

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2024 г. С. Б. Астафьев^{1,*}, Л. Г. Янусова¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: serge@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

Предложен метод поиска параметров структурных моделей слабоупорядоченных тонких пленок по данным рентгеновской дифракции, содержащих небольшое количество рефлексов. Разработанный метод позволяет сузить количество возможных структурных моделей, несмотря на малое число интерференционных максимумов, определить параметры возможных элементарных ячеек и проиндексировать соответствующие пики на дифрактограммах. Показано, как привлечение априорных данных позволяет получить физически адекватные решения. Методика определения структурных параметров продемонстрирована на примере анализа экспериментальной кривой, содержащей всего три дифракционных пика (максимума). Соответствующие алгоритмы поиска реализованы в рамках аналитического программного комплекса BARD (Basic Analysis of xRay Diffraction).

DOI: 10.31857/S0023476124030163, EDN: XOAVGD

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от степени упорядоченности и размеров структурных элементов исследуемые материалы могут проявлять различные и порой уникальные свойства, играющие важную роль в моделировании реальных процессов и открывающие новые возможности их применения. Таковы, например, слабоупорядоченные системы: многослойные тонкие пленки, полимеры, супрамолекулярные комплексы. В отличие от кристаллических веществ для исследования таких материалов требуется большее число независимых параметров, при этом существенно понижается информативность традиционных рентгенодифракционных методов структурного анализа, либо они вообще оказываются неприменимыми. Это требует развития комплексных подходов с привлечением широкого круга структурных методов с подбором для каждого класса объектов своих наборов алгоритмов и адаптацией конкретных методик их применения.

ПРЯМОЙ ПОИСК КАК МЕТОД БЕЗУСЛОВНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

Одним из распространенных методов рентгеноструктурного анализа (РСА) является метод

Ритвельда [1]. Он заключается в одновременном уточнении как кристаллической ячейки, так и расположения (координат) атомов, составляющих эту ячейку. В настоящей работе предложена модификация метода Ритвельда для использования его при анализе слабоупорядоченных наноструктур, пленок на водной субфазе. Существенный недостаток этого метода заключается в требовании четкой дифракционной картины с достаточным количеством хорошо разрешенных резонансных рефлексов.

Слабоупорядоченные объекты не имеют дальнего порядка, и дифракционные картины от них содержат небольшое количество малоинтенсивных пиков. Так, для уточнения одного параметра методом наименьших квадратов (основной алгоритм оригинальной версии метода Ритвельда) желательно иметь ~10 измерений, т.е. даже при наличии сотни наблюдаемых рефлексов можно уточнить не более 10–15 параметров, что означает корректное уточнение координат и изотропного фактора смещения ($x, y, z, \langle U \rangle^2$) только трех/четырех атомов.

Чтобы решить проблему применимости метода Ритвельда к объектам такого типа, было предложено использовать в качестве основного алгоритма оптимизации алгоритм прямого поиска, представленного в [2]. Этот метод представляет собой

вариант безусловной оптимизации на дискретной сетке значений параметров, заданной с достаточно малым шагом, не имеющий ограничений ни на сам процесс поиска, ни на входные данные, приводящий к нахождению глобального минимума в заданной области определения. При небольшом числе параметров, порядка нескольких десятков, затраты процессорного времени сравнимы со стохастическими методами глобальной минимизации, при этом данный подход отличается большей надежностью локализации окрестности решения. Метод поиска реализован в составе программного комплекса BARD — пакета анализа дифракционного рассеяния и рефлектометрии [3] и успешно применялся для исследования структурных перестроек при сжатии наноструктурированных слоев некоторых порфиринов на границе раздела воздух—вода [4].

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Одним из важных примеров слабоупорядоченных систем являются тонкие пленки, в частности амфифильные молекулы сложных молекулярных комплексов (порфиразины, фталоцианины и другие). Будучи нанесенными на поверхность субфазы, такие объекты могут структурироваться за счет внутримолекулярных сил как на самой поверхности субфазы, так и в процессе переноса их на твердые подложки. В результате упорядочения в тонких пленках формируются двумерные островки с элементами структуры типа кристаллической решетки с характерными параметрами элементарных ячеек. При этом благодаря подвижности комплексов на жидкой субфазе при самоорганизации на молекулярном уровне возможно образование одновременно нескольких энергетически близких типов упаковок в одной пленке.

Наличие упорядоченности может быть обнаружено в рентгенодифракционных экспериментах по присутствию на получаемой дифрактограмме узких рефлексов, соответствующих характерным межплоскостным расстояниям сформировавшейся структуры. Порой именно благодаря структурированию молекул в подобных пленках могут обнаруживаться определенные физические эффекты, обычно отсутствующие в аморфном состоянии. Выявление в пленках структурной упорядоченности, ее особенностей и условий получения важно при изучении возможностей их применения в прикладных нанотехнологиях.

Однако математические методы классического РСА, работающие только при одновременной обработке десятков и даже сотен рефлексов от изучаемой упорядоченной структуры, оказываются неприменимыми при решении таких плохо обусловленных задач, когда на дифрактограмме

присутствуют всего несколько рефлексов. С учетом того, что такая задача порой может не иметь верного решения, цель настоящей работы — попытаться приблизиться к решению хотя бы частично.

С опорой на классические формулы оценки параметров элементарной ячейки кристалла были разработаны методы моделирования и оптимизации при сравнении положений рефлексов на модельных и экспериментальных кривых. Для поиска решения использовали метод безусловной оптимизации, не имеющий ограничений ни на сам процесс поиска, ни на входные данные и приводящий к нахождению глобального минимума в заданной области.

ПРИМЕР АНАЛИЗА МАЛОИНФОРМАТИВНОЙ ДИФРАКТОГРАММЫ

Применение предлагаемой методики продемонстрируем на примере анализа упорядоченности в органической пленке, сформированной методом напывания (*drop coated*) на подложку [5]. Молекулы в таких пленках могут образовывать упорядоченные агрегаты.

Для оценки структурной упорядоченности молекул в слое использовали экспериментальную кривую рассеяния, полученную рентгенодифракционным методом при отражении от поверхности пленки в геометрии скользящего падения. В работе использовали рефлектометрические данные реальной пленки. Специально были взяты результаты измерений для образца с заведомо плохой упорядоченностью в слое и не конкретизирован тип образующих его молекул, что позволило продемонстрировать возможности предлагаемого метода даже в случае малого количества наблюдаемых дифракционных рефлексов и отсутствия конкретной информации о составе образца. При этом в анализе учитывали только положения дифракционных рефлексов, расчет структурных амплитуд не проводили. Поэтому можно пренебречь влиянием экспериментальных шумов и погрешности измерения на позиции пиков и их форму.

На полученной дифрактограмме выявлены три дифракционных рефлекса (рис. 1, сплошная кривая), указывающие на присутствие в практически аморфной пленке некоторого количества упорядоченных агрегатов в виде небольших островков. Оценки усредненных размеров упорядоченных островков по уширению дифракционных рефлексов на их полувысоте составили величины ~40–100 Å, что соответствует протяженности агрегатов в три–восемь молекул.

На основе априорных сведений о составе и способе приготовления исследуемой пленки, конфигурации и конформационных особенностях составляющих ее молекул изготовителями

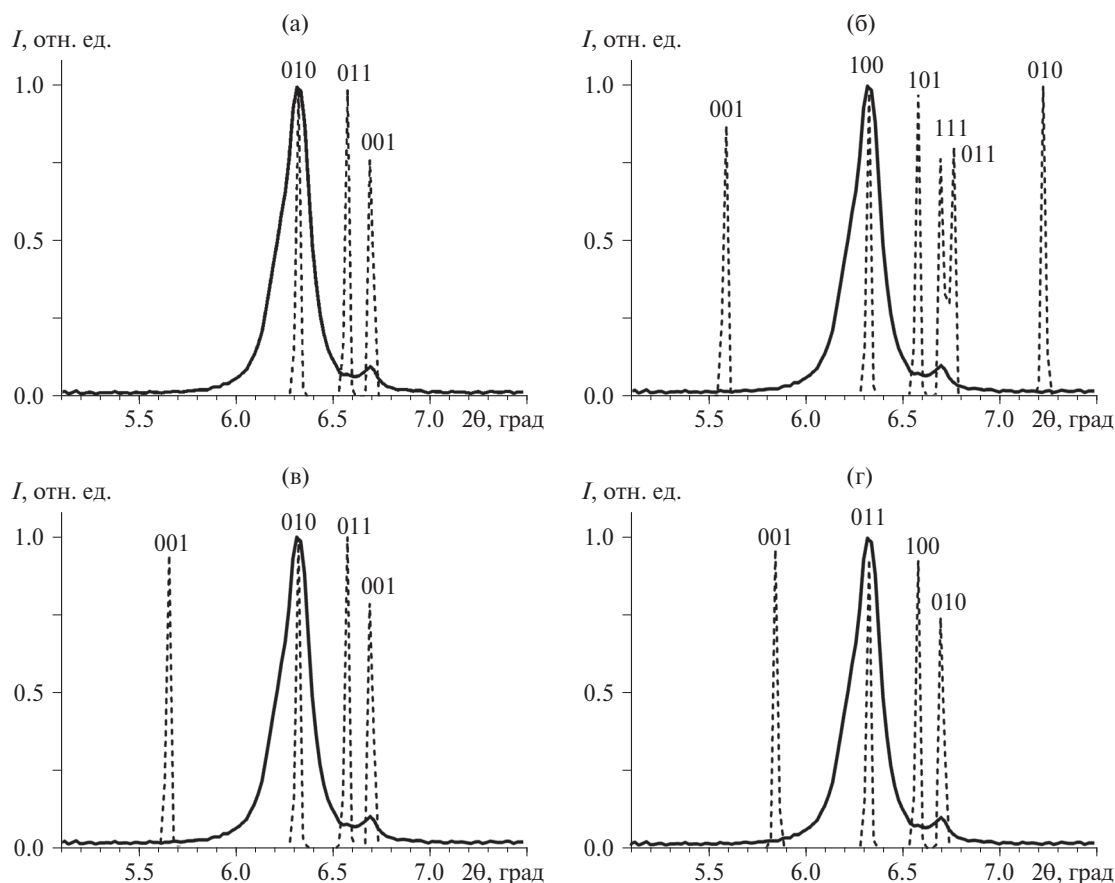


Рис. 1. Экспериментальная дифрактограмма (сплошная линия) от слабоупорядоченной пленки и смоделированные дифракционные кривые (пунктирные линии), соответствующие вариантам 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) элементарных ячеек в структурированных агрегатах с параметрами $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ (табл. 1), найденными приближением модельных кривых к экспериментальной.

были предложены следующие критерии поиска возможной упаковки молекул в пленке: геометрическую форму упаковки молекул в пленке можно представить в виде параллелепипедов триклинной симметрии, ориентация ребер которых точно не фиксирована, а их ожидаемые размеры составляют $\sim 20 \times 18 \times 13 \text{ \AA}$; при плотной упаковке молекул объем ячейки не должен превышать объема прямоугольного параллелепипеда с указанными параметрами (менее $4600 \text{ \AA}^3$); следует ожидать, что в пленке молекулы в форме параллелепипеда ориентируются одной из плоскостей параллельно подложке, а потому наиболее сильный рефлекс на дифрактограмме должен соответствовать одному из основных кристаллографических направлений: X , Y или Z .

Варианты молекулярных упаковок, соответствующие указанным критериям, были приняты в качестве стартовых моделей элементарных ячеек при поиске структурных параметров образовавшихся в пленке агрегатов. Поиск параметров молекулярной упорядоченности проводили путем

оптимизации положений дифракционных рефлексов, рассчитанных для варьируемых моделей, в сравнении с выявленными на экспериментальной кривой.

Малое количество дифракционных рефлексов не позволяло получить однозначное решение поставленной задачи, однако была надежда исключения маловероятных вариантов и тем самым сокращения круга возможных решений.

Вычисления и оптимизацию проводили с использованием программного пакета BARD [3], в качестве стартовой модели задавали метрики примитивной элементарной ячейки с шестью параметрами $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$ и набор индексов Миллера основных отражающих плоскостей, задающих соответствующие направления дифракционных рефлексов от структуры с данной элементарной ячейкой. Входными данными являлись координаты трех дифракционных пиков, наблюдаемых в эксперименте. Оптимизация заключалась в варьировании параметров ячейки до достижения максимального сближения направлений трех

рефлексов, зафиксированных на экспериментальной кривой, с какими-либо тремя направлениями из модельных дифракционных рефлексов из набора с заданными индексами. Поскольку в рассматриваемом примере не задавали координаты

атомов в молекуле, то сравнивали лишь положения пиков без учета их структурных амплитуд.

Сформулированная задача является некорректной и из-за недостаточности начальной информации не может иметь единственного решения. На

Таблица 1. Значения параметров ячейки и индексов *hkl* для выбранных вариантов решений

Вариант решения	<i>h, k, l</i>	<i>q_{exp}</i> , Å ⁻¹	<i>q_{calc}</i> = 2π/ <i>d</i> , Å ⁻¹	2θ, град	<i>d</i> , Å	Параметры ячейки, Å, град, Å ³
1	0 1 0	0.450	0.450	6.325	13.96	<i>a</i> = 6.38 <i>b</i> = 16.37 <i>c</i> = 15.21 <i>α</i> = 60.01 <i>β</i> = 84.02 <i>γ</i> = 78.37 <i>V</i> = 1348
	0 1 1	0.468	0.468	6.578	13.43	
	0 0 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	1 0 0		1.005	14.150	6.25	
	1 1 0		1.027	14.467	6.12	
	1 1 1		1.033	14.554	6.08	
	1 0 1		1.110	15.648	5.66	
2	0 1 0		0.356	5.002	17.65	<i>a</i> = 15.97 <i>b</i> = 18.89 <i>c</i> = 18.04 <i>α</i> = 72.61 <i>β</i> = 63.20 <i>γ</i> = 72.13 <i>V</i> = 4539
	0 0 1		0.397	5.586	15.81	
	1 0 0	0.450	0.450	6.325	13.96	
	1 0 1	0.468	0.468	6.578	13.43	
	1 1 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	0 1 1		0.481	6.759	13.07	
	1 1 0		0.514	7.229	12.22	
3	0 0 1		0.402	5.656	15.61	<i>a</i> = 14.77 <i>b</i> = 14.049 <i>c</i> = 17.16 <i>α</i> = 84.90 <i>β</i> = 65.64 <i>γ</i> = 84.46 <i>V</i> = 3224
	0 1 0	0.450	0.450	6.325	13.96	
	1 0 0	0.468	0.468	6.578	13.43	
	1 0 1	0.477	0.477	6.705	13.17	
	0 1 1		0.587	8.257	10.70	
	1 1 1		0.619	8.698	10.16	
	1 1 0		0.628	8.823	10.01	
4	0 0 1		0.416	5.848	15.101	<i>a</i> = 14.31 <i>b</i> = 16.05 <i>c</i> = 17.45 <i>α</i> = 60.87 <i>β</i> = 87.41 <i>γ</i> = 71.27 <i>V</i> = 3284
	0 1 1	0.450	0.450	6.325	13.963	
	1 0 0	0.468	0.468	6.578	13.426	
	0 1 0	0.477	0.477	6.705	13.173	
	1 1 0		0.542	7.616	11.598	
	1 1 1		0.566	7.963	11.094	
	1 0 1		0.667	9.376	9.425	

первом этапе были отброшены варианты решений с параметрами (положения подгоняемых рефлексов, расчетные параметры ячейки и объема), выходящими за рамки принятых ограничений. Далее отбор лучших решений проводили по следующей схеме.

Сначала отбрасывали все решения, для которых положение хотя бы одного расчетного пика отклонялось от имеющихся экспериментальных в пределах заданной точности. Обычно это отслеживается путем контроля величины невязки между расчетной и экспериментальной кривыми. В результате отобрали круг решений с наименьшими невязками, которые использовали для следующих этапов отбора.

В приведенном примере было отобрано четыре варианта подгонов (табл. 1, рис. 1, пунктирные кривые), для которых положения всех экспериментальных пиков совпадали с расчетными (на расчетных кривых могут присутствовать дополнительные рефлексy, которые по той или иной причине на экспериментальных кривых не наблюдались). Выбор наиболее адекватных решений основывался на анализе дополнительных расчетных данных (табл. 1) и априорной информации, обсуждавшейся выше. Для найденных моделей были оценены индексы направлений рефлексов: самый интенсивный пик вероятнее всего должен иметь наименьшие значения индексов hkl . На этом основании решение 4 (табл. 1, рис. 1г) было отброшено как не соответствующее этому утверждению.

Далее анализировали объемы ячеек 1348, 4539 и 3224 Å³ вариантов решений 1–3. Объем ячейки, соответствующий варианту 1 (рис. 1а), оказался значительно меньше ожидаемого, поэтому был отброшен. Напротив, объем ячейки варианта 2 приблизительно равнялся заданному верхнему ограничению. Исходя из этого выбрали вариант решения 3, с объемом ячейки, наиболее приемлемым для заданных нами геометрических параметров упаковки. Еще одним критерием оценки могла бы

стать проверка соответствия между найденными параметрами ячейки и физически оправданными молекулярными упаковками, что потребовало бы анализа химической и структурной формул молекул. Однако даже приведенные рассуждения позволили предложить как наиболее правдоподобный третий вариант решения с соответствующим набором параметров (табл. 1 (3), рис. 1в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, даже для столь малоинформативной задачи удалось предложить разумный вариант упаковки молекулярных агрегатов в пленке, не имея дополнительных сведений о составе и свойствах образующих пленку молекул и используя лишь априорные знания об ожидаемых геометрических размерах формирующих ее молекул. Проверка соответствия выбранной модели реальной структуре в дальнейшем может быть выполнена на основе анализа структурной формулы и химических свойств реальных молекул, а также с применением дополнительных экспериментальных исследований.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65. <http://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
2. *Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 3. С. 491. <http://doi.org/10.31857/S0023476122030031>
3. *Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
4. *Maierova L., Kononov O., Yanusova L. et al.* // International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) 28.06–3.07.2021. USA. Book of Abstracts. P. 277. <http://doi.org/10.13140/RG.2.2.29250.91846>
5. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука–Физматлит, 2007. 416 с.

DETERMINATION OF THE STRUCTURE OF WEAKLY ORDERED FILMS ACCORDING TO X-RAY DIFFRACTION DATA

© 2024 S.B. Astaf'ev^{a,*}, L.G. Yanusova^a

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia, Leninsky prosp., 59

**e-mail: serge@crys.ras.ru*

A method for searching for parameters of structural models of weakly ordered thin films based on X-ray diffraction data containing a small number of reflexes is proposed. The developed method makes it possible to narrow down the number of possible structural models, despite the small number of interference maxima, determine the parameters of possible elementary cells and index the corresponding peaks on diffractograms. It is shown how the use of a priori data makes it possible to obtain physically adequate solutions. The method of determining structural parameters is demonstrated by analyzing an experimental curve containing only 3 diffraction peaks (maxima).

The corresponding search algorithms are implemented within the framework of the analytical software package BARD (Basic Analysis of xRay Diffraction).