}(H_a) \right] (k) \quad (4-18)$$

Obecność w mierzonym natężeniu dodatkowego tła $B(k)$ komplikuje praktyczne wykorzystanie wz.(4-15). Metoda stosowana w niniejszej pracy opiera się na zastosowaniu wzoru (4-15) dla funkcji wygładzającej (splatającej się) postaci $H_a(r) = \mathfrak{F}(H_0^{k_a})(r)$, gdzie stosują się oznaczenia

rozdziału 00.1. tzn. $H_0^{k_a}(k) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } |k| \leq k_a \\ 0 & \text{gdy } |k| > k_a \end{cases}$

Z funkcją $H_0^{k_a}$ szczególnie łatwo w praktyce obliczyć splot :

$$[f * H_0^{k_a}](x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-t) H_0^{k_a}(t) dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{x-k_a}^{x+k_a} f(t) dt \quad (4-19)$$

Funkcja $\mathfrak{F}(H_0^{k_a})$ nie spełnia dokładnie warunku $H_a = H_0^{r_c} f$ gdyż $\mathfrak{F}(H_0^{k_a}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(k_a r)}{r}$ nie jest funkcją skupioną w obszarze $|r| < r_c$. Dlatego we wzorze (4-15) wykorzystano wielokrotny splot (tzn. kwadrat, sześcián splotowy itd.): $H_0^{k_a} * H_0^{k_a} * \dots * H_0^{k_a}$ (n razy), co odpowiada :

$$H_a(r) = \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(k_a r)}{r} \right)^n \quad (4-20)$$

Oznaczmy przez r_1 wartość r taką, że $H_a(r) = 1$. Wtedy dla wszystkich $r > r_1$, $H_a(r) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$. Jeśli $r_c > r_1$ (r_c - średnica twardego rdzenia ; 0-(4)), to dla odpowiednio dużej liczby naturalnej n zadaną z góry dokładnością można uznać, że $H_a(r) = 0$ w obszarze $r > r_c$. Przykładowo gdy n=3 funkcja

$$H_a(r) = \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(2.2r)}{r} \right)^3 \quad (4-21)$$

odpowiadająca wartości $k_a = 2.2 \text{ \AA}^{-1}$ przyjmuje dla $r = 1.4 \text{ \AA}$ wartość $4 \cdot 10^{-5}$, dla $r = 1.5 \text{ \AA}$ wartość $-6 \cdot 10^{-4}$; $r = 2 \text{ \AA}$, $H_a = -0.05$; $r = 2.5 \text{ \AA}$, $H_a = -0.01$ oscylując dalej z maksymalną amplitudą $H_a = 0.011$. Wzór (4-9) jest przy tak określonej funkcji H_a spełniany tym lepiej, że w obszarze maksymalnej oscylacji H_a tzn. dla $r = 2 \text{ \AA}$, funkcje RDF stałych materiałów węglowych przyjmują minimum i równe są $-4\pi r \rho_0^{k_1}$. Dla funkcji $\mathfrak{F}(H_a)$ obowiązuje wtedy wzór (4-15), przy czym splot po prawej

stronie tego wzoru jest zgodnie z (4-19) n-krotnym (3-krotnym w przypadku funkcji H_a opisanej wzorem (4-21)) uśrednianiem w zakresie $(x-k_a, x+k_a)$. W praktyce, gdy funkcja $H_a(r)$ opisana jest wzorem (4-21), ostatni składnik równania (4-15) jest mały w porównaniu z Nk tzn. wynosi maksymalnie 6% , gdzie $N \cong 5.48$, a pochodna $\frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_a)$ przedstawia się następująco :

$$\frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_a)(k) = \begin{cases} -\frac{k}{\pi} & \text{gdy } |k| < k_a \\ \frac{k}{2\pi} - \frac{3k_a}{2\pi} & \text{gdy } |k| > k_a \end{cases} \quad (4-22)$$

Jeśli założyć, że dodatkowe tło $B(k)$ (wzór 4-17) jest na tyle wolnozmiennie, że funkcja $k \frac{B(k)}{F^2(k)}$ nie zmienia kształtu po splocie z $\mathfrak{F}(H_a)$ to równanie (4-18) można napisać jako :

$$\frac{1}{K} \left[\left(S \frac{I_{\exp}(s)}{F^2(s)} \right) * \mathfrak{F}(H_a) \right] (k) = N \left(\frac{CF^2(k) + B(k)}{F^2(k)} \right) + (2\pi)^{3/2} \rho_o^{k1}(0) \frac{C}{K} \frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H_a) \quad (4-23)$$

Powyższy wzór wykorzystano w sposób następujący :

1°. Założono, że wzór (4-23) obowiązuje również jeśli zamienić w nim funkcję $F^2(k)$ w mianowniku na $F^2(k) + RC(k)$, gdzie $C(k)$ -czynnik komptonowski, R -czynnik odrzutu (wz.2-39). Założenie to jest dobrze spełniane gdyż odpowiada stosowalności wzoru (4-12) dla funkcji :

$$S_c(k) = S_{\exp}(k) \circ D_c(k) \quad (4-24)$$

$$\text{gdzie } D_c(k) = \frac{F^2(k)}{F^2(k) + RC(k)}$$

Funkcja $D_c(k)$ maleje ze wzrostem wartości wektora rozproszenia k i działa na RDF tak samo jak czynniki uzbieżniające. Rys.(4.4) ilustruje wpływ funkcji $\mathfrak{F}(HD_c)$ na kształt pierwszego maksimum RDF dla $k_2 = 17.2 \text{ \AA}^{-1}$. Jak widać

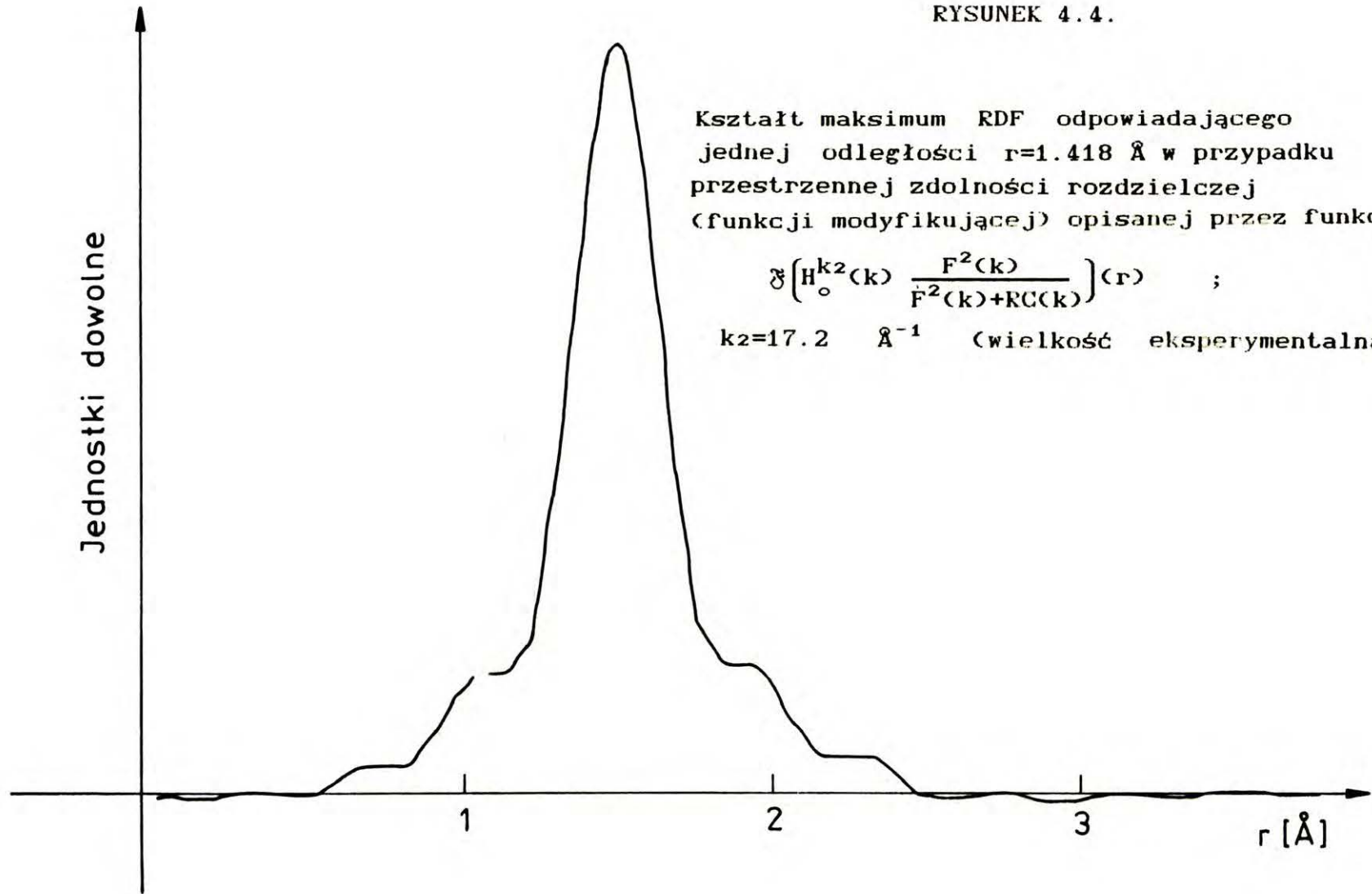
maksima RDF o takim jak pokazany na rysunku kształcie zaburzają obszar $|r| < r_c$ w małym stopniu. Tak więc jeśli funkcja $G_{exp}(r)$ jest liczona w oparciu o $S_c(k)$ to wzór (4-9) jest spełniony z dużą dokładnością nawet bez założenia, że $k_2 = \infty$.

Jeśli przyjąć, że $I_{exp}(k) = I_s(k) + C \cdot R \cdot C(k) + B(k)$, a więc, że z tła wydzielamy czynnik komptonowski, to wzór (4-23) możemy zapisać jako:

$$\frac{1}{NK} \left[\left(S \frac{I_{exp}(s)}{F^2(s) + RC(s)} \right) * \delta(H_a) \right] (k) = B_1(k) + (2\pi)^{3/2} \rho_o^{k_1}(0) \frac{C}{NK} \frac{d}{dF} \delta(H_a) \quad (4-25)$$

$$\text{gdzie } B_1(k) = \frac{C(F^2(k) + RC(k)) + B(k)}{F^2(k) + RC(k)}$$

2°. Założono ponadto, że szukana funkcja tła $B(k)$ obejmuje głównie różnice między doświadczalnymi i teoretycznymi czynnikami -atomowym i komptonowskim, dla których oscyluje względem zera podobnie jak funkcja $f(k)$ z rysunku (2.5). W przypadku takim stała normująca wyznaczona wg. Normana i Krogh-Moe z uwzględnieniem czynnika komptonowskiego [27] jest obarczona stosunkowo małym błędem, gdyż integralny wpływ dodatkowych oscylacji tła jest niewielki. Wyznaczona stała normująca C służy do obliczenia z wzoru (4-25) funkcji $B_1(k)$ w oparciu o trzykrotny spłot funkcji $k \frac{I_{exp}(k)}{F^2(k) + RC(k)}$ z funkcją H_o^{ka} oraz o założenie $\rho_o^{k_1}(0) = \rho_o$, gdzie ρ_o -średnia gęstość atomowa całej objętości preparatu. Ostatnie założenie nie wpływa znacząco na uzyskaną funkcję $B_1(k)$ ze względu na wspomniane małe względne wartości ostatniego czynnika z wzoru (4-25).



RYSUNEK 4.4.

Kształt maksimum RDF odpowiadającego jednej odległości $r=1.418 \text{ \AA}$ w przypadku przestrzennej zdolności rozdzielczej (funkcji modyfikującej) opisanej przez funkcję

$$\mathfrak{F}\left(H_o^{kz}(k) \frac{F^2(k)}{F^2(k)+RC(k)}\right)(r) \quad ;$$

$kz=17.2 \text{ \AA}^{-1}$ (wielkość eksperymentalna).

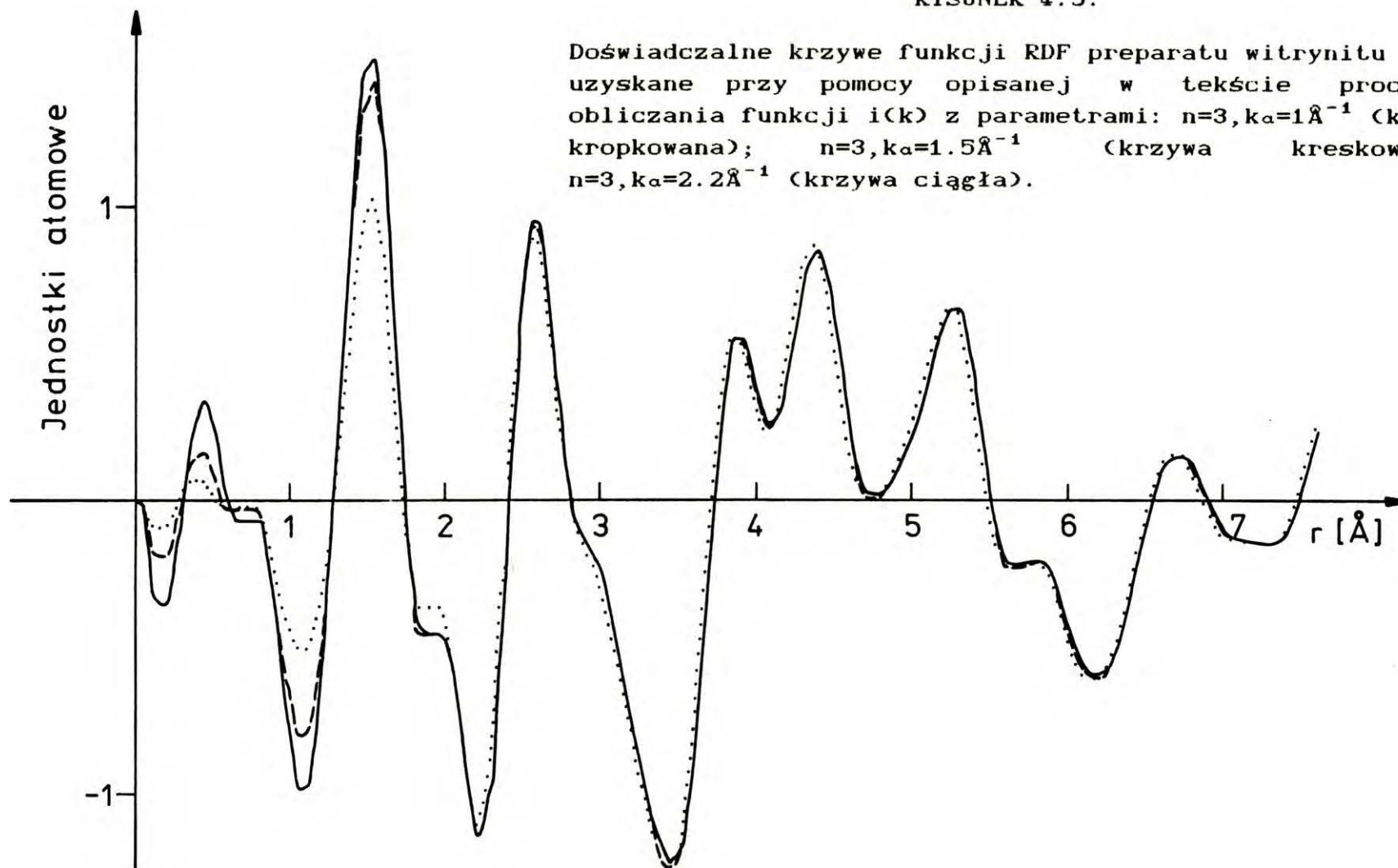
Obliczona funkcja $B_1(k)$ jest, z definicji, średnim tłem oscylacji strukturalnych a więc przebiegiem poprowadzonym tak, aby obraz dyfrakcyjny rozpatrywany względem niego nie prowadził do błędów (oscylacji) RDF w obszarze $0 < r < r_c$; tzn:

$$i(k) = \frac{1}{C} \frac{I_{exp}(k) - B_1(k) (F^2(k) + RC(k))}{F^2(k)} \quad (4-26)$$

Obliczona w oparciu o $B_1(k)$ krzywa RDF nie wykazuje znaczących oscylacji w obszarze $|r| < r_c$ gdyż wolnozmiennie błędy obrazu dyfrakcyjnego są zawarte w $B_1(k)$ i przy obliczaniu funkcji $i(k)$ (wz. 4-26) są odjęte. Należy podkreślić, że przedstawiona powyżej metoda liczenia funkcji $i(k)$ traktuje praktycznie oddzielnie problem znalezienia średniego tła oscylacji strukturalnych i problem wyznaczenia stałej normującej C . Można więc traktować rozłącznie problem błędów w przebiegu RDF oraz problem błędu stałej przeliczającej wartości tej funkcji do skali jednostek atomowych (co prowadzi do równomiernej zmiany wszystkich liczb obsadzeń). Błędy w przebiegu RDF związane są z faktem, że funkcja $H_a(r)$ opisana wzorem (4-21) nie zeruje się w obszarze $r > r_c$, oraz z faktem, że w praktyce zakres wszystkich splotów jest ograniczony do maksymalnej wartości wektora rozproszenia. Ponieważ jednak, jak podano wcześniej, w obszarze $r > r_c$ funkcja $G_{exp}(r)H_a(r)$ różni się od $-4\pi r \rho_o^{k1}(r)H_a(r)$ maksymalnie o ok. 1% wartości $4\pi r \rho(r)$ i różnica maleje z odległością, więc różnica ta jest również mała integralnie i w oparciu o twierdzenie Plancherela [32] można sądzić, że pierwsze z

wymienionych źródeł błędów nie prowadzi do dużych błędów funkcji $B_1(k)$. Efekt ograniczonego zakresu splotów jest w praktyce obliczeniowej zmniejszany przez skracanie zakresu uśredniania (zawężanie funkcji $H_0^{k\alpha}$) wraz ze zbliżaniem się w trakcie liczenia splotu do górnej granicy pomiarowej k_2 . Wynik splotu w obszarze k bliskim k_2 dopasowuje się więc (lepiej niż splot z funkcją $H_0^{k\alpha}$) do oscylacji natężenia - również oscylacji strukturalnych. Efektem jest odejmowanie wraz z $B_1(k)$ części oscylacji strukturalnych w obszarze k bliskim k_2 co jest analogiczne do tłumienia oscylacji w tym obszarze za pomocą czynnika uzbieżniającego $D(k)$ (rozdział 00.1.2.). Widać więc, że uzyskana w wyniku przedstawionej metody funkcja RDF charakteryzuje się przestrzenną zdolnością rozdzielczą nieco gorszą od przewidywanej teoretycznie za pomocą funkcji $\mathfrak{F}(HD)$ (gdzie $D(k)$ - zastosowany sztuczny czynnik uzbieżniający). Z praktyki autora wynika jednak, że efekt ten nie odgrywa dużej roli, a obserwuje się praktycznie efekty niedokładnego spełniania innego wymienionego założenia metody polegające na tym, że funkcja $k \frac{B(k)}{F^2(k)+RC(k)}$ prawdopodobnie zmienia nieco swój kształt po splocie z $\mathfrak{F}(H_\alpha)$ gdy zakres splotu (parametr k_α) jest duży. Efekt ten można ocenić wykorzystując fakt, że obliczana funkcja $B_1(k)$ zależy w opisywanym przypadku od dwóch parametrów - n i k_α (wzór 4-20). Można zbadać doświadczalnie wpływ obu parametrów na uzyskiwane (przez obliczenie funkcji $i(k)$) krzywe RDF. Rys.(4.5) przedstawia doświadczalne krzywe $G(r)=4\pi r(\rho(r)-\rho_0^{k_1}(r))$

RYSUNEK 4.5.



tego samego preparatu -stałego materiału węglowego (witrynit t.35) poddanego obróbce termicznej w temperaturze 1000°C obliczone w trzech przypadkach: 1°) $n=3, k_{\alpha}=1 \text{ \AA}^{-1}$; 2°) $n=3, k_{\alpha}=1.5 \text{ \AA}^{-1}$; 3°) $n=3, k_{\alpha}=2.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Głównym efektem zmiany parametru zakresu uśredniania k_{α} jest zmiana zachowania funkcji G w obszarze $r < r_c$ oraz zmiana amplitudy pierwszego fizycznego maksimum, które rośnie ze wzrostem k_{α} osiągając wartość maksymalną dla $k_{\alpha} \geq 2 \text{ \AA}$ (zmiana między krzywymi odpowiadającymi $k_{\alpha}=1.5 \text{ \AA}$ i $k_{\alpha}=2.2 \text{ \AA}$ już jest niewielka). W pozostałym obszarze funkcje G praktycznie się pokrywają co sugeruje, że błędy związane z niespełnianiem dyskutowanego założenia nie propagują się na obszar interpretowalny strukturalnie. Postać hłędów w obszarze "niefizycznym" tzn. dla $r < r_c$ zmienia się, przy czym zwiększają się one raczej przy wzroście k_{α} co odpowiada coraz mniej lokalnemu uśrednianiu zmieniającemu funkcję $k \frac{B(k)}{F^2(k)+RC(k)}$ w większym stopniu.

Sumując etapy proponowanej procedury normowania (wyznaczania funkcji $i(k)$) można w niej wyróżnić następujące kolejne etapy:

- obliczenie (interpolację) tablicowych wartości funkcji $F^2(k)$ i $RC(k)$;
- obliczenie stałej normującej C (wg. Krogh-Moe & Normana);
- trzykrotne uśrednianie doświadczalnej funkcji $k \frac{I_{exp}(k)}{F^2(k)+RC(k)}$ nad obszarem $2k_{\alpha} = 4.4 \text{ \AA}^{-1}$ zgodnie z wzorem (4-19);
- obliczenie funkcji $B_1(k)$ ze wzoru (4-25) w oparciu o

wynik powyższego uśredniania i znane wartości pochodnej $\frac{d}{dk} \mathfrak{F}(H\alpha)$, oraz gęstości $\rho_o^{k1}(0) \cong \rho_o$;

- obliczenie funkcji $i(k)$ ze wzoru (4-26).

IV.3. INTERPRETACJA KRZYWEJ $k_i(k)$ I RADIALNEJ FUNKCJI DYSTRYBUCYJNEJ

Metodę interpretacji omówiono na przykładzie wyników badań kilku wybranych dla przykładu preparatów. W oparciu o metodę pomiaru podaną w rozdziale IIII przeprowadzono badania trzech preparatów koksów otrzymanych w temperaturze 1000°C :

1. - z ekstraktu węgla gazowego ,
2. - z ekstraktu węgla płomiennego ,
3. - z ekstraktu węgla ortokoksowego.

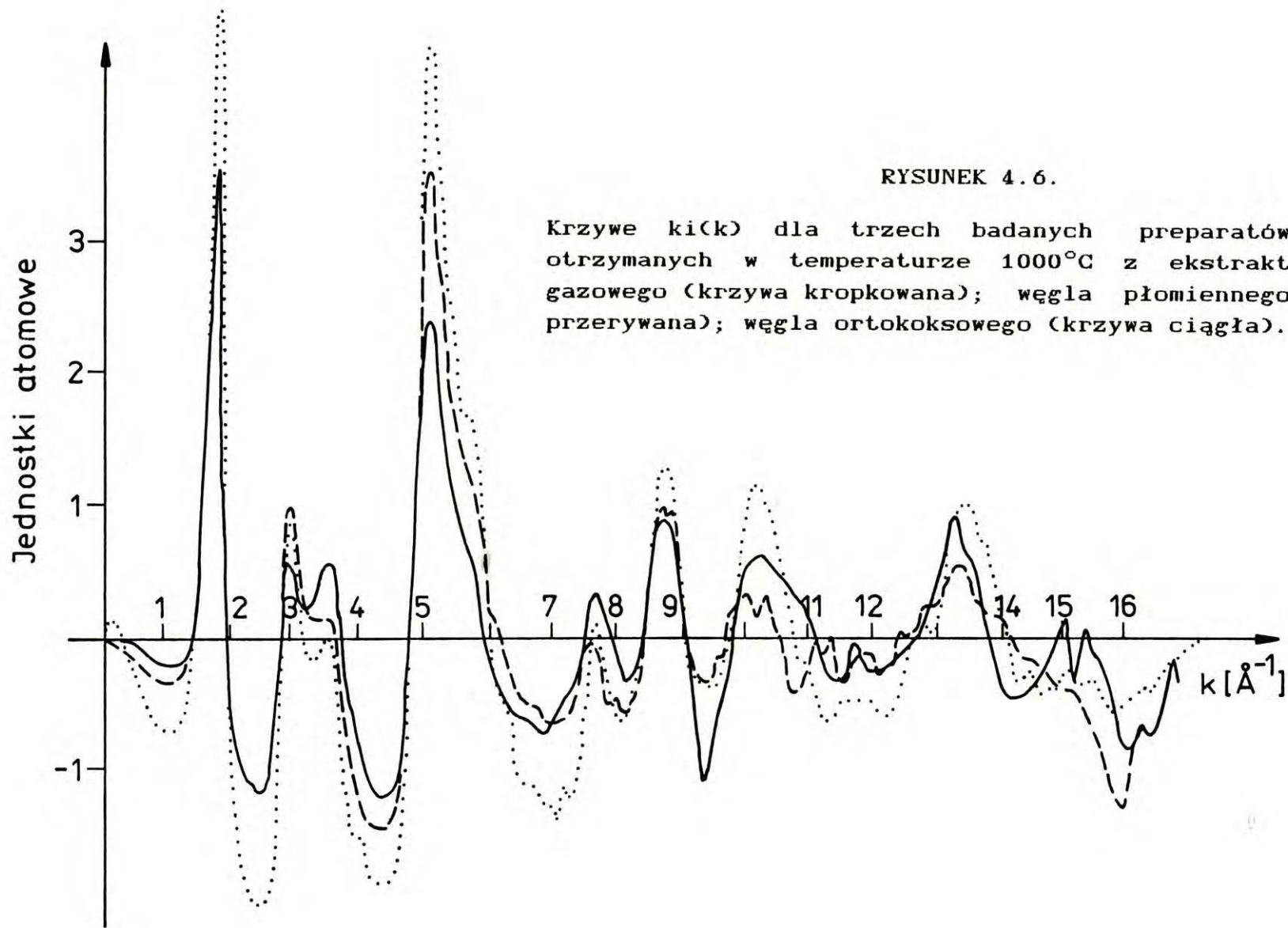
Mierzone efekty tekstury (porównanie obrazów dyfrakcyjnych - odbiciowego i transmisyjnego) są w przybliżeniu jednakowe. Dla wszystkich preparatów przyjęto wartości krzywej biegunowej $P(\xi)$ opisane wzorem (3-44). Parametry makroskopowe charakteryzujące pastylki wykonane do badań wg. metodyki opisanej w rozdziale IIII.3.3. podaje tabela (4/1).

TABELA (4/1)

Preparat	masa M [g]	grubość pastylki T [cm]	współczynnik absorbpcji liniowej μ [1/cm]	gęstość [gcm ⁻³]	gęstość atomowa ρ_o [atÅ ⁻³]
1	1.442	0.24	0.610	0.976	0.0489
2	1.410	0.23	0.622	0.996	0.0499
3	1.462	0.27	0.550	0.880	0.0441

Wartości współczynnika absorpcji liniowej wyznaczano w oparciu o dane tablicowe [27] μ/ρ oraz o makroskopową gęstość.

Dla wymienionych preparatów zmierzono kątowe rozkłady natężenia w dwóch geometriach pomiarowych -transmisyjnej i odbiciowej symetrycznej. Zestawienie obu krzywych doświadczalnych dla preparatu 3 przedstawia przykładowo rys.3.11. Ponieważ zestawienie takie nie ilustruje wielkości zmierzonych oscylacji strukturalnych obrazu dyfrakcyjnego dla dużych wartości wektora rozproszenia k (ze względu na ich szybki zanik), dane pomiarowe przedstawiono za pomocą obliczonych krzywych $k_i(k)$ (rys.4.6), na których oscylacje strukturalne dla dużych wartości k są bardziej wyeksponowane. Rys.4.6 ilustruje również w przybliżeniu wielkość szumu statystycznego. Krzywe $k_i(k)$ liczone w oparciu o dane zmierzone w geometrii odbiciowej przeprowadzając poprawki: polaryzacyjną (wg. 000.3.2), absorbcyjną (wg. wzorów (3-11)÷(3-15)) oraz stosując metodę wyznaczania funkcji $i(k)$ i stałej normującej opisaną w rozdziale 0V.2.. Nie stosowano poprawki na rozpraszanie dwukrotne (rozdział 00.3.). Zgodnie z dyskusją w rozdziale 0V.2., ze względu na wolnozmienny z k przebieg natężenia rozpraszanego dwukrotnie, nie powinno ono wpływać na kształt funkcji $i(k)$. Wpływ rozpraszania dwukrotnego na wartość stałej normującej oceniono wg. oszacowań podanych w rozdziale 00.3. na ok. 2% i stąd stała C wyznaczona z wzoru (1-39) jest zawyżona o ok. 2%. Prowadzi to do odpowiedniego



RYSUNEK 4.6.

Krzywe $k_i(k)$ dla trzech badanych preparatów koksów otrzymanych w temperaturze 1000°C z ekstraktu: węgla gazowego (krzywa kropkowana); węgla płomiennego (krzywa przerywana); węgla ortokoksowego (krzywa ciągła).

zaniżenia wartości funkcji RDF. Nie zmienia to jednak w istotny sposób interpretowanych liczb obsadzeń odległości międzyatomowych, których błąd związany z innymi efektami (tekstura, błąd oceny gęstości $\rho_o^{k1}(r)$, błąd rozkładu krzywej na osobne maksima) znacznie przekracza podaną wartość 2%. W korekcjach nie uwzględniano również innych wartości poprawki absorbcyjnej dla rozpraszania komptonowskiego. Wielkość poprawki absorpcyjnej dla rozpraszania komptonowskiego różni się od wielkości odpowiadającej składowej elastycznie rozproszonej o maksymalnie 2.1%, przy czym współczynnik absorbcji liniowej dla promieniowania komptonowskiego jest oczywiście większy. Zaniedbanie omawianej różnicy prowadzi do zawyżenia stałej $1/C$, a więc wartości funkcji $ki(k)$, o 1.2%. Należy więc wartości funkcji $G(r)$ pomnożyć przez 0.988. Uwzględniając omówione wyżej zaniżenie wartości RDF związane z nieuwzględnianiem rozpraszania dwukrotnego, sumaryczny efekt polega na niewielkim zaniżeniu wartości RDF o ok. 1%. W stosunku do omawianych dalej błędów oceny liczb obsadzeń z doświadczalnych krzywych RDF, wielkość tę można zaniedbać. Omawiany błąd poprawki absorbcyjnej ma jednostajny, wolnozmienny przebieg i nie wpływa na kształt funkcji $i(k)$ uzyskanej w wyniku procedury opisanej w rozdziale IV.2..

W oparciu o obliczone ze zmierzonych obrazów dyfrakcyjnych krzywe $ki(k)$ wyznaczono położenie maksimum (002) oraz refleksu sieci dwuwymiarowej (10) (opisywanego dwoma wskaźnikami (hk)). Aby zilustrować wielkość poprawek

związanych : 1°-z absorbcją preparatu, 2°-z zastosowaniem modelu turbostratycznego i 3°- z teksturą preparatu. W dalszym ciągu przedstawione będą przykładowe wartości obliczone dla preparatu 3. Wielkości te są typowe i określają charakter i wielkość zmian związanych z zastosowaniem poprawek. Z uzyskanej krzywej $k_i(k)$ obliczono położenia maksimum dopasowując parabolę do pięciu punktów najbliższych maksimum. Otrzymano : $2\theta = 11.76(6)^\circ$ (dla refleksu (002)) i $2\theta = 19.49(5)^\circ$ (refleks (10)). Szerokości maksimum wynosiły 0.255\AA^{-1} (002) oraz 0.435\AA^{-1} (10) (w skali długości wektora rozproszenia k). Obliczone szerokości odpowiadają średnim charakterystycznym rozmiarom :

w kierunku [002] $D_c = 32.7 \text{\AA}$, gdzie $D_c = 2\pi/b_k$, b_k -szerokość połówkowa maksimum w skali długości wektora rozproszenia k (wzór Scherrera [113]), oraz w kierunku [10] $D_a = 36.7 \text{\AA}$,

gdzie

$$D_a = 1.84 \cdot 2\pi/b_k \quad (4-27)$$

(wg. Warren'a [14]). Obie wartości obliczono przy założeniu, że poszerzenie profilu związanego z absorbcją wynosi $2\langle x \rangle$ (wzór 3-9 oraz 3-5 odpowiadający geometrii odbiciowej), co nieco zawyża D_c i D_a . Bez dodatkowego uwzględnienia poszerzeń absorbcyjnych podane wyżej odległości wyniosłyby 24.6\AA [002] i 26.6\AA [10], co jest najbardziej zaniżoną oceną charakterystycznych rozmiarów D_c i D_a . Wielkości te odpowiadają rozmiarom średniej cząstki, tylko przy założeniu, że poszerzenie maksimum dyfrakcyjnych jest związane wyłącznie z wielkością cząstek. Jeśli w rozważanej strukturze nie mamy do czynienia z osobnymi

cząstkami o skali wielkości kilkudziesięciu Å, to wielkość D_c i D_a jest bliska podwojonej średniej odległości między defektami (Ergun [24]).

Efekt niesymetrycznego rozmycia związany z absorpcją w preparacie powoduje przesunięcie maksimum w kierunku mniejszych kątów o wartość (zgodnie z wz. 3-9) $\Delta(2\theta)=0.20(5)^\circ$ (refleks (002)) oraz $\Delta(2\theta)=0.35(1)^\circ$ (refleks (10)). Zastosowanie modelu turbostratycznego do opisu struktury preparatu zmienia interpretację położenia maksimum sieci dwuwymiarowej. Odległości międzypłaszczyznowej związanej z danym maksimum sieci dwuwymiarowej odpowiada wartość wektora rozproszenia :

$$k_h = k_{max} - \frac{0.326}{D_a} 2\pi \quad (4-28)$$

gdzie k_{max} odpowiada zmierzonemu położeniu maksimum. Tak więc poprawiona wartość k_h odpowiada położeniu kątowemu $2\theta = 19.52(6)^\circ$ maksimum sieci dwuwymiarowej (10).

Wpływ tekstury preparatu na położenie maksimum dyfrakcyjnych podają W. Ruland i H. Tompa [22]. Zmierzony dla preparatu 3 przebieg funkcji $P(\xi)$ podaje wzór (3-44). Odpowiada on wprowadzonemu w pracy Rulanda i Tompy [22] parametrowi tekstury $q \approx 0.2$. Powyższa wartość parametru q odpowiada w omawianej pracy zaniedbywalnie małej poprawce do położenia maksimum k_{max} oraz niewielkiemu powiększeniu stałej $D_a b_k / (2\pi)$ (równej wg. Warrena [14] 1.84) do wartości równej w przybliżeniu 2. Odpowiada to stwierdzeniu, że rzeczywista wartość D_a jest nieco większa od podanej wyżej i wynosi ok. 40 Å. Ocena efektu tekstury

może być obarczona błędem gdyż opis teoretyczny krzywej biegunowej wg. pracy Rulanda i Tompy [22] różni się od stosowanych w literaturze- również od stosowanego w niniejszej pracy. Zastosowaną do opisywanego przypadku wartość parametru $q \cong 0.2$ wyznaczono z najlepszego dopasowania krzywej $P(\xi)$ opisanej wzorem (3-44) do funkcji teoretycznej z pracy [22]. Różnice obu funkcji sięgają jednak ok. 20% a konsekwencje takiej niezgodności są trudne do oceny. Z przeprowadzonego przez autora niniejszej pracy porównania wartości odległości międzyatomowych obliczonych przy założeniu różnych krzywych biegunowych widać, że zastosowanie modelu z pracy Rulanda i Tompy [22] opisuje jakościowo wpływ tekstury na rozważane parametry, a wartości liczbowe poprawek są poprawne co do rzędu wielkości.

Ostatecznie otrzymuje się odległości międzypłaszczyznowe $d_{(002)} = 3.40(8) \text{ \AA}$ oraz $d_{(10)} = 2.09(6) \text{ \AA}$ dla struktury turbostratycznej. W przypadku założenia struktury skorelowanej przestrzennie (rezygnacji z założenia struktury turbostratycznej) obliczona odległość $d_{(10)}$ wynosi $2.06(2) \text{ \AA}$. Charakterystyczne rozmiary wynoszą w przybliżeniu: $D_c \cong 33 \text{ \AA}$, $D_a \cong 40 \text{ \AA}$. Odległość $d_{(10)}$ dla idealnej sieci heksagonalnej odpowiada najbliższej odległości między atomami węgla równej 1.40 \AA (model turbostratyczny) oraz $1.37(5) \text{ \AA}$ (model zakładający korelacje między położeniami atomów sąsiednich warstw).

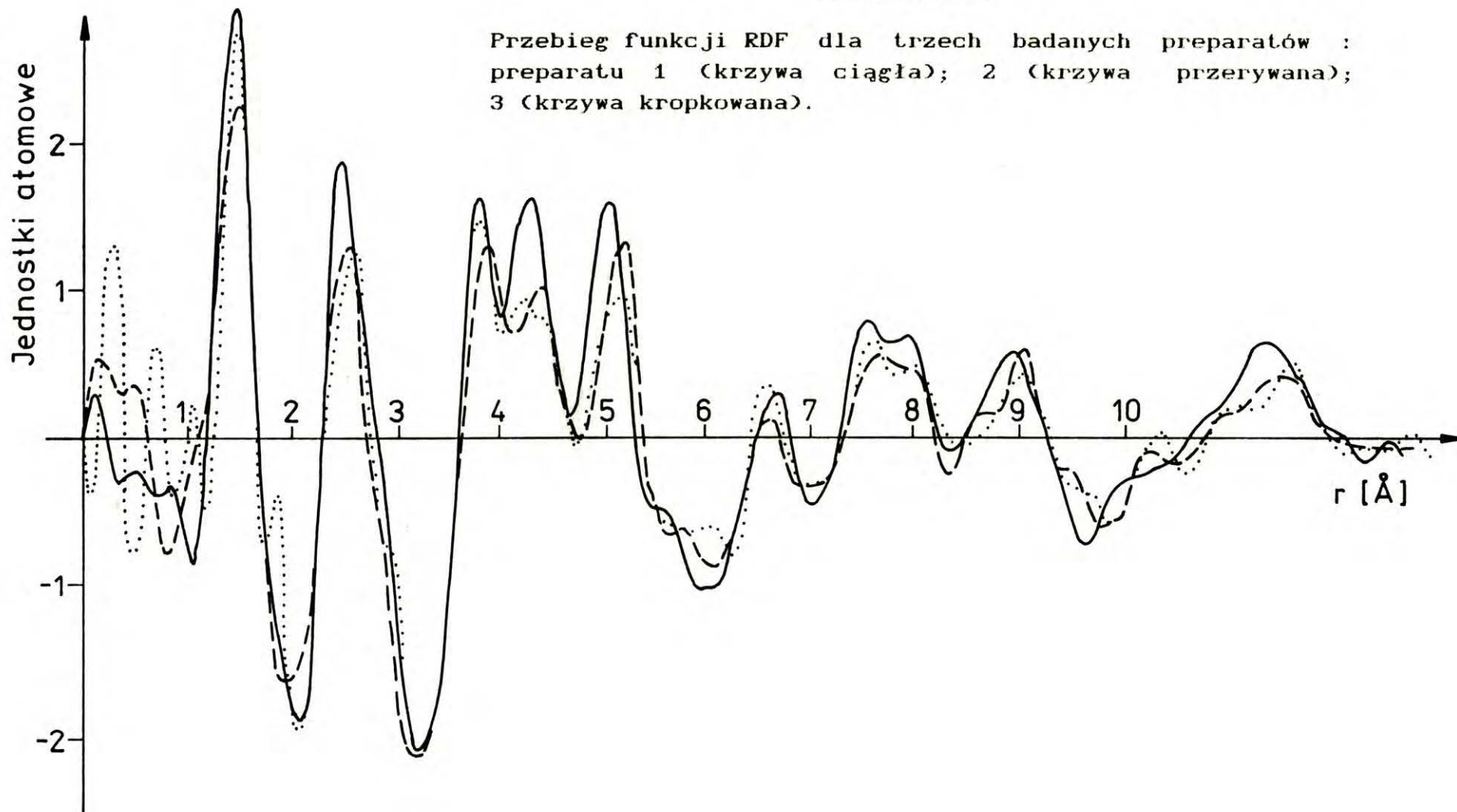
Do obliczenia funkcji $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_o^{k1}(r))$ nie przeprowadzano korekcji niesymetrycznych rozmyć absorbcyjnych

opisanej w rozdziale 000 (opartej na wzorze 3-18). Wpływ wspomnianych rozmyć uwzględniano w analizie położenia maksimum krzywej RDF w oparciu o tabelę (3/2) i dyskusję podaną w rozdziale 000 .

Przy obliczaniu przedstawionych krzywych $k_1(k)$ zastosowano sztuczny czynnik temperaturowy opisany wzorem (2-14) z parametrem α takim, aby $\exp(-\alpha k^2) = 0.1$. Z krzywych tych obliczono funkcje $G(r) = 4\pi r (\rho(r) - \rho_0^{k_1}(r))$ przedstawione na rys. (4.7). Obliczone wartości ρ_0 [$\text{at}\text{\AA}^{-3}$] są bliskie wartościom $\rho_0^{k_1}(0)$ ocenianym doświadczalnie z nachylenia tła obejmującego podstawy pierwszych maksimum. Fakt ten sugeruje strukturę "słabo wypełnioną" - o dużej liczbie luk, która jest odpowiedzialna za zmniejszenie wartości ρ_0 w stosunku do wartości odpowiadającej układowi płaszczyzn grafitowych $\rho_0^G = 0.383 [\text{at}\ \text{\AA}^{-2}] / a_3 [\text{\AA}]$, dla grafitu $a_3 = 3.354\text{\AA}$ i $\rho_0^G = 0.114 \text{at}\text{\AA}^{-3}$. Jak wynika z tabeli (4/1) wartości doświadczalne ρ_0 są ponad dwa razy mniejsze od odpowiadających grafitowi. Zgodnie z rozdziałem 00.1.6. w przypadku obecności dużych porów i litych cząstek gęstość $\rho_0^{k_1}(0)$ obserwowana na RDF powinna się różnić od ρ_0 i być bliższa ρ_0^G . Fakt, że nie ma to miejsca dla badanych preparatów świadczy o braku dużych litych cząstek o gęstości bliskiej grafitowej. Obserwowana gęstość $4\pi r \rho_0^{k_1}(r)$ jest wynikiem uśredniania gęstości $4\pi r \rho(r)$ w zakresie mniejszym niż ok. 20\AA (co odpowiada wzorowi 2-29 i doświadczalnej wartości $k_1 \approx 0.3\text{\AA}^{-1}$). Można więc funkcję $-4\pi r \rho_0^{k_1}(r)$ traktować w zakresie analizy ($1 \div 6\text{\AA}$) jako liniową.

RYSUNEK 4.7.

Przebieg funkcji RDF dla trzech badanych preparatów :
preparatu 1 (krzywa ciągła); 2 (krzywa przerywana);
3 (krzywa kropkowana).

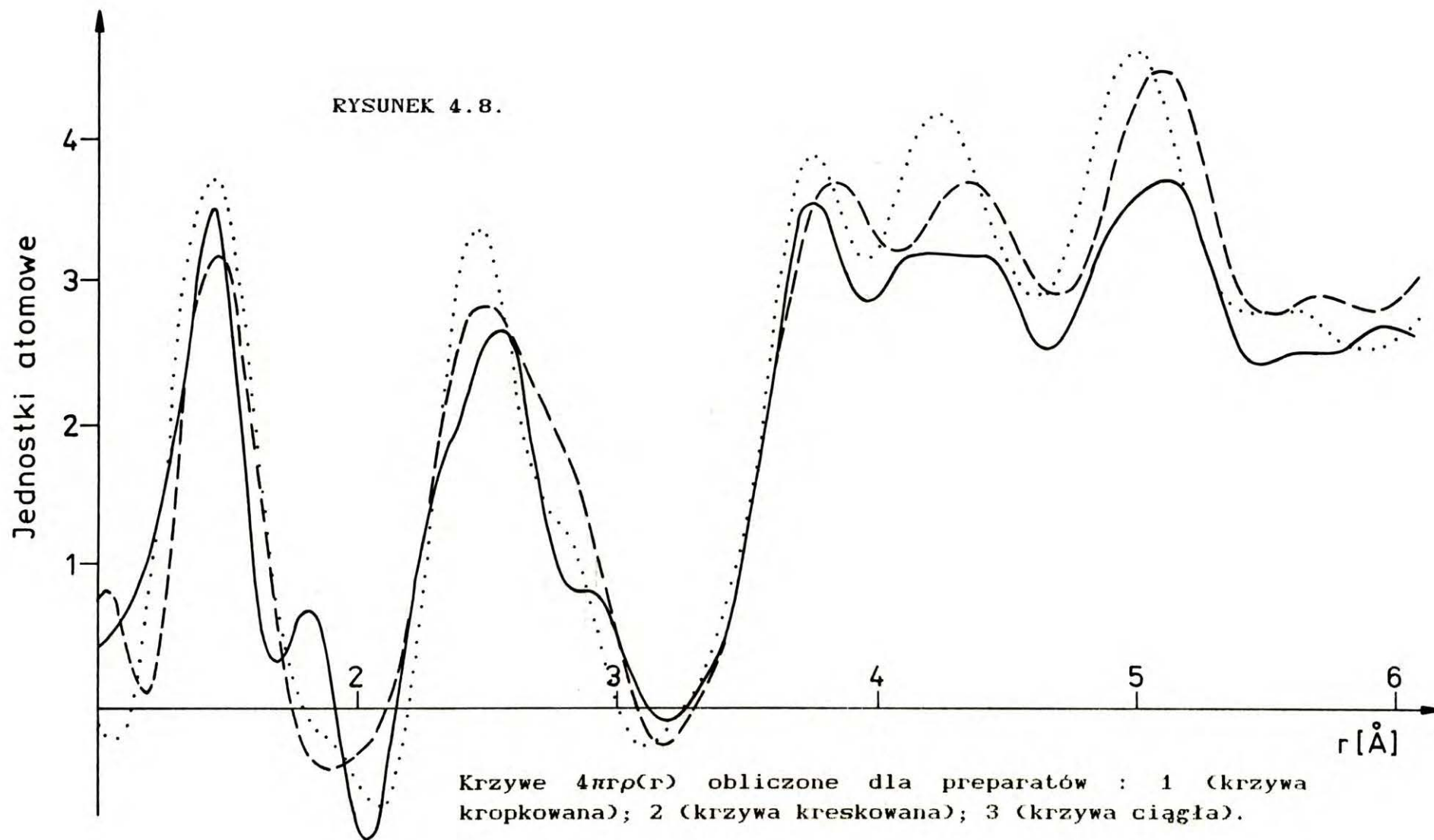


Zgodnie z wynikami rozdziału 000 przyjęto, że przesunięcia maksimów RDF związane z absorbcją i z teksturą nie uniemożliwiają identyfikacji typu odległości międzyatomowej, której odpowiada maksimum, tzn. jego roli w strukturze grafitu (lub w strukturze turbostratycznej). Założenie to jest potwierdzone przez kształt uzyskanych krzywych RDF, na których można wyróżnić osobne interpretowalne maksima odpowiadające mikrostrukturze typu grafitu. Dlatego w niniejszej pracy przyjęto metodę analizy krzywych RDF idącą dwiema drogami: rozpatrywane są niezależnie liczby obsadzeń kolejnych wyznaczonych odległości oraz dokładne wartości samych odległości, przy wyznaczeniu których konieczne jest uwzględnienie zarówno rozmyć niesymetrycznych (absorbcyjnych) jak i tekstury preparatu. Jest to tym bardziej uzasadnione, że do oceny wpływu tekstury na położenie maksimum RDF konieczna jest identyfikacja roli tej odległości w strukturze (tzn. kąta η -rozdział 000.3).

Ponieważ krzywa $-4\pi r\rho_0$ przebiega przez podstawy pierwszych maksimów RDF, więc dla omawianych preparatów przyjęto $\rho_0^{k1}=\rho_0$ i w oparciu o to założenie obliczono krzywe $4\pi r\rho(r)$ (rys.4.8). Krzywe tego typu można analizować w oparciu o różne założenia modelowe.

W badaniach struktury szkieł stosowano np.[107] modele

- model średniego krystalitu
- model przypadkowych wiązań (ang. random network)
- model quasikrystaliczny (zakładający ciągły rozkład gęstości poza obszarem skończonej średniej cząstki.



W przypadku stałych materiałów węglowych główne, stosowane założenia można ująć schematycznie jako :

- 1- istnienie skorelowania położenia atomów sąsiednich warstw (odpowiednik modelu średniego krystalitu);
- 2- brak korelacji położenia atomów sąsiednich warstw, zgodnie z modelem turbostratycznym. Założenie to prowadzi (w analogii do modelu quasikrystalicznego) do założenia stałej gęstości powierzchniowej sąsiednich warstw i możliwości odjęcia wpływu sąsiednich warstw wg. [106].

Przy drugim założeniu do analizy uzyskanej gęstości radialnej jednej, średniej warstwy można zastosować model średniego fragmentu warstwy (analogią do modelu średniego krystalitu), bądź model typu teorii zaburzonej sieci Erguna [24]. W pierwszym przypadku stosunki liczb obsadzeń kolejnych odległości międzyatomowych do liczb odpowiadających idealnej warstwie heksagonalnej zmniejszają się wg. prawa zależnego od kształtu średniego fragmentu [Ergun [98]], w drugim wg. prawa wykładniczego (podanego w rozdziale IV.1., Ergun [24]).

Do analizy kolejnych liczb obsadzeń rozkładano krzywą $4\pi r\rho(r)$ na krzywe Gaussa za pomocą opracowanej przez autora niniejszej pracy i omówionej niżej procedury.

Opracowane postępowanie wykorzystuje dwie główne procedury :

1. Procedura wyznaczenia liczby maksimów oraz ich przybliżonych położenia i amplitud za pomocą liczby i położenia lokalnych minimów drugiej pochodnej badanej

krzywej.

Założenia tej procedury w ogólnym zarysie postępowania są podobne do schematycznie zaznaczonych w pracy Naidu i Houska [112], która jednak nie rozwiązuje większości praktycznych zagadnień.

2. Procedura znalezienia najlepszego dopasowania krzywej o danym kształcie (np. krzywej Gaussa) do wybranego kolejnego maksimum badanej krzywej w zakresie określonym zakresem lokalnego minimum drugiej pochodnej.

Opracowany program pracuje w trybie interakcyjnym i każdorazowo operator decyduje o strategii rozkładu krzywej. Przykładowo, jeśli rozkładamy krzywą f na krzywe o kształcie maksimum opisanym funkcją g (kolejne maksima g_1, g_2, \dots itd.) to wykonujemy najpierw procedurę 1 na krzywej f i wybieramy z listy maksimumów pierwsze maksimum znaczące (odpowiadające lokalnemu maksimum krzywej f). Dla tego maksimum wykonujemy procedurę 2 uzyskując dopasowaną krzywą g_1 . Następnie wykonujemy procedurę 1 na krzywej $f-g_1$ ustalając nową listę maksimumów i położeń (oraz amplitud). Z tej listy wybieramy następne znaczące maksimum wykonując dla niego procedurę 2 i uzyskując krzywą g_2 . Wykonujemy procedurę 1 na krzywej $f-g_2$ a następnie ponownie procedurę 2 dla maksimum odpowiadającego wyznaczonemu uprzednio maksimum g_1 (obecnie nieco zmienionego) wyznaczając nową krzywą g_1 . Następnie ponawiamy procedurę 1 na krzywej $f-g_1$ i procedurę 2 dla maksimum odpowiadającego wyznaczonemu uprzednio maksimum g_2 itd.. Postępowanie takie iterujemy

aż do ustalenia się krzywej ξ_1 i ξ_2 . W przypadku profili złożonych z nakładających się trzech bądź więcej maksimów strategia rozkładu krzywej musi uwzględniać naprzemienne dopasowania trzech bądź więcej maksimów tzn. np. znajdować krzywą ξ_1 z f , ξ_2 z $f - \xi_1$, ξ_3 z $f - \xi_1 - \xi_2$, ξ_1 z $f - \xi_2 - \xi_3$, ξ_2 z $f - \xi_1 - \xi_3$, ξ_3 z $f - \xi_1 - \xi_2$ itd..

Praktyczna realizacja algorytmu jest nieco utrudniona szumami, co stwarza konieczność wygładzania drugiej pochodnej. Pojawianie się części ujemnej f w trakcie realizacji algorytmu może spowalniać jego zbieżność, dlatego program dopasowania (procedura 2) dotyczy jedynie obszaru gdzie funkcja $f - \sum \xi_i$ jest dodatnia.

Praktyczny test przedstawionego algorytmu wykonano na krzywej f będącej sumą dwóch nakładających się krzywych Gaussa (w punkcie 2.0 i 2.4), których odległość wzajemna była bliska sumie szerokości połówkowych obu krzywych (szerokości te były różne). Sumaryczny profil był pojedynczym, lekko niesymetrycznym maksimum. Podany wyżej algorytm wykazywał dla takiej krzywej stosunkowo szybką zbieżność i po pięciu iteracjach uzyskano położenia maksimów 2.004 oraz 2.409 oraz ich pola z błędami odpowiednio 6% i 10%. Po 8 iteracjach położenia wynosiły 2.002 i 2.403 a pola odpowiadały błędom odpowiednio 2% i 4%.

W oparciu o przedstawioną wyżej procedurę rozłożono krzywe $4\pi r \rho(r)$ na krzywe Gaussa $A_i \exp(-(r-r_i)^2/D_i)$ w zakresie $1 \div 6 \text{ \AA}$ i wyznaczono liczby obsadzeń odległości r_i jako $P_i = A_i r_i \sqrt{\pi D_i}$. Liczby obsadzeń odpowiadają krzywej

$4\pi r^2 \rho(r)$ lecz krzywa $4\pi r \rho(r)$ jest dogodniejsza do opracowania numerycznego a, co więcej, jak widać np. z wzoru (2-11) właśnie krzywej $4\pi r \rho(r)$ odpowiadają symetryczne maksima o położeniu odpowiadającym odległości międzyatomowej.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zastosowanie opisanej wyżej procedury rozkładania profilu na osobne maksima może być w praktyce utrudnione. Może to być spowodowane niegaussowskim kształtem poszczególnych maksimów fizycznych, które są sumą wkładów od kilku odległości międzyatomowych i np. mogą być niesymetryczne. W opisanej metodzie liczba osobnych rozważanych maksimów jest wyznaczana przez liczbę lokalnych minimów drugiej pochodnej i w praktyce łączy ona razem grupy położonych blisko siebie maksimów (odległości międzyatomowych). Traktowanie lokalnych maksimów jako gaussowskie jest uzasadnione w przybliżeniu gdy trzeba oszacować sumaryczne wagi pasm odległości, może jednak prowadzić w trakcie samouzgadniania udziałów różnych wkładów g_1, g_2, g_3 itd. do niestabilności np. rozbieżności procedury, bądź po uzgodnieniu do zafałszowania udziału niektórych maksimów. Ponieważ w trakcie uzgadniania poszczególne udziały oscylują, tzn. są szacowane z niedomiarem bądź z nadmiarem, więc przyjęto, że rzeczywiste wagi kilku rozważanych pasm odległości są wyznaczone z błędem określonym przez maksymalny rozrzut uzyskiwanych wartości w trakcie uzgadniania.

Tabela (4/2) zawiera wartości wyznaczonych odległości międzyatomowych oraz zakres możliwych wartości liczb obsadzeń a na rys.(4.9) przedstawiono przebieg stosunku obliczonych liczb obsadzeń dla tych samych preparatów 1,2,3 omawianych na początku rozdziału, do liczb odpowiadających idealnej strukturze grafitu. Pionowymi odcinkami zaznaczono zakres uzyskiwanych w trakcie uzgadniania wartości. Wyznaczone odległości nie są poprawione ani o efekt niesymetrycznego rozmycia absorbcyjnego ani o wpływ tekstury preparatu. Ich wielkość dyskutowana jest dalej w tekście.

TABELA (4/2)

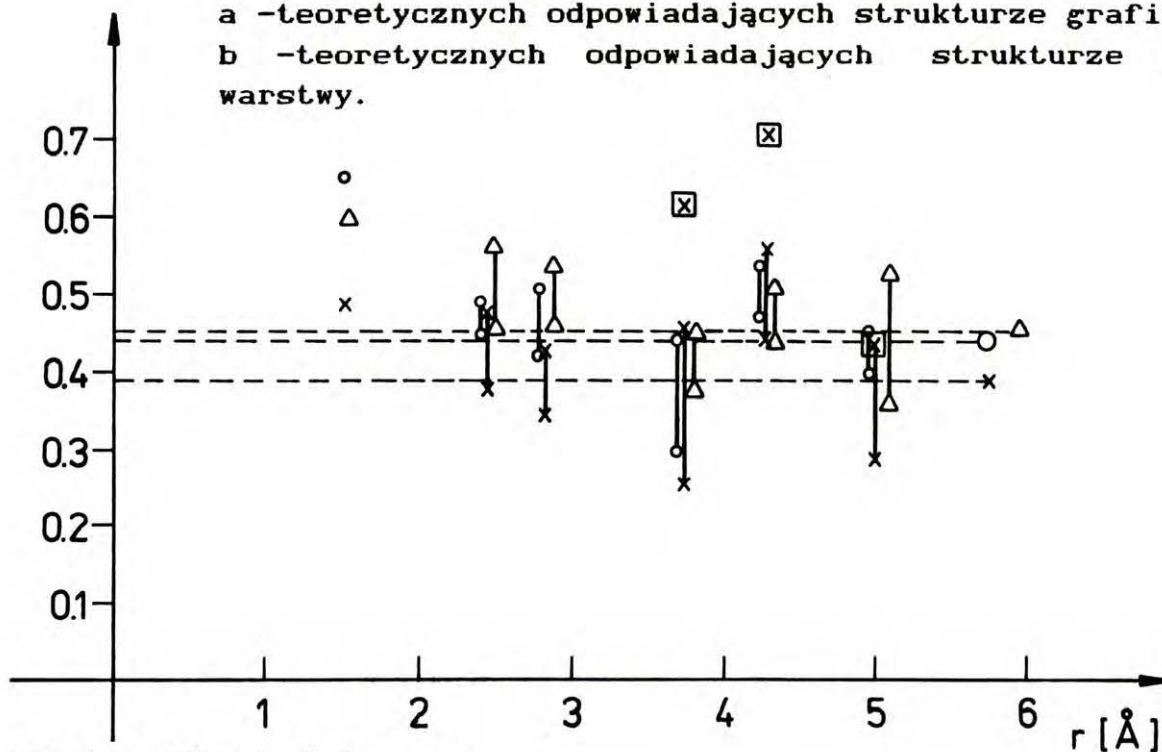
Wyznaczone liczby obsadzeń (zakresy wartości) związane z kolejnymi maksimumami RDF dla trzech badanych preparatów oraz modelowej nieskończonej warstwy o sieci heksagonalnej i kryształu grafitu ; r -odległości [Å]; w - liczby obsadzeń.

nr	PREPARATY						warstwa		grafit	
	1		2		3		r	w	r	w
	r	w	r	w	r	w				
1	1.44	1.9	1.49	1.8	1.43	1.5	1.42	3	1.42	3
2	2.44	2.7÷ 3.0	2.44	2.8÷ 3.4	2.43	2.3÷ 2.9	2.46	6	2.46	6
3	2.84	1.3÷ 1.5	2.84	1.1÷ 1.4	2.73	1.1÷ 1.3	2.84	3	2.84	3
4	3.71	4.5÷ 6.6	3.78	5.7÷ 6.6	3.71	3.9÷ 6.9	3.75	6	3.64 3.75	9 6
5	4.20	9.9÷ 11.	4.32	9.2÷ 10.7	4.24	9.5÷ 11.8	4.25	6	4.15 4.25 4.39	6 6 9
6	4.97	12.0 ÷ 13.5	5.08	10.8 ÷ 15.9	5.06	8.7 ÷ 13.2	4.91 5.11	6 6	4.91 5.03 5.11	6 18 6

W przypadku zgodności struktury z modelem kryształitu grafitu pokazane na rys.(4.9) wartości stosunku powinny stopniowo zanikać osiągając zero dla odległości równej

RYSUNEK 4.9.

Stosunki liczb obsadzeń doświadczalnych do :
 a -teoretycznych odpowiadających strukturze grafitu ;
 b -teoretycznych odpowiadających strukturze płaskiej warstwy.



Liczby obsadzeń odpowiadają
 wynikom uzyskanym dla
 preparatu:

{	o	-	1		
	Δ	-	2		
	x	-	3		
b			x	-	3

średnicy krystalitu. Punkty przedstawione na rys.(4.9) wykazują znaczny rozrzut wartości oscylując średnio w okolicy wartości $0.4 \div 0.45$. Odpowiada to dobrze stosunkowi gęstości powierzchniowych doświadczalnych do gęstości płaszczyzny (002) grafitu, który wynosi $w = \frac{\rho_o a_3}{\rho_o^G 3.345 \text{Å}}$ i jest równy 0.44, 0.45, 0.39 odpowiednio dla preparatu 1, 2 i 3. Co więcej, przedstawione na rys.4.9 stosunki przyjmują wyraźnie większe wartości dla pierwszych odległości (wartości wyznaczone najdokładniej) i wartość rozważanego stosunku opada do wartości średniej przy odległości równej ok. 3Å . Wniosek ten jest ważny dla interpretacji krzywych $4\pi r \rho(r)$. Wielkość makroskopowej gęstości ρ_o jest w metodzie liczenia krzywej $G(r)$ stosowana jedynie w trakcie normowania i ma w wyznaczonej stałej normowania znikomy udział, gdyż czynnik $2\pi^2 \rho_o Z^2$ we wzorze (1-39) (jeśli mierzyć doświadczalnie promieniowanie rozproszone w procesie Comptona) stanowi jedynie 0.4% czynnika $\int (F^2(k) + RC(k)) k^2 dk$. Fakt, że wartość gęstości makroskopowej odpowiada gęstości mikroskopowej już przy uśrednieniu gęstości radialnej na płacie sferycznym o niewielkim promieniu r_{cz} (rzędu 3Å) świadczy, że w objętości badanych preparatów makropory zajmują małą objętość (gdyż zmniejszałyby gęstość jeszcze bardziej) oraz, że rozważane w rozdziale 00.1.6. cząstki zwiększające lokalnie gęstość atomową mają bardzo małe rozmiary r_{cz} - rzędu kilku Å . Należy je traktować jako obszary w których lokalnie następuje podwyższanie pierwszych liczb obsadzeń a więc obszary te wypełniają

średnią warstwę razem z mikroporami. Stosunek sumarycznej powierzchni rozważanych obszarów do całkowitej powierzchni mikroporów na płaszczyźnie jest więc w przybliżeniu równy $w/(1-w)$. Zakładając, że średnio jeden mikropor przypada na jedną średnią kolistą cząstkę, można w przybliżeniu oszacować średnie promienie luk w warstwie odpowiadających mikroporom na ok. 4 \AA . Obserwowane ustalenie się stosunków liczb obsadzeń na poziomie stosunku gęstości świadczy ponadto o tym, że praktycznie wszystkie atomy struktury biorą udział w budowie warstw, a więc, że praktycznie nie ma wtrąceń innej fazy strukturalnej o innych liczbach obsadzeń niż odpowiadające fragmentowi płaszczyzny. Założenie obecności drugiej, bardziej amorficznej fazy stanowiącej przyczynę obserwowanej niewielkiej wartości liczby koordynacyjnej (od 1.5 do 2) prowadziłyby zawsze do znacznie szybszego zaniku dalszych liczb obsadzeń.

Badaną strukturę stanowią więc warstwy o bardzo fragmentarycznym szkielecie heksagonalnym słabo wypełnionym (porównanie gęstości powierzchniowych wskazuje na wypełnienie rzędu $w=0.39, 0.44, 0.45$) lecz o położeniach atomów wykazujących wzajemne korelacje nawet na odległościach rzędu 10 \AA . Taką strukturę wygodniej jest opisywać językiem teorii zaburzonej sieci Erguna [24] i wyznaczony wcześniej parametr D_u odpowiada prawdopodobnie w przybliżeniu parametrowi L Erguna, tzn. podwojonej średniej odległości między defektami.

Jak widać z rysunku (4.7) analizowane krzywe RDF

wykazują znikome wzajemne różnice dla odległości większych niż 6 \AA . Najbardziej czułym strukturalnie tzn. odzwierciedlającym najwięcej różnic między preparatami jest pasmo odległości między 3.5 \AA a 5.5 \AA odpowiadające podniesieniu tła związanemu z uśrednionym udziałem odległości między atomami sąsiednich warstw. Kształt rozważanego pasma jest więc związany albo jedynie ze strukturą średniej warstwy (model turbostratyczny gdzie efekty korelacji międzywarstwowych są uśrednione), albo odzwierciedla zmiany strukturalne odpowiadające wstępnym fazom tworzenia struktury pionowej tzn. nabudowy kolejnych warstw kiedy położenia atomów sąsiednich warstw mogą być skorelowane (model średniego mikrokrystalitu). Przeprowadzono więc test zgodności obliczonych liczb obsadzeń z modelem turbostratycznym. Przykładowy opis dotyczy preparatu 3. Założenie braku korelacji położzeń atomów w dwóch sąsiednich warstwach prowadzi do przyjęcia stałej gęstości warstwy sąsiedniej względem rozważanej. Przyjmijmy, że 100% atomów struktury bierze udział w budowie warstw, co jest zgodne z przedstawioną wyżej oceną. Trzeba więc dla rozważanych warstw przyjąć gęstość powierzchniową równą $\rho_o^l = \rho_o^{k1}(0) a_3$, tzn. w przypadku preparatu 3 gęstość $\rho_o^l = 0.15 \text{ at\AA}^{-2}$ (w porównaniu do gęstości warstw grafitu $\rho_o^{lG} = 0.33 \text{ at\AA}^{-2}$). Ponieważ do obliczania ρ_o^l użyto wartość ρ_o odpowiadającą średniej makroskopowej gęstości równej obserwowanej $\rho_o^{k1}(0)$, więc każda płaszczyzna ma dwie sąsiednie "średnie" płaszczyzny (o podanej wyżej średniej gęstości) i wpływ

turbostratycznego piętrzenia warstw na funkcję $G(r)$ przejawia się obecnością gęstości $4\pi r\beta(r) = 4\pi \int_{d-T}^r \psi(t) dt$ (wg. wzoru (4-7)). W rozważanym przypadku przyjęto prawdopodobieństwo znalezienia atomu w odległości x od sąsiedniej płaszczyzny jako opisane funkcją Gaussa skupioną na odległości $x=a_3$ tzn. :

$$\psi(x) = \frac{\rho_o^l}{\sqrt{\pi} D_v} \exp\left[-\frac{(x-a_3)^2}{D_v^2}\right] \quad (4-27)$$

Wtedy

$$4\pi r\beta(r) = 2\pi \rho_o^l (1 + \operatorname{sgn}(r-a_3) \operatorname{erf}(|a_3-r|/D_v)) \quad (4-28)$$

gdzie sgn jest funkcją znakową a $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$. Przyjęto, że rozmycie warstwy odpowiadające parametrowi D_v jest opisane jedynie przestrzenną zdolnością rozdzielczą tzn. szerokością funkcji $\mathfrak{F}(HD)$ a więc, że szerokość warstwy opisana przestrzenną strukturą stosu jest znikoma w porównaniu z rozmyciami doświadczalnymi maksimów RDF. Aby oszacować wartość D_v dopasowano więc krzywą Gaussa do funkcji $\mathfrak{F}(HD)$ gdzie $D(k)$ jest sztucznym czynnikiem temperaturowym (2-14). Uzyskana z najlepszego dopasowania wartość D_v wyniosła 0.186\AA i tę wartość zastosowano we wzorze (4-28). Obliczono funkcję $4\pi r\beta(r)$, która tworzy charakterystyczny próg gęstości i odjęto ją od obserwowanego rozkładu $4\pi r\rho(r)$. Otrzymaną funkcję gęstości średniej płaszczyzny $4\pi r\rho^l(r)$ rozłożono na Gaussowskie maksima przy pomocy omówionej wcześniej procedury numerycznej. Uzyskano maksima w położeniach bardzo bliskich położeniom obserwowanym na krzywej $4\pi r\rho(r)$ a mianowicie : 3.71\AA (1.76), 4.23\AA (3.88), 5.04\AA (5.31),

gdzie w nawiasach podano obliczone liczby obsadzeń. Przebieg stosunków obliczonych liczb obsadzeń do liczb odpowiadających idealnej warstwie heksagonalnej prezentuje również rys.(4-9). Jak widać przebieg ten wykazuje gwałtowny skok dla odległości 4.23\AA , większy niż obserwowany w stosunku do liczb obsadzeń odległości w graficie. Takiego przebiegu liczb obsadzeń kolejnych odległości nie da się wyjaśnić przy pomocy założeń dotyczących struktury średniej warstwy. Założenie zgodności z modelem turbostratycznym jest więc fałszywe. W omawianym przypadku bardziej prawdopodobna jest obecność korelacji położenia atomów z dwóch sąsiednich warstw. Aby wyjaśnić obserwowane duże obsadzenie odległości 4.23\AA można założyć duże prawdopodobieństwo układu atomów w dwóch sąsiednich warstwach w położeniu atom nad atomem. Układ taki jest prawdopodobny gdyż chmury elektronowe wiążące atomy węgla w sześciokątnym pierścieniu grafitowym są zorientowane przestrzennie prostopadle do płaszczyzny (Ergun [97]). Nad atomem warstwy heksagonalnej tworzą więc przestrzenną lukę dogodną do adsorpcji fizycznej. Układ taki w przypadku idealnym (tj. struktury periodycznej) prowadzi do sekwencji jednakowych płaszczyzn A A A. W przypadku tym liczby obsadzeń kolejnych grup odległości 3.75\AA , 4.25\AA , 5\AA wynoszą 12 (15), 24 (21), 24 (30) (w nawiasach podano liczby obsadzeń odpowiadające strukturze grafitu). Jak widać w strukturze tego typu rośnie względne znaczenie odległości 4.25\AA . Podobny wzrost znaczenia odległości 4.25\AA zaobserwowano również

w strukturze pozostałych preparatów (1,2), przy czym obsadzenia tej odległości można uszeregować w sekwencji rosnącej od preparatu 2 przez preparat 1 do 3. Teoretycznie możliwe jest wyznaczenie prawdopodobieństwa opisanych korelacji międzywarstwowych, jednak na obecnym etapie metoda rozkładu profilu na osobne maksima jest na to zbyt mało dokładna.

Wnioskiem wynikającym z przedstawionej wyżej analizy jest fakt istnienia skorelowania położenia atomów w sąsiednich warstwach. Nie jest to zgodne z modelem turbostratycznym. W opisywanym przypadku zgodności struktury z modelem turbostratycznym nie można weryfikować w oparciu o obraz dyfrakcyjny gdyż ze względu na obecność bardzo rozmytych i nakładających się maksimów niemożliwa jest analiza kształtu pasm typu $(hk0)$ czy obecności maksimów (hkl) ($l \neq 0$). Dlatego analiza krzywej RDF jest w takim przypadku jedyną metodą dostarczającą informacje o typie uporządkowania atomów sąsiednich warstw.

Wydaje się, że w początkowym stadium grafityzacji z jakim mamy do czynienia w przypadku preparatów poddanych obróbce termicznej do temperatury 1000°C i przy słabym wypełnieniu struktury warstw korelacje położenia atomów sąsiednich warstw są prawdopodobne. Struktura turbostratyczna powstaje prawdopodobnie przy zwiększeniu wypełnienia warstw kiedy, przy dużej liczbie defektów i błędów sieci każdej warstwy, niemożliwe jest korelowanie się położenia atomów sąsiednich warstw ze względu na silne korelacje położenia atomów w danej warstwie.

W przedstawionych wyżej analizach strukturalnych największym źródłem błędów jest stosowana metoda rozkładu profilu na gaussowskie maksima. Prawdopodobnie główną przyczyną jest asymetria maksimów struktury. Możliwym alternatywnym podejściem analizy byłoby modelowanie krzywej RDF w oparciu o każdą odległość międzyatomową z osobna, dla której modelowe maksimum można z pewnością uznać za symetryczne. Wobec jednak złożonej natury sumarycznych maksimów jedyną możliwością byłoby dopasowywanie modelu do wyników doświadczalnych metodą prób i błędów. Aby uniknąć tej metody, która wobec wielu stosowanych parametrów ma dużo stopni swobody zaproponowano wyżej opisaną metodę, która jest próbą systematycznego podejścia analitycznego.

Niezależna od powyższych rozważań analiza odległości międzyatomowych prowadzi do następujących poprawek pierwszej odległości międzyatomowej. Odległości 1.418\AA w przypadku tekstury opisanej krzywą biegunową przedstawioną we wzorze (3-44) (podanym dla preparatu 3) odpowiada maksimum RDF $r=1.35(6)\text{\AA}$ a więc przesunięcie wynosi $0.06(2)\text{\AA}$. Wartość ta zastosowana do obserwowanej odległości $r=1.43(3)\text{\AA}$ prowadzi do poprawionej odległości $1.37(1)\text{\AA}$. Efekt niesymetrycznego rozmycia absorbcyjnego uwzględniony na podstawie tabeli (3/2) koryguje tę wartość ostatecznie do ok. $1.35(4)\text{\AA}$. Wielkość ta jest bliska odległości między najbliższymi atomami węgla uzyskanej z odległości $d_{(10)}$ obliczonej dla przypadku obecności korelacji położenia atomów z dwóch sąsiednich warstw -

1.37(5)Å. Potwierdza to wnioski analizy liczb obsadzeń o skorelowaniu położenia atomów sąsiednich warstw. Jak widać nawet w przypadku zastosowania opisanych przybliżonych korekcji dokładność wyznaczenia pierwszej odległości międzyatomowej nie jest lepsza niż $\pm 0.02\text{\AA}$.

* * *

W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań strukturalnych metodą RDF trzech preparatów stałych materiałów węglowych-koksów z trzech typów węgla obrabianych termicznie w temperaturze 1000°C .

Wykazano, że strukturę tych węgla można schematycznie rozpatrywać jako słabo uporządkowany układ warstw o fragmentarycznym szkielecie heksagonalnym (z dużą gęstością defektów w ujęciu Erguna [24]). Uzyskany obraz struktury nie jest natomiast zgodny z modelem średniego krystalitu.

Z analizy krzywych RDF badanych preparatów uzyskano argumenty na rzecz obecności uprzywilejowanych położenia atomów warstw sąsiednich względem atomów średniej warstwy. Nie jest to zgodne z modelem turbostratycznym.

Wniosek ten znajduje niezależne potwierdzenie przez analizę pierwszej odległości międzyatomowej. Wykazano, że wielkość tej odległości uzyskana wprost z transformaty Fouriera i skorygowana przy uwzględnieniu efektu tekstury i efektu niesymetrycznego rozmycia, jest bliższa wielkości uzyskanej niezależnie w oparciu o położenie maksimum (10)

obrazu dyfrakcyjnego bez uwzględniania poprawek modelu turbostratycznego. Sugeruje to również, że badane preparaty nie spełniają założeń modelu turbostratycznego. Wykazano, że wyznaczona pierwsza odległość międzyatomowa w przypadku preparatów stekstrowanych jest obarczona błędem równym w przybliżeniu 0.02 Å.

Ogólny schemat interpretacji krzywych RDF węgla, na przykładzie własnych badań doświadczalnych, był prezentowany przez autora na X Europejskim Zjeździe Krystalografów, Wrocław, 1986 [118].

ROZDZIAŁ IV.4.

ANALIZA DOKŁADNOŚCI I MOŻLIWYCH BŁĘDÓW METODY

W przedstawionej i stosowanej w niniejszej pracy metodzie obliczania krzywej RDF możliwymi źródłami błędów funkcji $G(r)$ są :

- 1 - błąd statystyczny pomiaru,
- 2 - błąd systematyczny pomiaru,
- 3 - błąd korekcji (zły wybór parametrów),
- 4 - błąd procedury liczenia funkcji $i(k)$ związany z faktem zmienności tła $B(k)$ pod wpływem przeprowadzanego uśredniania,
- 5 - błąd interpretacji związany z obecnością atomów wodoru w badanej strukturze.

Błędy typu 1 są dyskutowane w pracy M.Dixon, A.C.Wright, P.Hutchinson [43] łącznie z wpływem na RDF wygładzania szumu statystycznego. Ze względu na znaczne zwiększenie szumu statystycznego krzywej $I(k)$ przy liczeniu funkcji $i(k)$ dla dużych wartości wektora rozproszenia k , na krzywej $G(r)$ obserwuje się niewielki poziom szumu, w przybliżeniu stały w badanym zakresie odległości ($1-10\text{\AA}$) [43]. Nie jest to zgodne z intuicyjnym przekonaniem, że szumy statystyczne posiadają jedynie duże składowe harmoniczne. Transformata Fouriera ograniczona do stosunkowo niewielkich wartości odległości działa jako filtr przeciwszumowy. W przypadku rozkładu wielkości błędów odpowiadającego krzywej $i(k)$ filtr ten ma, jak można sądzić z dyskutowanej pracy [43], ograniczoną

skuteczność. Stosunkowo niewielki poziom szumu funkcji $G(r)$ nie zależy przy tym w istotny sposób od faktu zastosowania procedur wygładzania czy od przyjętej metody wygładzania szumu [43]. Poziom przypadkowych oscylacji funkcji $G(r)$ związanych z szumem odpowiadającym 1% błędowi statystycznego utrzymuje się na poziomie maksymalnie $0.1 \div 0.2$ jednostek atomowych [43].

Ze względu na możliwość oceny błędów funkcji RDF w obszarze bliskim pierwszemu fizycznemu maksimum (np. związanych z procedurą liczenia funkcji $i(k)$ -rozdział IV.2.) oraz błędowi stałej mormującej, niezwykle istotna jest analiza poprawności pomiaru. Konieczna jest więc analiza kątowna i energetyczna wiązki pierwotnej, zbadanie liniowości detektora promieniowania X -głównego i monitorującego w stosowanym zakresie częstotliwości zliczeń i pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych stosowanych detektorów. Dla każdego preparatu konieczna jest też analiza energetyczna promieniowania rozproszonego sprawdzająca założenia metody o wyłączeniu z pomiaru innych składników widma energetycznego (np. fluorescencji zanieczyszczeń) poza składową elastyczną i rozproszoną w zjawisku Comptona. O obecności w mierzonym natężeniu promieniowania niektórych innych składników nie można wnioskować doświadczalnie (np. o udziale rozpraszania wielokrotnego). W takich przypadkach konieczne jest więc oparcie się na obliczeniach teoretycznych, których wyniki zależą w pewnym stopniu od przyjętej geometrii pomiaru i dane literaturowe nie odpowiadają dokładnie układowi

stosowanemu w praktyce. W takich przypadkach wielką przydatność wykazuje metoda obliczania funkcji $i(k)$ (wg. rozdziału IV.2.), która eliminuje wolnozmiennie z kątem źródła błędów w oparciu o fizyczne kryterium nałożone na funkcję RDF ($\rho(r)=0$ dla $|r|<r_c$). Metoda ta wykazuje swoją przydatność również w przypadku 3 tzn. błędów związanych z korekcjami. Fakt, że niewłaściwie przeprowadzone korekcje mogą być istotnym źródłem błędów funkcji $G(r)$ był podkreślany w literaturze [16]. W celu minimalizacji tych błędów sugerowano pomiar w dwóch geometriach pomiarowych, transmisyjnej i refleksyjnej -jako metodę wyznaczenia współczynnika absorbcji liniowej [65] i jako test prawidłowego ustawienia preparatu [115]. Pomiaru takie stosowano również w niniejszej pracy jako test wewnętrznej spójności danych pomiarowych oraz stosowanych korekcji. Bezpośrednie porównania obrazów dyfrakcyjnych w obu geometriach pomiarowych są w opisywanych przypadkach komplikowane dodatkowo obecnością tekstury preparatu. Niemniej jednak niezależny pomiar w geometrii transmisyjnej jest niezwykle cenny jako wewnętrzny test metody.

Podejście do opisu efektu tekstury podane w rozdziale III.3. nie umożliwia łatwej dyskusji wpływu tego efektu na krzywą $k_i(k)$ - jest ono przystosowane do analizy krzywych RDF. Niemniej jednak możliwe są oszacowania zmian położenia maksimów funkcji $k_i(k)$ na podstawie syntezy modelowych krzywych $k_i(k)$ liczonych w oparciu o podane z uwzględnieniem postaci tekstury funkcje $g(kr_c)$ (rozdział

000.3.). Ze względu na kłopotliwość takiego podejścia w niniejszej pracy posługiwano się analizą funkcji $i(k)$ opartą na pracy Rulanda & Tompy [22]. W oparciu o tę pracę można ocenić wpływ tekstury na położenie maksimów (10) i (11) dla preparatów 1,2,3 badanych w rozdziale IV.3.. Wpływ ten jest znikomy. Można więc przez porównanie położenia pierwszych maksimów w obu geometriach pomiarowych sprawdzać poprawność opisu efektu niesymetrycznego rozmycia absorbcyjnego. W przypadku preparatów o teksturze opisanej krzywą biegunową porównywalną co do przebiegu z wzorem (3-44) uzyskano jakościową zbieżność przesunięć maksimów z opisem przedstawionym w rozdziale 000 chociaż obserwowany błąd nie pozwala na wyznaczanie odległości międzypłaszczyznowych z dokładnością lepszą niż 0.01\AA .

W związku z dyskusją podaną w rozdziale 00.2., wskazującą na różnice między wartościami tablicowymi czynnika atomowego i komptonowskiego oraz wartościami odpowiadającymi rzeczywistej strukturze stałych materiałów węglowych przeprowadzono test czułości metody liczenia funkcji $i(k)$ podanej w rozdziale IV.2. na tego typu zmiany czynnika atomowego. Przy pomocy opisanej (IV.2) metody obliczono krzywe $i(k)$ dla modelowego fragmentu warstwy heksagonalnej w kształcie rombu o wymiarach $17\text{\AA} \times 17\text{\AA}$. Funkcję $I(k)$ modelu obliczono przy pomocy wzoru Debye'a sumując wkłady od wszystkich odległości w układzie 196 atomów, w dwóch przypadkach :

- z wykorzystaniem czynnika atomowego $F^2(k)$ wg. danych tablicowych [27];

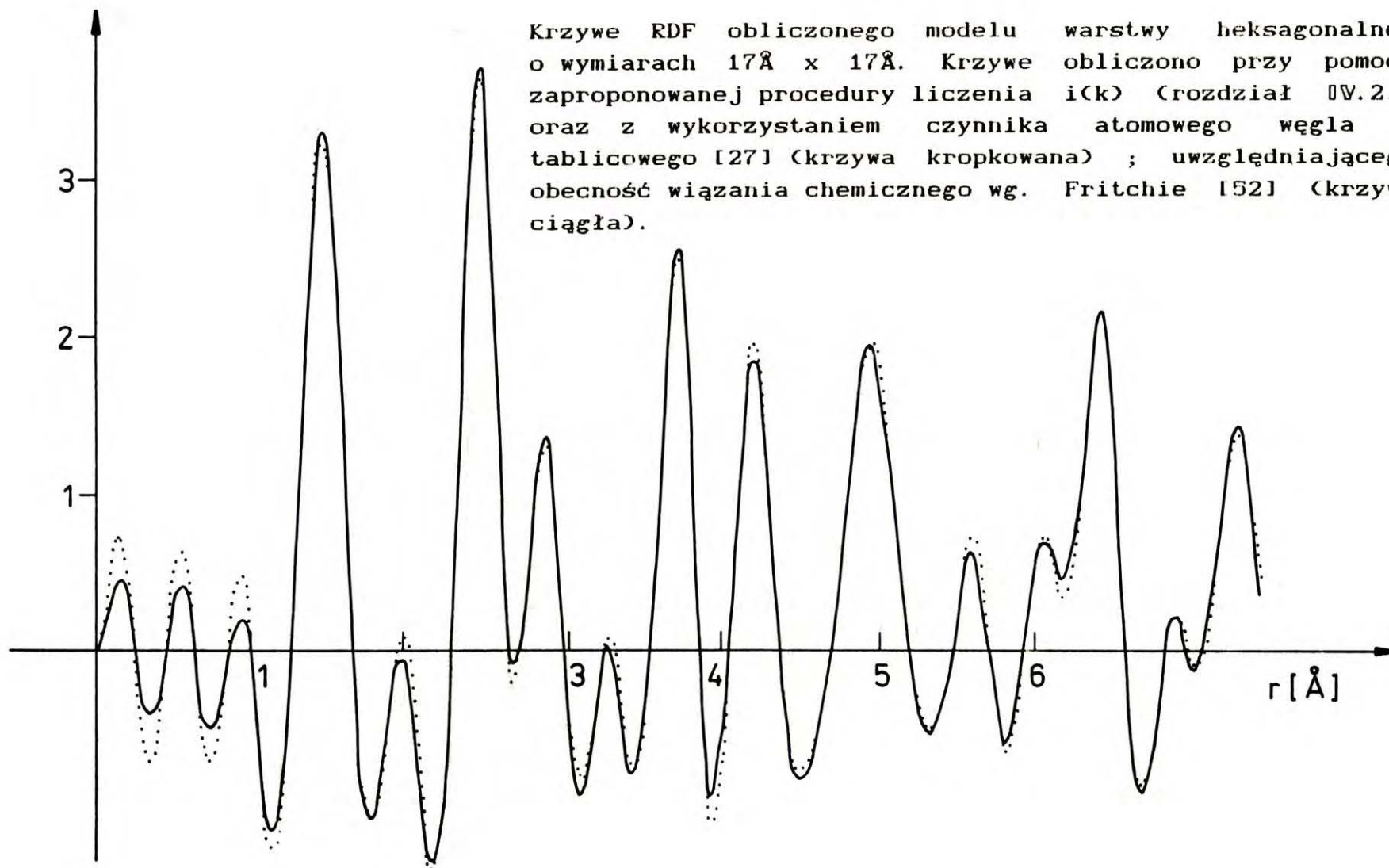
- z wykorzystaniem czynnika atomowego $F^2(k)(1+f)^2$, gdzie f -funkcja (przedstawiona na rys.(2.5) i omówiona w rozdziale 00.2.) opisująca względną różnicę czynników atomowych wywołaną powstaniem wiązania chemicznego (wg. Fritchie [52]).

Do obu przypadków zastosowano identyczną procedurę liczenia funkcji $i(k)$ zaproponowaną w niniejszej pracy. Rys.(4.10) przedstawia krzywe $G(r)$ obliczone dla obu wymienionych przypadków. Stosunkowo małe różnice między obu krzywymi odzwierciedlają wielkość błędu RDF związanego z niepewnymi wartościami czynników atomowych. Błędy te przyjmują małe wartości w obszarze interpretowanym strukturalnie, co w zestawieniu z postacią niepoprawianego błędu (rys.2.5) świadczy na korzyść proponowanej w pracy metody obliczania $i(k)$. Jak widać rozważane błędy są tego samego rzędu wielkości co błędy związane ze zmiennością kształtu tła $B(k)$ pod wpływem wielokrotnych splotów opisane w rozdziale 0V.2. gdzie ocena błędu opiera się na wielkości różnic krzywych $G(r)$ obliczonych dla kilku różnych parametrów procedury uśredniania (n, k_a) .

Błąd wyznaczenia odległości międzyatomowych można oceniać na podstawie przedyskutowanej wartości odległości sąsiednich atomów. Wydaje się, że uzyskaną wartość błędu ok. $\pm 0.02 \text{ \AA}$ można zmniejszyć dysponując precyzyjniejszym pomiarem krzywej biegunowej $P(\xi)$ oraz stosując procedurę niwelującą niesymetryczne rozmycie do danych zmierzonych z mniejszym błędem statystycznym.

RYSUNEK 4.10.

Krzywe RDF obliczonego modelu warstwy heksagonalnej o wymiarach $17\text{\AA} \times 17\text{\AA}$. Krzywe obliczono przy pomocy zaproponowanej procedury liczenia $i(k)$ (rozdział IV.2.) oraz z wykorzystaniem czynnika atomowego węgla : tablicowego [27] (krzywa kropkowana) ; uwzględniającego obecność wiązania chemicznego wg. Fritchie [52] (krzywa ciągła).



Obecność w krzywej RDF pewnego addytywnego wkładu pochodzącego od wiązań węgiel-wodór wiąże się z udziałem we wzorze (1-14) wyrażeń typu $F_H(k)F_C(k)\sin(kr_{ij})/(kr_{ij})$, gdzie F_C, F_H -czynniki atomowe odpowiednio węgla i wodoru. Zdolność rozpraszająca wodoru jest niewielka, istotne jest jednak oszacowanie ilościowe udziału korelacji wodor-węgiel w badanych krzywych RDF.

Przedstawienie funkcji $I(k)$ za pomocą wzoru (1-16) związane jest z uwzględnieniem w funkcji $k_i(k)$ wyrażeń typu $\frac{F_H(k)}{F_C(k)} 4\pi r(\rho^{HC}(r) - \rho_o^{HC})\sin(kr)$ a więc wkład do funkcji $G(r)$ pochodzący od jednej odległości r_o węgiel-wodór jest opisany analogicznie jak we wzorze (2-11) przez wyrażenie :

$$\frac{1}{r_o \sqrt{2\pi}} \left[\mathfrak{F}\left(H \frac{F_H}{F_C}\right)(r-r_o) - \mathfrak{F}\left(H \frac{F_H}{F_C}\right)(r+r_o) \right] \quad (4-29)$$

Ponieważ maksymalna wartość stosunku $F_H(k)/F_C(k)$ wynosi 1/6 a funkcja ta zmniejsza się przy wzroście wartości wektora rozpraszania k , więc iloraz F_H/F_C działa w procedurze liczenia $G(r)$ jak czynnik uzbieżniający tzn. oscylacje funkcji $\mathfrak{F}\left(H \frac{F_H}{F_C}\right)$ szybko zanikają z odległością. Pole opisywanego przez nią maksimum jest jest mniejsze niż 1/6 pola maksimum związanego z odległościami węgiel-węgiel. Analiza elementarna stałych materiałów węglowych typu badanych w niniejszej pracy wskazuje na zawartość atomową wodoru w zakresie 20÷40% (atomowych). Dlatego też w przypadku preparatów badanych w niniejszej pracy maksima pochodzące od odległości H-C powinny być

średnio 10 razy mniejsze integralnie (pola) od maksimów pochodzących od odległości C-C. Co więcej maksima te powinny być bardziej rozmyte. Fakt udziału atomów wodoru w strukturze głównie w peryferyjnych grupach (np. $-\text{CH}_3$) prowadzi do słabego skorelowania położenia atomów H,C dla odległości większych niż najmniejsza odległość H-C. Widać więc, że gęstość odległości H-C można z dużą dokładnością opisywać za pomocą niewielkiego maksimum dla odległości nieco mniejszych niż pierwsza odległość C-C oraz stałego tła gęstości dla większych odległości r . W większości badanych przypadków procedura rozkładu funkcji $4\pi r\rho(r)$ na osobne gaussowskie maksima rzeczywiście wydziela niewielkie maksimum odpowiadające odległości mniejszej niż pierwsza odległość między atomami węgla jednak maksima te nie są interpretowane ze względu na opisane wyżej błędy odpowiadające punktowi 4 przedstawionej na początku rozdziału listy dyskutowanych błędów. Błędy te, sądząc z rysunku (4.5), mają w rozpatrywanym obszarze odległości wielkość porównywalną z dyskutowanymi efektami korelacji C-H. Wpływ gęstości ρ^{HC} w obszarze większych odległości r odpowiada w przybliżeniu udziałowi stałej gęstości ρ_0^{HC} , którą można oszacować jako $\rho_0^{\text{HC}} \leq \frac{1}{10} \rho_0$. W przedstawionym w rozdziale IV.3. analitycznym podejściu interpretacyjnym dyskutowane są tylko znaczące efekty zmienności kolejnych liczb obsadzeń wyznaczanych z błędem (związanym z procedurą rozkładu na maksima) przekraczającym 10% i rozważana gęstość ρ_0^{HC} nie ma wpływu na podane wnioski chociaż prawdopodobnie nieznacznie zawyża wartości obliczonych

liczb obsadzeń. Możliwe jest również, że dyskutowana gęstość ρ^{HC} tworząc w przybliżeniu liniowe tło funkcji $G(r)$ wpływa na zaniżenie oceny gęstości $\rho_o^{k1}(0)$ tak, że obliczona gęstość $4\pi r\rho(r)$ jest w minimalnym stopniu zaburzona udziałem korelacji H-C. Dlatego w toku interpretacji nie uwzględniano obecności atomów wodoru i nie dyskutowano ich położeń.

Z przedstawionej dyskusji wynika, że błędy wyznaczenia funkcji $G(r)$ związane z punktem 4 listy zamieszczonej na początku rozdziału przyjmują niezaniebnywalną wielkość jedynie dla małych odległości $r \leq 2\text{Å}$. Poprawienie dokładności w tym obszarze możliwe byłoby jedynie przy dokładnym opisie wszystkich wolnozmiennych z wartością wektora rozproszenia k czynników tworzących funkcję tła $B(k)$. Krokiem we właściwym kierunku byłby więc np. doświadczalny pomiar czynnika komptonowskiego. Pomimo stosunkowo małych błędów funkcji $G(r)$ jej interpretacja jest jednak utrudniona ze względu na dużą złożoność struktury i trudne do opisu efekty statystyczne związane np. z fragmentarycznością i małym wypełnieniem struktury warstw. Postęp w tej dziedzinie jest więc uwarunkowany znalezieniem odpowiedniego do typu struktury języka jej opisu przy pomocy parametrów statystycznych dających się wyznaczyć w oparciu o doświadczalne krzywe RDF. Dyskutowane w pracy modele napotykają w tym względzie na duże ograniczenia w zastosowaniu.

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono problematykę zastosowania metody RDF do badania struktury stałych materiałów węglowych. Są to materiały szczególnie kłopotliwe do badań, gdyż trudność metody RDF szybko rośnie wraz ze zmniejszaniem się liczby atomowej badanej substancji. Dlatego też w toku historii zastosowania metody do rozważanych materiałów powstało wiele cytowanych w pracy nowych opracowań i podejść teoretycznych o zróżnicowanej wartości. Niektóre z nich nie wytrzymują dokładnej analizy krytycznej, zawierając nawet błędy merytoryczne. Wprowadzenie i dyskusja problematyki metody jest w niniejszej pracy rozszerzona w stosunku do opracowań literaturowych, bądź też inaczej ujęta. Poszczególne zagadnienia są omawiane w tekście łącznie z wynikami literaturowymi. Dlatego też na końcu każdego rozdziału dokonywano podsumowania, akcentując wkład autora niniejszej pracy.

Poniżej przedstawiono główne osiągnięcia zawarte w pracy, bez podawania szczegółów wypunktowanych w cząstkowych podsumowaniach. Autor uważa, że do najbardziej istotnych osiągnięć opisanych w tej pracy należą :

-Przeprowadzenie krytycznej dyskusji wielu, istotnych dla metody RDF opracowań literaturowych pod kątem ich stosowalności do badań stałych materiałów węglowych. Nowe

światło na te opracowania rzuca konsekwentne przyjęcie w tej pracy ogólnego, dotąd powszechnie nie stosowanego formalizmu matematycznego (rozdział IV, 11).

-Wykazanie, że pełny opis realizacji metody winien obejmować efekt absorpcji powodujący niesymetryczne rozmycia profili dyfrakcyjnych. Podano ogólne analityczne ujęcie poszerzeń absorbcyjnych. Oceniono również ilościowy wpływ zjawiska niesymetrycznego rozmycia profili dyfrakcyjnych na krzywą RDF (rozdział III.1.).

-Zaproponowanie, nie mającego odpowiednika literaturowego, ogólnego modelowego opisu osiowej tekstury oraz przedyskutowanie jej wpływu na uzyskiwaną krzywą RDF.

Efekt ten w przeważającej liczbie przypadków występuje w badanych stałych materiałach węglowych i nie zawsze (świadomie lub nie) był uwzględniany w analizie.

-Przedstawienie analizy metod rachunkowych prowadzących do wyznaczenia funkcji $i(k)$ (tzw. metod normowania).

-Zaproponowanie i uzasadnienie nowej metody obliczania funkcji $i(k)$ w oparciu o udowodnione równanie splotowe (równanie 4-15, rozdział IV.2).

-Przedstawienie schematu interpretacji krzywych RDF, umożliwiającego podejście analityczne i określanie najważniejszych cech struktury w toku kolejnych kroków (rozdział IV.3).

-Przedstawienie, celem zilustrowania proponowanego podejścia metodycznego i metody interpretacji, własnych

wyników badań dotyczących wybranych stałych materiałów węglowych znajdujących się w początkowym stadium grafityzacji (rozdział IV.3).

Podany schemat interpretacyjny proponuje systematyczne podejście interpretacyjne, całkowicie odmienne aniżeli metoda prób i błędów, na której często opiera się tworzenie arbitralnie budowanych, konkretnych modeli prowadzących do krzywych RDF jakościowo zgodnych z otrzymanymi doświadczalnie. Zwrócono uwagę na fakt, iż postulowanie przestrzennego rozłożenia atomów w oparciu o doświadczalną krzywą RDF musi odnosić się do logicznie uzasadnionych, podstawowych cech strukturalnych takich jak korelacja położenia atomów sąsiednich warstw (lub jej brak) czy też obecność dużej gęstości defektów. Zaproponowane ramy modelowe mają więc charakter statystyczny w odróżnieniu od często stosowanego modelu średniego kryształitu.

Zamieszczono dyskusję głównych źródeł błędów metody i ograniczeń interpretacyjnych (rozdział IV.4.).

Przedstawione nowe podejście do zagadnienia pomiarów rentgenowskich oraz obliczania i interpretacji krzywych RDF jest kolejnym przybliżeniem dającym możliwość bardziej obiektywnego i wolnego (zdaniem autora) od arbitralnych założeń wglądu w strukturę stałych materiałów węglowych.

LITERATURA

1. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, R.W. James, G. Bell and Sons LTD ,London 1958.
2. B.E. Warren, N.S. Gingrich, Phys. Rev., 46 ,368 (1934).
3. P. Ratnasamy, A. J. Leonard, Catalysis Reviews, v7 ,293, ed. Heinz Heinemann, Marcel Dekker INC. ,New York 1973.
4. P. Gallezot, A. Bienenstock, M. Boudart, Nouv. J. Chim., 2 , 263 (1978).
5. P. Gallezot, Proc. I Int. Conf. on Zeolites, Naples 1980, ed. L. V. Rees, London 1980.
6. G. S. Cargill III, Solid State Physics, 30 ,227 (1975), Academic Press ,London.
7. B. E. Warren, J. Chem. Phys., 9 ,551 (1934).
8. R. E. Franklin, Acta Cryst., 3 ,107 (1950).
9. J. B. Nelson, Fuel, 33 ,381 (1954).
10. L. Gatineau, J. Appl. Cryst., 5 ,255 (1972).
11. J. P. Rouchy, L. Gatineau, Carbon, 13 ,267 (1975); 14 , 97 (1976).
12. P. D'Antonio, J. H. Konnert, Extended Abstracts, str. 476, 15th Conference on Carbon, Philadelphia 1981.
13. D. F. R. Mildner, J. M. Carpenter, J. Non-Cryst. Solids ,47 , 391 (1982).
14. B. E. Warren, The Phys. Rev., 59 ,693 (1941).
15. C. R. Houska, B. E. Warren, J. Appl. Phys., 25 ,1503 (1954).
16. S. Ergun, Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances, vol. 3, 211 (1968), ed. P. L. Walker jr.
17. W. Ruland, Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances, vol. 4, 1 (1968), ed. P. L. Walker jr.
18. International Committee for Characterization and Terminology of Carbon "First Publication of 30 Tentative Definitions", Carbon, 20 ,445 (1982).
19. S. Ergun, J. Appl. Phys., 40 ,293 (1969).
20. S. Ergun, J. Appl. Cryst., 1 ,19 (1968).
21. O. J. Guentert, J. Chem. Phys., 37 ,884 (1962).

22. W. Ruland, H. Tompa, *Acta Cryst.*, A24, 93 (1968);
J. Appl. Cryst., 5, 225 (1972).
23. S. Ergun, R. R. Schehl, *J. Appl. Cryst.*, 5, 408 (1972).
24. S. Ergun, *Carbon*, 14, 139 (1976).
25. W. S. Horton, *Carbon*, 17, 153 (1979).
26. F. Hajdu - informacja prywatna.
27. *International Tables for X-Ray Crystallography*,
ed. C. H. Mac Gillary, G. D. Rieck, Kynoch Press,
Birmingham 1962.
28. B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publ.
Comp. 1969.
29. K. Grjotheim, *The Glass Ind.*, 39, 201 (1958).
30. Chr. Finbak, *Acta Chem. Scand.*, 3, 1279, 1293 (1949).
31. G. S. Cargill III, *J. Appl. Cryst.*, 4, 277 (1971).
32. K. Maurin, *Analiza*, t2, "Wstęp do analizy globalnej", PWN
Warszawa 1971.
33. M. Suffczyński, *Elektrodynamika*, PWN, Warszawa 1969.
34. F. Hajdu, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*
, 52, 59 (1982); 52, 77 (1982).
35. N. Norman, *Acta Cryst.*, 10, 370 (1957).
36. J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.*, 9, 951 (1956).
37. L. H. Schwartz, J. B. Cohen, *Diffraction from Materials*,
Academic Press, 1977.
38. D. R. Chipman, *Acta Cryst.*, A25, 209 (1969).
39. R. Narayan, S. Ramaseshan, *J. Appl. Cryst.*, 12, 585 (1979).
40. J. H. Konnert, J. Karle, *Acta Cryst.*, A29, 702 (1973).
41. R. Kaplow, S. L. Strong, B. L. Averbach, *Phys. Rev. A*, 138,
1336 (1965).
42. J. Stoer, *Wstęp do metod numerycznych*, t1, PWN,
Warszawa 1979.
43. M. Dixon, A. C. Wright, P. Hutchinson, *Nucl. Instrum. Methods*
, 143, 379 (1977).
44. M. Čerňanský, *J. Appl. Cryst.*, 16, 103 (1983).
45. R. Lovell, G. R. Mitchell, A. H. Windle, *Acta Cryst.*, A35,
598 (1979).

46. E. A. Lorch, *J. Phys. C* ,2 ,229 (1969).
47. B. E. Warren, R. L. Mozzi, *J. Appl. Cryst.* ,8 ,674 (1975).
48. D. F. R. Mildner, J. M. Carpenter, *J. Non-Cryst. Solids*, 69 ,
27 (1984).
49. J. H. Konnert, P. D'Antonio, *Carbon*, 21 ,193 (1983).
50. R. J. Weiss, *X-Ray Determination of Electron Distributions*, John Wiley, New York 1966.
51. R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.* ,2 ,164 (1969).
52. A. I. M. Rae, E. N. Maslen, *Acta Cryst.* ,19 ,1061 (1965).
53. R. Mc Weeny, *Acta Cryst.* ,7 , 180 (1954).
54. P. Coppens, *Acta Cryst.* ,A25 ,180 (1969).
55. C. J. Fritchie jr, *Acta Cryst.* ,20 ,27 (1966).
56. P. A. Ross, P. Kirkpatrick, *Phys. Rev.* ,46 ,668 (1934).
57. N. G. Alexandropoulos, *Phys. Rev.* ,150 ,610 (1966).
58. T. Fukamachi, S. Hosoya, *J. Phys. Soc. Japan*,28 ,161 (1970).
59. D. R. Chipman, L. D. Jennings, *Phil. Mag. B*, 49 ,127 (1984).
60. H. D. Pandey, *X-Ray Spectrometry*, 13 ,192 (1984).
61. B. E. Warren, G. Mavel, *Rev. Sci. Instrum.* ,36 ,196 (1965).
62. G. R. Mitchell, A. H. Windle, *J. Appl. Cryst.* ,13 ,135(1980).
63. S. L. Strong, R. Kaplow, *Rev. Sci. Instrum.* ,37 ,1495(1966).
64. W. Ruland, *Brit. J. Appl. Phys.* ,15 ,1301 (1964).
65. S. Ergun, J. Bayer, W. Van Buren, *J. Appl. Phys.* ,38 ,3540,
(1967).
66. C. W. Dwiggin jr, D. A. Park, *Acta Cryst.* ,A27 ,264(1971).
67. F. Hajdu, G. Pálincás, *J. Appl. Cryst.* ,5 ,395 (1972).
68. P. Suortti, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*,
ser. A-IV.240, Helsinki 1967.
69. B. E. Warren, R. L. Mozzi, *Acta Cryst.* , 21 ,459 (1966).
70. E. Fitzer, U. Funk, *Carbon*, 16 ,85 (1978).
71. C. W. Dwiggin jr, *Acta Cryst.* ,A28 ,155 (1972).
72. C. W. Dwiggin jr, *J. Appl. Cryst.* ,17 ,134 (1984).
73. S. L. Strong, R. Kaplow, *Acta Cryst.* ,23 ,38 (1967).
74. M. E. Milberg, *J. Appl. Phys.* ,29 ,64 (1958).

75. D.T. Keating, B.E. Warren, Rev.Sci.Instrum., 23 ,519
(1952).
76. A.J.C. Wilson, J.Sci.Instrum., 27 ,321 (1950).
77. A.J.C. Wilson, Mathematical Theory of X-Ray Powder
Diffractometry, Philips Technical Library,
Eindhoven 1963, str.22-23.
78. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Rev.Sci.Instrum., 39 ,581
(1962).
79. D.Louër, D.Weigel, R.Louboutin, Acta Cryst., A25 ,335
(1969).
80. B.Moraweck, P.de Montgolfier, A.J.Renouprez, C.R.Acad.
Sci.Paris, t.278,ser.B, 865 (1974)†
81. R.Croche, L.Gatineau, J.Appl.Cryst., 10 ,479 (1977).
82. Z.Kaszkur, J.Pielaszek ,Materiały XI Konferencji Krys-
talografii Stosowanej , Kozubnik 1984, str.69.
83. G.Herms, F.Hajdu, J.Appl.Cryst., 17 ,140 (1984).
84. A.C.Wright, Adv.Struct.Res.Diffr.Meth., 5 ,1 (1974).
85. Y.Le Page, E.J.Gabe, L.D.Calvert, J.Appl.Cryst., 12 ,
25 (1979).
86. L.D.Jennings, Acta Cryst., A24 ,472 (1968).
87. P.Suortti, T.Paakkari, J.Appl.Cryst., 1 ,121 (1968).
88. P.Suortti, J.Appl.Cryst., 5 ,325 (1972).
89. S.Steenstrup, J.Appl.Cryst., 16 ,641 (1983).
90. J.De Courville, D.Tchoubar, C.Tchoubar, J.Appl.Cryst.,
12 ,332 (1979).
91. Gradshtein,Ryzhik, Tablitsy Integralov, Summ, Ryadow i
Proizvedenii, FIZMAT-GIZ, Moskwa 1962.
92. G.E.Bacon, J.Appl.Chem., 6 ,477 (1956).
93. L.I.Mirkin ,Spravotchnik po Rentgenostrukturnemu
Analizu Polikristallov, Moskwa 1961.
94. P.B.Hirsch, Proc.Roy.Soc., A226 ,143 (1954).
95. B.E.Warren, P.Bodenstein, Acta Cryst., 18 ,282 (1965).
96. R.Diamond, Acta Cryst., 11 ,129 (1958).
97. S.Ergun, Carbon, 6 ,141 (1968).

98. S.Ergun, Phys.Rev.B, 1 ,3371 (1970).
99. R.E.Franklin, Proc.Roy.Soc.A, 209 ,196 (1951).
100. L.Cartz, P.B.Hirsch, Proc.Roy.Soc.A, 252 ,557 (1960).
101. J.T.Mc Cartney, S.Ergun,Nature, 205 ,962 (1965).
102. J.Biscoe, B.E.Warren, J.Appl.Phys.,13 ,364 (1942).
103. R.E.Franklin, Acta Cryst.,4 ,253 (1951).
104. J.Maire, J.Mering, Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances,v6, ed. P.L.Walker jr, Marcel Dekker, New York 1968.
105. W.Vogel, R.Hosemann, Carbon,17 ,41 (1979).
106. D.M.Nicholas, J.R.Marjoram, O.C.Whittaker, J.Appl. Cryst.,5 ,262(1972).
107. M.Taylor, J.Appl.Cryst.,12 ,442 (1979).
108. A.J.C.Wilson, Acta Cryst.,2 ,318 (1949).
109. K.G.Richter, Rentgenografia Katalizatorów, zbiór prac wydanych nakładem S.O.A.N.ZSRR, Instytut Katalizy , Nowosybirsk 1977, str.5.
110. L.L.Ban, D.Crawford, H.Marsh, J.Appl.Cryst.,8 ,415 (1975).
111. G.M.Jenkins, K.Kawamura, L.L.Ban, Proc.Roy.Soc.A., 327 ,501 (1972).
112. S.V.N.Naidu, C.R.Houska, J.Appl.Cryst., 15 ,190 (1982).
113. J.I.Langford, A.J.C.Wilson, J.Appl.Cryst.,11 , 102 (1978).
114. R.Caminiti, G.Licheri, G.Piccaluga, L.Schiffini, J.Appl.Cryst., 12, 551 (1979).
115. B.Thijsse, J.Sietsma, J.Non-Cryst.Solids,61&62 ,361 (1984).
116. Z.Bochyński, Badanie struktury i stopnia wewnętrznego uporządkowania w nieorganicznych szklach tlenkowych, Uniwersytet im.A.Mickiewicza w Poznaniu, Seria Fizyka nr 38, Poznań 1980.

117. J. Auleytner, M. Lefeld-Sosnowska, *Biul. Acad. Polon.*, 5
(3), 291 (1957).
118. Z. Kaszukur, Tenth European Crystallographic Meeting,
Collected Abstracts, str. 452, Wrocław 1986.



B. 260/87

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.260/1987



70000000002263