

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ*

Введение

Дифракционные измерения являются одним из основных методов исследования структуры жидких и аморфных систем [1,2]. При этом, интегральное уравнение, связывающее функцию радиального распределения вещества и его структурный фактор, имеет вид:

$$\frac{q}{4\pi}(s(q)-1) = \int_0^{\infty} R_0 r (g(r)-1) \sin(qr) dr,$$

где $s(q)$ – структурный фактор, $g(r) = \frac{R(r)}{R_0}$ – функция радиального распределения, $R(r)$ – количество частиц вещества на расстоянии r , R_0 – средняя плотность частиц в веществе. Левую часть этого уравнения можно рассматривать как синус-преобразование Фурье, поэтому необходимый этап для анализа структуры этих систем состоит в его обращении для экспериментально полученной функции $s(q)$. Данная задача, в силу конечности интервала измерения данных и экспериментальной ошибки при их нахождении, является некорректно поставленной.

Вычислительные подходы, используемые в настоящее время для решения этой задачи (см. [3]), можно разделить на два класса – методы, основанные на использовании явной формулы обращения синус преобразования Фурье при продолжении экспериментальных данных нулем вне экспериментального интервала, и методы, сводящие решение задачи к решению интегрального уравнения первого рода на конечном интервале.

Использование подхода, основанного на явной формуле обращения синус преобразования Фурье

$$R_0 r (g(r)-1) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q (s(q)-1) \sin(qr) dq,$$

делает задачу формально корректной, но, в силу наложения нефизичного предположения о поведении данных вне интервала, приводит к появлению артефактов в решении.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект №00-02-16659.

Второй подход основан на различных методах регуляризации решений интегральных уравнений первого рода. Это позволяет сгладить получаемое решение, однако требует жесткой априорной локализации не только экспериментальных данных, но и получаемого решения. Использование этих предположений, не являющихся обоснованными с физической точки зрения, не позволяет надежно анализировать структуру исследуемых систем.

В данной статье описывается проекционный метод анализа температурных зависимостей структуры некристаллических систем, предложенный в [3,4] и анализируются, на примере жидкой ртути, его различные модификации. Целью данного анализа является также подтверждение полученного в [4] вывода об аномалии температурной зависимости структуры жидкого цезия при 590К. Предложенный метод базируется на свойствах собственных функций синус-преобразования Фурье – нечетных функций Эрмита. Разложение экспериментальных дифракционных данных в ряды этих функций позволяет производить анализ дифракционных данных и его преобразования Фурье одновременно. Важно отметить, что функции Эрмита являются локализованными с вычислительной точки зрения, что позволяет использовать их для построения подхода, содержащего все основные достоинства ранее известных методов. В то же время, данные функции формально не являются локализованными, что принципиально отличает данный подход от методов, основанных на использовании аппарата периодических функций.

Проекционный метод обращения синус-преобразования Фурье

Проекционный метод обращения синус-преобразования Фурье основан на разложении данных задачи в ряд по полной, ортонормированной в $L_2[0, \infty)$ системе нечетных функций Эрмита – собственных функций синус-преобразования Фурье.

Функции Эрмита определяются как:

$$\psi_n(x) = \frac{(-1)^n e^{x^2/2}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \cdot \frac{d^n(e^{-x^2})}{dx^n}$$

Графики функций Эрмита при $n=0, 4$ и 29 изображены на Рис.1.

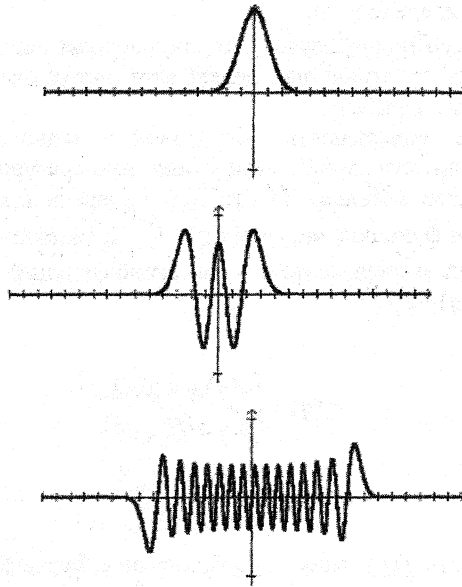


Рис. 1. Функции Эрмита

Они также могут быть определены следующими рекуррентными формулами:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \cdot e^{-x^2/2}$$

$$\psi_1 = \frac{\sqrt{2}x}{\sqrt[4]{\pi}} \cdot e^{-x^2/2}$$

$$\psi_n = x\sqrt{\frac{2}{n}} \cdot \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot \psi_{n-2}, \forall n \geq 2$$

Важно отметить, что нечетные функции Эрмита являются собственными функциями синус-преобразования Фурье:

$$F_s(\psi_{2n+1}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \psi_{2n+1}(x) \sin(xy) dx = (-1)^n \psi_{2n+1}(y).$$

Выбор числа членов разложения в ряд по функциям Эрмита зависит от длин экспериментального интервала и априорной информации о длине интервала реальной локализации преобразования Фурье данных. Его

обоснование приведено в [5].

Необходимо подчеркнуть, что совмещенная локализация функций Эрмита в обоих пространствах делает этот метод очень устойчивым к информационным ошибкам.

Обоснуем возможность эффективного использования данного метода для вычислительной диагностики температурных зависимостей структуры жидких металлов. Пусть $s(q)$ измерена только на интервале $[0, Q_{\max}]$. Введем функцию $a(q) = q(s(q) - 1)$. Представим ее в виде суммы известной нам из эксперимента и неизвестной функций:

$$a(q) = a_1(q) + a_2(q),$$

где

$$a_1(q) = \begin{cases} a(q), & q \in [0, Q_{\max}] \\ 0, & q \in (Q_{\max}, \infty) \end{cases}$$

$$a_2(q) = \begin{cases} 0, & q \in [0, Q_{\max}] \\ a(q), & q \in (Q_{\max}, \infty) \end{cases}$$

Далее, пусть $f(r)$ - синус-преобразование Фурье функции $a(q)$, т.е.

$$f(r) = 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_0 r (g(r) - 1).$$

Аналогично, для фиксированного значения R_{\max} , представим ее в виде суммы

$$f(r) = f_1(r) + f_2(r),$$

где

$$f_1(r) = \begin{cases} f(r), & r \in [0, R_{\max}] \\ 0, & r \in (R_{\max}, \infty) \end{cases},$$

$$f_2(r) = \begin{cases} 0, & r \in [0, R_{\max}] \\ f(r), & r \in (R_{\max}, \infty) \end{cases}.$$

Не ограничивая общности, можно считать $R_{\max} = Q_{\max} = M$, т.к. этого всегда можно достичь соответствующим линейным преобразованием координат. Также обозначим:

$$f_{11}(r) = \begin{cases} F_s(a_1(q)), & r \in (0, M) \\ 0, & r \in (M, \infty) \end{cases}$$

$$f_{12}(r) = \begin{cases} 0, & r \in (0, M) \\ F_s(a_1(q)), & r \in (M, \infty) \end{cases}$$

При этом,

$$f_i(r) = f_{1i}(r) + f_{2i}(r).$$

Оценка снизу нормы $\|g(s(q) - 1)\|_{L_2[M, \infty]} = \|a_2(q)\|$ может быть получена на основе следующей леммы (здесь и в дальнейшем, если пространство не указано, то рассматривается норма в пространстве $L_2[0, \infty]$).

Лемма. Если $\|f_2(r)\| < \varepsilon$, то $\|a_2(q)\| \geq \frac{\|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\|}{2} - \frac{\varepsilon}{2}$.

Доказательство. В силу свойства сохранения нормы преобразованием Фурье

$$\|a_1(q)\| - \|a_2(q)\| \leq \|a_1(q) + a_2(q)\| = \|f_1(r) + f_2(r)\| \leq \|f_1(r)\| + \|f_2(r)\| < \|f_1(r)\| + \varepsilon.$$

Имеем:

$$\|f_{11}(r) + f_{21}(r)\| + \varepsilon = \|f_1(r)\| + \varepsilon \geq \|a_1(q)\| - \|a_2(q)\|,$$

или

$$\|a_2(q)\| + \varepsilon \geq \|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\| - \|f_{21}(r)\|.$$

Но,

$$\|a_2(q)\| = \|f_{21}(r) + f_{22}(r)\| \geq \|f_{21}(r)\|,$$

значит

$$\|a_2(q)\| + \varepsilon \geq \|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\| - \|f_{21}(r)\| \geq \|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\| - \|a_2(q)\|,$$

откуда следует, что

$$\|a_2(q)\| \geq \frac{\|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\|}{2} - \frac{\varepsilon}{2}.$$

Лемма доказана.

Замечание. Аналогичную оценку сверху для $\|a_2(q)\|$ получить нельзя. Действительно, возьмем в качестве $a(q)$ функцию, равную $\sin(tq)$ на $[0, Q]$ и 0 на (Q, ∞) , где $Q > M$ и t - некоторый параметр. Тогда синус-преобразование Фурье от $a(q)$ будет равно

$$f(r) = F_s[a(q)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(t-r)Q}{t-r} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(t+r)Q}{t+r}.$$

При $r \in [0, \infty)$ это - непрерывная функция, равная 0 в при $r=0$ и $r=\infty$, имеющая максимум при $r=t$ и убывающая на бесконечности. При этом $f(r)$ сходится к $\delta(t)$ при $Q \rightarrow \infty$. Таким образом, Q всегда можно

выбрать достаточно большим для того, чтобы выполнялось условие леммы $\|f_2(r)\| < \varepsilon$. При этом очевидно, что $\|a_1(q)\|$ и $\|f_{11}(r)\|$ - некоторые конечные величины, а $\|a_2(q)\|$ можно сделать сколь угодно большой, продолжая увеличивать значение Q . Значит, $\|a_2(q)\|$ нельзя оценить никакой линейной комбинацией $\|a_1(q)\|$ и $\|f_{11}(r)\|$.

Итак, согласно лемме, в качестве оценки поведения функции $a(q)$ при $q > M$ можно использовать величину $\|a_1(q)\| - \|f_{11}(r)\|$. Для вычисления преобразования Фурье $f_{11}(r)$ функции $a_1(q)$ воспользуемся проекционным методом. Представим $a_1(q)$ в виде разложения по нечетным функциям Эрмита $a_1(q) \approx a_1^p(q) = \sum_{i=0}^N \alpha_i \varphi_i$, где $\varphi_i = \psi_{2i+1}$, в котором число членов в силу финитности функций Эрмита с вычислительной точки зрения определяется из длины отрезка $[0, M]$, а $\alpha_i = (a_1, \varphi_i)$. При этом $\|f_{11}(r)\| \approx \|f_{11}^p(r)\| = \|a_1^p(q)\|$.

В терминах функции $s(q)$ это значит, что норму $\|q(s_2(q) - 1)\|$ можно оценить снизу разностью норм $\|q(s_1(q) - 1)\| - \|q(s_1^p(q) - 1)\|$, где $s_1^p(q) = 1 + \sum_{i=0}^N \alpha_i \frac{\varphi_i}{q}$. При этом у функции $s_1^p(q)$ нет особенности в нуле в силу свойств нечетных функций Эрмита.

Метод анализа температурных зависимостей структуры некристаллических систем

Анализ температурной зависимости структуры жидких металлов обычно проводится, используя величины максимумов СФ в зависимости от температуры. Величина первого максимума структурного фактора, как функция от температуры, для жидкого Hg приведена на рис. 2. Значения экспериментальных структурных факторов взяты из работ [6] ($T=301$ К), [7] ($T=238, 288, 353$ К), [8] ($T=296$ К), [9] ($T=173, 293$ К) и [10] ($T=293-1823$ К).

Для ряда систем этой информации недостаточно, чтобы сделать обоснованные выводы об изменениях структуры. Дополнительная информация для этого анализа может быть получена с использованием проекционного метода, как было описано выше.

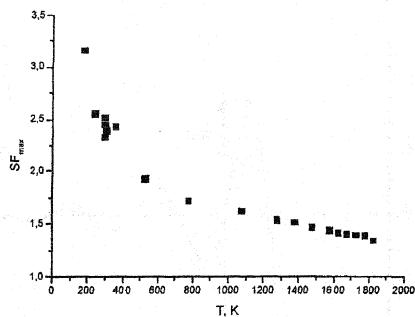


Рис. 2.

Вычислительная локализация данных функций одновременно в реальном и в частотном пространствах позволяет, при обработке экспериментальных дифракционных данных учитывать также и предположения на свойства функции радиального распределения. Это предположение заключалось в том, что корреляционная функция не имеет значимых особенностей вне интервала $[0, R_{\max}]$, т.е. осцилляции функции $r(g(r)-1)$ малы при $r > R_{\max}$ (интеграл от квадрата данной функции мал). Для жидких металлов в [4] было предложено значение R_{\max} равное 12Å^{-1} . Это предположение является разумным при анализе жидких и аморфных систем, т.к. свойства этих систем незначительно зависят от поведения функции радиального распределения при больших расстояниях.

Таким образом, кроме величины Q_{\max} при анализе дифракционных данных используется также предположение о величине R_{\max} . Линейной заменой задача может быть сведена к случаю, когда $Q_{\max}^1 = R_{\max}^1 = \sqrt{Q_{\max} \cdot R_{\max}}$. В случае исследования структуры жидких металлов, данная замена не проводилась, но экспериментальные значения СФ были рассмотрены на интервале $[0, R_{\max}]$, в предположении, что $s(q)=1$ при $q > R_{\max}$. При этом, в разложении финитной функции $q(s(q)-1)$ (правая часть рассматриваемого синус-преобразования Фурье), будут участвовать только первые n функций Эрмита, локализованных с вычислительной точки зрения на интервале $[0, R_{\max}]$. Пример аппроксимации $s_{Hg}^p(q)$ СФ ртути $s_{Hg}(q)$ при $T=353\text{K}$ на интервале $[0, 12]$ с помощью 33 функций Эрмита приведен на рис.3.

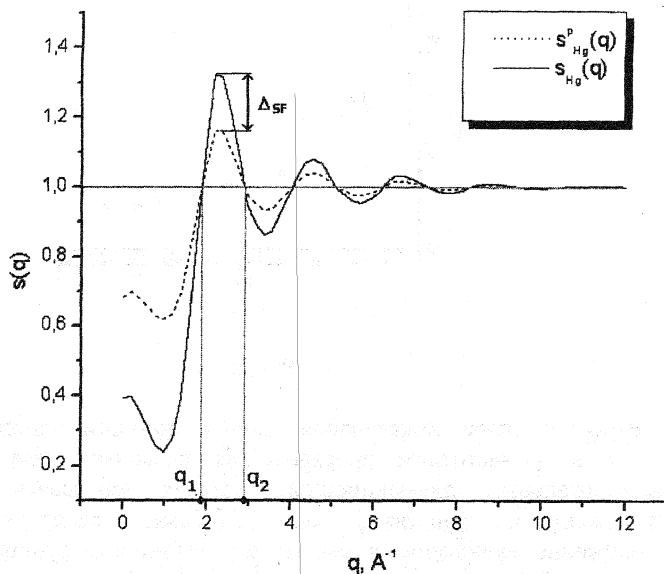


Рис. 3.

Мы видим, что имеется существенная разница между исходной экспериментальной кривой и ее аппроксимацией с помощью взятого отрезка ряда разложения по функциям Эрмита. Анализ этих двух функций позволяет делать выводы о поведении температурной зависимости структуры жидких металлов [4]. В [4] анализировалась величина Δ_{SF} - отклонение высоты основного пика аппроксимации структурного фактора от экспериментальной высоты основного пика (рис. 3). При этом, для вычисления высоты основного пика экспериментального структурного фактора, проводилась его аппроксимация с помощью кубического сплайна [11]. В данной работе Δ_{SF} сравнивается с интегральными характеристиками отклонения аппроксимации от экспериментальных данных.

В качестве интегральной характеристики отклонения аппроксимации от экспериментальных данных была взята разность норм:

$$\|q(s_1(q) - 1)\| - \|q(s_1^p(q) - 1)\|,$$

причем нормы функций были вычислены на всем отрезке $[0, Q_{\max}]$ и на

отрезке $[0, q_2]$, где q_2 – абсцисса точки на заднем фронте первого пика экспериментальной кривой, такая что $s(q_2)=1$. Вследствие довольно большой погрешности аппроксимации при малых q , нормы также были вычислены на отрезке $[q_1, q_2]$, где q_1 – «начало» первого пика экспериментальной кривой (рис. 3).

На рис. 4а) приведена температурная зависимость ошибки аппроксимации Δ_{SF} в точке максимума первого пика, а на 4б)-д) – температурные зависимости интегральных ошибок аппроксимации на отрезках $[q_1, q_2]$, $[0, q_2]$, и $[0, Q_{max}]$ соответственно.

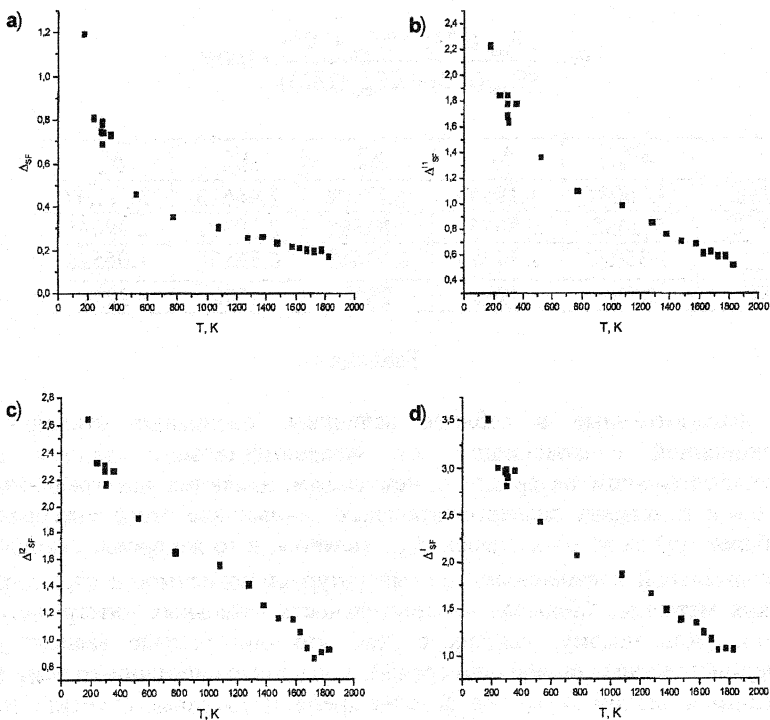


Рис. 4.

Все графики имеют одну и ту же характерную особенность: величина отклонения при $T=173$ К заметно больше отклонений при остальных рассмотренных температурах. Из этого можно сделать вывод, что при изменении температуры жидкой ртути от 173К до 238К

происходят значительные изменения ее структуры (что можно было предположить изначально, поскольку температура плавления ртути равна 234,3 К). Этот же вывод следует и из анализа высот максимума структурного фактора (рис.2).

Проиллюстрируем это таблицей (Таблица 1). В ней даны численные значения функций, изображенных на Рис.2 и 4 при 173К, 293К и T_{\min} - температуре, при которой функция достигает своего минимального значения. На основе этих данных для каждой из них была вычислена величина Θ как отношение вариации функции при $T \in [173, 293]$ к вариации функции на всем интервале температур. Например, для SF_{\max}

$$\Theta = \frac{SF_{\max}(173) - SF_{\max}(293)}{SF_{\max}(173) - SF_{\max}(1823)} * 100\%.$$

	SF_{\max}	Δ_{SF}	Δ_{SF}^1	Δ_{SF}^2	Δ_{SF}^I
173К	3,16087	1,19553	2,23404	2,64613	3,52207
293К	2,2450	0,79752	1,84881	2,30392	2,99040
T_{\min}	1,35052	0,17497	0,53033	0,86835	1,06528
Θ	35 %	39%	23%	19%	22%

Таблица 1.

Рассмотренные в таблице величины, оценивают отклонение проекционной аппроксимации от экспериментальных данных на экспериментальном интервале и, тем самым, являются интегральными оценками поведения экспериментальных данных вне этого интервала. Наиболее грубая из этих оценок Δ_{SF} , является, в то же время, наиболее чувствительной к изменениям в температурной зависимости структуры жидких металлов. Меньшая чувствительность остальных интегральных оценок, по-видимому, связана с тем, что они больше зависят от экспериментальных ошибок измерений, являющихся неравномерными на экспериментальном интервале. В то же время, необходимо отметить, что использование проекционной аппроксимации для оценки снизу интегральной характеристики поведения экспериментальных данных вне экспериментального интервала позволяет получать дополнительную информацию для анализа температурной зависимости структуры жидких металлов.

Для рассмотренной в работе системы без температурных аномалий в жидкой фазе, проекционный метод дает результаты близкие к

стандартному методу, обнаруживая только структурное изменение, происходящее при плавлении. Это подтверждает вывод, сделанный в работе [4], о возможности фазового перехода в жидкой фазе Cs, где проекционный метод показал наличие температурной аномалии.

Литература

1. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
2. Хрущев Б.И. Структура жидких металлов. Ташкент:ФАН, 1970.
3. Krylov A.S., Vvedenskii A.V., Software Package for Radial Distribution Function Calculation, Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, v. 192-193, p. 683-687.
4. Blagonravov L.A., Skovorod'ko S.N., Krylov A.S., Orlov L.A., Alekseev V.A., Shpilrain E.E. Phase transition in liquid cesium near 590K, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 277, № 2/3, 2000, p. 182-187.
5. Krylov A.S., Liakishev A.V. Numerical Projection Method for Inverse Fourier Transform and Its Application, Numerical Functional Analysis and Optimization, V. 21, № 1-2, (2000) P. 205-216.
6. Wagner C.N.J., Ocken H. and Joshi M.L., Interference and radial distribution functions of liquid copper, silver, tin, and mercury, Z. Naturf., 20a (1965) 325-335.
7. Waseda Y. and Suzuki K., Phys. Stat. Sol., 40 (1970), 183.
8. Causer R., Isherwood S.P., Orton B.R. and Street R.I.T., J. Phys. E. (Sci. Instruments), 4 (1971) 354.
9. Bosio L., Cortes R, and Segaud C. X-ray diffraction study of liquid mercury over temperature range 173 to 473 K, J.Chem.Phys., 1979, V. 71, Issue 9, p. 3595-3600.
10. Tamura K., Hosokawa Sh., Phys.Rev.B., 1998, v.58, #14, p.1-9.
11. Каханер Д., Моулер К., Неш С. Численные методы и программное обеспечение. М.: Мир, 1998.