

УДК 548.732

© 1991 г.

ЛУГОВСКАЯ О. М., СТЕПАНОВ С. А.

**РАСЧЕТ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ДИФРАКЦИИ  
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА  
В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН 0,1—10 Å**

Описаны алгоритмы и программа расчета поляризуемостей монокристаллов для динамической дифракции синхротронного и рентгеновского излучения с непрерывным спектром в диапазоне длин волн 0,1—10 Å. Расчет проводится на основе данных различных рентгеноспектральных таблиц без вычисления волновых функций атомов. Предложены новые методы интерполяции коэффициентов поглощения и дисперсионных поправок.

Существующие таблицы параметров для дифракции на кристаллах рентгеновского излучения среднего диапазона длин волн преимущественно ориентированы на характеристические линии, поскольку до недавнего времени в подавляющем большинстве экспериментов использовались интенсивные линии характеристического спектра рентгеновских трубок (см., например [1, 2]).

Между тем, в последние годы получили развитие и все более широкое применение в рентгеновской дифрактометрии источники с непрерывным спектром. В первую очередь речь идет о синхротронном излучении, спектральная яркость которого на несколько порядков превышает яркость обычных рентгеновских трубок, что открывает принципиально новые возможности в рентгеновской оптике и рентгенодифракционном анализе кристаллов. С другой стороны, следует упомянуть о таком перспективном источнике, как черенковское рентгеновское излучение [3], яркость которого в импульсе длительностью порядка нескольких наносекунд может достигать  $\sim 10^9$  квантов при высокой степени коллимации производимого рентгеновского пучка.

Для эффективного использования новых рентгеновских источников необходимо знание параметров рассеяния на кристаллах для излучения с произвольной длиной волны. В настоящей работе сделана попытка решить эту проблему относительно простыми средствами на основе интерполяции данных имеющихся таблиц. Описаны алгоритмы и программа расчета на языке Фортран, реализованная на многих типах ЭВМ.

**Обзор теории и постановка задачи**

Формулы для расчета комплексных поляризуемостей идеальных поглощающих кристаллов в рентгеновском диапазоне длин волн приведены во многих источниках (см., например, [4]):

$$\chi_{0r} = -(\lambda^2 r_0 / \pi \Omega) \sum_{j=1}^N (f_j(0) + \Delta f_{rj}), \quad (1)$$

$$\chi_{hr} = -(\lambda^2 r_0 / \pi \Omega) \sum_{j=1}^N e^{-w_j(s)} (f_j(s) + \Delta f_{rj}) e^{ihr_j}, \quad (2)$$

$$\chi_{0i} = -(\lambda / 2\pi \Omega) \sum_{j=1}^N (\sigma_j^D + \sigma_j^Q), \quad (3)$$

$$\chi_{hi} = -(\lambda/2\pi\Omega) \sum_{j=1}^N e^{-W_j(s)} \sigma_j^{D,Q} e^{ihr_j}. \quad (4)$$

Здесь индекс  $r$  обозначает реальную часть фурье-компоненты поляризуемости,  $i$  — мнимую; сумма осуществляется по  $N$  атомам в элементарной ячейке кристалла с координатами  $r_j$ ;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $r_0$  — классический радиус электрона,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки,  $\Omega = abc$ , где  $a, b, c$  — параметры элементарной ячейки в ортогональной установке,  $\mathbf{h}$  — вектор обратной решетки для семейства плоскостей с индексами  $(hkl)$ , на которых происходит дифракция,  $s = 1/(2d)$ , где  $d = ((h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2)^{-1/2}$  — межплоскостное расстояние.

Под знаком суммы стоят следующие параметры рассеяния атомов, входящих в элементарную ячейку кристалла.

1.  $f(s)$  — амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомом, нормированная таким образом, что  $f(0)$  равно числу электронов в атоме. Для  $f(s)$  существует интерполяционная формула

$$f(s) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i s^2 + c}, \quad (5)$$

где параметры  $a_i, b_i, c$  табулированы практически для всех элементов в [1, 5, 6].

2.  $\Delta f_r$  — действительная часть дисперсионной поправки. Дисперсионные поправки зависят от длины волны излучения и сорта атома и практически не зависят от угла рассеяния (индексов отражения). Существуют два способа вычисления дисперсионных поправок.

Первый способ предложен в [7, 8]. По этому способу поправки вычисляются по формулам

$$\Delta f_r = \sum_{k=1}^{N_s} g_k P(X_k, N_k), \quad (6)$$

$$\Delta f_i = 0,5\pi \sum_{k=1}^{N_s} g_k (N_k - 1) / X_k^{N_k - 1}. \quad (7)$$

Здесь  $\Delta f_i$  — мнимая часть дисперсионной поправки. Суммирование в (6) — (7) ведется по краям поглощения,  $N_s$  — число учитываемых краев поглощения,  $N_k = 41/4$  для  $s$ -электронов первой оболочки атома,  $N_k = 7/3$  — для  $s$ -электронов второй оболочки,  $N_k = 5/2$  — для всех остальных электронов;  $P(X_k, N_k)$  — интеграл, вычисленный в статье [9],  $X_k = \lambda/\lambda_k$  — отношение длины волны излучения к длинам волн краев поглощения,  $g_k$  — силы осцилляторов на краях поглощения.

Для того чтобы пользоваться этим способом, необходимо знать  $\lambda_k$  и  $g_k$ . Параметры  $\lambda_k$  приведены, например, в [2]; силы осцилляторов даны в [7], к сожалению, лишь для небольшого числа элементов.

Второй, более точный способ вычисления дисперсионных поправок на основе квантовомеханических релятивистских волновых функций атомов, рассчитываемых в приближении Дирака — Слэтера, изложен в [8, 10]. На основе этого метода в [7, 8, 10] опубликованы дисперсионные поправки по большинству элементов для пяти характеристических длин волн  $\text{Sr } K_{\alpha_1}$ ,  $\text{Fe } K_{\alpha_1}$ ,  $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ ,  $\text{Mo } K_{\alpha_1}$ ,  $\text{Ag } K_{\alpha_1}$ . Однако вычисления по этому методу для произвольных длин волн невозможны без знания волновых функций.

В этой связи вопрос интерполяции дисперсионных поправок будет проанализирован нами в следующем разделе.

3.  $e^{-W(s)}$  — температурный фактор Дебая — Валлера. Зависимость  $W(s)$  выражается в форме

$$W(s) = Bs^2, \quad (8)$$

где  $B=B(x)$  — дебаевский коэффициент;

$$B(x) = (12h^2/mkT_D) (\Phi(x)/x + 1/4), \quad (9)$$

$x=T/T_D$  — отношение температуры кристалла к температуре Дебая атома,  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана,  $m$  — масса атома,  $\Phi(x)$  — интеграл ошибок, определенный, например, в [4].

Таким образом, температурный фактор атома может быть вычислен при наличии данных либо  $T_D$ , либо  $B$ . Таблицы  $B$  (при комнатной температуре) для ряда элементов приведены в [2, 7, 11]. К сожалению, эти параметры известны не для всех элементов и, кроме того, зависят не только от сорта атома, но и от типа кристалла, в который входит этот атом. Однако для средних и легких атомов ввиду малого влияния температурного фактора можно использовать средние по различным структурам значения  $T_D$  и  $B$ .

4.  $\sigma^D$  и  $\sigma^Q$  — дипольный (с учетом диполь-октуольного вклада) и квадрупольный вклады в фотоэлектрическое сечение поглощения рентгеновского излучения атомом. При этом квадрупольный вклад является малой добавкой, учитываемой лишь при анализе эффекта Бормана.

Наиболее удобный способ вычисления сечений поглощения на основе водородоподобной модели атома для элементов с номерами  $Z=6-54$  приведен в [12]. Расчетные формулы даны для произвольных  $\lambda$ . Для расчетов необходимо знать длины волн краев поглощения элемента, имеющиеся в [2], и константы экранирования оболочек, приведенные в [4].

Для  $Z < 6$  и  $Z > 54$  метод [12] дает большие ошибки. В этом случае можно вычислять сечения поглощения через массовые коэффициенты поглощения  $\mu/\rho$  или через мнимые части дисперсионных поправок  $\Delta f_i$ .

В первом варианте используется соотношение

$$\sigma^D = (\mu/\rho) (A/N_A), \quad \sigma^Q = 0, \quad (10)$$

где  $A$  — атомный вес элемента в а. е. м.,  $N_A$  — число Авогадро. Коэффициенты  $\mu/\rho$  приведены во многих таблицах (например, в [1, 2, 8]) для характеристических длин волн. Для непрерывного спектра можно использовать интерполяционную формулу из [4]

$$\mu/\rho = C\lambda^3 - D\lambda^4, \quad (11)$$

где  $C, D$  приведены для некоторых элементов в [4]. Отметим, что метод (11) обладает низкой точностью, так как не учитывает скачков поглощения.

Связь сечения поглощения с мнимой частью дисперсионной поправки имеет вид

$$\sigma^D = 2\lambda r_0 \Delta f_i, \quad \sigma^Q = 0. \quad (12)$$

Этот способ учитывает скачки поглощения, однако, как было указано выше, при вычислении дисперсионных поправок также имеются определенные трудности.

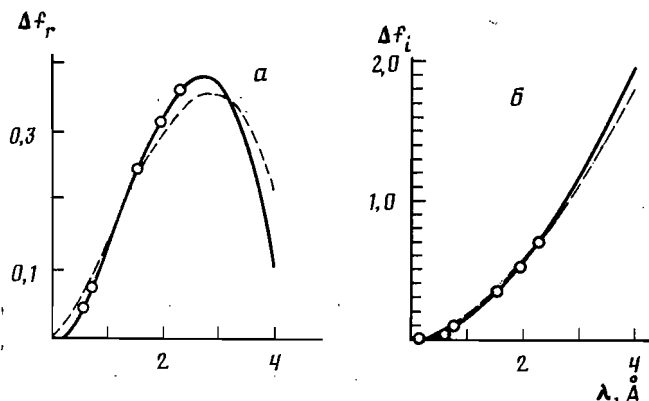
Таким образом, для вычисления поляризуемостей кристаллов в непрерывном спектре излучения необходимо решить проблему интерполяции сечений поглощения для элементов с  $Z < 6$  и  $Z > 54$  и дисперсионных поправок на основе доступных параметров — значений  $\mu/\rho$ ,  $\Delta f_r$ ,  $\Delta f_i$  для характеристических длин волн. Остальные вычисления не представляют сложности на основе следующих исходных параметров: длины волны рентгеновского излучения  $\lambda$ ; характеристики кристалла: симметрии, постоянных решетчатых параметров  $a, b$  и  $c$ , индексов отражения  $(hkl)$ , химического состава и координат атомов  $r_i$  в элементарной ячейке; параметров, составляющих кристалл элементов: коэффициентов интерполяционной формулы  $a_i, b_i, c$ , дебаевских коэффициентов  $B$  или значений температуры Дебая  $T_D$ , значений длины волны краев поглощения  $\lambda_k$ .

## Интерполяция дисперсионных поправок и сечений поглощения

Для расчета дисперсионных поправок при неизвестных силах осцилляторов на краях нами предложен метод интерполяции табличных значений дисперсионных поправок для фиксированных длин волн из [7, 8, 10] или других таблиц, например [13].

Мы предполагаем, что на ограниченном интервале длин волн верны формулы (6, 7); силы осцилляторов в этих формулах являются искомыми интерполяционными коэффициентами. В соответствии с количеством краев поглощения (т. е. интерполяционных коэффициентов) из таблиц [8] берется определенное число дисперсионных поправок  $\Delta f_r$  и  $\Delta f_i$  для характеристических длин волн. При этом выбираются поправки для линий, ближайших к заданной длине волны. На основе формул (6, 7) составляется система линейных уравнений относительно сил осцилляторов на краях. Число уравнений в системе равно числу краев поглощения, поэтому количество краев поглощения не должно превышать числа известных дисперсионных поправок (10 для таблиц [7]). Система решается методом Гаусса.

На основе полученных интерполяционных коэффициентов по формулам (6, 7) рассчитываются  $\Delta f_r$  и  $\Delta f_i$  для заданной длины волны. На рисунке, а, б показана зависимость  $\Delta f_r(\lambda)$  и  $\Delta f_i(\lambda)$ , вычисленных изложенным методом для атома Si по значениям таблиц [10]. Кружками отмечены табличные значения из [10]. Штриховой линией показаны зависимости  $\Delta f_r(\lambda)$  и  $\Delta f_i(\lambda)$ , рассчитанные по формулам (6)–(7) с подстановкой сил осцилляторов из [7]. Очевидно, что интерполяция правильно отражает ход изменения дисперсионных поправок; метод неприменим вблизи краев поглощения.



Зависимость дисперсионных поправок, реальных  $\Delta f_r$  (а) и мнимых  $\Delta f_i$  (б), от длины волны  $\lambda$

Штриховая линия — зависимость, рассчитанная по формуле (6)–(7), с подстановкой сил осцилляторов из таблиц. Сплошная линия — результат интерполяции табличных значений [10], кружки — табличные значения дисперсионных поправок

При расчете дипольного сечения поглощения на основе метода (11) уточнение значений  $C$  и  $D$  по  $\mu/\rho$  из таблиц [1] осуществляется их интерполяцией. Выбираются значения  $\mu/\rho$  для двух характеристических длин волн, ближайших к заданной длине волны. Таким образом получается система из двух линейных уравнений относительно  $C$  и  $D$ , которая решается методом Крамера. Полученные  $C$  и  $D$  подставляются в (11) и для заданной  $\lambda$  находится  $\mu/\rho$ , а затем  $\sigma^D$ .

### Структура программы

На основе описанных выше методов разработана программа расчета поляризуемостей кристаллов для непрерывного спектра рентгеновского излучения. Программа предназначена для использования в диалоговом

режиме, все параметры эксперимента (длина волны излучения, наименование кристаллической структуры, химический состав, параметры кристаллической решетки, индексы дифракционного отражения) могут задаваться с клавиатуры.

При работе программа использует четыре файла базы данных.

Файл COORD.DAT содержит данные по кристаллографическим структурам. По заданному коду структуры программа находит тип симметрии, число компонент кристалла и их координаты в элементарной ячейке. Файл COORD.DAT организован таким образом, что может описывать не только классы структуры (например, структуру типа алмаза), но и конкретные структуры, т. е. включать данные о химическом составе и значениях параметров решетки. В этом случае число запрашиваемых параметров сокращается до минимума: длина волны — код структуры — индексы отражения.

В файле АТОМ.DAT находится информация по отдельным химическим элементам. Прежде всего, для каждого элемента указаны способы вычисления структурной амплитуды, дисперсионных поправок, сечения поглощения и фактора Дебая — Валлера. Далее содержатся параметры, требуемые для реализации того или иного способа вычисления.

В двух других файлах базы данных записаны характеристические длины волн рентгеновского излучения (для расчетов дискретного спектра) и справочник параметров решетки для некоторых кристаллов.

Файлы базы данных составляются с помощью текстовых редакторов и могут постоянно расширяться за счет новой информации.

В программе предусмотрен расчет поляризуемостей как для чистых кристаллов, так и для растворов замещения (типа CdPbTe) за счет введения фактора заполнения атомом своих узлов.

В заключение отметим, что существует версия, оформленная в виде подпрограммы. Программа ориентирована на класс машин типа IBM PC, однако она достаточно мобильна и в настоящее время функционирует также на СМ ЭВМ и ЕС ЭВМ.

#### Список литературы

1. International Tables for X-ray crystallography. England. Kynoch Press, 1974. V. 4. 524 p.
2. Блохин М. А., Швейцер И. Г. // Рентгеноспектральный справочник. М., 1982. 367 с.
3. Барышевский В. Г. // Канализование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск, 1982. 255 с.
4. Пинскер Э. Г. // Рентгеновская кристаллооптика. М., 1982. 390 с.
5. Doyle P. A., Turner P. S. // Acta cryst. 1968. V. A24. P. 390.
6. Cromer D. T., Waber J. T. // Acta cryst. 1965. V. 18. P. 104.
7. Cromer D. T. // Acta cryst. 1965. V. 18. P. 17.
8. Cromer D. T., Liberman D. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1891.
9. Parrat L. G., Hempstead C. F. // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1593.
10. Wagenfeld H. // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 216.
11. Пусаков А. А. // Рентгенография металлов. М., 1977. 480 с.
12. Hildebrandt G., Stephenson J. D., Wegenfeld H. // Z. Naturforsch. 1975. V. 30A. P. 697.
13. Henke B. L. // Atli Data and Nukl. Data Tables. 1982. V. 27. P. 1.

Научно-исследовательский институт  
ядерных проблем  
при Белгосуниверситете

Поступила в редакцию  
15.06.1990