

УДК 538.9В
ББК В31

Александр Алексеевич Сидоров
кандидат физико-математических наук, доцент,
Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского
(Брянск, Россия), e-mail: a-a-sidorov@yandex.ru
Владимир Евгеньевич Холодовский
кандидат физико-математических наук, доцент,
Брянский государственный университет им. И. Г. Петровского
(Брянск, Россия), e-mail: v-e-holodovsky@yandex.ru
Евгений Александрович Кульченков
старший преподаватель,
Брянский государственный технический университет
(Брянск, Россия), e-mail: ewgeniy2000@mail.ru

Аппроксимация атомно-рассеивающего фактора в кристаллической решётке на основе электромагнитной теории рассеяния¹

Описана новая методика нахождения аппроксимирующей функции атомно-рассеивающего фактора для атомов в кристаллической структуре, которая по физическому смыслу отвечает понятию сглаживающей f_{hkl} -кривой.

Ключевые слова: электронная плотность, атомно-рассеивающий фактор, кристаллическая решётка.

Aleksandr Alekseevich Sidorov
Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor
Petrovskiy Bryansk State University
(Bryansk, Russia), e-mail: v-e-holodovsky@yandex.ru
Vladimir Evgen'evich Kholodovskiy
Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor
Petrovskiy Bryansk State University
(Bryansk, Russia), e-mail: a-a-sidorov@yandex.ru
Evgeniy Aleksandrovich Kul'chenkov
Senior Lecturer,
Bryansk State Technical University
(Bryansk, Russia), e-mail: ewgeniy2000@mail.ru

Approximation of Atomic Scattering Factor in a Crystal Lattice Based on Electromagnetic Scattering Theory

We describe a new method of finding an approximate function of the atomic scattering factor for the atoms in the crystal structure, which meets a requirement for the physical meaning of the concept of smoothing f_{hkl} -curve.

Keywords: electron density, atomic scattering factor, crystal lattice.

При расчёте распределения электронной плотности в кристалле одной из главных задач является нахождение атомно-рассеивающего фактора (АРФ) $f_{hkl} = f(H_{hkl})$, входящего в структурную амплитуду F_{hkl} .

В справочной литературе приведены атомно-рассеивающие факторы уединённых атомов практически для всех элементов таблицы Д. И. Менделеева, полученные путём квантово-механических расчётов методом Хартри-Фока [1]. Данные (АРФ) представлены в виде таблиц и их функции не имеют явного аналитического выражения.

Значения атомно-рассеивающих факторов f_{hkl} атомов кристаллической решётки определяются из экспериментальных данных по рентгенографическим исследованиям интегральных интенсивностей дифракционных максимумов в определённых точках обратного пространства с разрешёнными

¹Работа выполнена в рамках Государственного задания вузу Минобрнауки РФ по теме «Тепловые свойства новых термоэлектрических, полупроводниковых и оптических материалов».

значениями hkl . Согласно квантово-механической теории рассеяния рентгеновских лучей [2] распределение электронной плотности должно быть непрерывно во всех точках обратного пространства. Это значит, что экспериментально полученные значения АРФ должны допускать аппроксимацию некоторой плавной функцией, свободной от сингулярных точек, удовлетворяющей теории рассеяния рентгеновских лучей и значениям f_{hkl} .

В работах [3, 4] при определении распределения электронной плотности было отмечено, что используемый ряд Фурье является слабо сходящимся, и его обрыв раньше времени может привести к значительным ошибкам. Авторы предложили перейти к другому ряду с использованием уравнения Пуассона, который, по их мнению, является более быстро сходящимся. Однако это потребовало дополнительных достаточно сложных преобразований и математических расчётов. Кроме того, при сглаживании f_{hkl} -кривой использовались аппроксимирующие функции, не имеющие физического смысла, и, как показали наши исследования, оказавшиеся мало эффективными.

Целью настоящей работы является описание нового метода нахождения функции атомно-рассеивающего фактора для многоэлектронного атома в кристаллической структуре, которая по своей зависимости от $(\sin \theta)/\lambda$ и физическому смыслу отвечает понятию сглаживающей f_{hkl} -кривой.

Как известно, распределение электронной плотности в кристалле дается формулой:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{R}), \quad (1)$$

где F_{hkl} – измеряемые на опыте величины структурных амплитуд, $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ – вектор обратной решётки, V – объём, а $\mathbf{R} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ – радиус-вектор точки элементарной ячейки кристалла. В случае многоатомной решётки структурные амплитуды F_{hkl} выражаются формулой

$$F_{hkl} = \sum_{\mathbf{r}_j} f_j(H_{hkl}) \exp(-2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j),$$

где f_j – атомная амплитуда атома, находящегося в узле, радиус-вектор которого есть \mathbf{r}_j .

Как известно, атомно-рассеивающий фактор для сферически симметрично распределённой электронной плотности $U(r)$ в атоме выражается формулой

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \frac{\lambda}{\sin \theta} \int_0^{\infty} rU(r) \sin\left[4\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}\right] dr. \quad (2)$$

Формула (2) хорошо передаёт особенности электронного распределения свободного атома. В случае атома кристалла распределение электронной плотности его внешней оболочки претерпевает некоторые изменения и ограничивается размерами элементарной ячейки, а распределение электронной плотности его внутренних оболочек остается без изменений.

Пусть r_0 – радиус сферы с центром в положении равновесия атома решётки, в пределах которой его электронная плотность отличается от нуля (а за пределами которой равна нулю). Тогда, пренебрегая некоторым отклонением от сферической симметрии распределения его внешних электронов, можно считать, что атомно-рассеивающий фактор атома решётки выражается формулой

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \frac{\lambda}{\sin \theta} \int_0^{r_0} rU(r) \sin\left[4\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}\right] dr. \quad (3)$$

Введем в интеграл (3) сокращенное обозначение $\tau = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$ и сделаем замену переменной, полагая $r\tau = t$. Тогда, как нетрудно видеть, справедливо равенство

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) = \frac{4\pi}{\tau^3} \int_0^{r_0\tau} tU\left(\frac{t}{\tau}\right) \sin t dt. \quad (4)$$

Предположим, что электронная плотность атома $U(r)$ в промежутке $r \in [0, r_0]$ с достаточной точностью может быть аппроксимирована полиномом степени n :

$$4\pi U(r) \cong P_n(r) = \sum_{k=0}^n b_k r^k, \quad r \in [0, r_0], \quad (5)$$

где

$$4\pi U(r_0) = P_n(r_0) = 0. \quad (6)$$

Тогда

$$4\pi t U\left(\frac{t}{\tau}\right) = t P_n\left(\frac{t}{\tau}\right) = \sum_{k=0}^n C_k t^{k+1} = Q_{n+1}(t) \quad (7)$$

и формула (4) может быть переписана в виде

$$f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) = \frac{1}{\tau^3} \int_0^{r_0\tau} Q_{n+1}(t) \sin t dt, \quad (8)$$

где ввиду (6) и (7) справедливы равенства:

$$Q_{n+1}(0) = 0, \quad Q_{n+1}(r_0\tau) = r_0\tau P_n(r_0) = 0. \quad (9)$$

Непосредственной проверкой нетрудно убедиться в справедливости равенства

$$\begin{aligned} \int_0^{r_0\tau} Q_{n+1}(t) \sin t dt &= \sin r_0\tau \sum_{1 \leq 2k-1 \leq n+1} (-1)^{k-1} Q_{n+1}^{(2k-1)}(r_0\tau) - \\ &- \cos r_0\tau \sum_{0 \leq 2k \leq n+1} (-1)^k Q_{n+1}^{(2k)}(r_0\tau) + \sum_{0 \leq 2k \leq n+1} (-1)^k Q_{n+1}^{(2k)}(0). \end{aligned}$$

Откуда, учитывая равенства (8), (9), окончательно получаем

$$\begin{aligned} f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) &= \frac{1}{\tau^3} \left[\sin r_0\tau \sum_{1 \leq 2k-1 \leq n+1} (-1)^{k-1} Q_{n+1}^{(2k-1)}(r_0\tau) - \right. \\ &\left. - \cos r_0\tau \sum_{2 \leq 2k \leq n+1} (-1)^k Q_{n+1}^{(2k)}(r_0\tau) + \sum_{2 \leq 2k \leq n+1} (-1)^k Q_{n+1}^{(2k)}(0) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Пусть $n = 4$. Тогда

$$4\pi U(r) = b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + b_3 r^3 + b_4 r^4,$$

где в силу условия (6)

$$b_0 = -b_1 r_0 - b_2 r_0^2 - b_3 r_0^3 - b_4 r_0^4. \quad (11)$$

Согласно формуле (10) имеем

$$\begin{aligned}
 f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) &= \left(\frac{b_1 r_0 + 2b_2 r_0^2 + 3b_3 r_0^3 + 4b_4 r_0^4}{\tau^3} - 6\frac{b_2}{\tau^5} - 24\frac{b_3}{\tau^6} r_0 - 60\frac{b_4}{\tau^5} r_0^2 + 120\frac{b_4}{\tau^4}\right) \sin r_0 \tau + \\
 &+ \left(\frac{2b_1 + 6b_2 r_0 + 12b_3 r_0^2 + 20b_4 r_0^3}{\tau^4} - 24\frac{b_4}{\tau^6} - 120\frac{b_4}{\tau^6} r_0\right) \cos r_0 \tau - 2\frac{b_1}{\tau^4} + 24\frac{b_3}{\tau^6}. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Полагая

$$c_1 = b_1 r_0^4, \quad c_2 = b_2 r_0^5, \quad c_3 = b_3 r_0^6, \quad c_4 = b_4 r_0^7, \quad r_0 \tau = t,$$

выражение (12) представим в виде

$$\begin{aligned}
 f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) &= \frac{1}{t^7} \{ (c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4)t^4 - 6(c_2 + 4c_3 + 10c_4)t^2 + 120c_4 \} \sin t + \\
 &+ \{ 2(c_1 + 3c_2 + 6c_3 + 10c_4)t^3 - 24(c_3 + 5c_4)t \} \cos t + 24c_1 t^3. \quad (13)
 \end{aligned}$$

По условию нормировки должно выполняться равенство

$$\lim_{t \rightarrow 0} f\left(\frac{\tau}{4\pi}\right) = \lim_{t \rightarrow 0} f\left(\frac{t}{4\pi r_0}\right) = z, \quad (14)$$

где z – заряд ядра атома. Для вычисления предела (14) можно считать, что

$$\sin t = t - \frac{t^3}{3!} + \frac{t^5}{5!} - \frac{t^7}{7!}, \quad \cos t = 1 - \frac{t^2}{2!} + \frac{t^4}{4!} - \frac{t^6}{6!}. \quad (15)$$

Подставляя (13), (15) в равенство (14) и вычисляя коэффициенты при степенях t, t^3, t^5 , приходим к выводу, что все они равны нулю. Отсюда находим

$$z = -\frac{1}{12}c_1 - \frac{2}{15}c_2 - \frac{1}{6}c_3 - \frac{4}{21}c_4$$

или

$$c_1 = -\frac{8}{5}c_2 - 2c_3 - \frac{16}{7}c_4 - 12z.$$

Заменяя c_1 в формуле (13), окончательно получаем

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = f\left(\frac{t}{4\pi r_0}\right) = g(t) - h(t)z, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned}
 g(t) &= \frac{1}{t^7} \{ (a_1 + a_2 + a_3)t^4 - (15a_1 + 24a_2 + 35a_3)t^3 + 70a_3 \} \sin t + \\
 &+ \{ (7a_1 + 8a_2 + 9a_3)t^3 - (24a_2 + 70a_3)t \} \cos t + (8a_1 + 4a_2 + \frac{8}{3}a_3)t^3 + 24a_2 t, \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$h(t) = \frac{12}{t^4} [t \sin t + 2(\cos t - 1)], \quad (18)$$

$$a_1 = \frac{2}{5}c_2, \quad a_2 = c_3, \quad a_3 = \frac{12}{7}c_4.$$

Отметим, что функция, выражающая атомно-рассеивающий фактор по формуле (16), убывает обратно пропорционально кубу своего аргумента, что обеспечивает достаточно быструю сходимость ряда (1).

Предположим теперь, что нам известна таблица экспериментальных данных по атомно-рассеивающему фактору, представленная в виде

τ	τ_1	τ_2	...	τ_n
f	f_1	f_2	...	f_n

где, как и выше, $\tau = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Зафиксируем некоторое значение r_0 , сравнимое с параметром решётки, и положим

$$t_k = r_0 \tau_k, \quad k = 1, 2, 3, \dots, n.$$

Рассмотрим функцию

$$\Phi(a_1, a_2, a_3) = \sum_{k=1}^n [f(t_k) - f_k]^2 = \sum_{k=1}^n \{g(t_k) - [f_k + h(t_k)z]\}^2, \quad (19)$$

где $g(t)$ и $h(t)$ выражаются по формулам (16), (17). Применяя к функции (19) метод наименьших квадратов, можно найти значения параметров a_1, a_2, a_3 , при которых она достигает своего минимума.

В настоящей работе были проделаны все необходимые вычисления и найдены значения коэффициентов a_1, a_2, a_3 , определяющих по формуле (16) кривую, сглаживающую атомно-рассеивающий фактор. Для вычислений использовались данные по атомно-рассеивающему фактору для кристалла кремния (табл. 1), полученные нами экспериментально на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 [5]. На рис.1 приведено изображение f -кривой, сглаживающее экспериментальные данные. Расхождение сглаживающей кривой и экспериментальных точек не превышает погрешности измерений. При этом наилучшее приближение экспериментальных данных было обеспечено при значении параметра $r_0 = 0,23a$, что близко к значению реального радиуса атома в кристаллической решётке.

Таблица

f	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	τ
10,26316	0,16	2,0096
8,658263	0,26	3,2656
8,074767	0,3	3,768
7,126295	0,37	4,6472
6,746098	0,4	5,024
6,144619	0,45	5,652
5,801777	0,48	6,0288
5,364099	0,52	6,5312
5,153075	0,54	6,7824
4,745511	0,58	7,2848
4,54851	0,6	7,536
4,166923	0,64	8,0384
3,981877	0,66	8,2896
3,710846	0,69	8,6664
3,534181	0,71	8,9176

На рис. 1 приведены экспериментальные значения (точки) и сглаженная кривая, полученная описанным выше методом.

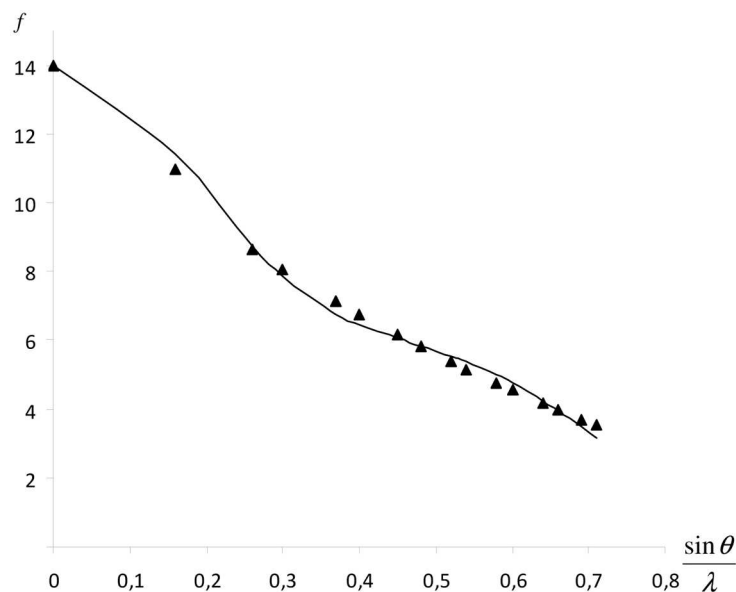


Рис. 1. Точки – экспериментальные значения [5], линия – сглаженная кривая

Список литературы

1. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. Я. С. Усманского. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 863 с.
2. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: Наука, 1957. 510 с.
3. Олехнович Н. М., Сирота Н. Н., Маковецкий Г. И. О распределении электронной плотности в решётке селенида марганца. Минск: Наука и техника. 1996. С. 59–63.
4. Горохов И. Г., Цветков В. П. Исследование распределения потенциала и электронной плотности в решётке кремния по рентгенографическим данным. Минск: Наука и техника. 1996. С. 85–92.
5. Сидоров А. А., Кульченков Е. А. Расчёт распределения электронной плотности по данным упругого рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах со структурой алмаза // Вестник БГТУ. Брянск, 2007. № 2. С. 118–123.

References

1. Mirkin L. I. Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov / pod. red. Ya. S. Usmanskogo. M.: Gos. izd-vo fiz.-mat. lit., 1961. 863 s.
2. Blokhin M. A. Fizika rentgenovskikh luchey. M.: Nauka, 1957. 510 s.
3. Olenkhovich N. M., Sirota N. N., Makovetsky G. I. O raspredelenii elektronnoy plotnosti v reshyotke selenida margantsa. Minsk: Nauka i tekhnika, 1996. S. 59–63.
4. Gorokhov I. G., Tsvetkov V. P. Issledovaniye raspredeleniya potentsiala i elektronnoy plotnosti v reshyotke kremniya rentgenograficheskim dannym. Minsk: Nauka i tekhnika. 1996. S. 85–92.
5. Sidorov A. A., Kulchenkov Ye. A. Raschyot raspredeleniya elektronnoy plotnosti po dannym uprugogo rasseyaniya rentgenovskikh luchey v kristallakh so strukturoy almaza // Vestnik BGTU. Bryansk, 2007. № 2. S. 118–123.

Статья поступила в редакцию 10.04.2013