

Ablaküveg...
Tengervíz...
DVD alapanyagok...
Vírusok aggregációja...
Napelemek...
Korrózió...
Polimerek oldatai/olvadékai...

- ...ezek mind-mind RENDEZETLEN rendszerek....
- ...és a **SZERKEZET** ismerete
ALAPVETŐ (volna...)!

Paradigmaváltás a folyadékok és amorf anyagok szerkezetvizsgálatában

Pusztai László
HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont

(„amorfográfia” \leftrightarrow „krisztallográfia”)

FÓKUSZBAN:
A

(rendezetlen)
(atomi szintű)

SZERKEZET

MIÉRT PONT A SZERKEZET?

MERT A MIKROSKÓPIKUS **SZERKEZET** a
kondenzált anyagok

LEGALAPVETŐBB TULAJDONSÁGA

(minden egyéb mikroszkópikus tulajdonság megismeréséhez
szükséges az ismerete, szóval...)

EGÉSZ EGYSZERŰEN
TUDNUNK KELL!!

Víz, vizes oldatok →
biológia

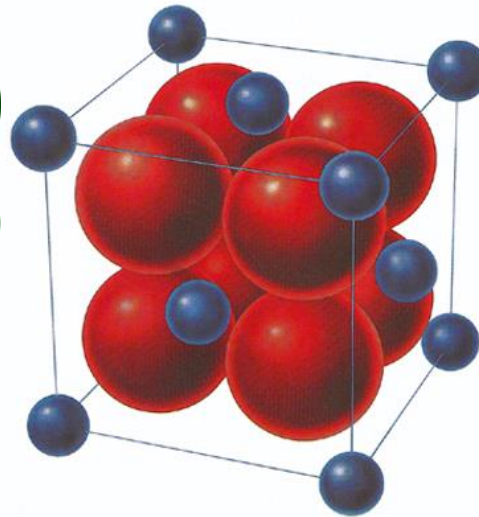
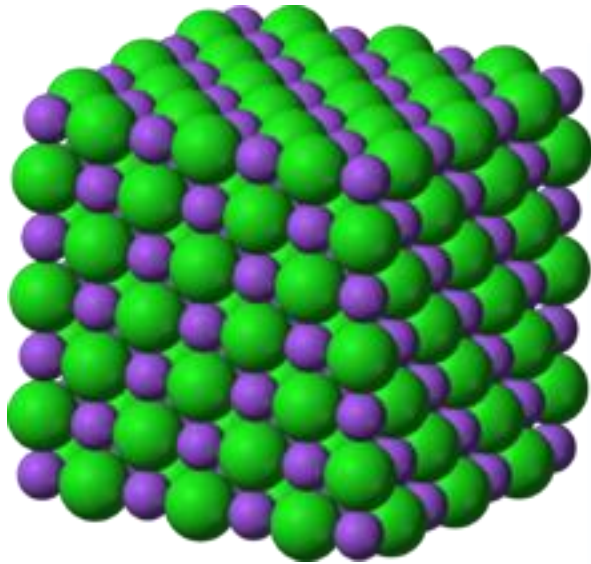
Kovalens- és fémüvegek →
anyagtudomány

Mit is értünk „**SZERKEZET**” alatt

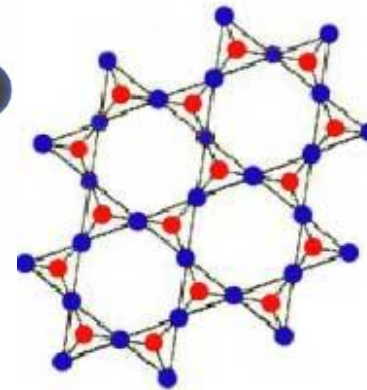
(főleg ilyen **rendezetlen** rendszerekben)

???

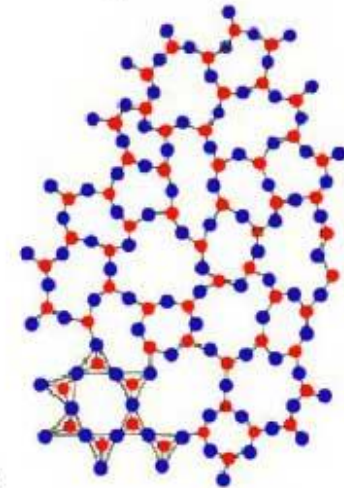
Kristályos anyagokban: atomi pozíciók



Crystalline SiO_2
(Quartz)



Amorphous SiO_2
(Glass)



● Si ● O

KRISZTALLOGRÁFIA: „elemi cella”

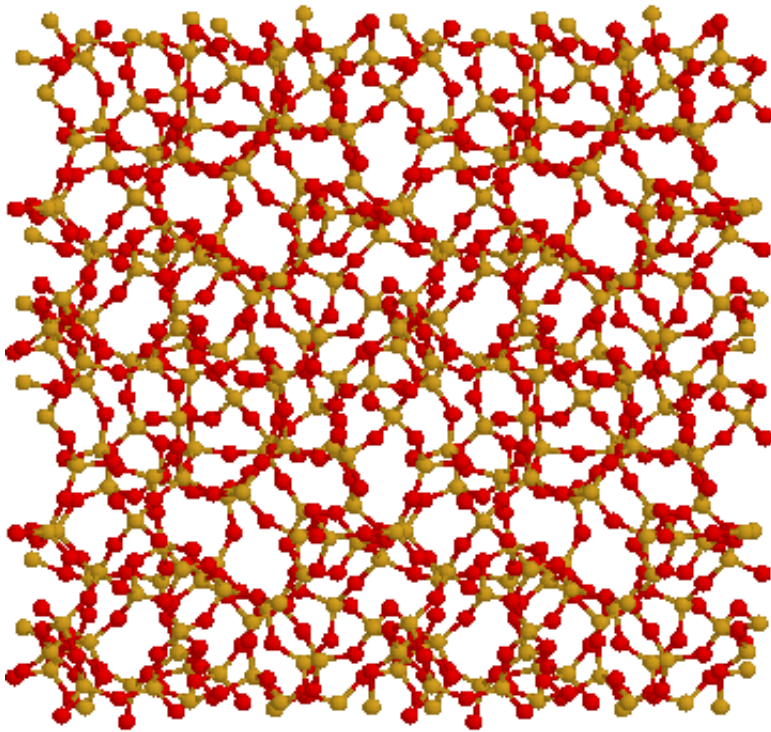
Periodikusan ismétlődik



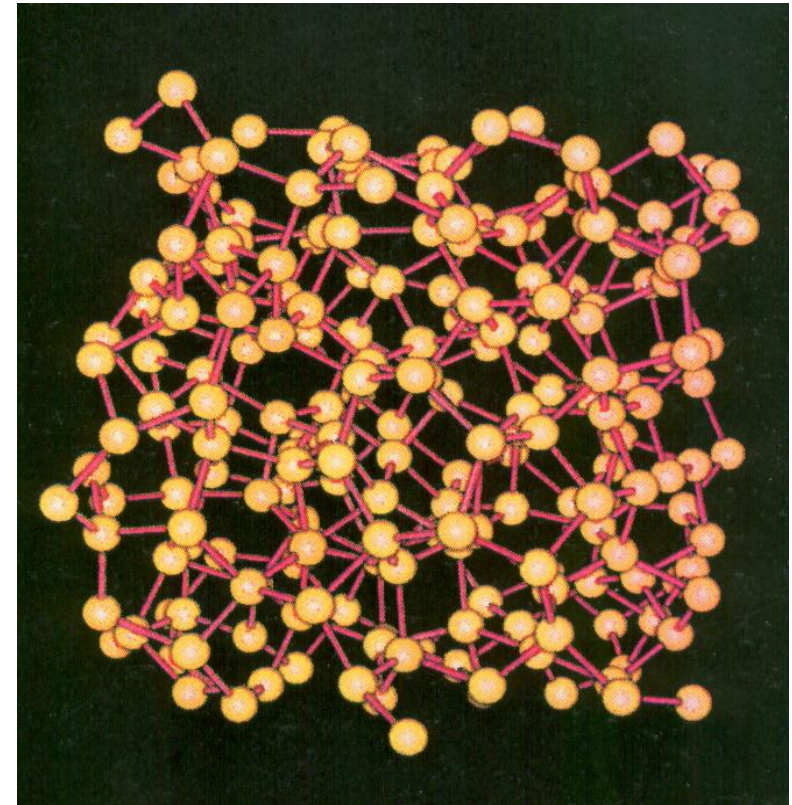
Ilyen módon **MINDEN** atomi
koordináta ismert

Na és ITT ????

Amorf anyagok: transzlációs szimmetria hiánya



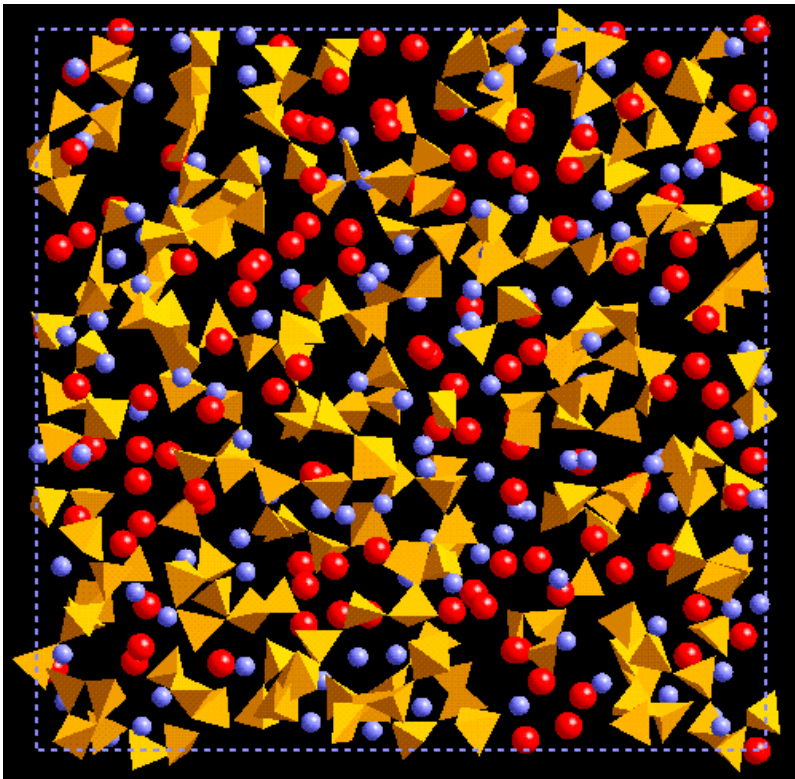
Amorf SiO₂ (ld. még: ablaküveg)



Amorf Si (ld. még: napelem)

Amorf anyagok: translációs szimmetria hiánya – mit lehet tenni ?

$Li_xRb_{1-x}PO_3$ üveg



Li: kék golyók; **Rb:** piros golyók
 PO_4 tetraéderek, mint szerkezeti egységek

Megtalálni a szerkezet természetes építőköveit – ha vannak...

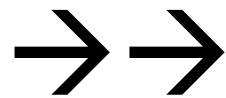
Általánosságban: hangsúly a LOKÁLIS SZIMMETRIÁKON (első szomszédok – száma - elhelyezkedése).

De: lehet ezt MÉRNI ????

Ilyen esetekben a cél

NEM az atomi pozíciók meghatározása

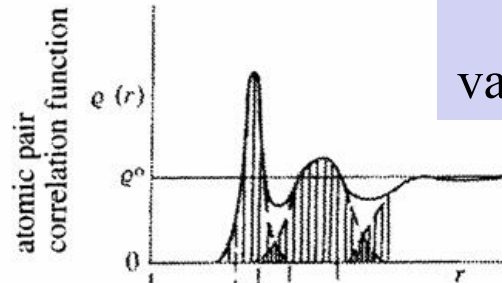
(ami egyébként is lehetetlen és értelmetlen is)



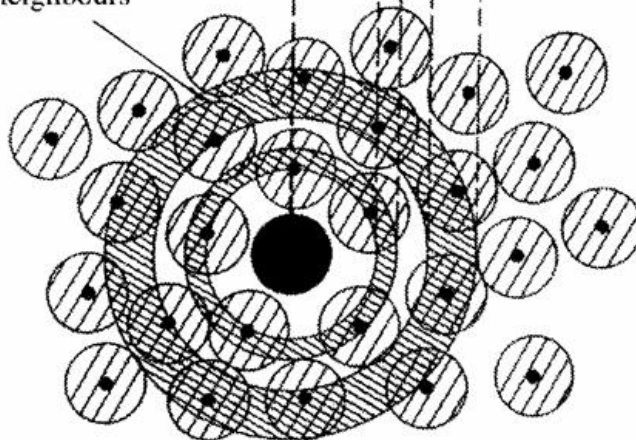
hanem az atomi pozíciók közötti
KORRELÁCIÓKÉ

„Mérhető” mennyiség: RADIÁLIS ELOSZLÁS FÜGGVÉNY [g(r)]

Megadja, hogy egy centrumnak választott részecskétől „r” távolságban mekkora valószínűséggel találunk egy másik részecskét.



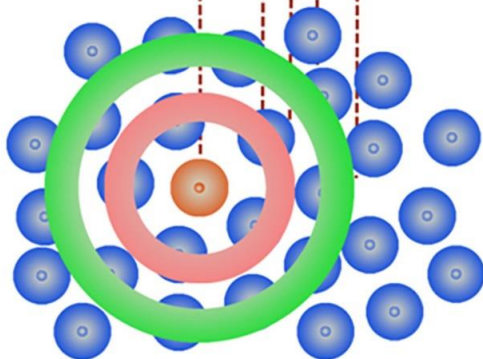
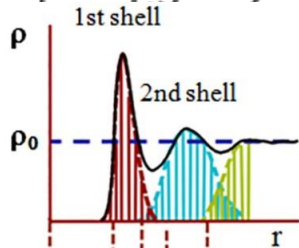
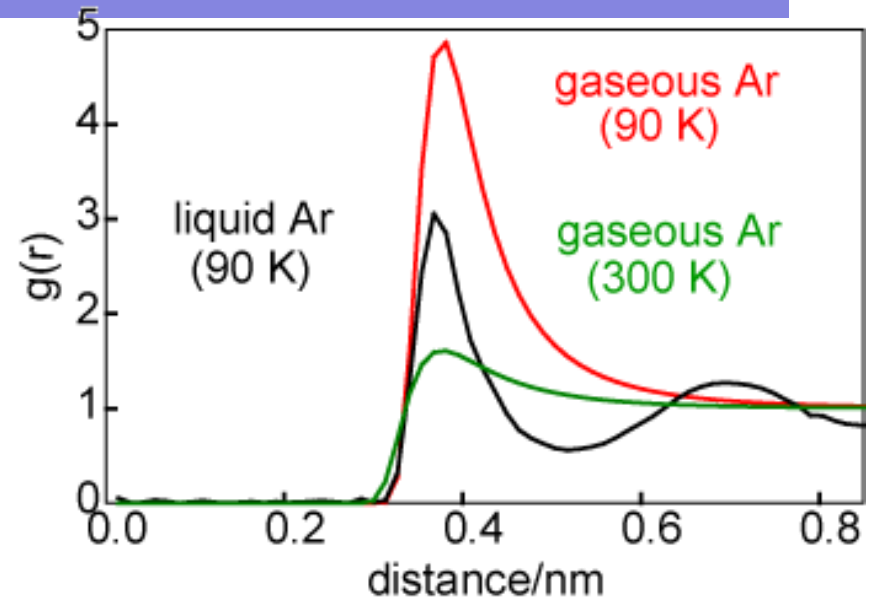
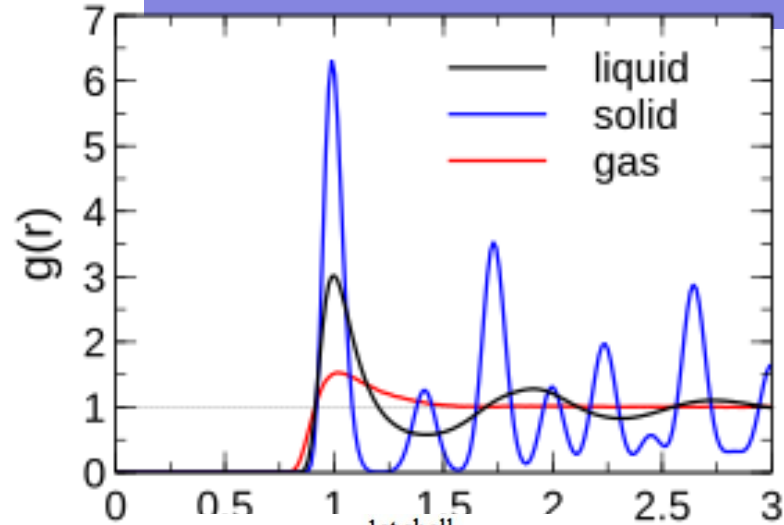
shells of nearest neighbours



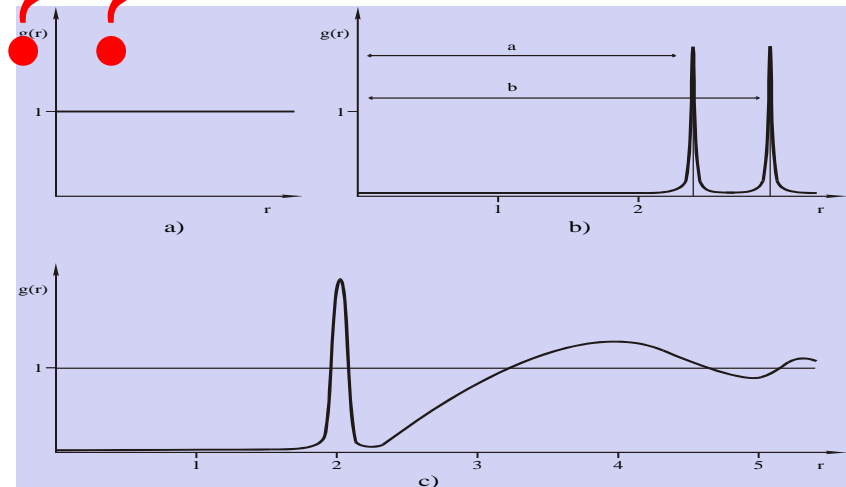
Megadja egy ... a lokális és az átlagos (darab)sűrűség arányát.

Egyfajta „távolság-spektrum”

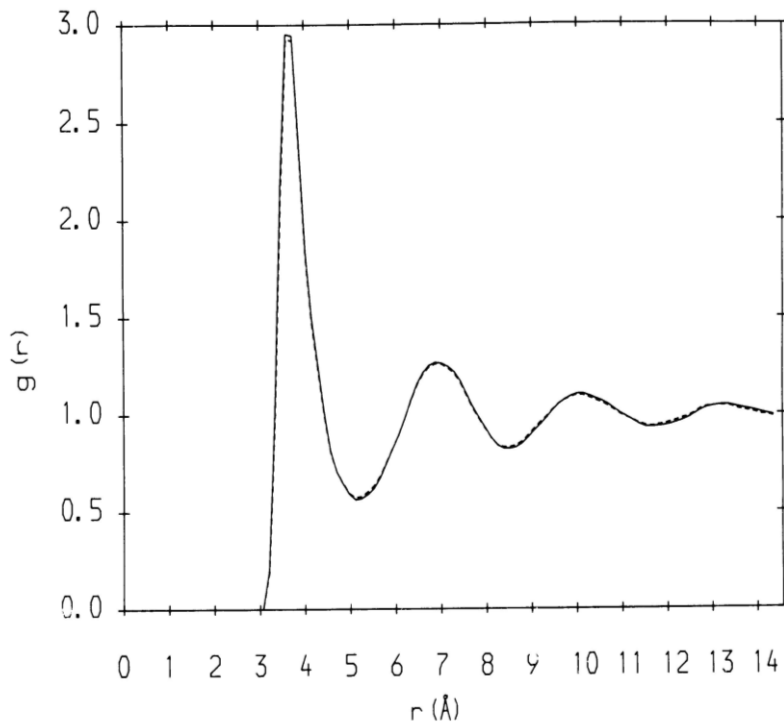
Radiális eloszlásfüggvény



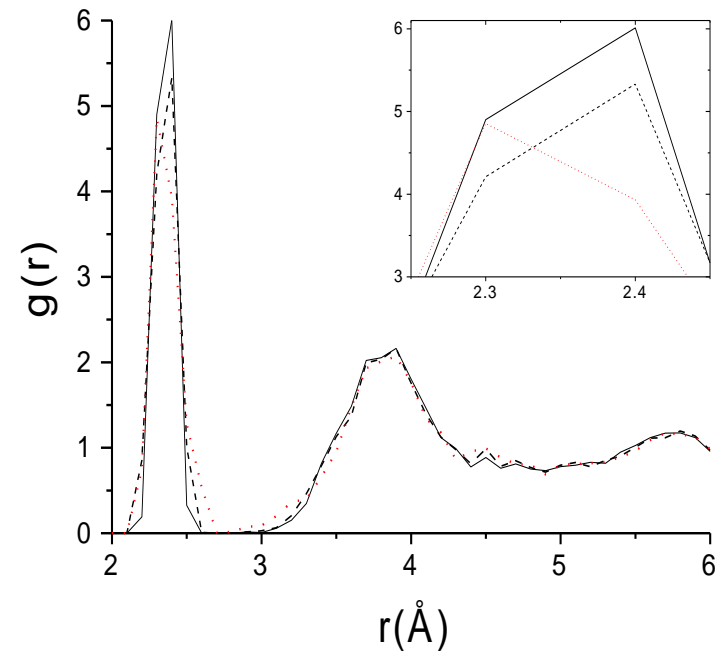
??



Példák rendezetlen rendszerek radiális eloszlásfüggvényeire



Folyékony argon



Amorf szilícium

Hogyan tudunk radiális eloszlásfüggvényeket **MÉRNI**?

... ummmm Öööööööööööö ...

Semmiképpen NEM
KÖZVETLENÜL.... (sajnos...)

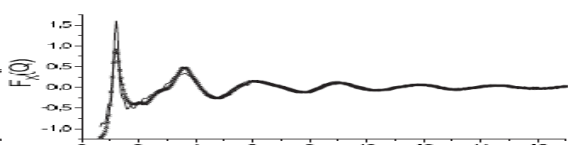
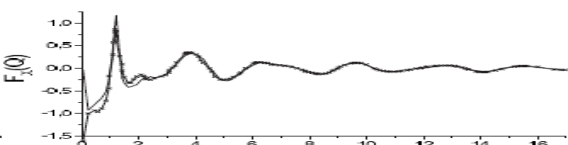
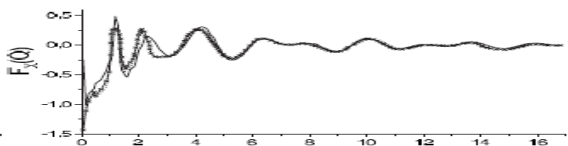
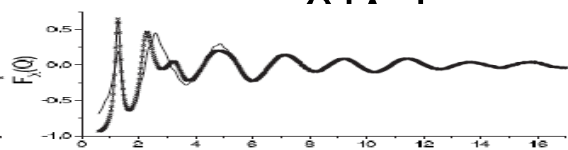
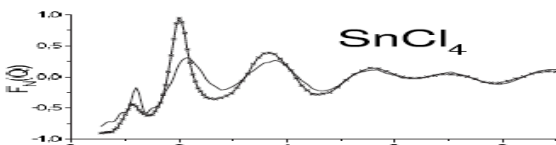
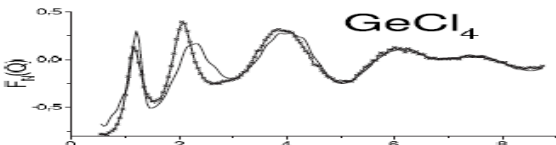
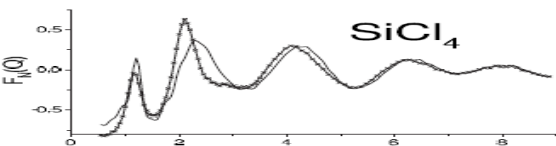
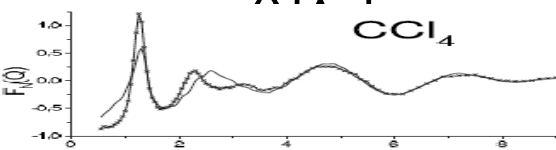
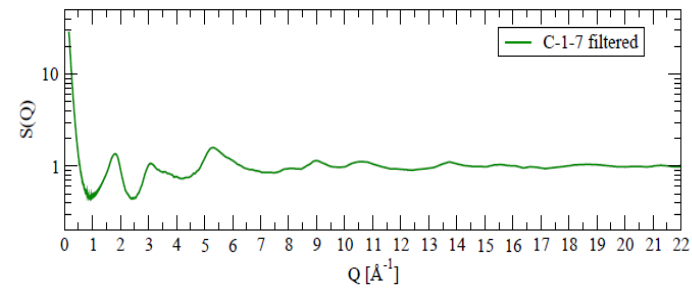
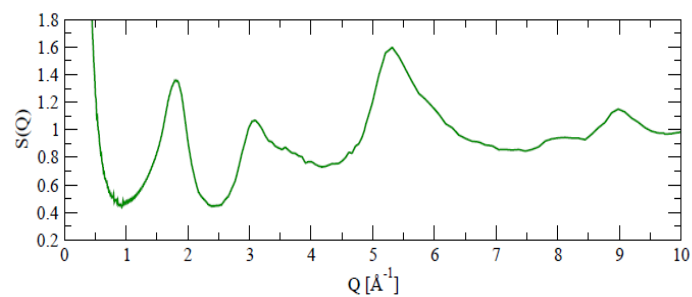
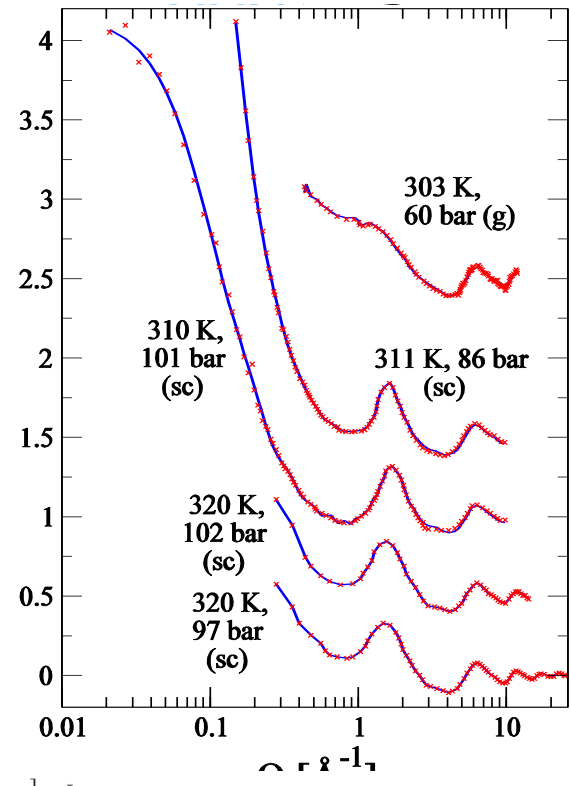
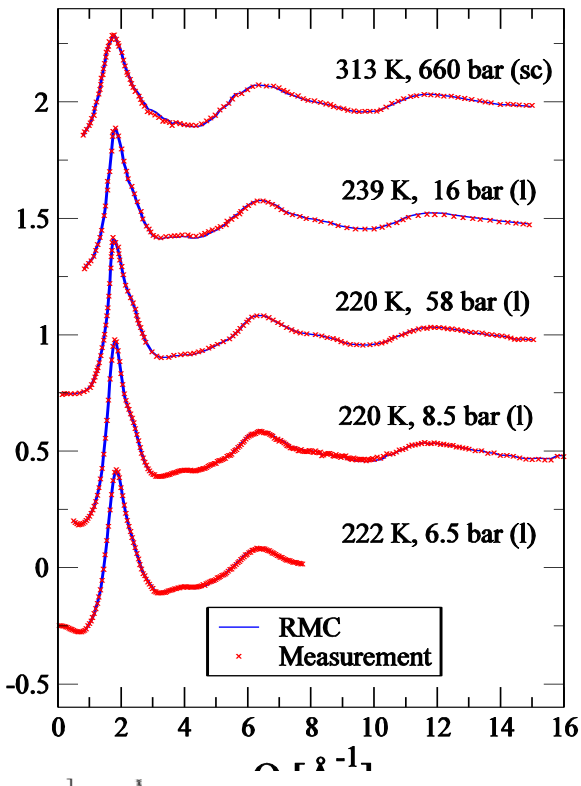
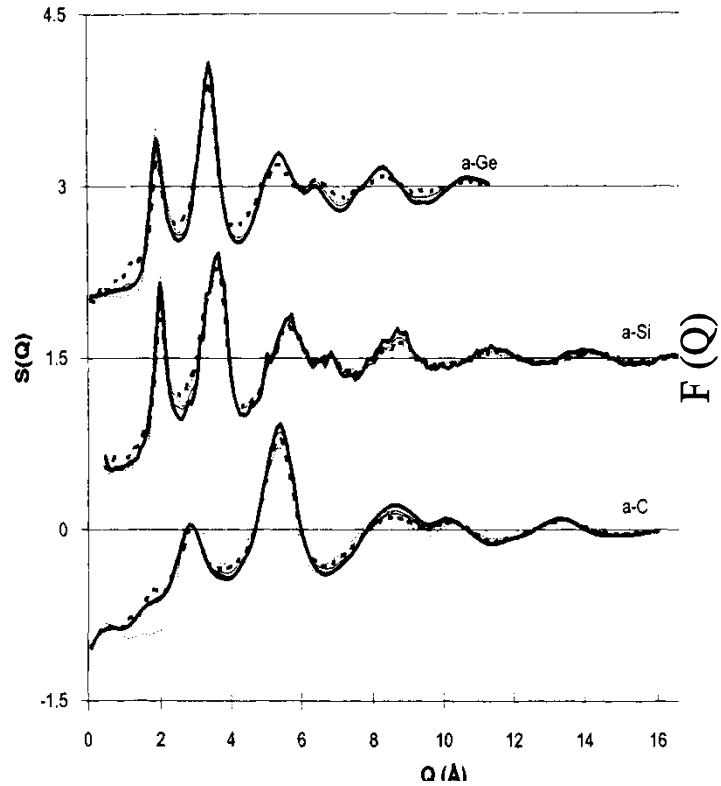
A kísérlet: diffrakció
(röntgen, neutron, elektron)

A kísérletileg mért mennyiség:
szórt intenzitás
(általában a szórási szög függvényében)

Az ebből származtatott mennyiség:
szerkezeti függvény
(„structure factor”, $F(Q)$)

CÉLUNK:

MEGÉRTENI, HOGY MIT
REJTENEK OLYAN MÉRÉSI
ADATOK, MINT...



(a)

(b)

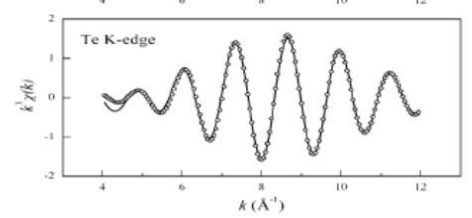
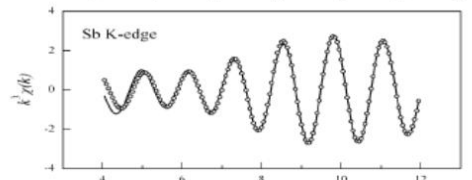
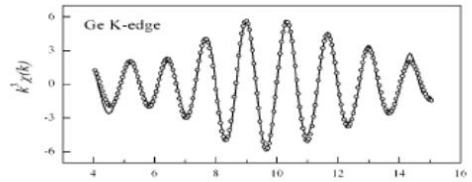
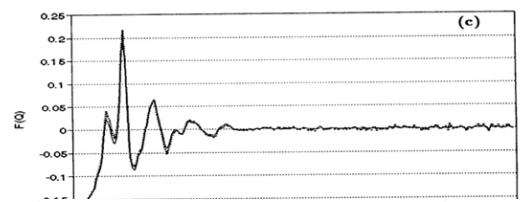
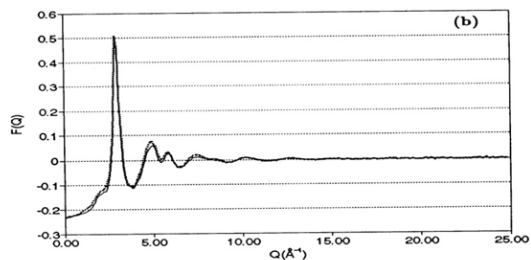
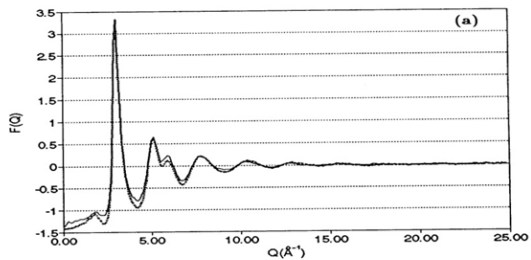


Figure 2. Ge-, Sb- and Te K-edge EXAFS curves for sputtered amorphous Ge₂Sb₂Te₅. Circles measured. Lines—obtained by simultaneous RMC simulation of the experimental XRD, ND a

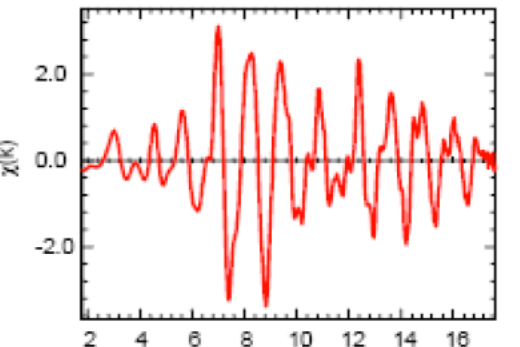
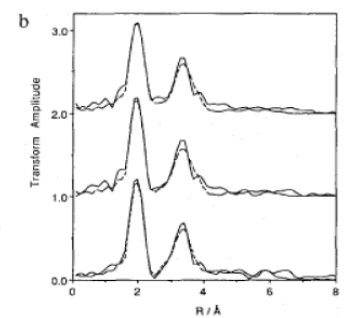
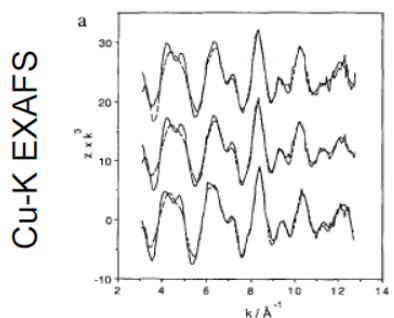
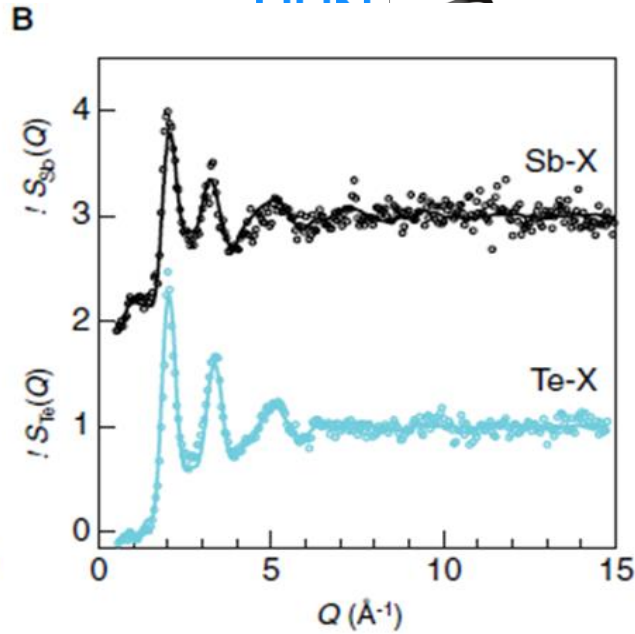
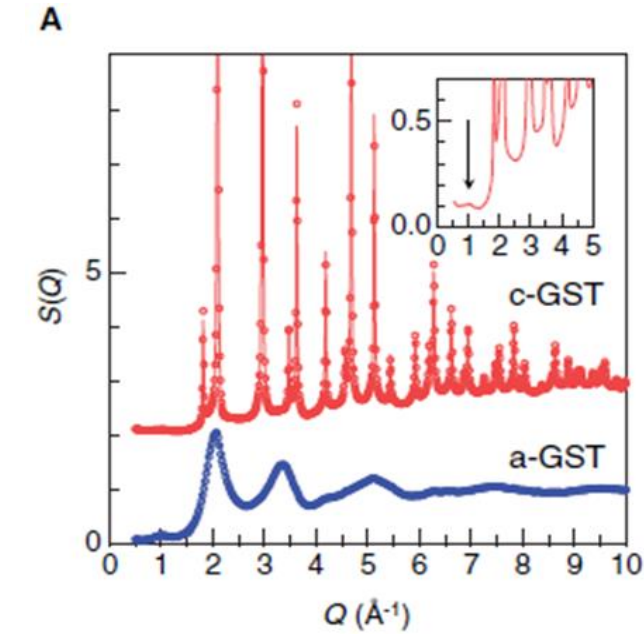
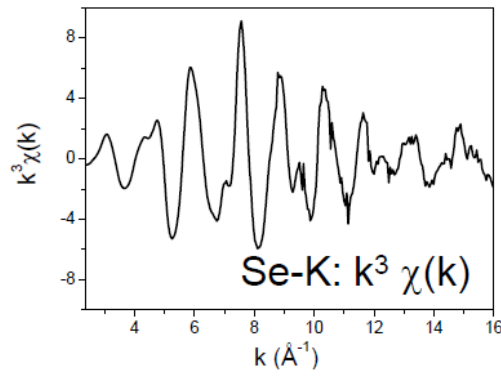
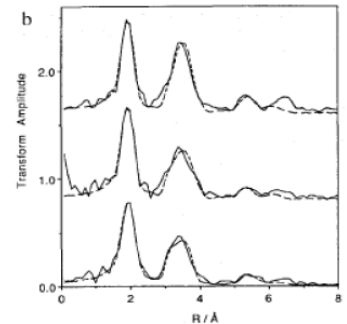
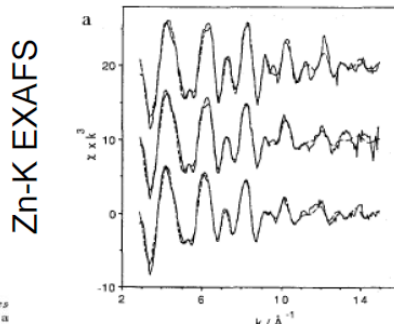
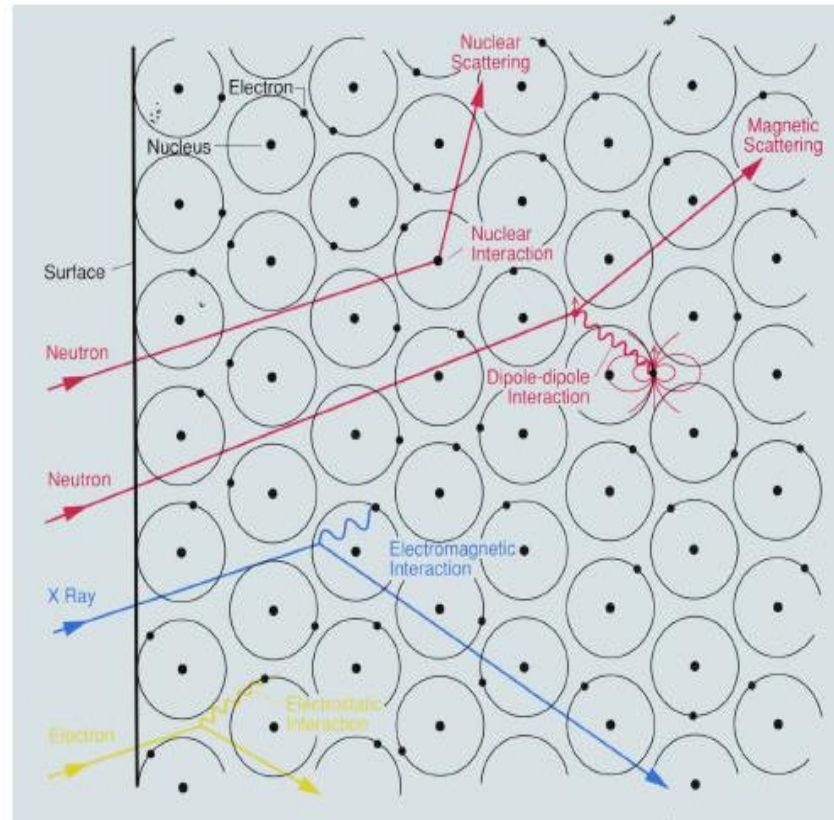


Fig. 4. (a) 80K Cu EXAFS (solid lines) and the corresponding best fits (broken lines) of aurichalcite. BM 1964,70; (top), BM 1983,97 (middle) and BM 1937,1355 (bottom). (b) Fourier transforms of the 80K Cu EXAFS (solid lines) and the corresponding best fits (broken lines) of aurichalcite. BM 1964,702 (top), BM 1983,97 (middle) and BM 1937,1355 (bottom).

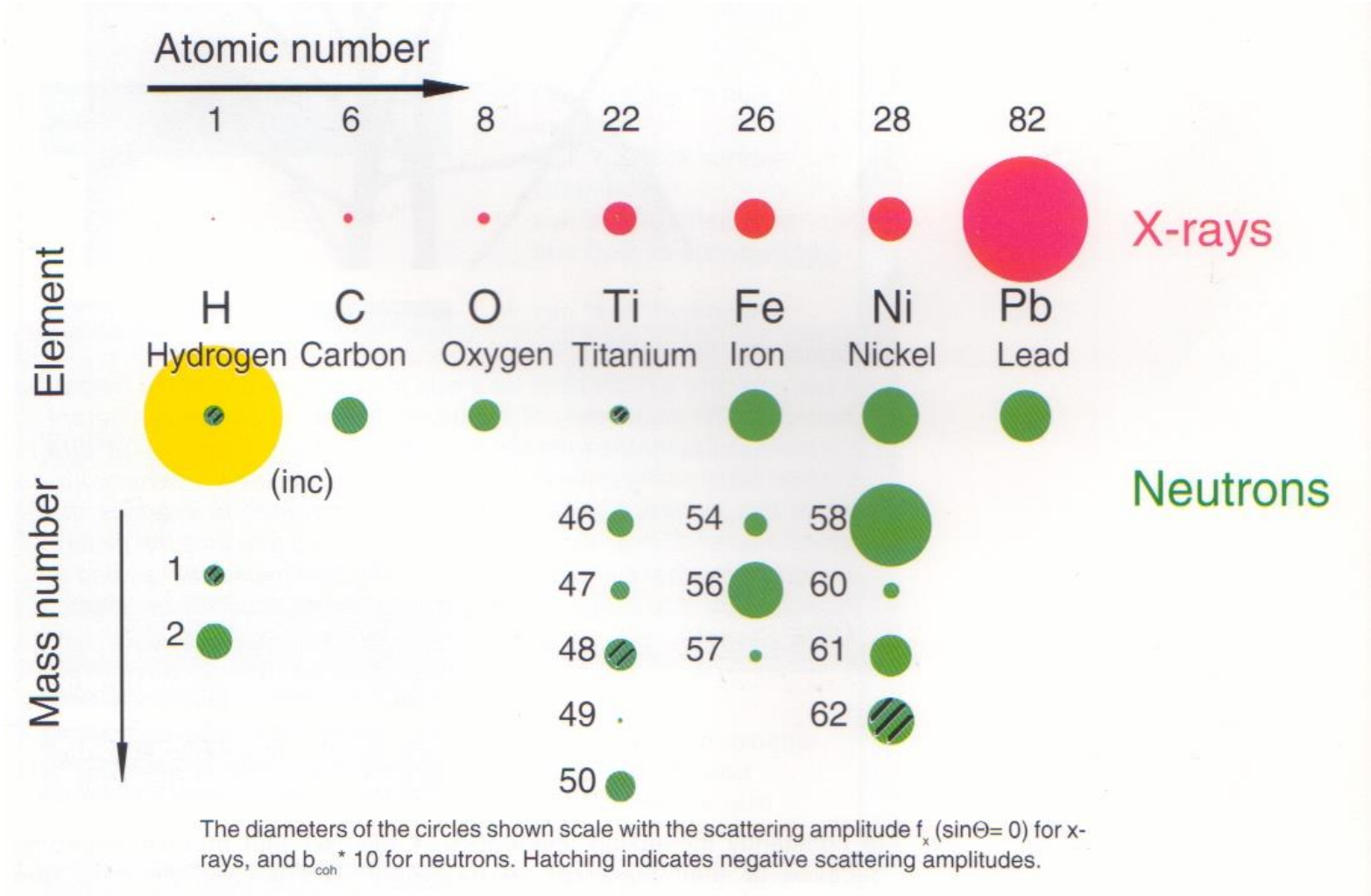


Interaction Mechanisms



- Neutrons interact with atomic nuclei via very short range (\sim fm) forces.
- Neutrons also interact with unpaired electrons via a magnetic dipole interaction.

Neutron- és röntgendiffrakció összehasonlítása



HOL MÉRJÜNK ?

‘State-of-the art’: **BIG** science!

The ESRF* & ILL* With Grenoble & the Beldonne Mountains

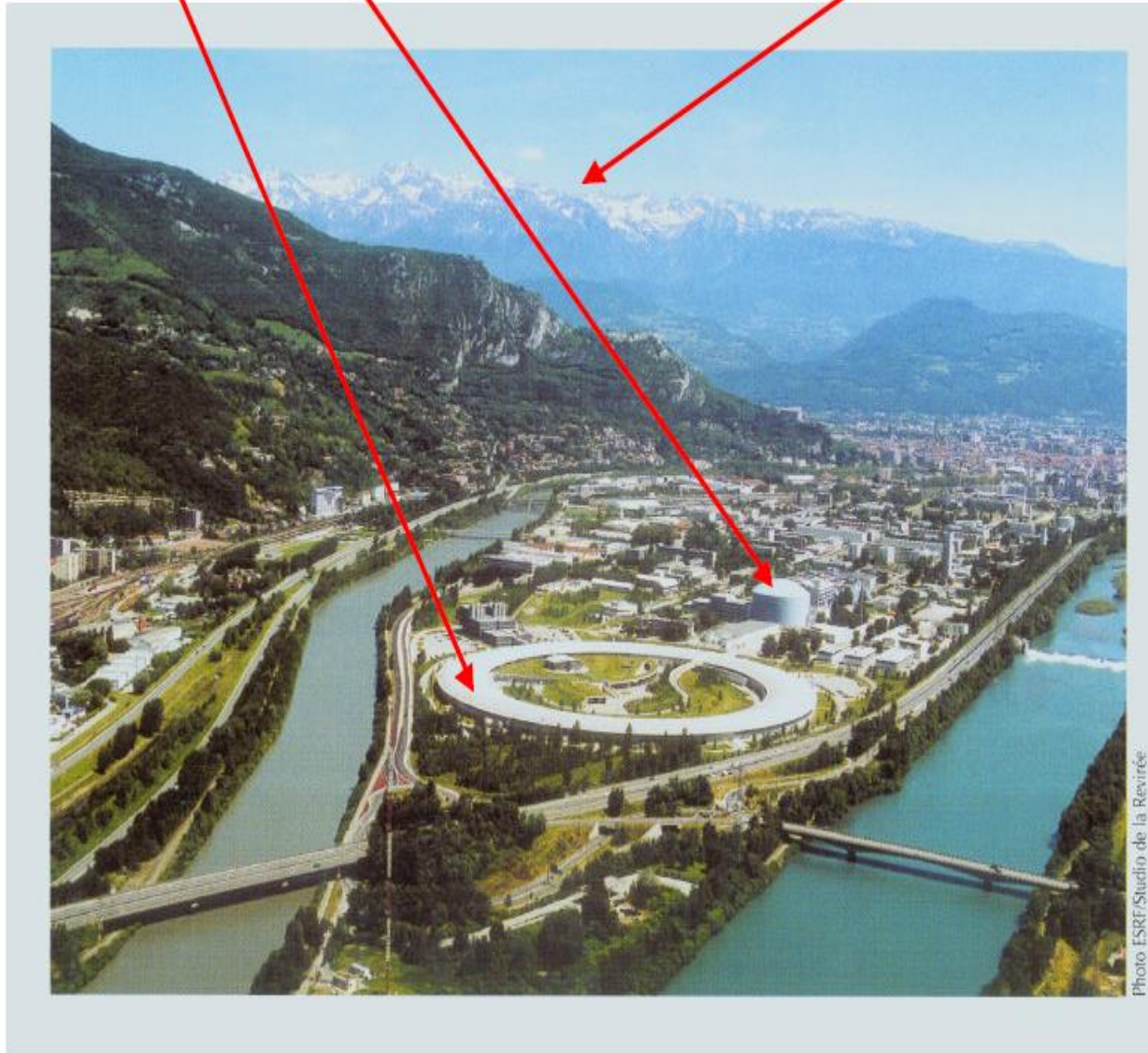


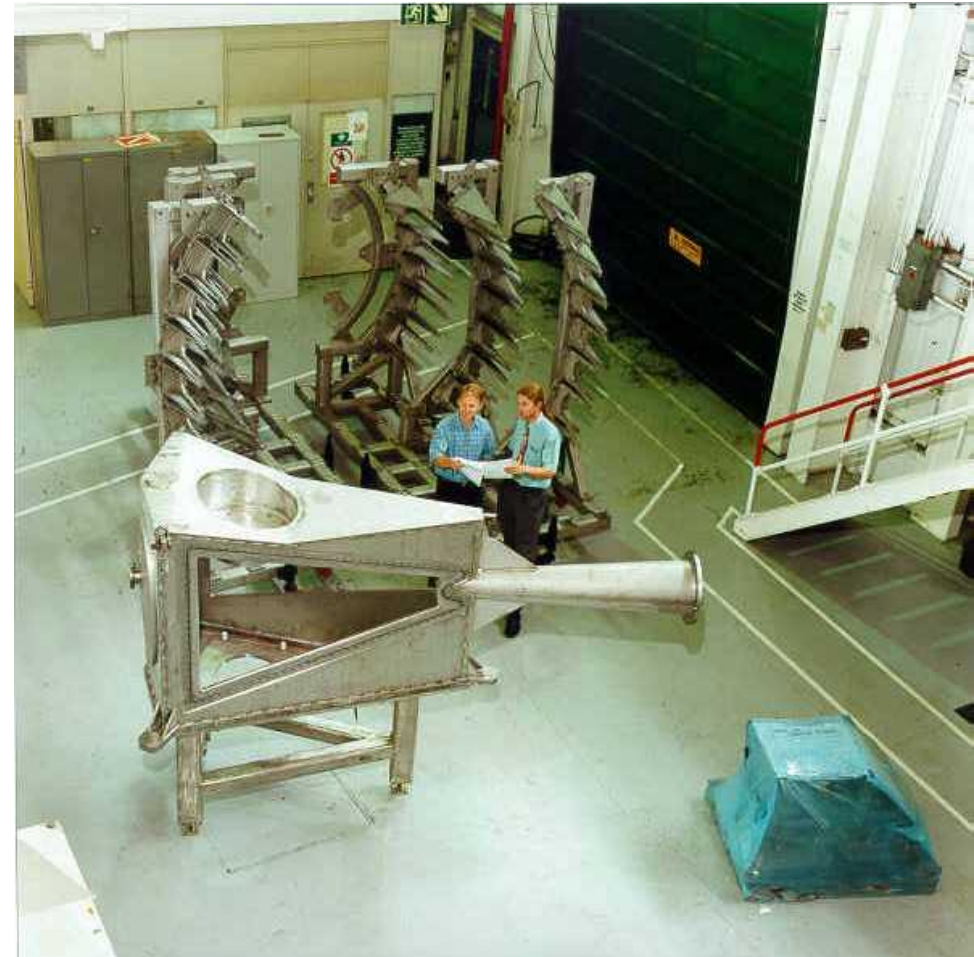
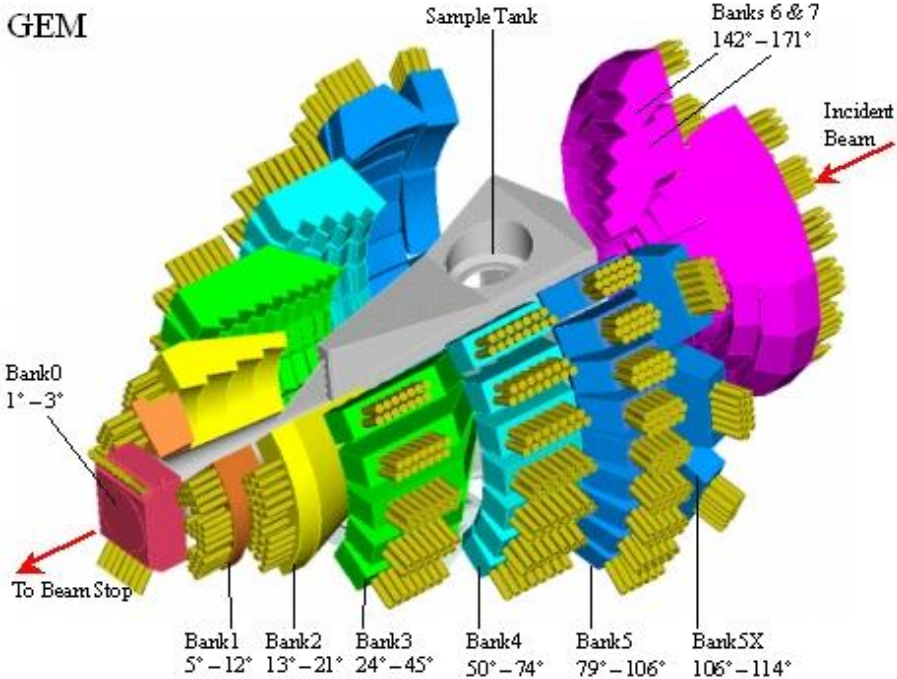
Photo: ESRF/Studio de la Revirée

*ESRF = European Synchrotron Radiation Facility; ILL = Institut Laue-Langevin

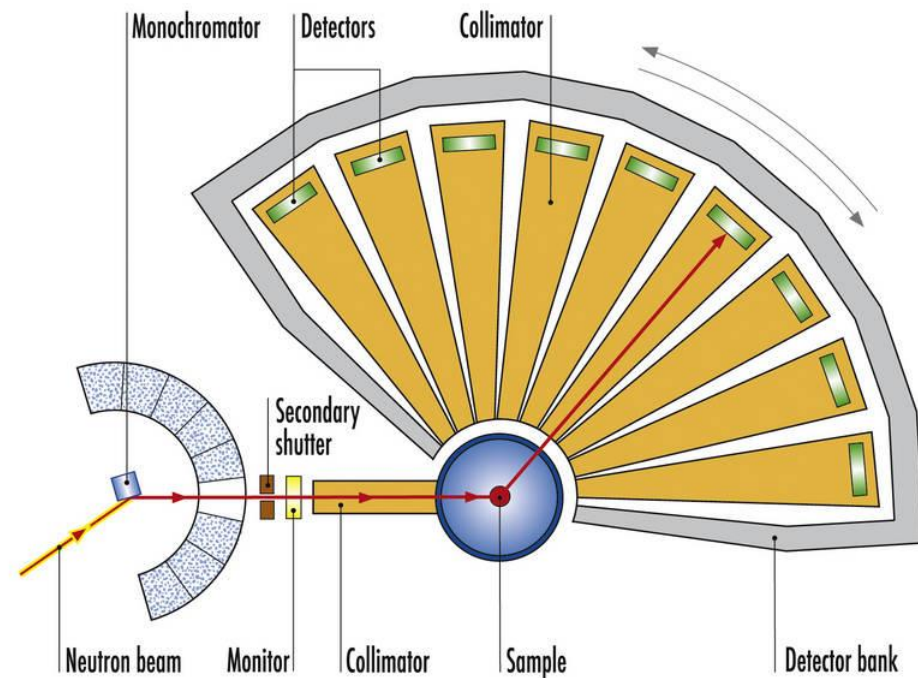
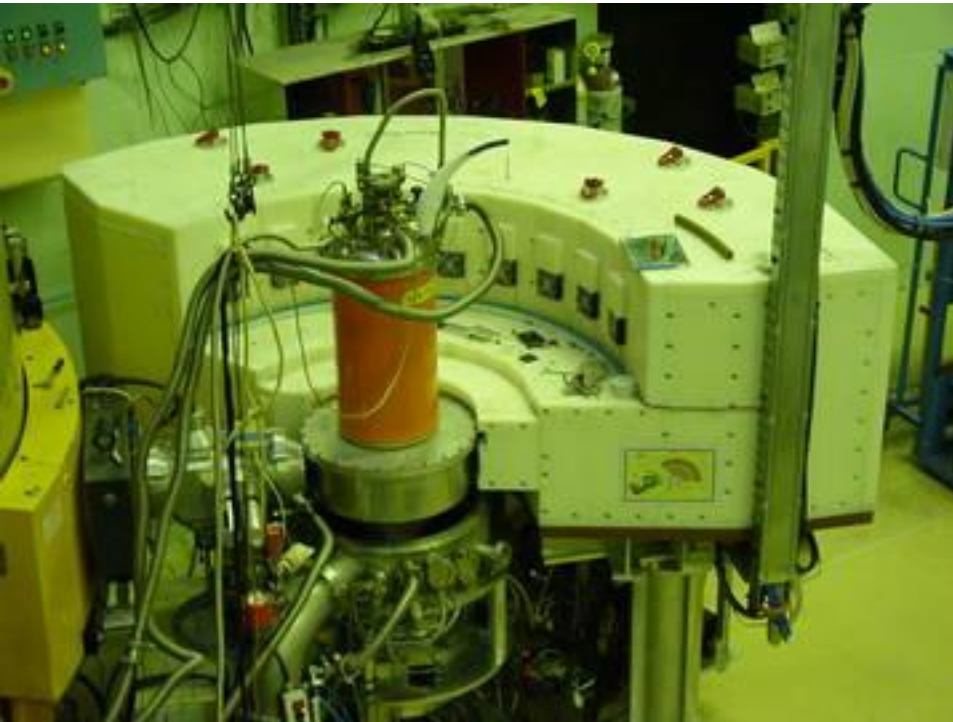
A ~ 30 X 20 m² Hall at the ILL Houses About 30 Spectrometers.
Neutrons Are Provided Through Guide Tubes



Neutrondiffrakció pulzusforrásoknál

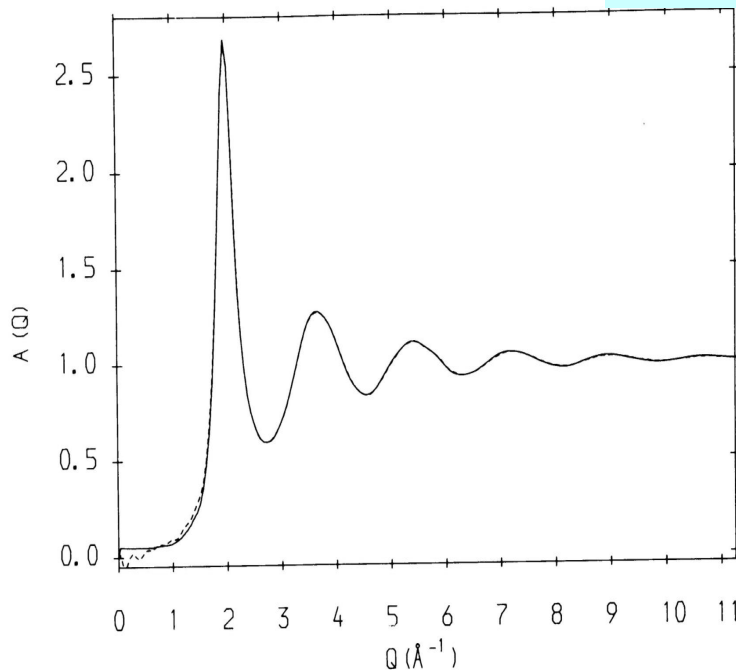


A 'LEGJOBB' folyadék/amorf diffraktométer: D4c az Institut Laue-Langevinben (Grenoble)

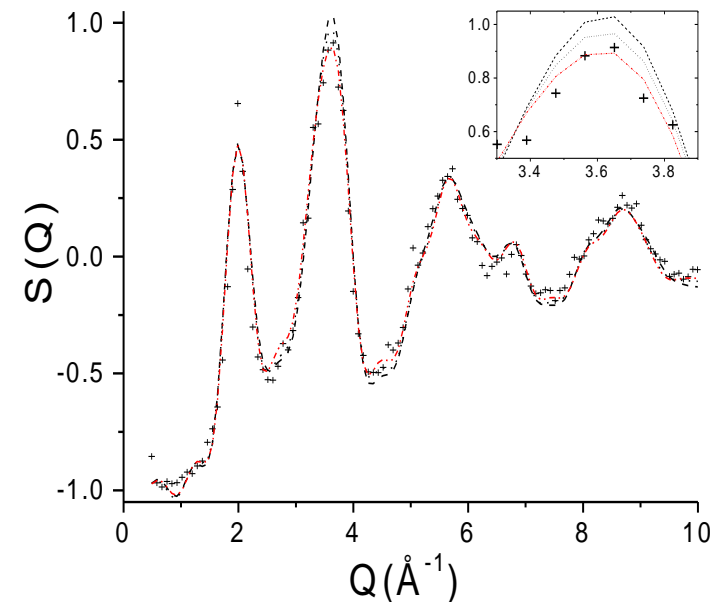


Példák rendezetlen rendszerek $F(Q)$ függvényeire:

$$Q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$$



Folyékony argon

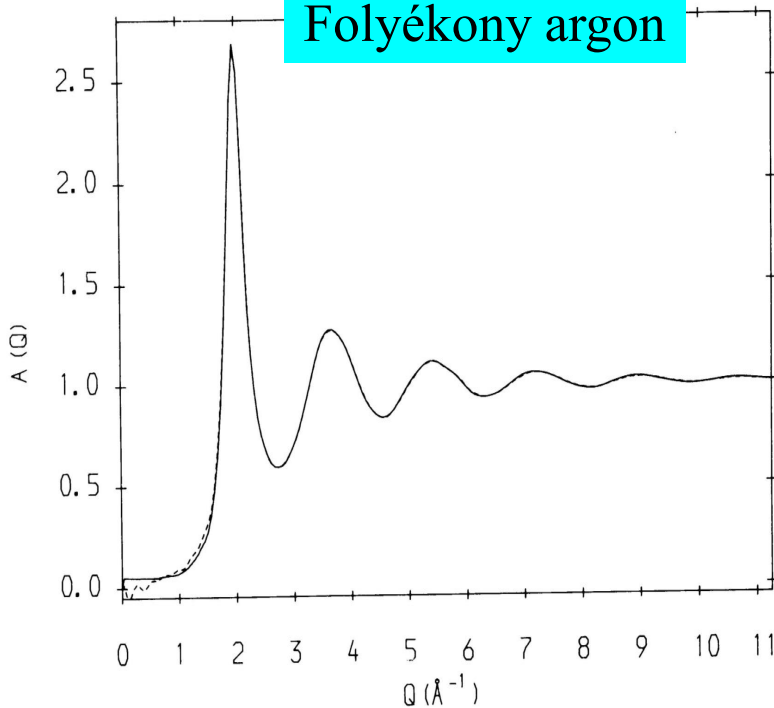


Amorf szilícium

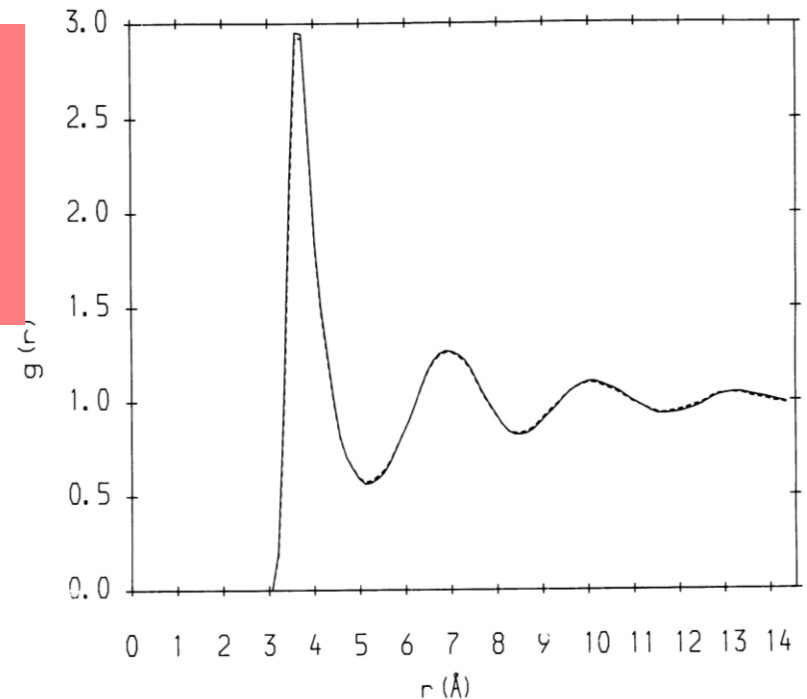
ÉRTJÜK az $F(Q)$ alapján a szerkezetet??

Kapcsolat a szerkezeti fv. („mérés”) és a radiális eloszlásfv. között:

Folyékony argon



F.T.



$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^{\infty} r (g(r) - 1) \sin(Qr) dr$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{\infty} Q (S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

A radiális eloszlásfv. (azaz: a folyadékszerkezet hagyományos) kísérleti meghatározása:

Diffrakciós mérés



Korrekciók (háttér, detektor hatásfoka, stb...)



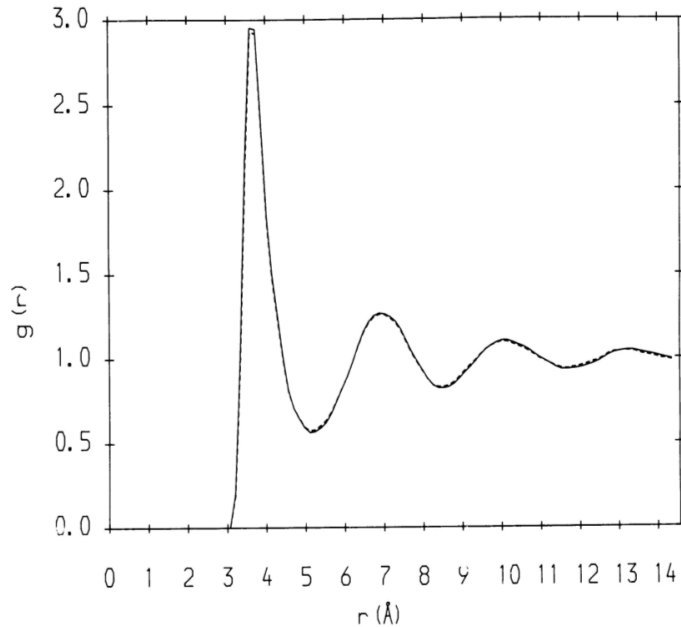
Szerkezeti függvény, $S(Q)$

↓ F.T.

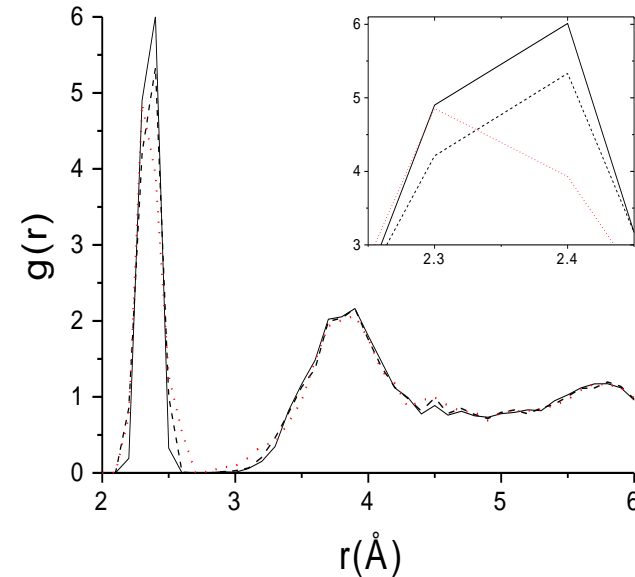
$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_0^{\infty} Q (S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

DE:

értjük-e a szerkezetet a $g(r)$ alapján?



Folyékony argon

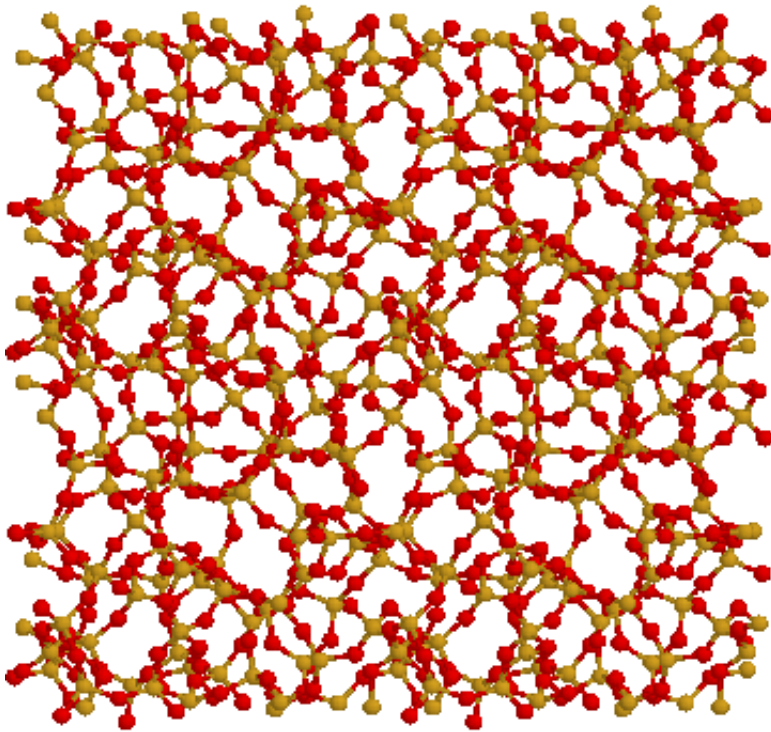


Amorf szilícium

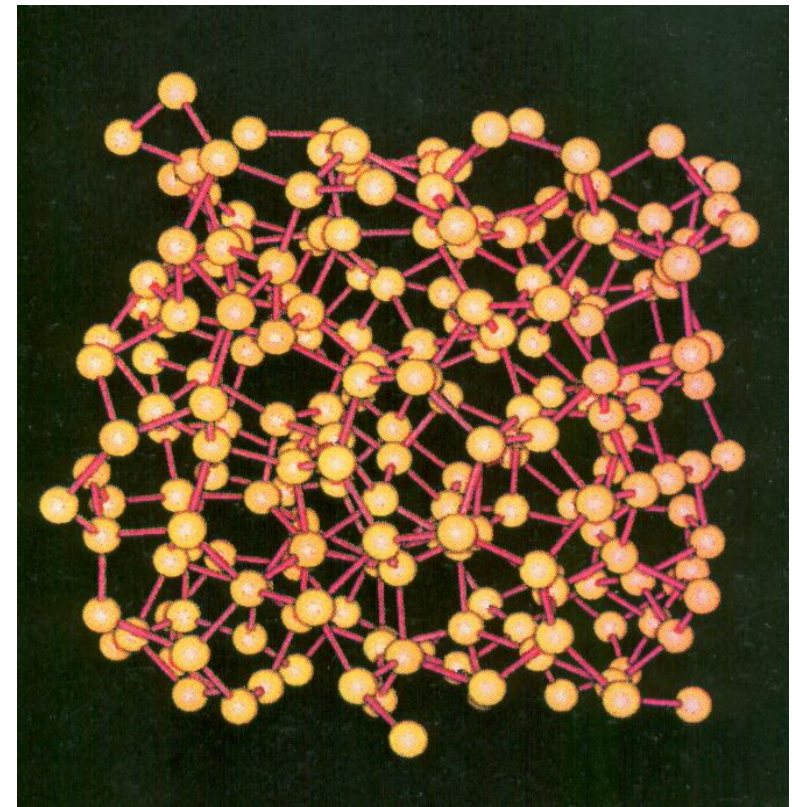
Lehetséges-e ennél tovább is menni ?

MUSZÁJ !!!

SZERKEZETI MODELL



Amorf SiO₂ (ld. még: ablaküveg)



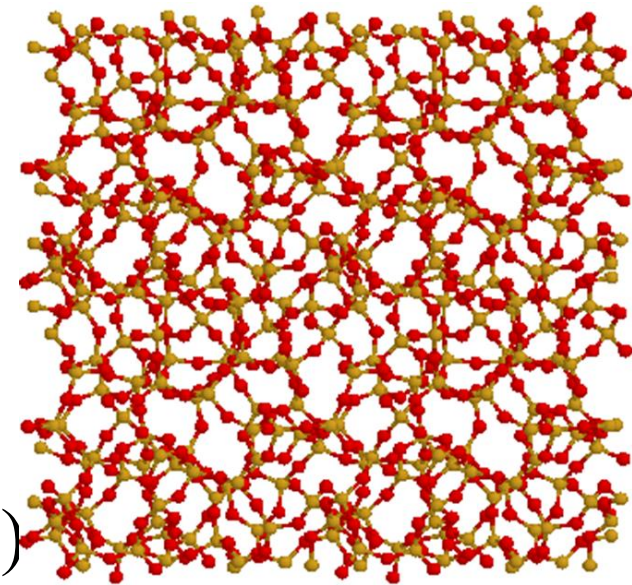
Amorf Si (ld. még: napelem)

AMIRE SZÜKSÉGÜNK LENNE:

A szerkezet olyan modelljeire, amelyek konzisztensek a diffrakciós adatokkal [$F(Q)$]

- azok bizonytalanságain belül!

Standard szimulációs eljárások (MC, MD) általánosságban ilyeneket nem képesek előállítani (ld. a kölcsönhatási potenciálok problematikája!)



→ ...**Inverz megközelítés** ...

Milyen is egy 'INVERZ' megközelítés?

DIREKT (hagyományos) módszer:

Szerkezeti fv. \rightarrow [direkt Fourier-transzformáció]

\rightarrow radiális eloszlásfüggvény (\rightarrow koordinációs szám)

Q-tér $\rightarrow \rightarrow$ r-tér

INVERZ megközelítés:

'Generáljunk' $F^C(Q)$ -t

EGY SZERKEZETI MODELLből

\rightarrow [Fourier-transzformáció] \rightarrow

\rightarrow **vizsgáljuk, hogy $F^C(Q)$ konzisztens-e $F^E(Q)$ -vel**

((Kizárólag r-tér $\rightarrow \rightarrow$ Q-tér FT zajlik !))

Vegyük észre:

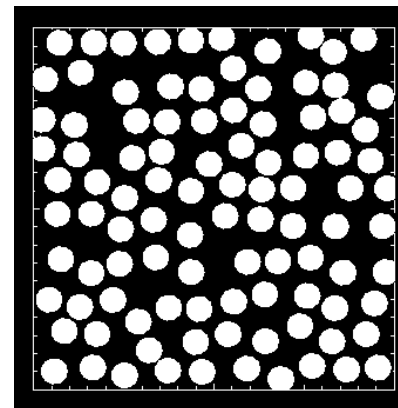
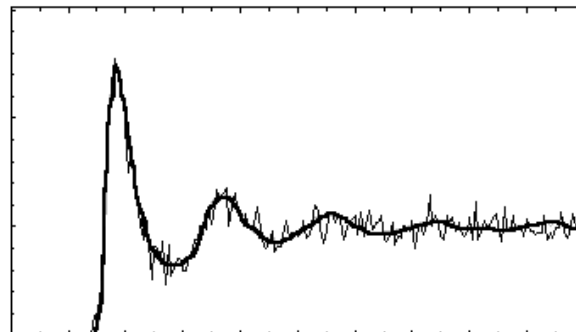
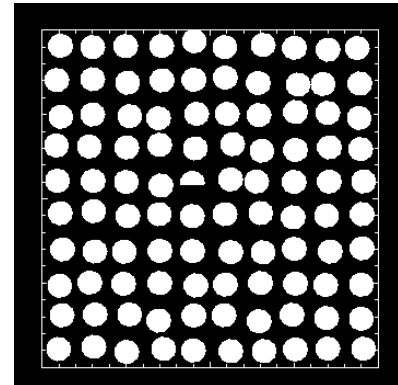
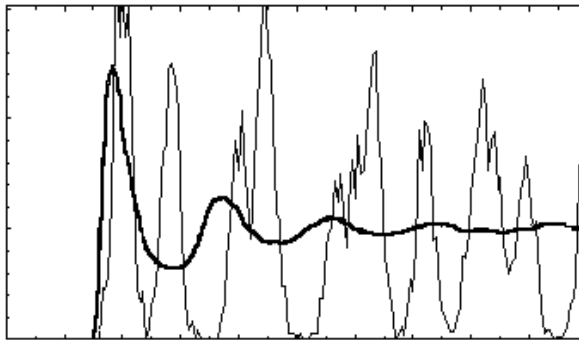
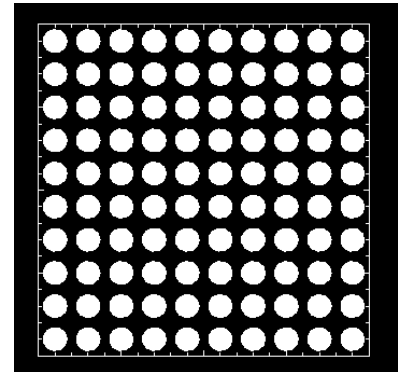
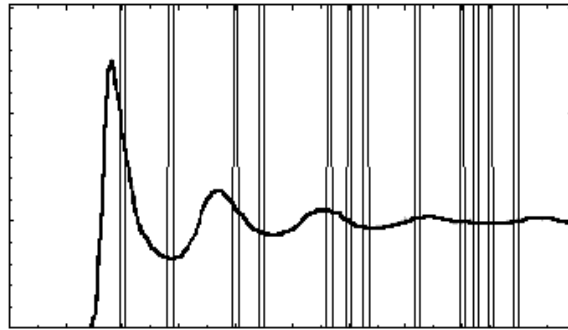
ez egy új paradigma!

Hagyományos rendelkező, elméletileg (kb. ...) szigorú eljárások, amelyek **legfeljebb nagyon ritkán működnek reális rendszerekre** (pl. szerves anyagok vizes oldataira, vagy modern, sok-komponensű funkcionális anyagokra), **HELYETT...**

... számítógépes, elméleti és kísérleti módszerek egy igen fura keverékét javasoljuk– amely **HASZNOS** eredményekhez vezet (még akkor is, ha az elméleti szigorúságot, sajnálatos módon, nem tudjuk garantálni).

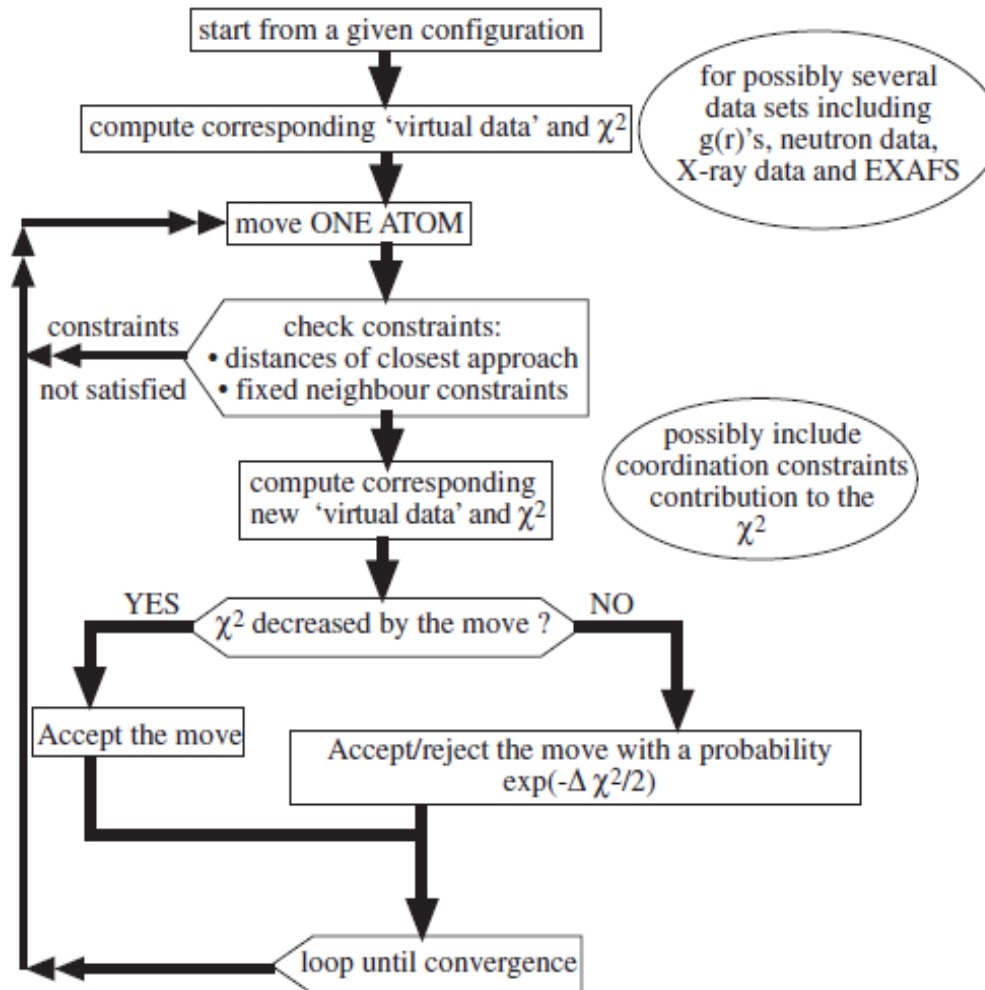
... egy egyszerű inverz séma például...

Reverse Monte Carlo - képeskönyv



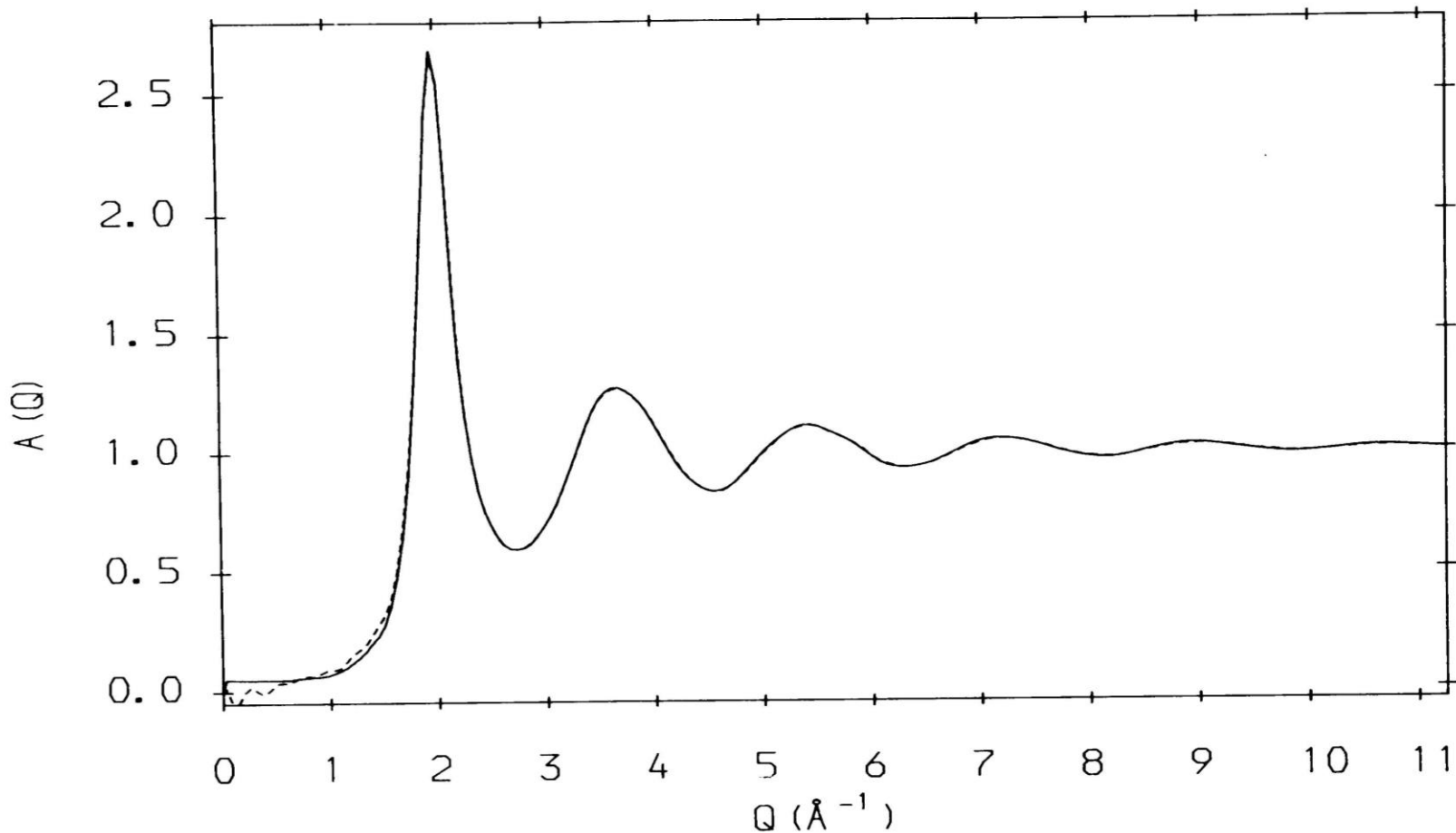
RMC algoritmus: folyamatóbra

- Parameter space: the positions of atoms of the material under study put in a 'box', with the required density



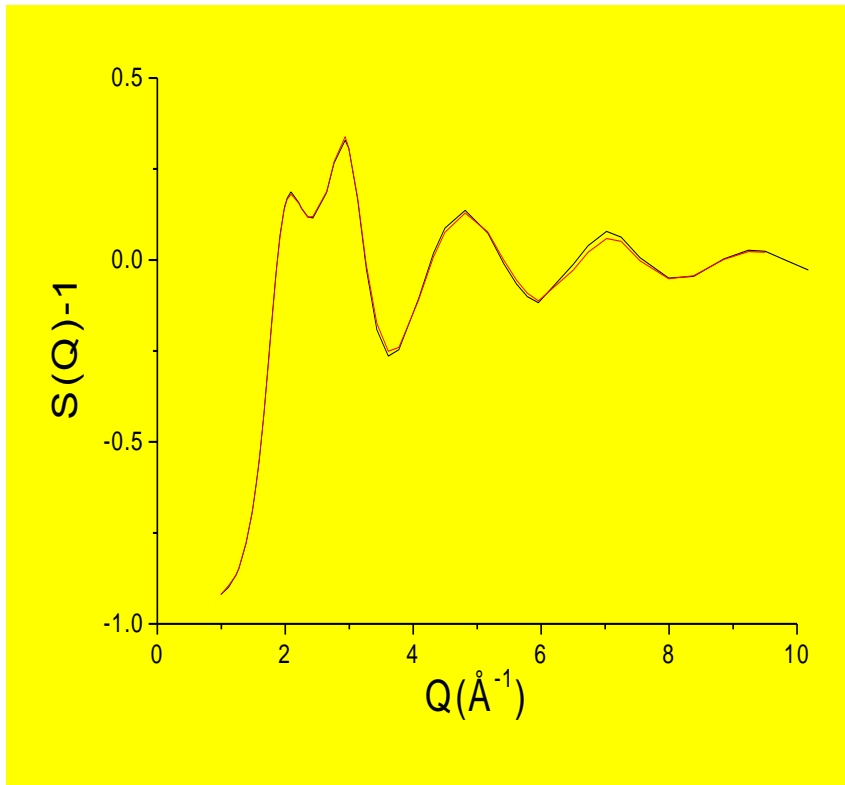
RMC – a kísérlettel való konzisztencia mértéke (1):

Folyékony Ar, Yarnell et al. (1973)

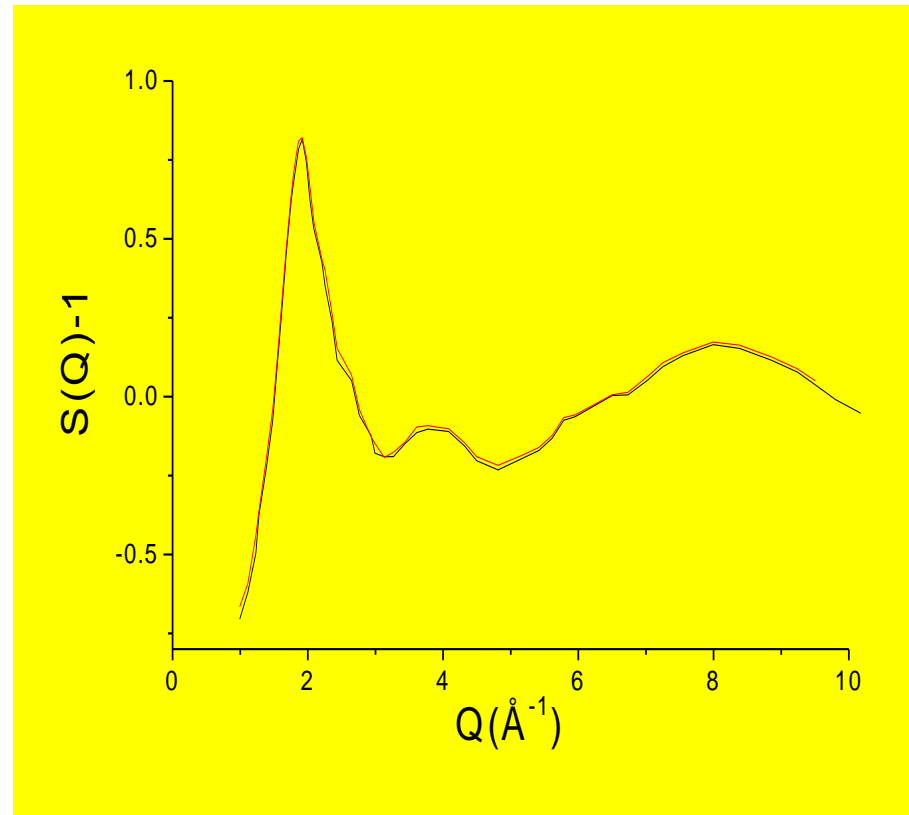


RMC – a kísérlettel való konzisztencia mértéke (2):

H₂O, röntgen (Narten&Levy, 1971)



D₂O, neutron (Soper et al., 1997)



Kísérlet – totális
szerkezeti függvény(ek)

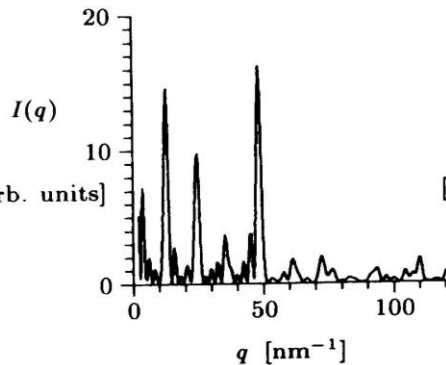
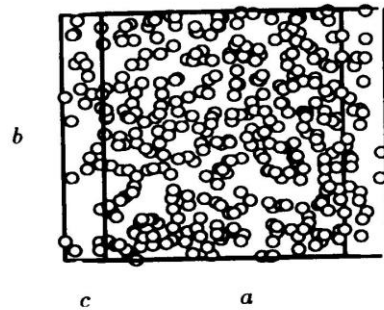
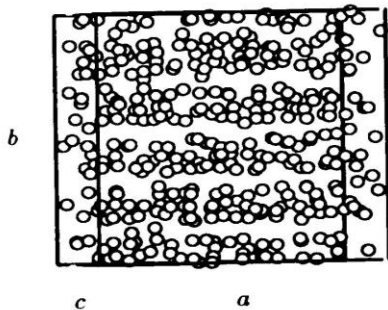
RMC

Modell (3D, több
ezer részecske)

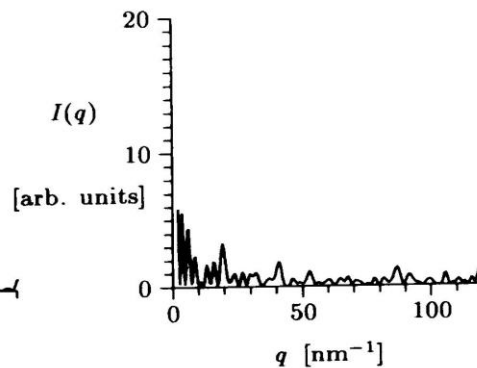
Radiális eloszlásfv.(-ek)

TÖBB, MINT EGYETLEN LEHETSÉGES MODELL... ???

$Ni_{81}B_{19}$ fémüveg



(a)



(b)

HÁT PERSZE!!!!

Természetes, hiszen a diffrakciós eredmények csak a kéttest korrelációk szintjén egyértelműek.

BAJ EZ....???
NETÁN ELŐNY ?????

‘EGYÉRTELMŰSÉG’ (következtetés)

-Az RMC modellek NEM egyértelműek!

Azonban ezt tekinthetjük a módszer

ELŐNYÉNEK:

Az RMC egy olyan módszer, amely képes az

ADATok nem-egyértelműségét kezelni.

NEM ‘black box’!!

NEM ‘fool-proof’ !!

MIÉRT érdemes az RMC-t alkalmazni?

- A teljes diffrakciós adat kiaknázzható, KVANTITATÍV módon.
- A párkölcsönhatások ismerete nem szükséges (bár kényszerként megadhatóak).
- Különböző típusú kísérletek (ND, XRD, EXAFS,...) eredményei természetes módon kombinálhatók.
- Sok esetben reményteljes alkalmazások sokkomponensű anyagokra is (DVD-alapanyag, alkoholok, stb...)

RMC 8(+1)th (2023.09.21-23., Budapest)



KÉNYSZEREK (1)

Még az ún. ‘tökéletes adat’ (végtelenül széles Q -tartomány, kísérleti hibáktól való mentesség) sem egyértelmű a két-részecske korrelációkon túlmenően ...

... ezért fontos a(z RMC) modellek számára elérhető konfigurációs tér nagyságát korlátozni – így talán képesek leszünk a gyakorlat számára is fontos problémákkal foglalkozni.

Konkrétan: pl. még egy molekula szerkezete sem származtatható a diffrakciós adatokból egyértelműen – azaz még egyszerű molekulákból álló rendszerek esetében is foglalkoznunk kell e kérdéssel.

KÉNYYSZEREK (2)

- Sűrűség
- Részecskék mérete ('kiszorított térfogat')
- Molekuláris szerkezet

Diffrakciós adatok

Geometriai kényszerek

(lehetőség szerint kísérleti evidencián alapuló)

Amorph $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST; 2-2-5; DVD)

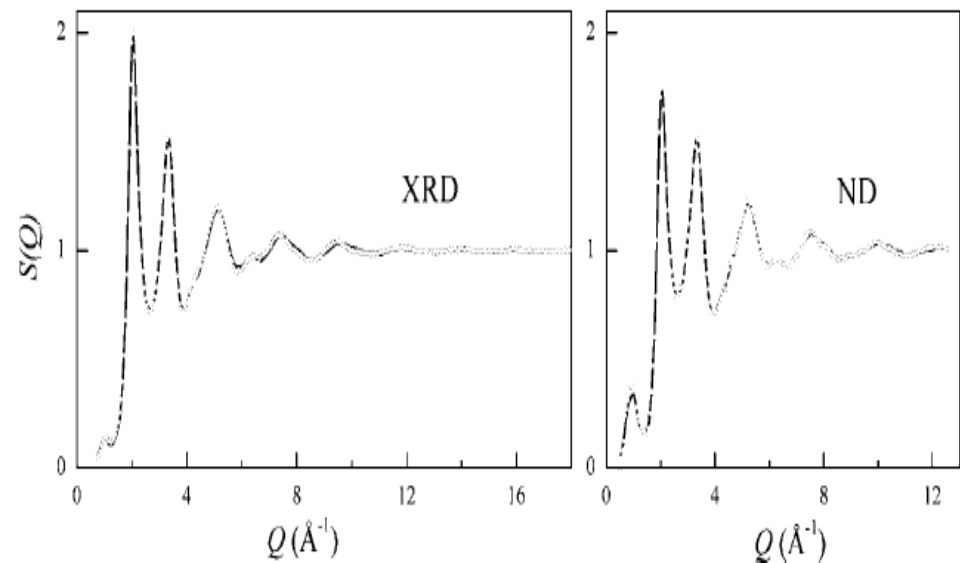


Figure 1. XRD and ND structure factors for sputtered amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Circles—measured. Lines—obtained by simultaneous RMC simulation of the experimental XRD, ND and EXAFS data.

36000 atom !!!!!

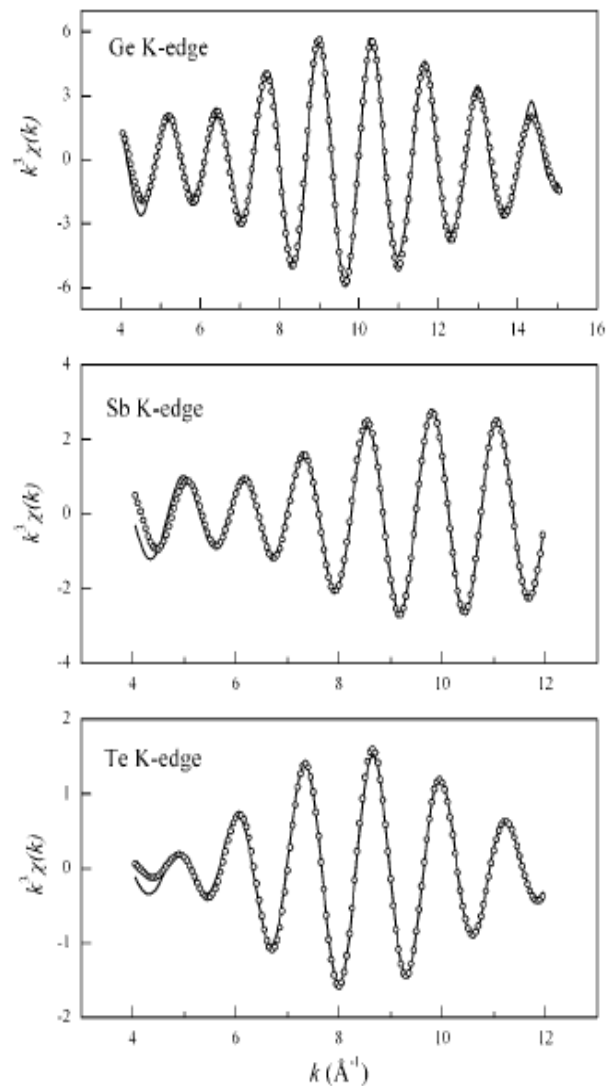


Figure 2. Ge-, Sb- and Te K-edge EXAFS curves for sputtered amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Circles—measured. Lines—obtained by simultaneous RMC simulation of the experimental XRD, ND and EXAFS data.