

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.32, 548.732

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВОМ,
ДЕФОРМИРОВАННЫМ ВНЕШНЕЙ НАГРУЗКОЙ

© 2011 г. А. П. Кочкин

Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

E-mail: kochkin@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 01.07.2010 г.

Вычислено дифференциальное сечение рентгеновского рассеяния от поликристаллического образца, находящегося в камере высокого давления под произвольной нагрузкой. Показано, что уширение и смещение большинства дифракционных линий при сдвиговой нагрузке оказываются, вообще говоря, одного порядка величины, кроме рефлексов на векторах, параллельных осям порядка 3 и выше, которые уширения не испытывают. Форма линии рассеяния содержит в себе информацию о компонентах тензора модулей сжимаемости, для получения которой необходимо иметь разрешение аппаратуры $\delta\theta/\theta < \tau/G$ (τ – сдвиговое напряжение, G – типичный модуль сдвига исследуемого вещества). Проанализирован эксперимент под гидростатической нагрузкой и показано, что дифференциальный модуль объемной сжимаемости поликристалла под давлением, получаемый из рентгеновских данных, равен его значению в теории натуральной деформации.

ВВЕДЕНИЕ

Модули упругости вещества (или матрично-обратные им модули сжимаемости) могут быть измерены как статическим (приложение постоянной нагрузки к образцу), так и динамическим (изучение распространения звука) методами. В начале XX в. несоответствие результатов таких экспериментов вынудило Грюнайзена провести точные измерения начальных деформаций. Установив в этих экспериментах, что растяжение даже при малых, но конечных нагрузках для ряда изученных им веществ подчиняется не закону Гука, а нелинейному закону Хартига¹, он получил возможность вычислять из своих экспериментальных данных начальные значения модуля Юнга, которые совпали с наблюдаемыми при динамических испытаниях [1].

Впоследствии возникла задача измерения модулей упругости под давлением, а необходимость сшивки получаемых результатов с данными по распространению ударных волн привело к необходимости измерений при давлениях, сравнимых с достигаемыми при ударных нагрузках, что возможно лишь в камерах малого объема из сверхтвердых (обычно алмазных) материалов. В таких

камерах выполнение достаточно надежных ультразвуковых измерений почти невозможно (как невозможно, впрочем, и приложение независимых тяг к образцам), но есть естественная нагрузка на образец в виде поля сил, возникающих при создании давления в камере, вследствие чего рентгеновский метод измерения деформаций приобретает особую ценность. Была предложена теория рассеяния поликристаллом в камере давления [2, 3] и выполнена серия работ [4–8] в сильно негидростатических условиях с попыткой определения компонент тензора модулей сжимаемости.

Рассеяние в этих работах рассматривалось как происходящее от усредненно ориентированных кристаллитов, что приводит к потере возможной информации о компонентах тензора модулей сжимаемости. Поэтому остается задача: какие сведения о модулях можно извлечь из таких экспериментов, что является целью настоящей работы.

СВЯЗЬ ВЕКТОРА РАССЕЯНИЯ
С ДЕФОРМАЦИЕЙ

Некоторые из излагаемых в этом пункте результатов приведены в [9], но повторим их для цельности изложения.

Используя эйлеровы переменные, введем компоненты тензора (назовем его тензором смещений) в базисе (вообще говоря, аффинном) элементарных векторов кристалла $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$

$$\mu_{.j}^i = \frac{\partial \xi^i}{\partial x^j} = \delta_j^i - \beta_{.j}^i, \quad \beta_{.j}^i = \frac{\partial u^i}{\partial x^j}, \quad (1)$$

¹ Это наводит на мысль, что популярность линейного приближения теории упругости объясняется лишь относительной простотой вычислений в ней и обычным в инженерной практике разбросом характеристик испытываемых материалов, что может оправдывать не слишком высокую точность таких вычислений. Само линейное приближение может адекватно описывать лишь результаты экспериментов по распространению в твердых телах звуковых волн слабой интенсивности с инфинитезимальной деформацией.

где ξ^i — значения координат точки в ненапряженном состоянии, а x^i — они же после приложения нагрузки; так что $\xi^i = x^i - u^i$, где u^i — координаты вектора смещения рассматриваемой точки при деформации, β — тензор дисторсии.

В [9] показано, что связь векторов обратной решетки искаженного деформацией кристалла \mathbf{g}'^i с векторами \mathbf{g}^i недеформированного кристалла есть

$$\mathbf{g}'^i = \mu_{.j}^i \mathbf{g}^j.$$

Вектор обратной решетки $\mathbf{g} = m_i \mathbf{g}^i$ в деформированном кристалле переходит в

$$\mathbf{g}' = m_i \mathbf{g}'^i = m_i \mu_{.j}^i \mathbf{g}^j \quad (2)$$

(коэффициенты m_i — целые числа, обычно обозначаемые в работах по рентгеновской дифракции как h, k, l).

Перейдем к декартовому базису, поскольку используемые при усреднении по ориентациям кристаллита ортогональные операторы в нем представляются ортогональными матрицами. Выберем этот базис, связав его ориентацию с кристаллографическими осями, так как в таком базисе выписываются компоненты тензоров модулей упругости и сжимаемости. Обозначим символами со шляпкой значения величин в декартовом базисе, а через \mathbf{i}_k — k -й вектор кристаллографического базиса. Тогда из представлений тензора μ в разных базисах (здесь $(\mathbf{b}^i \mathbf{a}_j) = \delta_j^i$, $\mathbf{g}^i = 2\pi \mathbf{b}^i$)

$$\mu = \hat{\mu}_{ij} (\mathbf{i}_i \otimes \mathbf{i}_j) = \mu_{.j}^i (\mathbf{a}_i \otimes \mathbf{b}^j)$$

следует:

$$\mu_{.j}^i = U_k^i \hat{\mu}_{kl} U_{lj}^{-1}, \quad U_k^i = (\mathbf{b}^i \mathbf{i}_k), \quad U_{lj}^{-1} = (\mathbf{i}_l \mathbf{a}_j). \quad (3)$$

Поэтому для (2) получим

$$\mathbf{g}' = \hat{m}_i \hat{\mu}_{ij} \mathbf{i}_j,$$

где

$$\hat{m}_i = 2\pi m_k U_i^k = 2\pi (\mathbf{b}^i \mathbf{i}_k) = (\mathbf{g}^i \mathbf{i}_k) \quad (4)$$

координаты вектора \mathbf{g} в кристаллографическом базисе.

Из (1), (3) и записи радиуса-вектора точки пространства

$$\mathbf{r} = X_i \mathbf{i}_i = x^i \mathbf{a}_i \quad (5)$$

видно (Ξ_i — ее координаты в отсутствие нагрузки), что

$$\hat{\mu}_{ij} = \frac{\partial \Xi_i}{\partial X_j} \quad (1a)$$

есть производные (1), но в декартовых координатах.

Формула Брэгга—Вульфа приобретает вид

$$(2k \sin \theta)_m^2 = g'^2 = \hat{m}_i \hat{m}_j \hat{\mu}_{ik} \hat{\mu}_{jk} = \hat{m}_i \hat{m}_j \hat{\gamma}_{ij}, \quad (6)$$

где $\gamma = \mu \mu^T$ — тензор Мурнагана [10], описывающий деформацию анизотропной среды [9].

Несимметричная матрица $\hat{\mu}$ в представлении полярного разложения имеет вид [11]

$$\hat{\mu} = S \omega^T, \quad (7)$$

где S — симметричная матрица, описывающая дилатацию элемента объема, а ω — оператор его поворота. Поворот выпадает из формул теории упругости в любом приближении вследствие независимости упругой энергии элемента объема тела от его поворота при деформации, так как $\gamma = S^2$.

НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ НАТУРАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Опишем понятие тензора натуральной деформации s . Он был введен в [12] при вычислении виртуальной работы в изотропном теле для случая простейшего приращения деформации, которое коммутирует с тензором напряжений. Это ограничение было преодолено в [13], а случай анизотропной среды был рассмотрен в [9].

Тензор s выражается через тензор Мурнагана γ с помощью соотношения [13]

$$s = -\frac{1}{2} \ln \gamma, \quad \gamma = \exp(-2s). \quad (8)$$

Целесообразность его введения оправдывается тем, что изотропная деформация и сдвиг, выражаемые через натуральную деформацию, разделяются на независимые аддитивные компоненты [14], что значительно упрощает вычисления по сравнению с обычным подходом, использующим нелинейный тензор деформации Лагранжа $u_L = (\beta + \beta^T - \beta \beta^T)/2$. Кроме того, так как в (1), (6) $\gamma = E - 2u_L$, из (8) следует, что при малых деформациях естественным образом получается линейное приближение теории упругости: $s = u_C + O(\beta^2)$ ($u_C = (\beta + \beta^T)/2$ — тензор инфинитезимальной деформации Коши линейного приближения).

Так как $S = \sqrt{\gamma} = e^{-s}$ и в линейном приближении $S \approx E - u_C$, из (7) следует, что

$$\omega \approx E + (\beta - \beta^T)/2. \quad (9)$$

Это означает поворот на угол $\alpha_i = -e_{ijk} \beta_{jk}/2$.

В [13] показано, что

$$\text{Tr}(s) = s_{ii} = \ln \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (10)$$

где ρ — плотность тела в точке \mathbf{r} , ρ_0 — она же до деформации (в точке ξ). Это соотношение справедливо и в анизотропном случае [9], где также показано, что в анизотропном случае выражение

$$\bar{\sigma} = \rho \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_T \quad (11)$$

определяет так называемый “термодинамический” тензор напряжений $\bar{\sigma}$, который отличается от обычного, “физического”, тензора σ на величину, имеющую второй порядок малости по сдвиговой деформации.

Значения производных от свободной энергии зависят от выбора начала отсчета деформации [15], что имеет причиной некоммутативность элементов тензорного пространства деформаций. А так как точка начала отсчета деформации s_0 ничем не выделена (кроме равенства нулю тензора напряжений, симметрии K_0 в этой точке и соответственно выбора инвариантов для тензоров второго ранга группы кристалла), то теория деформаций в малой окрестности любой заданной точки аналогична линейной (при условии замены σ на $\sigma - \sigma_0$ и учета измененной симметрии). Как показано в [9], первая производная по s — термодинамический тензор напряжений — оказывается равным физическому, когда за начало отсчета деформации берется изучаемая точка (такие производные названы в [9] “локальными”).

Вследствие некоммутативности s и s' оказывается, что при $s' \rightarrow 0$ $s(s', s_0) - s_0 = D(s_0)s' + O(s'^2)$, где D — некоторый линейный оператор², поэтому производные от термодинамических функций по s не совпадают с производными по s' (исключение — изотропное сжатие, коммутирующее с любым s'). Обычно дифференциальные модули определяются (тем или иным способом) через вторые производные от соответствующего термодинамического потенциала, однако при этом необходимо указывать точку начала отсчета деформации. В то же время понятно, что локальные производные определены однозначно, притом именно они измеряются, например, в ультразвуковых экспериментах.

Таким образом, дифференциальный тензор модулей упругости в точке s_0 имеет смысл определять как локальный с выбором s_0 как начало отсчета деформации (подробнее об этом, как и о вычислении модулей при произвольном выборе начальной точки — в [9]).

Следовательно, нужно рассмотреть общее смещение точки тела из ξ_i в x_i как возникшее в результате двух последовательных смещений из ξ_i в \bar{x}_i и затем в x_i , причем на заключительной стадии вычислений надо полагать $\bar{x}_i \rightarrow x_i$. Перепишем тождество

$$\frac{\partial \xi^i}{\partial x^j} = \frac{\partial \xi^i}{\partial \bar{x}^k} \frac{\partial \bar{x}^k}{\partial x^j}$$

в полном соответствии с (1), но в декартовом базисе, в виде

² Можно доказать, что $\text{Tr}(s - s_0) = \text{Tr}(s')$, что неудивительно, если принять во внимание (10).

$$\hat{\mu}_{ij} = \bar{\mu}_{ik} \mu'_{kj}, \quad \bar{\mu}_{ik} = \frac{\partial \Xi_i}{\partial \bar{X}_k}, \quad \mu'_{kj} = \frac{\partial \bar{X}_k}{\partial X_j}. \quad (12)$$

Термодинамика гарантирует независимость результата от выбора пути достижения конечного состояния. Влияние сдвигового напряжения можно учитывать как малую поправку, так как оно не может превысить предела текучести τ_c , малого в сравнении с модулями упругости вещества. Напротив, давление (и вызванную им деформацию) в пределах изучаемой фазы можно считать произвольными, поскольку теория натуральной деформации является в некотором смысле объединением теории гидростатического сжатия и теории упругости. Вызванная давлением деформация находится из экспериментально определенного уравнения состояния анизотропного тела. Поэтому будем считать, что предварительное смещение происходит в результате приложения изотропного тензора напряжений (давления), тогда выражение $\bar{\mu} = \bar{S} \bar{\omega}^T$, аналогичное (7), описывает сжатие в гидростатическом поле внешних сил. Оно изотропно только для кубических кристаллов, в остальных сингониях, очевидно, содержит сдвиговые компоненты; $\hat{\mu}'$ — тензор смещений, образуемых в результате приложения дополнительного усилия σ' .

Следовательно, можно писать

$$\mathbf{g}' = \bar{m}_i \hat{\mu}'_{ij} \mathbf{i}_j, \quad (13)$$

где

$$\bar{m}_i = \hat{m}_j \bar{\mu}'_{ji}, \quad (14)$$

а несимметричная матрица $\hat{\mu}'$ может быть представлена полярным разложением

$$\hat{\mu}' = S' \omega'^T.$$

Ограничимся рассмотрением сингоний D_{2h} , D_{3d} , D_{4h} , D_{6h} и O_h , для которых поворот при гидростатической нагрузке отсутствует, т.е. $\bar{\omega} = E$.

Компоненты всех величин записаны в кристаллографическом ортонормированном базисе рассматриваемого кристаллита. Векторы этого базиса получаются из лабораторного базиса поворотом Ω кристаллита относительно лабораторной системы:

$$\mathbf{i}_k = \Omega \mathbf{i}_k^L = \Omega_{ik}^L \mathbf{i}_i^L, \quad (15)$$

так что последнее равенство приобретает вид

$$\mathbf{g}' = \bar{m}_i S'_{ik} \omega'_{jk} \Omega_{ij}^L \mathbf{i}_i^L.$$

Так как $\Omega_{ij}^L \omega'_{jk} = \omega'^L_{ij} \Omega_{jk}^L = O^L_{ik}$, можно писать

$$\mathbf{g}' = \bar{m}_i S'_{ik} \omega'_{jk} \Omega_{ij}^L \mathbf{i}_i^L = \bar{m}_i S'_{ik} O^L_{ik} \mathbf{i}_i^L, \quad (16)$$

где оператор поворота $O \equiv O^L = \omega'^L \Omega^L$ определен своей матрицей в лабораторном базисе.

Матрица S' , в соответствии с вышесказанным ((8), (11) и замечание о связи термодинамического и физического тензоров напряжений), имеет в линейном по σ' приближении вид

$$S' = E - s', \quad s' = C\sigma', \quad (17)$$

где C — локальный тензор сжимаемости кристалла.

Собирая вместе полученные соотношения и учитывая, что компоненты σ' заданы в лабораторной системе, приходим к выражению

$$\mathbf{g}' = O(\mathbf{g}_p^L - \bar{m}_i s'_{ij} \mathbf{l}_j^L), \quad \mathbf{g}_p^L = \bar{m}_i \mathbf{l}_i^L, \quad (18)$$

$$s'_{ij} = C_{ijkl} \sigma'_{kl} = C_{ijkl} O_{pk} O_{ql} \sigma'_{pq}{}^L.$$

Из (9) ясно, что в силу малости поправки от дополнительной нагрузки σ' в линейном по дополнительной деформации приближении можно пренебречь в поправочном члене отличием поворота координат Ω от O .

О ФОРМЕ ЛИНИИ ГЛАВНОГО МАКСИМУМА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Отвлекаясь от множества причин уширения дифракционных линий, рассмотрим лишь ту из них, которая вызвана разориентацией кристаллитов в поле сдвигового напряжения. Предположим, что кристаллиты на пути прохождения луча находятся под действием фиксированного значения тензора напряжений, поэтому ограничимся моделью Ройса распределения напряжений и деформаций в поликристалле, так как только она не требует никаких дополнительных гипотез о характере деформаций.

Определенный в (16) поворот O представляет собой оператор вращения на некоторый угол ϕ вокруг оси, направленной по некоторому вектору \mathbf{l}

$$O = O(\phi) = O_{\mathbf{l}}(\phi), \quad \phi = \mathbf{l}\phi,$$

матричные элементы которого есть [16]:

$$[O_{\mathbf{l}}(\phi)]_{ij} = l_i l_j + (\delta_{ij} - l_i l_j) \cos \phi - e_{ijk} l_k \sin \phi. \quad (19)$$

Вычислим дифференциальное сечение рассеяния при фиксированном векторе рассеяния \mathbf{q} (индекс a нумерует кристаллиты на пути прохождения луча):

$$j = \frac{dJ}{do} = A \sum_a \left| \int_{V_a} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{g}_a)\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2, \quad (20)$$

$$A = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} |n_{\mathbf{g}}|^2,$$

(V_a — объем кристаллита a) для чего заменим сумму $\sum_a f_a$ интегралом $\int d\phi N(\phi) f(\phi) / (8\pi^2)$, где $N(\phi)$ — число подвергнутых облучению кристал-

литов в элементе углов $d\phi = do_1 d\phi$ (do_1 — элемент телесного угла в направлении \mathbf{l} , так что $\int d\phi N(\phi) / (8\pi^2) = N$ (при однородном распределении по углам вследствие выбранной нормировки $N(\phi) = N$).

Основной вклад в (20) дают кристаллиты с вектором \mathbf{g}' , близким к вектору \mathbf{q} , а так как поправка от σ' в (18) мала, можно считать, что этот вклад определяется кристаллитами с \mathbf{g}_p , близкими к \mathbf{q} .

Пусть $\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$ и положим $\mathbf{g}_p = n\mathbf{g}_p$. Заменяв do_1 на $d\mathbf{k}/q^2$ (при этом $O\mathbf{g}_p^L \approx \mathbf{g}_p + \mathbf{k}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{q}$ и потому $\mathbf{l} \approx \mathbf{n} + \mathbf{k}/q$) и выполняя интегрирование подобно тому, как описано в [17], при вычислении полного сечения рассеяния монохроматического излучения, получим из (20):

$$j = \frac{A}{q^2} \int \frac{d\mathbf{k} d\phi}{8\pi^2} N(\mathbf{l}\phi) \times$$

$$\times \exp[i(\mathbf{n}(\mathbf{q} - \mathbf{g}')) - \kappa](\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Интеграл по \mathbf{k} сходится на расстояниях $\mathbf{k} \sim 1/\Lambda$, где Λ — типичный размер области кристаллита, дающей вклад в когерентное рассеяние. Поэтому отличие (при одинаковом значении ϕ) O от $\bar{O} = O_{\mathbf{n}}(\phi)O_0$, совмещающего \mathbf{l} с \mathbf{n} , где

$$O_0 \mathbf{g}_p^L = \mathbf{g}_p, \quad O_0 = O_{\mathbf{l}}(\alpha),$$

$$\mathbf{t} = \frac{[\mathbf{g}_p^L \mathbf{n}]}{[\mathbf{g}_p^L \mathbf{l}]}, \quad \alpha = \arccos \frac{\mathbf{g}_p^L \mathbf{n}}{g_p} \quad (21)$$

есть величина $\sim \lambda/\Lambda$, вследствие чего во втором слагаемом в (18) можно положить $O = \bar{O}$:

$$j = \frac{A}{q^2} \int_0^{2\pi} d\phi N(\mathbf{n}\phi) \int_{S(\mathbf{n}\phi)} ds f(\mathbf{n}\phi, \mathbf{s}), \quad (22)$$

где

$$f(\mathbf{n}\phi, \mathbf{s}) = \frac{1 - \cos(K(\mathbf{n}\phi)Z(\mathbf{n}, \mathbf{s}))}{K^2(\mathbf{n}\phi)},$$

ds — элемент площади сечения кристаллита, поперечного \mathbf{n} , $Z(\mathbf{n}, \mathbf{s})$ — линейный размер кристаллита вдоль \mathbf{n} в точке поперечного сечения \mathbf{s} . Интегрирование ведется по площади $S(\mathbf{n}, \phi)$ его тени, перпендикулярной \mathbf{n} . Вследствие того, что $\bar{O}_{mj} n_m = \bar{m}_j/g_p$,

$$K(\mathbf{n}\phi) = \mathbf{n}(\mathbf{q} - \mathbf{g}') = \varepsilon + T(\mathbf{n}\phi), \quad \varepsilon = q - g_p,$$

$$T(\mathbf{n}\phi) = \frac{1}{q} \bar{m}_i s'_{ij} \bar{m}_j = \frac{\bar{m}_i \bar{m}_j}{g_p} C_{ijkl} \bar{O}_{pk} \bar{O}_{ql} \sigma'_{pq}{}^L. \quad (23)$$

Отсюда видно (повороты на угол ϕ оставляют вектор \mathbf{n} неизменным), что T можно представить в виде:

$$T = \sum_{n=-2}^2 a_n e^{in\phi},$$

причем все a_n в общем случае оказываются одного порядка величины, вследствие чего смещение по ε середины такого уширенного пика (определяемого a_0) не обязательно отличается от его ширины, что не позволяет достоверно говорить о величине смещения, вызываемого сдвиговым напряжением.

Вычисление интеграла (22) в общем виде невозможно (впрочем, для модельной ситуации – Приложение I), но так как наблюдать когерентную картину рассеяния можно лишь при $\lambda \ll \Lambda$, его значение можно получить (в главном по λ/Λ порядке) с помощью приближения геометрической оптики (нулевая длина волны). Заменяя квадрат модуля интеграла в (20) на $(2\pi)^3 v_a \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}'_a)$ и проведя описанные ранее операции, получим:

$$\begin{aligned} j &= (2\pi)^3 A \int N(\mathbf{l}\phi) v(\mathbf{l}\phi) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}') d\phi / (8\pi^2) = \\ &= \frac{\pi A}{q^2} \int N(\mathbf{l}\phi) v(\mathbf{l}\phi) \delta(q - n\mathbf{g}'(\phi)) \delta(\mathbf{n} - \mathbf{l}) d\phi = \quad (24) \\ &= \frac{\pi A}{q^2} \sum_{\alpha} \frac{N(\mathbf{n}\phi_{\alpha}) v(\mathbf{n}\phi_{\alpha})}{|K'(\mathbf{n}\phi_{\alpha})|}. \end{aligned}$$

Здесь K' – производная по ϕ в точках ϕ_{α} – корнях уравнения $K(\mathbf{n}\phi) = 0$ ³.

Так как

$$T(\phi) = Bh(\phi), \quad B \sim \frac{\sigma'}{\lambda G},$$

где G – типичная величина модуля упругости, а $h \sim 1$ – ограниченная периодическая функция, понятно, что интеграл (24) отличен от нуля в области $\Delta\varepsilon \sim \max(\Delta/\Lambda, B)$ ($\Delta \sim 10$ – Приложение I), откуда ясно, что уширение (и смещение) пика рассеяния в поле сдвигового тензора τ имеет порядок величины по углу в монохроматическом излучении $\Delta\theta \sim \max(X_w, X_e) \text{tg}(\theta)$, а при $\theta = \text{const}$ – по энергии E кванта излучения $\Delta E/E \sim \max(X_w, X_e)$, где $X_w = \lambda\Delta/\Lambda$, $X_e = \tau/G \leq \tau_c/G \sim 10^{-4} - 10^{-2}$. Понятно, что влияние сдвигового напряжения невозможно наблюдать при $X_e \ll X_w$, т.е. при

$$\Lambda \ll \lambda\Delta/X_e. \quad (26)$$

Формула (24) приводит к неограниченному возрастанию значения j в любой из экстремальных точек $\bar{\phi}$ функции $K(\phi)$, где (чаще всего) сливаются два корня этого уравнения. В окрестности такой точки $K(\phi) - K(\bar{\phi}) = (\phi - \bar{\phi})^2 T''(\bar{\phi})/2$. Из (23)

³ Чтобы из формулы (22) получить результат (24), надо, считая Z сколь угодно большим, провести замену $f = (1 - \cos(KZ))/K^2 \rightarrow \pi Z \delta(K)$.

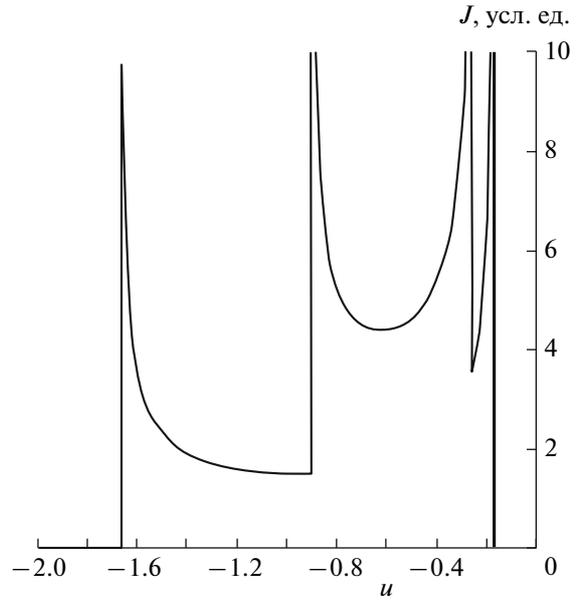


Рис. 1. Форма линии дифференциального сечения рассеяния j для ZnF_2 ($P4/mnm$, рутил) в произвольных единицах в зависимости от безразмерного параметра $u = (q/g_p - 1)/(C_{44}\tau)$.

видно, что вдали от экстремума T область сходимости интеграла (22) по ϕ есть $\delta\phi \sim X_w/X_e$, в точке экстремума $\delta\phi \sim \sqrt{X_w/X_e}$, поэтому пик интенсивности превосходит основной фон в $j_{\text{extr}}/j_{\text{ph}} \sim \sqrt{X_e/X_w}$ раз. Не интересуясь пока изменениями гидростатической компоненты напряжения (не приводящими к уширению линии), видим, что в отсутствие неучтенных здесь причин уширения соответствующие пики велики, как только выполнено условие (26). Таким образом, линия интенсивности обладает своеобразной тонкой структурой, а ее форма индивидуальна для каждого выбранного рефлекса с вектором рассеяния \mathbf{q} и энергией падающего кванта E .

На рис. 1 приведена форма линии (121) для тетрагональной фазы ZnF_2 , уширенной после наложения сдвигового напряжения τ , вычисленная по (24) в предположении постоянных N и v . Показана величина $j = \sum_{\alpha} 1/|K'_{\alpha}|$ в зависимости от безразмерного аргумента $u = (q/g_p - 1)/(C_{44}\tau)$ при параметрах кристалла, отвечающих отсутствию давления; значения упругих постоянных взяты из [18]. Тензор сдвига в лабораторной системе координат выбран в виде

$$\sigma' = \sigma + pE = \begin{bmatrix} \tau & 0 & 0 \\ 0 & \tau & 0 \\ 0 & 0 & -2\tau \end{bmatrix},$$

а направление падающего излучения совпадает с осью нагрузки (продольная геометрия эксперимента).

Вычисления показывают, что рефлексy на векторах обратной решетки, направленных вдоль осей четвертого и третьего порядков, не испытывают уширения под влиянием сдвигового напряжения. Это справедливо для главных осей сингоний D_{3d} , D_{4h} , D_{6h} и осей четвертого и третьего порядков для O_h .

В [2–8], где теоретические результаты получены усреднением по положениям кристаллита, уширение линий проигнорировано, так что полученные значения сдвига линий рефлексов могут иметь прямое отношение только к этим описанным рефлексам. Вращение кристаллита вокруг нормали к плоскости отражения луча в отсутствие гидростатики меняет действующее на него поле напряжений, приводя к уширению линии главного максимума, который регистрировался с недостаточным разрешением. Например, из [7, 8] видно, что отношение полуширины пика рассеяния к его собственному значению $\Delta E/E \approx 1/30 \approx 0.03$, в то время как эффект от влияния сдвиговых напряжений, как ясно из (25), $\sim \tau_c/G \sim 10^{-3}$. А так как величина T , а потому и ε , как видно из (24), зависят от направления вектора $\mathbf{n} \parallel \mathbf{g}'$, на наблюдаемую в этих работах зависимость сдвига линии (разумеется, не имеющей следов тонкой структуры) от угла между осью нагружения и нормалью к плоскости отражения в поперечной геометрии может (в априорно возможном случае непостоянной функции N в (20)–(24)) наложиться также влияние возможного текстурирования образца в процессе нагружения (дальнейшее обсуждение некоторых аспектов этих работ в Приложении II).

Для полного количественного анализа результатов эксперимента необходимо знать коэффициенты a_n . Впрочем, достаточно информативно и положение пиков расщепленной сдвигом интенсивности, определение которых вполне надежно при разрешении аппаратуры

$$\delta E \ll \Delta E, \quad \delta \theta \ll \Delta \theta. \quad (28)$$

Угловое разрешение можно оценить, как

$$\delta \theta \sim \max\left(\frac{d}{l}, \frac{\delta \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta\right),$$

где d – диаметр апертуры пропускающей излучение системы, l – ее база. Обычно точность определения максимума пика считается выше его ширины за счет принимаемой модели плотности интенсивности $j(q)$ (чаще всего гауссовой, лоренцевой или их суперпозиции). Но приведенная на рис. 1 картина далека от любого из этих предположений, что требует выполнения (28).

В реальности дело обстоит сложнее, потому что вклад рассматриваемого механизма уширения необходимо уметь выделять из всех прочих. Для этого, как минимум, необходимо обеспечить рассеяние от области с давлением, близким к постоянному. В алмазной камере это возможно лишь в продольной геометрии, когда направление падающего луча совпадает с осью нагрузки.

Небезинтересно также попытаться интерпретировать результаты экспериментов, проведенных в максимально чистых гидростатических условиях.

ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ

Формулы (6), (13) с учетом (8) приводят к выражению

$$g'^2 = \bar{m}_i \bar{m}_j \hat{y}'_{ij} = \bar{m}_i \bar{m}_i - 2\bar{m}_i \bar{m}_j C_{ijkl} O_{pk} O_{ql} \sigma'_{pq}. \quad (29)$$

В гидростатических условиях, считая $\sigma'_{ij} = -p' \delta_{ij}$, где p' – малое приращение давления, как следует из (17),

$$s'_{ij} = -C_{ijkk} p'.$$

Из (10) следует, что

$$-C_{ijkk} p' = s'_{ii} = \ln \frac{\rho_p}{\rho_{p+p'}} \approx -p' \frac{\partial \ln \rho}{\partial p},$$

откуда, вводя величины $D_i = C_{(ii)kk}$ (скобка означает отсутствие суммирования), получаем:

$$\sum_{i=1}^3 D_i = \frac{\partial \ln \rho}{\partial p} = \frac{1}{K}, \quad (31)$$

где K – дифференциальный модуль объемной упругости вещества.

С другой стороны, из формул (29) и (30) получим:

$$g'^2 = \bar{m}_i \bar{m}_i + 2\bar{m}_i \bar{m}_j C_{ijkk} p'.$$

Для всех сингоний, начиная с D_{2h} , отличны от нуля только три диагональные компоненты свертки $D_i = C_{(ii)kk}$. Это означает, что

$$g_{p+p'}^2 = g_p^2 + 2p' \sum \bar{m}_i^2 D_i.$$

В пределе $p' \rightarrow 0$ это дает

$$\sum_{i=1}^3 \bar{m}_i^2 D_i = \frac{1}{2} \frac{\partial g_p^2}{\partial p} = \sum_{i=1}^3 \bar{m}_i^2 \frac{\partial \ln \bar{m}_i}{\partial p}. \quad (32)$$

Отсюда в силу произвольности $\{\bar{m}_i\}$ можно заключить, что

$$D_i = \frac{\partial \ln \bar{m}_i}{\partial p}.$$

Для всех типов решеток рассматриваемых здесь сингоний при гидростатической нагрузке тензор $\bar{\mu}$ диагонален. Поэтому из (12) и (5) следует, что

$$\bar{\mu} = \mu_p = \begin{bmatrix} l_1^0/l_1 & 0 & 0 \\ 0 & l_2^0/l_2 & 0 \\ 0 & 0 & l_3^0/l_3 \end{bmatrix},$$

где l_1, l_2, l_3 – линейные размеры, ограничивающие прямоугольный параллелепипед, образованный достройкой до него любого набора элементарных ячеек кристалла (в D_{2h} таких размеров три, в O_h – один, в остальных сингониях – два, но надо иметь ввиду, что для тригональной и гексагональной решеток такая достройка может быть реализована только в макроскопическом смысле). Подставляя это выражение в (14) и дифференцируя, получаем:

$$D_i = \frac{\partial \ln \bar{\mu}_i}{\partial p} = -\frac{\partial \ln l_i}{\partial p},$$

$$\sum_i D_i = -\frac{\partial \ln(l_1 l_2 l_3)}{\partial p} = -\frac{\partial \ln V}{\partial p} = \frac{1}{K},$$

где K – модуль объемной упругости, в полном соответствии с выводами макроскопической теории натуральной деформации (31).

Конечно, формальное микроскопическое рассмотрение должно опираться на формулы (3) и несколько сложнее, но окончательный результат, как нетрудно убедиться, будет тем же.

Отметим, что формула (31) оказывается также выражением для объемной сжимаемости в модели Ройсса, так что различия в локальных модулях объемной сжимаемости поликристалла и монокристалла могли бы проистекать только от некорректного определения давления в среде образца.

Проиллюстрируем полученные выводы на результатах работы [19], в которой по дифракционным линиям (002), (100) и (101) графита измерены параметры решетки $a(p)$ и $c(p)$ до давления 20 ГПа. Так как перед фазовым переходом при $p \approx 11.8$ ГПа (как считается, в ромбоэдрическую фазу) достоверность результатов несколько снижается, были использованы данные до давления 9.9 ГПа (девять экспериментальных точек).

Поведение с давлением зависимости дифференциального модуля объемной упругости K в пределах графитовой фазы, полученное по кубической интерполяции методом наименьших квадратов первых девяти экспериментальных точек для $a(p)$ и $c(p)$, проиллюстрировано на рис. 2. Хорошо видно смягчение модуля задолго до фазового перехода – явление, впервые наблюдавшееся в [20] на церии (отличие адиабатического модуля от изотермического на $(TV/C_V)(\partial p/\partial T)_V$

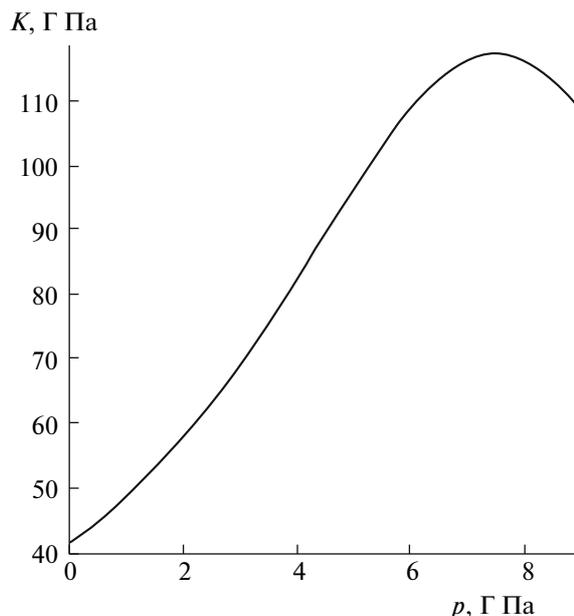


Рис. 2. Зависимость от давления локального модуля объемной упругости графита K в предпереходной области.

вряд ли может привести к существенной разнице в их поведении).

При фиксированных начальных значениях параметров решетки (при $p = 0$) получается следующее начальное значение локального модуля объемного сжатия: $K \approx 41.2$ ГПа.

Автор выражает благодарность С.В. Поповой, А.Г. Ляпину, С.М. Стишову, Л.М. Литягиной, Г.Н. Степанову, Т.И. Дюжевой и Л.Н. Джавадову за полезные обсуждения и ценные замечания.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Чтобы наглядно ориентироваться в картине волновой дифракции, подсчитаем по формуле (22) интенсивность рассеяния в простейшей модели образца, состоящего из как-то уложенных эллипсоидальных кристаллитов. Проекция произвольно ориентированного эллипсоида на плоскость, перпендикулярную \mathbf{q} , есть эллипс с полуосями a и b , а размер эллипсоида в точке $\mathbf{s} = \{x, y\}$ может быть выражен обычной формулой $Z(\mathbf{s}) = 2c\sqrt{1 - x^2/a^2 - y^2/b^2}$ (громоздкой задачей при этом оказывается выразить параметры a, b, c через реальные размеры и ориентацию эллипсоида). Интеграл по \mathbf{s} в (22) есть $8\pi abc^2 D(2cK)$, где

$$D(x) = \frac{1}{x^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{\sin x}{x} + \frac{1 - \cos x}{x^2} \right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx D(x) = \frac{\pi}{3},$$

что позволяет при $c \rightarrow \infty$ считать

$$D(2cK) \Rightarrow \frac{\pi}{6c} \delta(K),$$

и

$$j = \frac{\pi A}{q^2} \int d\phi N(\phi) \frac{4\pi}{3} a(\phi) b(\phi) c(\phi) \delta(K),$$

откуда в принятой модели следует (24).

Главное, что для нас важно – это то, что функция D заметно отлична от нуля при $|x| \leq 5$, т.е. в области шириной $\Delta \sim 10$ (с максимумом $D(0) = 1.8$). Понятно также, что при любых усреднениях значения a , b , c оказываются порядка области когерентного рассеяния кристаллитов Λ .

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Можно убедиться, что повороты $O = a^T b^T$, рассматриваемые в [2–7], представимы в виде $O = O_2(\psi) O_3(-\phi) b^T$, где b^T переводит вектор (hkl) в направление (001) , а O_k – соответствующие повороты вокруг осей k лабораторной системы координат. Это означает, что вектор рассеяния \mathbf{q} лежит в xz -плоскости, для чего вектор \mathbf{k} падающей волны должен быть направлен под углом $\pi/2 - \theta$ к оси нагрузки: $\mathbf{k} = k\{\sin\theta\sin\psi, \cos\theta, -\sin\theta\cos\psi\}$.

Повороты (15), (19) и (21) определены инвариантным образом, поэтому получаемые формулы справедливы при любом направлении падающего луча, но их вид, разумеется, зависит от выбранной геометрии эксперимента. Их бессмысленно приводить здесь в аналитическом виде вследствие их громоздкости и необозримости, но для осей 3-го и 4-го порядков и того же направления падающего луча наши результаты полностью совпадают с упомянутыми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белл Дж.Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел/ Ч. 1. М.: Наука, 1984. 596 с.
2. Singh A.K. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 4278. Singh A.K., Balasingh C. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 4956.
3. Uchida T., Funamori N., Yagi T. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 739.
4. Singh A.K., Mao H-k, Shu J., Hemley R.J. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80(10). P. 2157.
5. Singh A.K., Balasingh C., Mao H-k. et al. // Rev. High Pressure Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 205.
6. Mao H-k, Shu J., Shen G. et al. // Nature. 1998. V. 396. P. 741.
7. Duffy T.S., Shen G., Heinz D.L. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60(22). P. 15063.
8. Hemley R.J., Mao H-k, Shen G. et al. // Science. 1997. V. 276. P. 1242.
9. Кочкин А.П. Деп. в ВИНТИ 29.06.1999; № 2120–В99; Кочкин А.П. // ЖЭТФ. 2000. Т. 117(4). С. 723.
10. Murnaghan F.D. // Am. J. Math. 1937. V. 59. P. 235.
11. Гантмахер Ф.П. Теория матриц. М.: ГИТТЛ, 1953. 491 с.
12. Hencky H. // Z. Tech. Fiz. 1928. V. 9. S. 214.
13. Kochkin A.P. // Indian J. Pure Appl. Math. 1986. V. 17(4). P. 564.
14. Кочкин А.П. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109(5). С. 1823.
15. Barron T.H.K., Klein M.L. // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 85. P. 523; Zhou Z., Joos B. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 3841.
16. Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. М.: ГИФМЛ, 1958. 354 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
18. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
19. Zhao Y.X., Spain I.L. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 993.
20. Воронов Ф.Ф., Верещагин Л.Ф., Гончарова В.А. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. С. 1104.