

嵌镶晶体消光因子计算方法

易向东 周云松 张天莉¹⁾ 陈金昌

(首都师范大学物理系, 北京 100037)

(1996 年 11 月 15 日收到)

介绍一种消光因子计算方法——在 Darwin 传输方程严格解的基础上引入初级消光修正, 从而将初、次级两类消光包括在一起. 用此方法对 LiF 的消光因子做了计算, 结果表明: 当取初级消光因子 $y_p = 0.936$ 时, 反映总体误差的 R 因子由 3.03% (未做初级消光修正) 减小到 2.12%.

PACC: 6160D; 7870B

1 引 言

在利用晶体衍射实验测定晶体结构时, 必须进行消光修正. 消光修正最主要的工作是依据 Darwin 的传输方程^[1,2]计算消光因子 y_c , 而消光因子的计算一直是晶体学研究中的难题. 前辈们所做的计算工作有个最大的特点就是近似. 这种近似包括两个方面: 一是计算公式的近似^[3-6], 二是计算时将小布喇格角的衍射舍弃不用^[7]. 这样做的原因是计算公式对小角度的消光因子计算不准确, 不放弃小角衍射峰就会影响反映整体误差的 R 因子. 这是近似计算法的明显缺陷, 这样一来小角度衍射峰所提供的信息就白白损失了. 另一方面, 磁结构测量时布喇格角整体上较小, 用近似方法也就更显不足. 由于计算机的普及, 使繁琐的计算不再成为困难. 这自然使人想起应当用严格的方法计算 y_c , 胡华琛首先提出用一维传输方程严格解^[8,9]直接计算消光因子. 这种严格的计算方法已在 LiF 嵌镶晶体中获得了成功^[9,10], 其反映误差的 R 因子比从前的各种方法都小^[10]. 然而, 这方面的工作还可以进一步深入. 其原因在于: 传输方程只能反映次级消光效应, 如果在计算 y_c 时能够同时将嵌镶块的初级消光效应也包括在内, 则消光因子的计算就应当更加准确. 这种将两类消光都包括的计算方法于 1995 年由本文作者之一提出^[10], 本文将具体介绍并验证这种方法. 鉴于未考虑初级消光因子的严格算法在 LiF 中已取得成功, 本文将在此基础上, 采用两类消光都包括的计算方法将工作进一步深入, 如果能够获得更小的 R 因子, 则说明这种方法是成功的.

2 消光理论及消光因子的计算方法

用晶体衍射的运动学理论计算出的反射率 R_c 通常要大于实验中的测量值 R_0 , 两者

¹⁾现在通讯地址: 北京市第十一中学, 北京 100062.

之比 $y_0 = R_0/R_c$ 叫消光因子. 由于 $R_c \propto |F_c|^2$, F_c 是结构因子计算值, 所以也可以认为 $y_0 = |F_0|^2/|F_c|^2$, $|F_0|$ 是实验所测的结构因子绝对值. 如果能够从理论上计算出消光因子 y_c (为了有所区别, y_c 叫消光因子理论值, y_0 叫消光因子实验值), 则可对 $|F_0|^2$ 做消光修正:

$$|F_0'|^2 = |F_0|^2/y_c, \quad (1)$$

$|F_0'|^2$ 理论上说应与 $|F_c|^2$ 相等. 换言之, (1) 式能够提供关于被测晶体的结构信息. 所以, y_c 计算的准确与否将影响实验提供的信息能否被充分利用. R_c 之所以比 R_0 大是因为运动学理论过于简化. 如果能够从理论上认为某种方法可计算更准确的反射率 R_D (区别于运动学理论计算的 R_c) 满足 $R_D = R_0$, 则

$$y_c = R_D/R_c, \quad (2)$$

计算 R_D 的理论应当是衍射的动力学理论. 但动力学理论只适用于完整晶体, 由它经 (2) 式计算的消光因子是初级消光因子 y_p . 对于嵌镶晶体 (实际中的绝大多数) R_D 应当用 Darwin 的理论进行计算. 胡华琛提出的严格方法即是用 Darwin 的传输方程严格解计算 R_D , 这是合理的而且已取得成功.

Darwin 方程为^[1,2]

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_0}{\partial x} &= -(\Sigma_s + \mu)J_0 + \Sigma_s J_H, \\ \frac{\partial J_H}{\partial y} &= -(\Sigma_s + \mu)J_H + \Sigma_s J_0, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 J_0 是透射强度; J_H 是反射强度; x, y 分别是沿着入射和反射方向的坐标; Σ_s 为散射截面; μ 为线吸收系数.

可以看出 (3) 式反映的是光在嵌镶块之间的运动过程, 所以由此算出的 y_c 是次级消光因子, 小嵌镶块之内的初级消光没有被包括进去. 尽管有时小嵌镶块内的初级消光可以忽略, 但毕竟不是一般情况, 更一般的计算方法应将两类消光全都包括在内. 初级消光因子 y_p 只对小嵌镶块反射能力有影响, 所以在 (3) 式中应当对运动学理论计算的 Σ_s 有影响, 使得 Σ_s 成为 $\Sigma_s y_p$. 这样 (3) 式就成为

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_0}{\partial x} &= -(\Sigma_s y_p + \mu)J_0 + \Sigma_s y_p J_H, \\ \frac{\partial J_H}{\partial y} &= -(\Sigma_s y_p + \mu)J_H + \Sigma_s y_p J_0, \end{aligned} \quad (4)$$

(4) 式是 Becker 于 1977 年给出的^[11].

我们认为, 新的 y_c 算法应当以 (4) 式严格解来进行, 这样就能够将两类消光全部包括在内. 如果依 (3) 式所做的计算公式为

$$y_c = y_c(\Sigma_s), \quad (5)$$

那么只需做代换 $\Sigma_s \rightarrow \Sigma_s y_p$, 即新方法为

$$y_c = y_c(\Sigma_s y_p). \quad (6)$$

由(6)式算出的 y_c 是包括初级消光和次级消光在内的总消光因子. 现将(6)式的具体形式列出

$$y_c = R_D / R_c, \quad (6a)$$

其中分子 R_D 采用 Darwin 方程的严格解^[8-10]

布喇格情况:

$$R_D = \int_{-4\eta}^{+4\eta} \frac{2[1 - \exp(-uA_K)]}{(u+v) + (u-v)\exp(-uA_K)} d\theta; \quad (6b)$$

劳厄情况:

$$R_D = \int_{-4\eta}^{+4\eta} \left\{ \exp\left[\frac{-(w-u)A_K}{2}\right] - \exp\left[\frac{-(w+u)A_K}{2}\right] \right\} u^{-1} d\theta, \quad (6c)$$

$$\text{其中 } v = (1-b)\gamma_c, \quad u = \sqrt{(1-b)^2\gamma_c^2 + 4b}, \quad w = (1+b)\gamma_c, \quad (6d)$$

$$b = \frac{\cos(90^\circ - \theta_B - \beta)}{\cos(90^\circ + \theta_B - \beta)}, \quad (6e)$$

$$\gamma_c = \frac{\sum_s y_p + \mu}{\sum_s y_p}, \quad (6f)$$

$$\text{约化厚度 } A_K = \frac{\sum_s y_p T}{\cos \alpha_0}, \quad (6g)$$

η 是嵌镶宽度, θ 是嵌镶角, θ_B 是布喇格角, β 是切割角, T 是晶体厚度.

$$\alpha_0 = 90^\circ - \theta_B - \beta.$$

对高斯型的嵌镶分布, 散射截面为

$$\Sigma_s = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\eta} \exp\left(\frac{-\theta^2}{2\eta^2}\right), \quad (6h)$$

对于非极化入射束, 反射能力 Q 为^[10]

$$Q = (0.2818)^2 P \lambda^3 |F_c|^2 / V^2 \sin 2\theta_B, \quad (6i)$$

极化因子^[12]

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta_B), \quad (6j)$$

其中 V 是晶胞体积, λ 是入射线波长.

对(6a)式的分母 R_c 采用运动学理论的计算结果^[13]

$$R_c = QA_c, \quad (6k)$$

其中 A_c 是传播因子^[13].

布喇格几何:

$$A_c = \frac{1 - \exp\{-\mu T[\sec(\theta_B + \beta) + \sec(\theta_B - \beta)]\}}{\mu[1 + \sin(\theta_B + \beta)/\sin(\theta_B - \beta)]}; \quad (6l)$$

劳厄几何:

$$A_c = \frac{\exp[-\mu T \sec(\theta_B + \phi)] - \exp[-\mu T \sec(\theta_B - \phi)]}{\mu[1 - \sec(\theta_B + \phi)/\sec(\theta_B - \phi)]}, \quad (6m)$$

其中 ϕ 是晶面与晶体表面法向夹角,

$$\phi = 90^\circ - \beta.$$

当劳厄对称情况时 $\phi=0$, 用洛毕达法求 $\phi \rightarrow 0$ 的极限, 得到

$$A_c = T \sec \theta_B \exp(-\mu T \sec \theta_B). \quad (6n)$$

反映误差的 R 因子为

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_c| \sqrt{y_c}}{\sum |F_0|}. \quad (7)$$

3 计算结果

尽管 y_p 的计算公式^[3] 早已有之, 但本文并不打算用它们来计算 y_p , 而是采用最小 R

因子来拟合 y_p 的方法. 只要 y_p 在 $(0, 1]$ 之间找到一个值使 R 因子比用(5)式计算时更小, 则说明新方法是成功的.

LiF 结构因子的实验值^[14] 与理论值^[10] 列于表 1 中, 其中实验值是在波长为 0.07107 nm 的 X 射线入射情况下获得的, F_c 则是在 D-W 因子取值为 $B_{\text{Li}} = 1.042$, $B_{\text{F}} = 0.700$ 时计算出的^[10], 其它所需参数见文献[10]. 由此算出的总消光因子 y_c 也列在表 1 中, 随后算出的 R 因子随 y_p 的变化由图 1 表示. 图形左侧是 R 随 y_p 的变小而单调上升, 这个趋势一直延续到 y_p 为 0, 此时 $R=1$, 这是合理的, 因为 $y_p=0$ 时晶体不能有任何反射. 在图 1 最右侧的 a 点对应着 $y_p=1$, $R=0.0303$, 这正是未引入初级消光修正的情况, 也就是文献[10]中的结果. 在图 1 的 b 点对应着 $y_p=0.936$, $R=0.0212$, 这是一个极小点, 此时的 R 因子比不引入初级消光时的 R 因子更小, 这说明新方法可以更好地进行消光修正.

需要说明的是: 文献[9]在未引入 y_p 时就已获得 $R=0.0137$ 的结果, 如果采用文献[9]中的 F_c 值, 并用本文的方法进行计算, 能获得更小的 R 因子 ($R=0.0133$). 但我们认为应当对反射能力最小的(7 5 5)晶面做归一化处理, 所以本文还是以文献[10]的数据为依据.

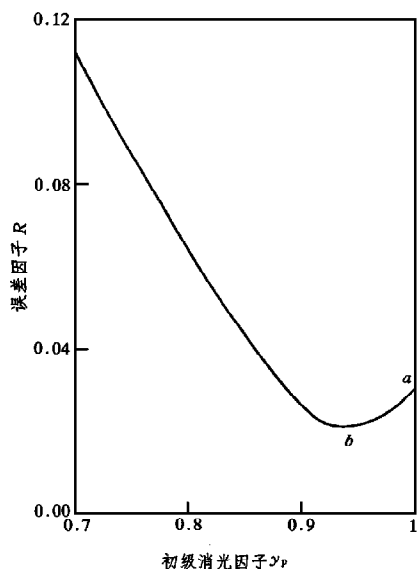


图 1 R 因子随初级消光因子 y_p 的变化

表 1 LiF 结构因子及消光因子

H K L	$F_0/10^{-13}\text{cm}$	$F_c/10^{-13}\text{cm}$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{C}$
1 1 1	9.251783	-19.02234	0.236550	0.223423
2 0 0	12.232150	29.05999	0.177180	0.157260
2 2 0	11.422827	20.72020	0.303920	0.297540
3 1 1	7.053768	-8.62818	0.668350	0.657075
2 2 2	10.436055	15.91613	0.429930	0.465890
4 0 0	9.946606	12.82787	0.601230	0.637479
3 3 1	5.188426	-5.66006	0.840290	0.860448
4 2 0	8.853907	10.69066	0.685900	0.677381
4 2 2	7.804159	9.13020	0.730620	0.736394
5 1 1	4.214721	-4.41636	0.910770	0.897595
4 4 0	6.345260	7.01620	0.817890	0.844721
5 3 1	3.554114	-3.74360	0.901330	0.905169
6 0 0	5.736137	6.27007	0.836940	0.882920
4 4 2	5.729246	6.27007	0.834930	0.866286
6 2 0	5.188818	5.65729	0.841240	0.891837
5 3 3	3.138263	-3.30210	0.903230	0.911486
6 2 2	4.756609	5.14419	0.854990	0.896569
4 4 4	4.383709	4.70714	0.867300	0.896263
5 5 1	2.843712	-2.96571	0.919420	0.919374
7 1 1	2.852899	-2.96571	0.925370	0.925741
6 4 0	4.080234	4.32920	0.888290	0.906862
6 4 2	3.815876	3.99806	0.910940	0.910731
8 0 0	3.314780	3.44223	0.927320	0.923403
7 3 3	2.363524	-2.43155	0.944830	0.927566
8 2 0	3.108807	3.20562	0.940510	0.923780
6 6 0	2.921938	2.99088	0.954430	0.922092
8 2 2	2.931169	2.99088	0.960470	0.925021
7 5 1	2.156906	-2.20330	0.958330	0.927009
6 6 2	2.745331	2.79492	0.964830	0.922800
8 4 0	2.599261	2.61529	0.987780	0.924646
7 5 3	1.980893	-1.99431	0.986590	0.927182
9 1 1	1.970859	-1.99431	0.976620	0.930710
8 4 2	2.421909	2.45000	0.977200	0.924749
6 6 4	2.274535	2.29744	0.980160	0.922748
9 3 1	1.784569	-1.80288	0.979790	0.929646
8 4 4	2.019408	2.02532	0.994170	0.924983
7 5 5	1.628000	-1.628000	1.00000	0.929671
7 7 1	1.628000	-1.62800	1.00000	0.929600
10 0 0	1.902822	1.90365	0.999130	0.928556
8 6 0	1.902822	1.90365	0.999130	0.927453
10 2 0	1.765303	1.79041	0.972151	0.926655
8 6 2	1.784573	1.79041	0.993490	0.926925
9 5 1	1.441876	-1.46875	0.963741	0.929257
7 7 3	1.450973	-1.46875	0.975940	0.927542
10 2 2	1.667613	1.68487	0.979620	0.926756
6 6 6	1.677195	1.68487	0.990910	0.927566

4 讨论与结论

1. 本文在引入初级消光因子后, 获得了更小的 R 因子, 说明这种两类消光都包括的计算方法能够将消光因子计算得更准确.

2. 严格地说, y_p 应当与具体的反射晶面有关. 本文用了一个统一的 y_p , 相当于一个平均的效应. 这样做的目的只想用来表明引入 y_p 后结果将更好. 实际工作中可利用已有的公式先将 y_p 计算出来, 再计算总的消光因子.

3. 利用拟合的 y_p 可以判断嵌镶晶体初级消光的大小, 这为研究嵌镶晶体的消光性质提供了又一途径. 比如: 本文拟合 LiF 的 y_p 为 0.936, 接近于 1, 说明 LiF 的消光主要是次级消光, 这与 Killean 等^[15]对 LiF 的消光性质的研究结论一致. 但是可以看到, 虽然 LiF 嵌镶块中的初级消光很弱, 可是它对总消光因子的影响并不小. 因此所谓初级消光弱的意义仅在于嵌镶块的消光小, 但这嵌镶块的微弱消光却能对总消光产生较大影响. 所以对于那些初级消光并不弱的晶体, 更需要用本文提供的方法来处理.

4. 因为 y_p 的计算公式通常与晶体线度有关, 如果是嵌镶块的初级消光, 则与嵌镶块线度有关, 所以通过拟合 y_p 可以估算嵌镶块大小.

综上所述, 本文介绍的消光计算方法不仅能够更准确地计算消光因子, 还能为晶体学研究提供某些信息.

本文作者之一曾经在消光理论方面得到杨 桢、胡华琛两位老师的指教, 受益匪浅, 谨致谢忱.

- [1] C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, **43** (1922), 800.
- [2] W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **10** (1957), 629.
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **23** (1967), 558.
- [4] M. J. Copper and K. D. Rouse, *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 214.
- [5] P. J. Becker and P. Coppens, *Acta Cryst.*, **A30** (1974), 148.
- [6] P. Coppens and W. C. Hmailton, *Acta Cryst.*, **A26** (1970), 71.
- [7] G. E. Bacon and R. J. Jude, *Z. Kristallogr.*, **138** (1973), 19; M. J. Copper *et al.*, *Acta Cryst.*, **A24** (1968), 484.
- [8] N. Kato, *Acta Cryst.*, **36** (1980), 171.
- [9] Hu Hua chen, Yang Bin, Yang Zhen, Feng Da-chun and Zhou Yun-song, *Chinese J. Nuclear Physics*, **17** (1995), 67.
- [10] 周云松, 博士学位论文(中国原子能研究院, 北京, 1995), 第 58:71:74 页.
- [11] P. Becker, *Acta Cryst.*, **A33** (1977), 243.
- [12] U. W. Arndt, B. T. M. Willis, *Single Crystal Diffractometry* (Cambridge University Press, 1966), p. 284.
- [13] C. H. Macgillavry and G. D. Rieck, *International Table For X-Ray Crystallography III* (The Kynock Press, Birmingham, 1962), pp. 291; 229; 197.
- [14] J. L. Lawrence, *Acta Cryst.*, **A28** (1972), 400.
- [15] R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, V. C. Sharma, *Acta Cryst.*, **A28** (1972), 405.

A METHOD OF CALCULATING EXTINCTION FACTOR IN MOSIAC CRYSTAL

YI XIANG-DONG ZHOU YUN-SONG ZHANG TIAN-LI CHEN JIN-CHANG

(*Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037*)

(Received 15 November 1996)

ABSTRACT

A universal method of calculating extinction factor is developed, which is to introduce a primary extinction factor into the secondary extinction method based on the exact solutions of Darwin transfer equations. As an example, the extinction factors of large LiF are calculated and discussed. The average error factor R is lesser than that got by the method which don't included primary extinction.

PACC: 6160D; 7870B