

**МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”**

УДК 544.022.22:543.429.3

**ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
В ТРЕХКОМПОНЕНТНОМ СПЛАВЕ ПРИ РАСШИФРОВКЕ СПЕКТРОВ  
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2020 г. **Ф. А. Сидоренко<sup>1,\*</sup>, А. Д. Кротов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: [fasid@bk.ru](mailto:fasid@bk.ru)

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Обсуждается идея исследования ближнего порядка (БП) в трехкомпонентном сплаве на основе расшифровки мессбауэровских спектров. Предлагается описывать гомогенный БП в трехкомпонентном сплаве, используя формализм чисел заполнения Флинна и разложение вероятностей кластерных фигур по корреляционным моментам, количественно описывающим БП. Расшифровку спектров предполагается осуществлять путем минимизации функционала, построенного на разностях между измеренными и расчетными значениями интенсивностей с определением мессбауэровских параметров и корреляционных моментов.

DOI: 10.31857/S0023476120030339

Основным методом исследования ближнего порядка (БП) является изучение фона дифракционного рассеяния рентгеновских лучей [1]. Однако этот метод применим не более чем для двухкомпонентных систем и ограничивается определением лишь парных корреляций.

Мессбауэровская спектроскопия открыла новые возможности исследования БП [2]. Эти возможности связаны с суперпозиционной природой спектров поглощения/испускания, малой полушириной резонансных линий <sup>57</sup>Fe и существенной зависимостью параметров спектров (сверхтонкого поля, квадрупольного расщепления и изомерного сдвига) от сортности и геометрии локального атомного окружения резонансных ядер. Формализация описания БП на основе разложения вероятностей кластерных фигур с использованием корреляционных моментов (КМ) позволила определить не только парные, но и тройные корреляции в бинарном сплаве [3, 4].

В настоящем сообщении обсуждается возможность определения КМ для тройного сплава на основе расшифровки мессбауэровских спектров. Предлагается следующий план решения этой проблемы:

– развитие формализма описания БП в трехкомпонентном сплаве с расчетом вероятностей

кластерных фигур, центрированных атомом с резонансным ядром;

– моделирование кристалла с БП и расчет спектра ( $I_{calc}$ );

– определение КМ при минимизации функционала  $|I_{calc} - I_{exp}|$ .

Следующими проблемами будут определение погрешностей для КМ и число учитываемых КМ (в том числе, КМ третьего порядка).

*Формализм описания БП и соотношения между КМ.* Воспользуемся определением КМ для фигуры (кластера), составленной из атомов  $\alpha$  ( $\alpha \in A, B, C$ , где  $A, B, C$  – компоненты сплава) в количестве  $k$  штук в конфигурации  $i$  [5]:

$$\varepsilon^{(i)}(\alpha^k) = \left\langle \prod_{j=1}^k (\sigma_j^\alpha - \langle \sigma_j^\alpha \rangle) \right\rangle, \quad (1)$$

где  $\sigma_j^\alpha$  – числа заполнения Флинна, равные единице, если узел  $j$  занят атомом  $\alpha$ , и равные нулю, если этот узел занят любым другим атомом. В отсутствие дальнего порядка (подрешеток) для гомогенного ближнего порядка

$$\langle \sigma_j^\alpha \rangle = c_\alpha \quad (2)$$

среднее значение этого числа совпадает с концентрацией соответствующего компонента. Усредне-

ние произведений двух параметров занятости, таких, например, как  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^A \rangle$  или  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle$ , приводит к вероятностям появления пар атомов  $P(AA)$  и  $P(AB)$ , а средние от произведений троек, такие как  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^A \sigma_l^A \rangle$  или  $\langle \sigma_i^A \sigma_j^A \sigma_l^B \rangle$ , совпадают с вероятностями появления троек  $P(AAA)$  и  $P(AAB)$ .

Перемножение скобок в правой части (1) приводит к полиному, содержащему в качестве “старшего” члена произведение  $k$  чисел заполнения узлов в фигуре  $i$ , которое после усреднения соответствует вероятности появления  $k$ -узельной фигуры, состоящей из  $k-p-l$  атомов  $A$ ,  $p$  атомов  $B$  и  $l$  атомов  $C$ . Далее в правую часть войдут вероятности подфигур фигуры  $i$ , содержащей  $(k-1)$  узлов, умноженные на концентрации компонентов, затем вероятности  $(k-2)$ -узельных подфигур, дважды умноженные на концентрации, и так далее. Последним слагаемым будет произведение концентраций из  $k$  сомножителей. Таким образом, появляется возможность представить вероятность  $P^{(i)}$  в виде разложения (2) в ряд по корреляционным моментам  $\varepsilon^{(s)}$  возрастающих порядков, умноженных на соответствующие концентрации

$$P^{(i)}(A^{k-p-l} B^p C^l) = (c_A)^{k-p-l} (c_B)^p (c_C)^l + \sum_{q+r+l=2}^k (c_A)^{k-p-q-l} (c_B)^{p-r} (c_C)^{l-t} \times \sum_{s \in i} a_{q,r,t}^{(s)} \varepsilon^{(s)}(A^q B^r C^t).$$

Множитель  $a_{q,r,t}^{(s)}$  обозначает число подфигур  $(s)$ , входящих в фигуру  $(i)$ .

Для пар атомов разложение (2) приобретает тривиальный вид. Например, для пары  $AA$  вероятность  $P(AA) = c_A^2 + \varepsilon(AA)$ . Для тройки  $AAB$  (атомы, например, расположены “в линию”) вероятность рассчитывается как

$$P(AAB) = c_A^2 c_B + \varepsilon_1(AA) c_B + \varepsilon_1(AB) c_A + \varepsilon_2(AB) c_A + \varepsilon(AAB). \quad (3)$$

В последнем выражении значения парных корреляционных моментов  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  берутся для пар, соответствующих разным межатомным расстояниям.

Множества парных, тройных и т.д. КМ для каждого вида пар и троек оказываются линейно связанными друг с другом соотношениями, следующими из условий нормировки. Для парных КМ одного типа (например, для пар ближайших атомов) эти соотношения выглядят как

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(AB) &= \frac{1}{2} [\varepsilon(CC) - \varepsilon(AA) - \varepsilon(BB)] \\ \varepsilon(AC) &= \frac{1}{2} [\varepsilon(BB) - \varepsilon(AA) - \varepsilon(CC)] \\ \varepsilon(BC) &= \frac{1}{2} [\varepsilon(AA) - \varepsilon(BB) - \varepsilon(CC)] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Таким образом, из шести КМ для пар можно выделить три базовых момента.

Установлены соответствующие выражения и для троек атомов

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(ABC) &= \frac{1}{3} [\varepsilon(AAA) + \varepsilon(BBB) + \varepsilon(CCC)] \\ \varepsilon(AAB) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(CCC) - 3\varepsilon(AAA) + \varepsilon(BBB)] \\ \varepsilon(AAC) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(BBB) - 3\varepsilon(AAA) + \varepsilon(CCC)] \\ \varepsilon(BBA) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(CCC) - 3\varepsilon(BBB) + \varepsilon(AAA)] \\ \varepsilon(BBC) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(AAA) - 3\varepsilon(BBB) + \varepsilon(CCC)] \\ \varepsilon(CCA) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(BBB) - 3\varepsilon(CCC) + \varepsilon(AAA)] \\ \varepsilon(CCB) &= \frac{1}{6} [-\varepsilon(AAA) - 3\varepsilon(CCC) + \varepsilon(BBB)] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

В качестве базовых здесь удобно выделять КМ  $\varepsilon(AAA)$ ,  $\varepsilon(BBB)$  и  $\varepsilon(CCC)$ . Соотношения (4) и (5) существенно уменьшают число параметров, подлежащих определению при расшифровке мессбауэровских спектров.

Помимо указанных нормировочных связей между КМ существуют связи статистического происхождения [3, 5].

*Моделирование кристалла с БП и расчет спектра ( $I_{calc}$ ).* Разложение (2) позволяет осуществлять генерацию кристалла с БП. Для этого в достаточно большом трехмерном массиве узлов решетки выбирается случайный пустой узел и разыгрывается его заполнение атомом  $A$ ,  $B$  или  $C$ . Результат заполнения узла зависит от заданных концентраций и учитываемых КМ. Далее после полной генерации в кристалле выбирается случайный атом с резонансным ядром и рассчитывается подспектр, соответствующий локальному окружению выбранного атома в двух–трех сферах ближайшего окружения. Затем суммируются подспектры для достаточно представительной выборки ( $10^4$ – $10^5$  штук) и получается итоговый спектр ( $I_{calc}$ ), который должен быть нормирован для сопоставления со спектром экспериментальным.

Генерация полного кристалла не является обязательной. Достаточным может оказаться набор

случайных кластеров, центрированных атомом с резонансным ядром.

*Определение КМ при минимизации функционала  $|I_{calc} - I_{exp}|$ .* Расшифровку экспериментальных спектров (определение мессбауэровских параметров и КМ) предполагается осуществлять путем поиска добавок к задаваемым значениям с использованием метода наименьших квадратов. В случае неустойчивости решаемой задачи будет использован метод регуляризации.

Требования к эксперименту (число каналов, минимальный набор импульсов и др.) следует формулировать после предварительной работы с модельными спектрами, которые предполагается

получить после наложения на спектр  $I_{calc}$  шумов различного уровня.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
2. *Stearns M.B.* // Phys. Rev. A. 1963. V. 129. № 3. P. 1136.
3. *Сидоренко Ф.А., Черанёв М.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 10. С. 1522.
4. *Сидоренко Ф.А., Юрин Р.Е.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 2. С. 299.
5. *Каули Дж.* Физика дифракции. М.: Мир, 1979. 432 с.