

ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМА В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ КРИСТАЛЛА

П. Н. Жукова¹, Т. Х. Ле¹, В. А. Насонова¹, Н. Н. Насонов^{1*},
В. И. Сергиенко²

Показана возможность диагностики положения атомного включения в элементарной ячейке кристалла путем измерения выхода характеристического излучения данного атома, возбуждаемого неоднородной по сечению ячейки рентгеновской волной. Такая волна может возникать, в частности, в режиме динамической дифракции обычной плоской волны.

Ключевые слова: рентгеновская волна, внедренный атом, динамическая дифракция, характеристическое излучение.

1. В дифракционных экспериментах измеряется сечение рассеяния, а не амплитуда, что приводит к известной фазовой проблеме рентгенодиагностики – к сложности определения положения составляющих элементарную ячейку атомов [1]. Немногочисленные используемые подходы (метод функций Паттерсона [2], метод аномального рассеяния [3], прямые методы [4]) имеют весьма ограниченные области применения.

Новые широкие возможности определения состава ячейки появились в связи с развитием методик XAFS (*x-ray absorption fine structure*), основанным на изучении тонкой структуры спектра поглощения атома в среде в области края поглощения, несущей информацию о ближайшем окружении поглощающего атома [5, 6]. Следует, однако, иметь в виду, что методы XAFS приспособлены, главным образом к исследованию ближнего порядка в слабоупорядоченных веществах, поэтому, например, из анализа осцилляций коэффициента поглощения в запороговой области EXAFS (*extended ...*) получают усредненные по координационным сферам распределения атомов [1]. Более того, когерентные брэгговские отражения приводят к ложным всплескам в спектре поглощения

¹ НИУ Белгородский государственный университет, 308005, Белгород, ул. Победы 85.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: sergienk@sgi.lebedev.ru.

* E-mail: mnn@bsu.edu.ru.

и поэтому являются объектом подавления в процедуре EXAFS [1]. Не только длины межуатомных связей, но и углы между ними определяются по спектрам поглощения в околопороговой области XANES (*x*-ray absorption near edge structure) в рамках значительно более сложной теории [7, 8].

В настоящей работе предлагается и обосновывается метод определения положения атома, внедренного в элементарную ячейку кристаллической матрицы. Метод основан на возбуждении характеристического излучения искомого атома рентгеновской волной, распространяющейся в кристалле в режиме динамической дифракции, обеспечивающей необходимую для реализации метода неоднородность потока переносимой волной энергии по сечению ячейки. Используется релятивистская система единиц: $\hbar = c = 1$.

Преимущества и недостатки предлагаемого подхода по сравнению с XAFS будут выяснены после его экспериментальной реализации. К достоинствам подхода следует отнести простоту постановки и интерпретации измерений, в которых меняется только один параметр – угол ориентации зондирующей волны относительно отражающей кристаллографической плоскости.

2. Рассмотрим дифракцию рентгеновской волны в кристалле, исходя из системы уравнений динамической теории дифракции [9]

$$(k^2 - \omega^2)E_{\omega\vec{k}} + \sum_{\vec{g}} \omega_g^2 \vec{E}_{\omega\vec{k}+\vec{g}} - \vec{k}(\vec{k}\vec{E}_{\omega\vec{k}}) = 0,$$

$$\omega_g^2 = \frac{4\pi e^2}{m\Omega} F(g)S(\vec{g}) \exp\left(-\frac{1}{2}g^2 u^2\right), \quad (1)$$

где Ω – объем элементарной ячейки кристалла, состоящего из атомов одного элемента, $F(g)$ – атомный формфактор, $S(\vec{g})$ – структурный фактор ячейки, u – среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов, \vec{g} – вектор обратной решетки. Для простоты в (1) оставлены только когерентные составляющие полей и электронной плотности. Ищем решение (1) в двухволновом приближении

$$\vec{E}_\omega = \int d^3k [\exp(i\vec{k}\vec{r})\vec{E}_{\omega\vec{k}} + \exp(i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r})\vec{E}_{\omega\vec{k}+\vec{g}}] = \int d^3k \sum_{\lambda} [\exp(i\vec{k}\vec{r})\vec{e}_{\lambda\vec{k}}E_{\lambda\vec{k}} +$$

$$+ \exp(i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r})\vec{e}_{\lambda\vec{k}+\vec{g}}E_{\lambda\vec{k}+\vec{g}}] \rightarrow \int d^3k \vec{e}_{1\vec{k}} [\exp(i\vec{k}\vec{r})E_{1\vec{k}} + \exp(i(\vec{k} + \vec{g})\vec{r})E_{1\vec{k}+\vec{g}}], \quad (2)$$

где $\vec{e}_{\lambda\vec{k}}$ – вектор поляризации. Переход к одной поляризации возможен в рассматриваемом случае, когда волновой вектор падающей волны, поляризованной вдоль оси \vec{e}_z , лежит в плоскости xy , отражающая кристаллографическая плоскость параллельна xz , входная поверхность кристалла совпадает с плоскостью $x = 0$.

Из (1) и (2) следует динамическая система

$$(k^2 - \omega^2 + \omega_0^2)E_{1\vec{k}} + \omega_g^2 E_{1\vec{k}+\vec{g}} = 0,$$

$$((\vec{k} + \vec{g})^2 - \omega^2 + \omega_0^2)E_{1\vec{k}+\vec{g}} + \omega_g^2 E_{1\vec{k}} = 0, \quad (3)$$

решение которой в случае, когда $\vec{g} = -g\vec{e}_y$, а исходная плоская волна падает на кристалл под углом θ к нормали \vec{e}_x , имеет вид

$$E_\omega = A \exp(i\omega \sin \theta y) \frac{1}{2\sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}} [(\Delta + \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}) \exp(ik_1 x) - (\Delta - \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}) \exp(ik_2 x) + \exp(-igy) \Delta_g (\exp(ik_1 x) - \exp(ik_2 x))], \quad (4)$$

$$\Delta = \frac{\omega}{\omega_b} - 1, \quad \Delta_g = 2 \frac{\omega_g^2}{g^2}, \quad \omega_b = \frac{g}{2 \sin \theta},$$

где A – амплитуда падающей волны, Δ – расстройка брэгговского резонанса, ω_b – брэгговская частота. Выражение (4) необходимо дополнить следующим из (3) дисперсионным соотношением

$$k_{1,2} = \left[\omega^2 \cos^2 \theta - \omega_0^2 + \frac{g^2}{2} (\Delta \mp \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}) \right]^{1/2} \approx \omega \cos \theta - \frac{\omega_0^2}{2\omega \cos \theta} + \frac{g^2 \Delta}{4\omega \cos \theta} \mp \frac{g^2 \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}}{4\omega \cos \theta} = \alpha \mp \beta. \quad (5)$$

С учетом (5) полное поле в кристалле, включающее прямую и дифрагированную волны, приобретает вид

$$E_\omega = A \exp(i\omega \sin \theta y) \left[\cos \beta x - i \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}} \sin \beta x - i \frac{\Delta_g}{\sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}} \exp(-igy) \sin \beta x \right]. \quad (6)$$

Полученная формула является исходной в рассматриваемой задаче определения y -координаты атома в ячейке.

3. Будем интересоваться выходом характеристического излучения (ХРИ) искомого атома, возбуждаемого полем (6), частота которого ω должна превышать энергию K -края поглощения атома. Локальный выход ХРИ очевидно пропорционален $|E_\omega|^2$. Зависимость полного выхода от y получим, проинтегрировав $|E_\omega|^2$ по толщине кристалла вдоль оси \vec{e}_x . Искомая зависимость содержится в характерном множителе

$$W(y) = 1 - \frac{\Delta_g}{\sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2}} \frac{\sin^2 \xi}{\xi} \sin(gy) + \frac{\Delta \Delta_g}{\Delta^2 + \Delta_g^2} \left[1 - \frac{\sin 2\xi}{2\xi} \right] \cos(gy), \quad (7)$$

$$\xi = \beta L \approx \frac{g^2 L}{4\omega \cos \theta} \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2} \approx \frac{gL}{2} \sqrt{\Delta^2 + \Delta_g^2} \operatorname{tg} \theta,$$

показывающем, что предсказываемый эффект проявляется только в окрестности брэгговского резонанса $\Delta \leq \Delta_g$.

Для экспериментальной реализации метода в случае источника с фиксированной частотой ω следует настроить с помощью монохроматора детектор излучения на ХРИ атома и выполнить измерения выхода ХРИ при двух значениях ориентационного угла θ . В одном измерении угол $\theta = \theta_1$ должен обеспечивать малость расстройки $\Delta(\theta_1) \leq \Delta_g$, когда, в соответствии с (7), выход ХРИ $N(\theta)$ существенно зависит от y -координаты атома в ячейке. В другом измерении значение угла $\theta = \theta_2$ должно вывести систему из брэгговского резонанса $\Delta(\theta_2) \gg \Delta_g$. Координата атома y определяется при этом из уравнения

$$\frac{N(\theta_1) - N(\theta_2)}{N(\theta_2)} = W(y) - 1. \quad (8)$$

В случае, если зависимость (8) окажется неоднозначной, следует провести дополнительные измерения при угле $\theta = \theta_3$, аналогичном θ_1 .

Для определения x - и z -координат атома достаточно развернуть кристалл на 90 градусов в соответствующей плоскости и выполнить аналогичные измерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт N 16.518.11.7027.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Г. В. Фетисов, *Синхротронное излучение* (Физматлит, М., 2007).
- [2] Дж. Каули, *Физика дифракции* (Мир, М., 1979).
- [3] P. Coppens, D. Cox, E. Wleg, and I. Robinson, *Synchrotron Radiation Crystallography* (Ac. Press, London, 1992).
- [4] *Прямые методы в рентгеновской кристаллографии*. Под ред. М. Лэдда и Р. Палмера (Мир, М., 1983).
- [5] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Reviews of Modern Physics* **72**, 621 (2000).
- [6] A. Filipponi, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, R23 (2001).
- [7] M. Newville, *Fundamentals of XAFS Consortium for Advanced Radiation Sources* (University of Chicago, USA, Revision 1.4 July 2003).

- [8] C. R. Natioli, M. Benfatto, S. Della Longo, and K. Hatada, *J. Synchrotron Rad.* **10**, 26 (2003).
- [9] З. Г. Пинскер, *Рентгеновская кристаллооптика* (Наука, М., 1982).

Поступила в редакцию 24 апреля 2012 г.