

X 射线衍射动力学在原子吸收 限近区的应用

赵宗彦 樊晓泉 韩家骅 周圣明

(安徽大学物理系, 合肥 230039)

深町共荣 根岸利一郎 吉沢正美

(埼玉工业大学, 日本, 埼玉, 冈部, 369-02)

(1994年4月5日收到)

鉴于原子吸收限附近异常散射强烈, 对已有 X 射线衍射动力学理论作了推广, 使它可用于原子散射因数的实虚部绝对值之比为任意值的情况。所作结果表明, 推广的理论完全适用于以往动力学理论所研究的情况, 并且从对以前未曾研究的情况的考察中得出若干有意义的新结果。

PACC: 6110D; 7870D

1 引言

七十多年来的 X 射线衍射动力学取得了很大成就^[1-4]。现在, 同步辐射 X 射线源的出现, 为在所论物质构成原子的吸收限近区的研究提供了条件, 原子对 X 射线强烈的异常散射使原子散射因数的虚数部分变得突出, 有时甚至出现原子正常散射因数与异常散射因数实数部分的加和为零、仅剩有虚数部分的情况^[5,6], 而已有的动力学理论除个别的稍有例外^[7], 都把原子散射因数的虚部或忽略不计、或与其实部相比视为高阶小量给予处理。所以, 须将原有理论加以推广。对此, Kato 已予以注意, 并就 Bragg 情况作了论述^[8]。本文从与其不同的角度作了以下工作: 首先, 以无限延展、厚度为 H 的平行平板晶体为研究对象, 作一般性的讨论、给出理论表达式; 接着, 在 Laue 和 Bragg 两种情况下, 对原子散射因数的实虚部绝对值之比为从 0 到无限大的任意值的情况, 用文中所给公式进行计算; 然后, 对所得结果给出必要的综述和讨论。

2 理论

在 X 射线的作用下, 晶体的原子散射因数为

$$f(h, \omega) = f^0(h) + f'(\omega) + if''(\omega), \quad (1)$$

晶体的极化率 χ 的傅里叶展开的 h 分量(乘以 4π) 用原子单位表示为

$$\chi_k = \chi_{kr} + i\chi_{ki}, \quad (2)$$

式中

$$\chi_{kr} = -\frac{4\pi}{v\omega^2} \sum_j (f_j^0 + f_j') \exp(2\pi i h, r_j), \quad (3a)$$

$$\chi_{ki} = -\frac{4\pi}{v\omega^2} \sum_j f_j'' \exp(2\pi i h, r_j). \quad (3b)$$

设 χ_{kr}, χ_{ki} 的位相分别为 α_{kr} 和 α_{ki} , δ 为其间之差, 即

$$\delta = \alpha_{ki} - \alpha_{kr}. \quad (4)$$

以上各式的符号具有通常 X 射线学的意义. X 射线作用下的晶内波场应满足基本方程:

$$\frac{k_h^2 - K^2}{k_i^2} D_k = \sum_{k'} \chi_{k-k'} D_{k'(k)}, \quad (5)$$

式中 K 为真空中 X 射线的波矢, k_k 为晶内衍射波的波矢, 可表为

$$k_k = k_0 + h. \quad (6)$$

k_0 为晶内入射波的波矢, h 为倒格矢, D_k 为电位移矢量 D 的 h 分量, $D = \epsilon E$, E 为晶内电场, D 和 ϵ 都是晶格的周期函数, $D_{k'(k)}$ 为 $D_{k'}$ 在 k_k 的垂面上的分量. 用二波近似法求解方程(5), 即可得晶内波的波矢, 再结合边界条件便可求得衍射波和透射波. 因为晶体有吸收, 晶内波的波矢应以复数表示, 如入射波矢的大小应表为

$$\kappa_0 = \kappa_{or} + i\kappa_{oi}. \quad (7)$$

这里, $\kappa_{or} = |K|(1 + \chi_{or}/2)$, $\kappa_{oi} = |K|\frac{\chi_{oi}}{2} \doteq \kappa_{or}\chi_{oi}/2$, K 为真空中 X 射线的波矢. 依

图 1 所示那样, 用 κ_{or} 为半径, 以倒格点 H 和倒格原点 O 为球心作两球, 它们与 O, H 所在的倒格平面的交迹由 PP', QQ' 两虚线所示, 则满足基本方程(5)的波的波矢 k_0, k_k 的始端应处在由色散方程:

$$(\xi_0 - i\kappa_{oi})(\xi_k - i\kappa_{oi}) = \frac{1}{4} \kappa_{or}^2 \chi_k \chi_{-k}. \quad (8)$$

所确定的曲面上, 其中 $\xi_0 = k_0 - \kappa_{or}$, $\xi_k = k_k - \kappa_{or}$. 由(8)所描述的色散面与前述倒格平面的交迹由图 1 中的 1, 2 两条弧线所表示. 过波矢 K 的始端 R 作晶体表面的内法线 ν, ν 与弧线 1, 2 的交点 A_1, A_2 称为波点, 自 A_1, A_2 向 O, H 分别引 $k_0^{(1)}, k_k^{(1)}$ 及 $k_0^{(2)}, k_k^{(2)}$ 即为晶内两支满足方程(5)的波的波矢. 上标(1), (2)分别对应于下、上色散面, 图 1 中只画出了与上色散面波点 A_2 关联的波矢. θ 为 Bragg 角, W 表示偏离 Bragg 条件的参量, 称偏离参量, 其余符号从图可知. 现按 $|\theta_2|$ 大于还是小于 $\pi/2$ 将问题分为 Laue 和 Bragg 两种情况(如图 2 所示)进行讨论. 为叙述方便, 引入如下参量:

$$g_0 = \chi_{oi}/|\chi_{ki}|, \quad (9a)$$

$$g = \chi_{oi}/|\chi_k|, \quad (9b)$$

$$g' = g \sin \theta \cos \beta / |\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}, \quad (9c)$$

$$q = |\chi_{kr}|/|\chi_{ki}|, \quad (9d)$$

$$a = \cos \theta_1 / |\cos \theta_2|, \quad (9e)$$

$a = 1$ 表示对称情况, $a \neq 1$ 表示非对称情况.

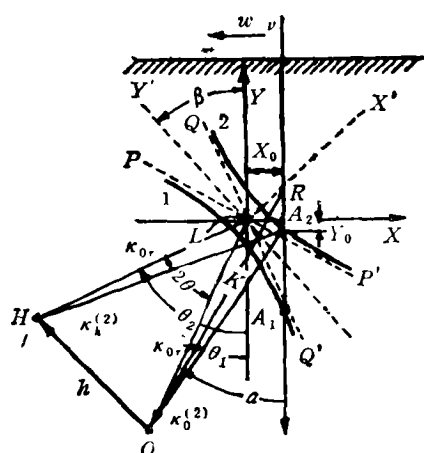
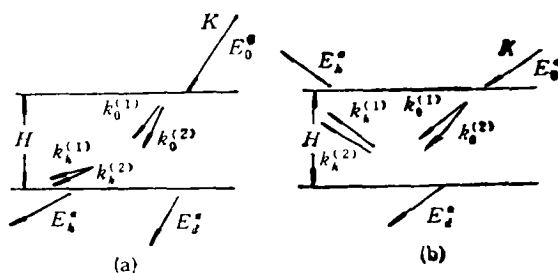
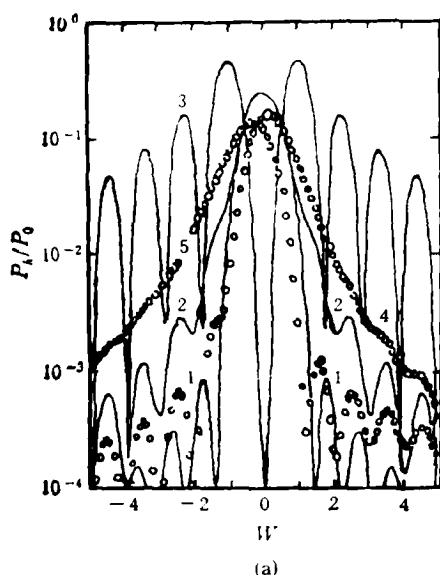


图 1 色散面

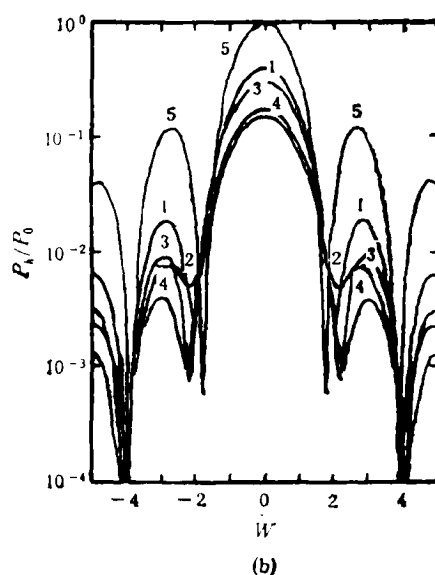


(a) Laue 情况 (b) Bragg 情况

图 2



(a)



(b)

Laue 情况的相对衍射强度 参数为

- 曲线 1 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi, a = 1, q = 0$;
 曲线 2 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi, a = 1, q = 1$;
 曲线 3 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi, a = 1, q = \infty$;
 曲线 4 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi, a = 0.5, q = 1$;
 曲线 5 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi, a = 3, q = 1$

Laue 情况的相对衍射强度 参数为

- 曲线 1 为 $\delta = -25^\circ, g_0 = -1, SH = \pi/2, a = 1, q = 1$;
 曲线 2 为 $\delta = 25^\circ, g_0 = -1, SH = \pi/2, a = 1, q = 1$;
 曲线 3 为 $\delta = -25^\circ, g_0 = -1, SH = \pi/2, a = 1, q = 0.4$;
 曲线 4 为 $\delta = 25^\circ, g_0 = -1, SH = \pi/2, a = 1, q = 0.4$;
 曲线 5 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \pi/2, a = 1, q = \infty$

图 3

$$W = -X_0 \sin 2\theta \cdot \frac{1}{\kappa_{or} |\chi_A| |\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}} \quad (9f)$$

$W = 0$, 即表示 X 射线入射恰好符合 Bragg 条件。

2.1 Laue 情况 ($\cos \theta_2 > 0$)

在 Laue 情况下, 利用图 1 的几何关系及(9)式, 将 X_0 代入(8)式可解得波点 A 的 Y

值为

$$Y_0 = \frac{\kappa_{or} |\chi_k|}{2 |\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{\sin 2\beta}{\sin 2\theta} W + ig \frac{\cos \theta \sin \beta}{|\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}} \pm \left[(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (10)$$

式中 ± 号分别对应于上下波点 A_2, A_1 , 由满足(5)式的两个非 0 解 D_0, D_k 可求得

$$\frac{D_k}{D_0} = \frac{1}{\chi_{-k}} \cdot \frac{2(k_0 - \kappa_0)}{\kappa_{or}}, \quad (11)$$

而

$$\begin{aligned} k_0 - \kappa_0 = \xi_0 - i\kappa_{oi} &= (X_0 \sin \theta_1 + Y_0 \cos \theta_1) - i\kappa_{or} |\chi_k| \frac{g}{2} \\ &= \frac{\kappa_{or}}{2} |\chi_k| \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}} \left[(W + ig') \pm \sqrt{(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2}} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

因而

$$\gamma_1 = \frac{D_k^{(1)}}{D_0^{(1)}} = \frac{|\chi_k|}{\chi_{-k}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}} \left[(W + ig') - \sqrt{(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2}} \right], \quad (13a)$$

$$\gamma_2 = \frac{D_k^{(2)}}{D_0^{(2)}} = \frac{|\chi_k|}{\chi_{-k}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}} \left[(W + ig') + \sqrt{(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2}} \right]. \quad (13b)$$

设晶板厚为 H , 取其上表面一点为原点, 正方向向下取坐标 Z , 则边界条件为

$$Z = 0: \quad D_0^{(1)} + D_0^{(2)} = E_0^*; \quad (14a)$$

$$D_k^{(1)} + D_k^{(2)} = 0, \quad (14b)$$

$$Z = H: \quad D_0^{(1)} e^{-2\pi i k_0^{(1)} H} + D_0^{(2)} e^{-2\pi i k_0^{(2)} H} = E_0^* e^{-2\pi i K_{0z} H}; \quad (14c)$$

$$D_k^{(1)} e^{-2\pi i k_k^{(1)} H} + D_k^{(2)} e^{-2\pi i k_k^{(2)} H} = E_k^* e^{-2\pi i K_{kz} H}. \quad (14d)$$

式中 k_{0z}, k_{kz} 为晶内入射波及衍射波波矢沿 Z 轴的分量, 上标(1),(2)与所属的波点 A_1, A_2 对应, K_{0z} 及 K_{kz} 为晶外透射波及衍射波波矢沿 Z 轴的分量, E_0^*, E_k^*, E_0^* 为晶外入射波、衍射波及透射波的振幅。由(13),(14)式可得

$$D_k^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{|\chi_k|}{\chi_{-k}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}} \frac{-\chi_k \chi_{-k} / |\chi_k|^2}{\sqrt{(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2}}} E_0^*, \quad (15a)$$

$$D_k^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{|\chi_k|}{\chi_{-k}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}} \frac{\chi_k \chi_{-k} / |\chi_k|^2}{\sqrt{(W + ig')^2 + \frac{\chi_k \chi_{-k}}{|\chi_k|^2}}} E_0^*. \quad (15b)$$

由图 1 及(10)式得

$$k_{kz}^{(2)} - k_{kz}^{(1)} = Y_0^{(2)} - Y_0^{(1)} = \frac{S}{\pi} \sqrt{(W + ig')^2 + \chi_k \chi_{-k} / |\chi_k|^2}. \quad (16)$$

其中 $S = \frac{\pi \kappa_{or} |\chi_k|}{|\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}}$. 由(15), (14d) 和(16)式可求得衍射强度 P_k 和入射强度 P_0

之比为

$$\frac{P_k}{P_0} = e^{-\mu H'} \frac{\sin^2(SH \cdot \text{Re} \sqrt{L}) + \sin^2(SH \cdot \text{Im} \sqrt{L})}{|\sqrt{L}|^2}, \quad (17a)$$

式中 $\operatorname{Re} \sqrt{L}$, $\operatorname{Im} \sqrt{L}$ 表示对 $\sqrt{(W + ig')^2 + \chi_h \chi_{-h} / |\chi_h|^2}$ 取实部和虚部, $H' = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\cos \theta_1} + \frac{1}{\cos \theta_2} \right) H, \mu$ 为 X 射线的平均线吸收系数. 利用(9), (17a) 式可得

$$\frac{P_h}{P_0} = e^c \frac{\sin^2(SH \cdot REL) + \sinh^2(SH \cdot IML)}{LL}, \quad (17b)$$

这里

$$C = \frac{g_0 SH(1+a)}{[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}}, \quad (17c)$$

$$REL = \left(\frac{1}{2} AA + \frac{1}{2} LL \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17d)$$

$$IML = \pm \left(\frac{1}{2} LL - \frac{1}{2} AA \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17e)$$

$$AA = W^2 + \frac{4a(q^2 - 1) - g_0^2(a-1)^2}{4a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)}, \quad (17f)$$

$$LL = (AA^2 + BB^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (17g)$$

$$BB = \frac{W g_0(a-1)}{[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}} + \frac{2q \cos \delta}{q^2 - 2q \sin \delta + 1}. \quad (17h)$$

当 $BB > 0$ 时, (17e) 式等号右边取正号, $BB < 0$ 时, (17e) 式等号右边取负号. 将有关参量的不同值代入 (17b) 式, 得图 3. 从图 3(a) 式可见, 当 $a = 1$ 时, 摆动曲线始终关于 $W = 0$ 对称, 当 $a \neq 1$ 时, 则失去其对称性, 如图 3 中曲线 4 和曲线 5 所示; 同时还可看到, 摆动曲线随 $|W|$ 增大, 其波动幅度渐小. 图 3(b) 显示了 χ_{hi} 和 χ_{hr} 间相角差的作用, 当 $q = 1$ 时, 最明显地反映了晶体的极性. 图 4 给出不同 q 值的衍射相对强度的积分图示. 从图可见, 当 q 值比 3 小时, 即不再能清楚地观察到 Pendellösung 条纹.

由(13)和(14)式还可求出:

$$D_0^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{W + ig'}{[(W + ig')^2 + \chi_h \chi_{-h} / |\chi_h|^2]^{\frac{1}{2}}} \right\} E_0^*, \quad (18a)$$

$$D_0^{(2)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{W + ig'}{[(W + ig')^2 + \chi_h \chi_{-h} / |\chi_h|^2]^{\frac{1}{2}}} \right\} E_0^*. \quad (18b)$$

由(18)和(14c)式可求得 Laue 情况下透射强度 P_d 和入射强度 P_0 之比为

$$\frac{P_d}{P_0} = e^c \frac{BPD}{LL}, \quad (19a)$$

其中

$$\begin{aligned} BPD = & \frac{1}{2} \left\{ \left[LL - W^2 - \frac{(a-1)^2 g_0^2}{4a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)} \right] \cos(2SH \cdot REL) \right. \\ & + \left[LL + W^2 + \frac{(a-1)^2 g_0^2}{4a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)} \right] \cosh(2SH \cdot IML) \Big\} \\ & - \left\{ \left[REL \frac{(a-1)g_0}{2[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}} - W \cdot IML \right] \sin(2SH \cdot REL) \right. \end{aligned}$$

$$+ \left[W \cdot REL + IML \frac{(a-1)g_0}{2[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}} \right] \sinh(2SH \cdot IML) \}. \quad (19b)$$

其余各参量同 (17c)–(17h) 式。将有关参量的不同值代入 (19a) 式, 可得相应情况下的透射相对强度图, 如图 5 所示。

2.2 Bragg 情况 ($\cos \theta_2 < 0$)

在 Bragg 情况下

$$Y_0 = -\frac{\kappa_{or} |\chi_h|}{2 |\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{\sin 2\beta}{\sin 2\theta} W + ig \frac{\cos \theta \sin \beta}{|\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}} \right. \\ \left. \pm \left[(W + ig')^2 - \frac{\chi_h \chi_{-h}}{|\chi_h|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (20)$$

$$k_0 - \kappa_0 = (X_0 \sin \theta_1 + Y_0 \cos \theta_1) - i \kappa_{or} |\chi_h| \frac{g}{2} \\ = \frac{\kappa_{or}}{2} |\chi_h| \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{|\cos \theta_2|}} \left[-(W + ig') \pm \sqrt{(W + ig')^2 - \frac{\chi_h \chi_{-h}}{|\chi_h|^2}} \right]. \quad (21)$$

由(11)式可得

$$\gamma_1 = \frac{D_h^{(1)}}{D_0^{(1)}} = \frac{|\chi_h|}{\chi_{-h}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{|\cos \theta_2|}} \left[-(W + ig') - \sqrt{(W + ig')^2 - \frac{\chi_h \chi_{-h}}{|\chi_h|^2}} \right], \quad (22a)$$

$$\gamma_2 = \frac{D_h^{(2)}}{D_0^{(2)}} = \frac{|\chi_h|}{\chi_{-h}} \sqrt{\frac{\cos \theta_1}{|\cos \theta_2|}} \left[-(W + ig') + \sqrt{(W + ig')^2 - \frac{\chi_h \chi_{-h}}{|\chi_h|^2}} \right]. \quad (22b)$$

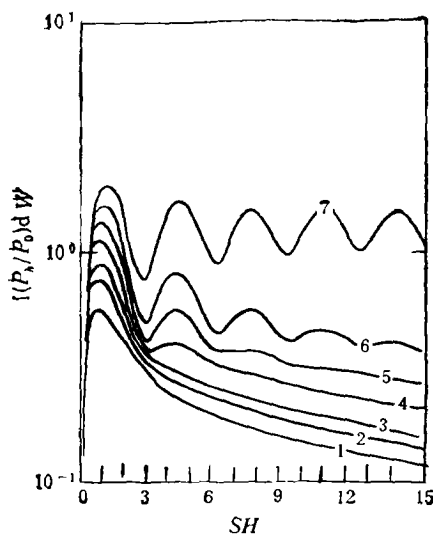


图 4

Laue 情况的相对衍射强度的积分 参数为
 $\delta = 0^\circ$, $g_0 = -1$, $SH = 0-15$, $a = 1$,
 曲线 1 为 $q = 0$; 曲线 2 为 $q = 1$; 其他不同条件
 是曲线 3 为 $q = 2$; 曲线 4 为 $q = 3$; 曲线 5 为 $q = 4$;
 5; 曲线 6 为 $q = 10$; 曲线 7 为 $q = 99999$

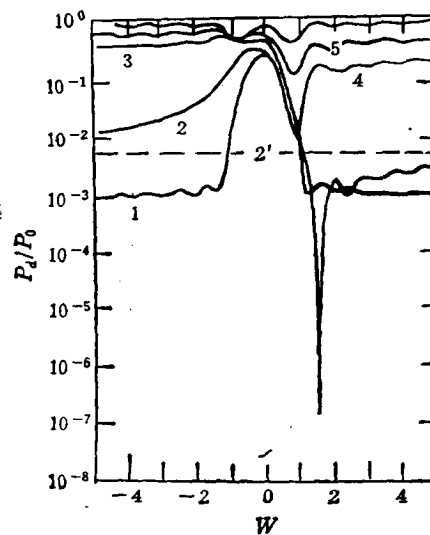
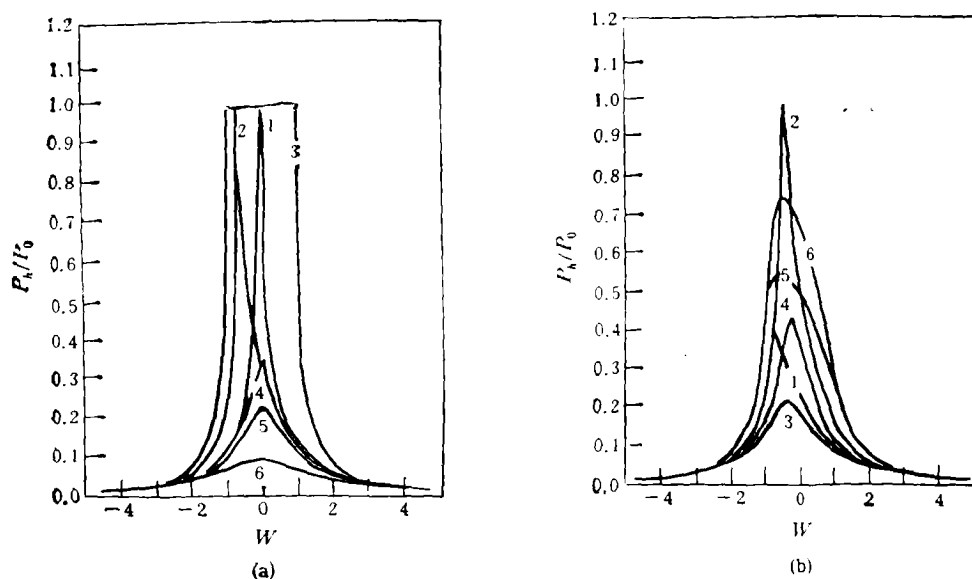


图 5

Laue 情况的相对透射强度, 参数为
 $\delta = 0^\circ$, $g_0 = -1$, $SH = 3.53$, $a = 1$,
 曲线 1 为 $q = 0$; 曲线 2 为 $q = 0.88$; 曲线 2' 为与
 2 条件相同的平均吸收曲线; 曲线 3 为 $q = 5$; 曲线
 4 为 $q = 10$; 曲线 5 为 $q = 100$



Bragg 情况的相对衍射强度 参数为

曲线 1 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \infty, a = 1, q = 0$;
 曲线 2 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \infty, a = 1, q = 1$;
 曲线 3 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1, SH = \infty, a = 1, q = \infty$;
 曲线 4 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1.15, SH = \infty, a = 1, q = 0$;
 曲线 5 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1.3, SH = \infty, a = 1, q = 0$;
 曲线 6 为 $\delta = 0^\circ, g_0 = -1.8, SH = \infty, a = 1, q = 0$

Bragg 情况的相对衍射强度 参数为

曲线 1 为 $\delta = 25^\circ, g_0 = -1, SH = 9999, a = 1, q = 1$;
 曲线 2 为 $\delta = -25^\circ, g_0 = -1, SH = 9999, a = 1, q = 1$;
 曲线 3 为 $\delta = 25^\circ, g_0 = -1.2, SH = 9999, a = 1, q = 0.5$;
 曲线 4 为 $\delta = -25^\circ, g_0 = -1.2, SH = 9999, a = 1, q = 0.5$;
 曲线 5 为 $\delta = 25^\circ, g_0 = -1.5, SH = 9999, a = 1, q = 5$;
 曲线 6 为 $\delta = -25^\circ, g_0 = -1.5, SH = 9999, a = 1, q = 5$

图 6

Bragg 情况的边界条件为

$$Z = 0: \quad D_0^{(1)} + D_0^{(2)} = E_0^*; \quad (23a)$$

$$D_h^{(1)} + D_h^{(2)} = E_h^*, \quad (23b)$$

$$Z = H: \quad D_0^{(1)} e^{-i\pi k_{hz}^{(1)} H} + D_0^{(2)} e^{-i\pi k_{hz}^{(2)} H} = E_0^* e^{-i\pi K_{sz} H}; \quad (23c)$$

$$D_h^{(1)} e^{-i\pi k_{hz}^{(1)} H} + D_h^{(2)} e^{-i\pi k_{hz}^{(2)} H} = 0. \quad (23d)$$

(23)式各符号的意义与(14)式中的相同。由(22), (23a) 和 (23d) 可求得

$$D_0^{(1)} = \frac{\gamma_2 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(2)} H)}{\gamma_2 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(2)} H) - \gamma_1 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(1)} H)} E_0^*, \quad (24a)$$

$$D_0^{(2)} = \frac{-\gamma_1 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(1)} H)}{\gamma_2 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(2)} H) - \gamma_1 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(1)} H)} E_0^*. \quad (24b)$$

由 (23b) 和(24)式可得

$$E_h^* = \frac{\gamma_1 \gamma_2 [\exp(-2\pi i k_{hz}^{(2)} H) - \exp(-2\pi i k_{hz}^{(1)} H)]}{\gamma_2 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(2)} H) - \gamma_1 \exp(-2\pi i k_{hz}^{(1)} H)} E_0^*. \quad (25)$$

又由

$$k_{hz}^{(2)} - k_{hz}^{(1)} = Y_0^{(2)} - Y_0^{(1)} = \frac{S}{\pi} \sqrt{B}, \quad (26)$$

其中 $S = \pi \kappa_{\sigma} |\chi_b| \frac{1}{|\cos \theta_1 \cos \theta_2|^{\frac{1}{2}}}$, $B = (W + ig')^2 - \chi_b \chi_{-b} / |\chi_b|^2$. 从而可求得 Bragg

情况下衍射强度 P_k 和入射强度 P_0 之比为

$$\frac{P_k}{P_0} = \frac{\sin^2(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) + \sinh^2(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B})}{BR^2 + BI^2}, \quad (27a)$$

其中

$$BR = [\operatorname{Re}\sqrt{B} \cos(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) - g' \sin(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B})] \cosh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ + [\operatorname{Im}\sqrt{B} \sin(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) - W \cos(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B})] \sinh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}), \quad (27b)$$

$$BI = [W \sin(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) + \operatorname{Im}\sqrt{B} \cos(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B})] \cosh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ - [\operatorname{Re}\sqrt{B} \sin(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) + g' \cos(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B})] \sinh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}), \quad (27c)$$

用(9)式各参量表达(27a)式,则有

$$\operatorname{Re}\sqrt{B} = \pm \left[\frac{1}{2} (AA + LL) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (27d)$$

$$\operatorname{Im}\sqrt{B} = \left[\frac{1}{2} (LL - AA) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (27e)$$

$$LL = (AA^2 + BB^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (27f)$$

$$AA = W^2 - \frac{4a(q^2 - 1) + g_0^2(a + 1)^2}{4a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)}, \quad (27g)$$

$$BB = \frac{(a + 1)Wg_0}{[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}} - \frac{2q \cos \delta}{q^2 - 2q \sin \delta + 1}, \quad (27h)$$

$$g' = \frac{(a + 1)g_0}{2[a(q^2 - 2q \sin \delta + 1)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (27i)$$

当 $BB > 0$ 时,(27d)式等号右边取正号, $BB < 0$ 时,(27d)式等号右边取负号。把不同参数代入(27a)式得图 6。图 6(a) 为 $SH = \infty$ 和其它参数组合时的衍射, 6(b) 为 $SH = 9999$ 和其它参数组合时的衍射。图 7 为相对衍射强度的积分图示。

对厚为 H 的平行晶板,也可讨论 Bragg 情况的透射问题。由(22), (23c) 和(24)式可得透射强度 P_d 与入射强度 P_0 之比为

$$\frac{P_d}{P_0} = e^c (AA^2 + BB^2)^{\frac{1}{2}} \cdot (VR^2 + VI^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (28a)$$

其中

$$c = 2SH \cdot g_0 \cdot (q^2 - 2q \sin \delta + 1)^{-\frac{1}{2}}. \quad (28b)$$

$$VR = (W^2 - g'^2) \cos(2SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \cosh(2SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ + 2g'W \sin(2SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \sinh(2SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ - b \cos^2(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \cosh^2(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ + b \sin^2(SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \sinh^2(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ - P \sin(2SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \sinh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \cosh(SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ - (g' \operatorname{Re}\sqrt{B} + W \operatorname{Im}\sqrt{B}) \sin(2SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B}) \cosh(2SH \cdot \operatorname{Im}\sqrt{B}) \\ + (g' \operatorname{Im}\sqrt{B} - W \operatorname{Re}\sqrt{B}) \cos(2SH \cdot \operatorname{Re}\sqrt{B})$$

$$\times \sinh(2SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \quad (28c)$$

$$\begin{aligned} VI = & (g'^2 - W^2) \sin(2SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \sinh(2SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & + 2g'W \cos(2SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \cosh(2SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & - P \cos^2(SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \cosh^2(SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & + P \sin^2(SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \sinh^2(SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & + b \sin(2SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \sinh(SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \cosh(SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & + (W \text{Re} \sqrt{B} - g' \text{Im} \sqrt{B}) \sin(2SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \cosh(2SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \\ & - (g' \text{Re} \sqrt{B} + W \text{Im} \sqrt{B}) \cos(2SH \cdot \text{Re} \sqrt{B}) \sinh(2SH \cdot \text{Im} \sqrt{B}) \end{aligned} \quad (28d)$$

$$b = \frac{q^2 - 1}{q^2 - 2q \sin \delta + 1}, \quad (28e)$$

$$P = \frac{2q \cos \delta}{q^2 - 2q \sin \delta + 1}. \quad (28f)$$

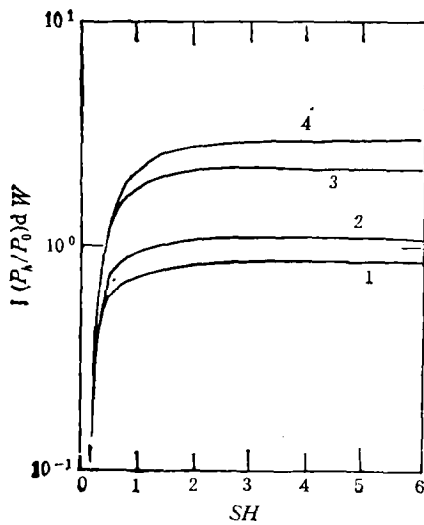


图 7

Bragg 情况的相对衍射强度的积分 参数为
 $\delta = 0^\circ, g_s = -1, SH = 1-6, a = 1$,
 曲线 1 为 $q = 0$; 曲线 2 为 $q = 1$; 曲线 3 为
 $q = 10$; 曲线 4 为 $q = 9999$

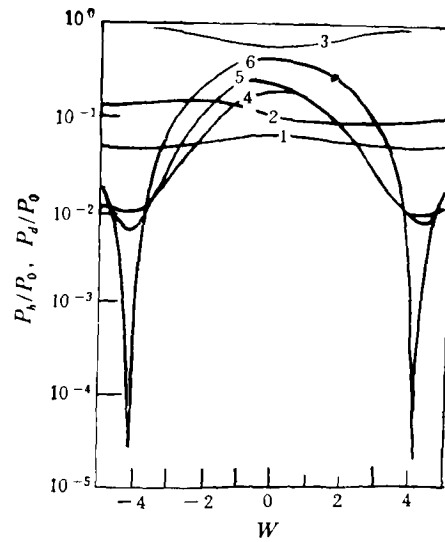


图 8

Bragg 情况的相对透射和相对衍射强度 参数为
 $\delta = 0^\circ, g_s = -1, SH = \pi/4, a = 1$,
 透射: 曲线 1 为 $q = 0$; 曲线 2 为 $q = 1$; 曲线 3 为
 $q = \infty$. 衍射曲线 4 为 $q = 0$; 曲线 5 为 $q = 1$; 曲
 线 6 为 $q = \infty$

其余各量与(27)式中的相同。代入有关参量的不同值,所得结果如图 8 所示,为比较,图中同时给出了相同条件下的相对衍射强度,即曲线 4,曲线 5,曲线 6。

以上讨论只是就入射 X 射线的 σ 偏振态进行的,如果处理其 π 偏振态,只需将有关公式中的 χ_{hr} 和 $\chi_{h\perp}$ 分别乘以偏振因子 $|\cos 2\theta|$ 即可。

3 结果与讨论

3.1 理论适用范围的扩展

本文将原来仅适用于 χ_{hi} 近于 0 的 X 射线衍射动力学理论推广到对于 χ_{hr} 或 χ_{hi} 为 0 的极限情况、它们绝对值之比为任意值以及不论对称非对称入射和 δ 是否为 0 均适用的理论;对于 Bragg 情况,还把原来只讨论晶板为无限厚的理论推广为晶板厚度为任意值都可用的理论.由各图所示 $q = \infty$,即忽略吸收影响时的计算结果可以看到本文结果与过去文献是完全一致的.同时,本文中还把 Laue 和 Bragg 两种情况的相对衍射强度、相对透射强度及其积分均归结为用少数几个参数来表示的算式.所以,原则上说用不同参数的组合可以研究各种情况,这给编制程序作计算模拟寻求新结果以很大便利.

3.2 关于晶体的极性

由本文所得结果可知,不论像以往所做的令 χ_{hr} 为 0,还是本文所作的 χ_{hi} 为 0,都将使关于晶体极性的信息丧失;以前总认为 χ_{hi} 越大由极性晶体的 Bijvoet 对正反面反射的强度差别也越大,由所得结果表明,这是不对的.图 3(b)和图 6(b)给出 Bijvoet 对正反面(即 δ 正负号反转)反射强度差异最大出现在 $|\chi_{hi}| = |\chi_{hr}|$,即 $q = 1$ 时,如图 3(b)和图 6(b)中的曲线 1,曲线 2 所示.这将给测定异常散射因数的强度比法^[9,10]以很大启示,使之可先选在 $|\chi_{hr}|$ 近似等于 $|\chi_{hi}|$ 的区域来进行测定,以提高测定结果的可信度.

3.3 理想单色器的探求

在 Bragg 情况下,用 $g_0 = \chi_{hi}/|\chi_{hi}| = -1$ 和 $q = |\chi_{hr}|/|\chi_{hi}| = 0$ 与其它条件的组合,即可得到一很强而带宽极窄 (μeV 量级)的反射光,如图 6(a)中的曲线 1 所示;在 $g_0 = -1$ 和 $q = 1$ 与其它条件组合时,也有大体同样的结果,如同图中的曲线 2 所示.这样,如果能设法使其所需条件得以满足,我们将可制造出很理想的晶体单色器.当然,这些条件须结合具体晶体进行探求.

3.4 Pendellösung 条纹与不透射效应

在 Laue 情况下,衍射强度的摆动曲线,如图 3(a)所示,当 $a = 1$ 时,呈现出明显的 Pendellösung 条纹,且对称地分布在 $W = 0$ 的两侧;当 $q \neq 0$,也不为无限大时,即使 $a = 1$,透射强度也呈现为非对称分布,且在一定条件下于 $W = 1 - 2$ 之间呈现出极强的吸收性、表现为明显的不透射效应,如图 5 中的曲线 2 所示,为比较在同图中还给出了与曲线 2 相同条件的平均吸收曲线 2'.

3.5 积分反射强度

图 4 给出了 Laue 情况的相对衍射强度的积分值,与以前的理论预言不同,它即使在 $|\chi_{hr}| = 0$ 时,也不为 0.不过,只有当 q 值约超过 3 时,才开始随 SH 的增大呈现出明

显的 Pendellösung 条纹。以前通过测定 Pendellösung 条纹的消光距离而精确求定结构因数^[11]和原子异常散射因数^[12]的方法,现在须把有关公式中的 $|X_{h,r}|$ 改为 $|X_h|$ 后,才能求得更精确的结果。Bragg 情况衍射强度相对值的积分结果在图 7 中表明,它因 φ 值不同而有变化。

- [1] W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Wiley (New York, 1945).
- [2] R. W. James, *Solid State Physics*, **15**(1963), p. 53.
- [3] 三宅静雄, X 線の回折(朝仓书店, 1969), p. 98.
- [4] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals* (Springer, Berlin, New York, 1978).
- [5] M. Yoshizawa, T. Fukamachi, K. Ehara, T. Kawamura and K. Hayakawa, *Acta Cryst.*, **A44** (1988), 433.
- [6] T. Fukamachi, M. Yoshizawa, K. Ehara, T. Kawamura and T. Nakajima, *Acta Cryst.*, **A 46** (1990), 945.
- [7] A. M. Afanas'ev and I. P. Perstnev, *Acta Cryst.*, **A25**(1969), 520.
- [8] N. Kato, *Acta Cryst.*, **A48**(1992), 829.
- [9] 赵宗彦、深町共荣、吉沢正美、江原健治、中岛哲夫、川村隆明, *物理学报*, **40**(1991), 1460.
- [10] Z. Zhao, J. Han, T. Fukamachi, M. Yoshizawa, K. Ehara, T. Nakajima and T. Kawamura, *J. Phys.: Condens Matter*, **6**(1994), 1619.
- [11] T. Takama, M. Iwasaki and S. Sato, *Acta Cryst.*, **A36**(1980), 1025.
- [12] M. Yoshizawa, T. Fukamachi, K. Ehara, T. Kawamura, T. Nakajima and Z. Zhao, *Photon Factory Activity Report* (1990), 123.

APPLICATIONS OF X-RAY DIFFRACTION DYNAMICS IN THE ZONE NEAR ABSORPTION EDGE OF ATOMS

ZHAO ZONG-YAN FAN XIAO-QUAN HAN JIA-HUA ZHOU SHENG-MING
(Department of Physics, Anhui University Hefei 230039)

TOMOE FUKAMACHI RIICHIROU NEGISHI MASAMI YOSHIZAWA
(Saitama Institute of Technology, Okabe, Saitama, Japan, 369-02)
(Received 5 April 1994)

ABSTRACT

Taking the strong anomalous scattering into consideration, this paper has made the extension of the dynamical theory of X-Ray diffraction, so that it is applicable to general cases including the case where the ratio of the two absolute values, i. e. the real part of the atomic scattering factor and the imaginary part, takes arbitrary value. Based on the present theory, the results calculated in both the Bragg case and the Laue case show that the generalized theory not only agree well with originally theoretical predictions, but also provides significant new results from investigating the cases which have not been studied yet.

PACC: 6110D; 7870D