

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

P14-85-423

Н.Попа

ЭКСТИНКЦИЯ В МОЗАИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ.  
ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА

1985

## ВВЕДЕНИЕ

Обработка данных прецизионного рентгено- или нейтронографического эксперимента неизбежно приводит к проблеме корректного учета экстинкции излучения в кристалле. Многократное рассмотрение этого вопроса различными авторами привело к ясному пониманию существа проблемы и к появлению методов, практически применяемых при учете уменьшения интегральной интенсивности дифракционных пиков из-за вторичной экстинкции. В экспериментах, проведенных с целью проверки различных методов учета экстинкции, выяснилось, что в большинстве случаев точность теоретического описания этого явления оказывалась вполне удовлетворительной. Однако наблюдались и заметные отличия в результатах вычислений и эксперимента.

В настоящей работе проблема вторичной экстинкции проанализирована заново на основе теории переноса излучения.

Уравнения переноса для интенсивности в кристалле конечных размеров при наличии вторичной экстинкции впервые были написаны Гамильтоном<sup>1/</sup>. Они базируются на мозаичной модели Дарвина для идеально несовершенного кристалла. Аналогичные уравнения были использованы Захариазеном<sup>2/</sup> для описания экстинкции в реальных кристаллах, поэтому ниже эти уравнения будут называться уравнениями Гамильтона-Захариазена /ГЗ/. Захариазен установил, что любой реальный кристалл может быть отнесен к одному из двух предельных типов, отличающихся по природе ширины дифракционного максимума: в кристаллах типа I ширина пика полностью определяется мозаичностью, в кристалле типа II ширина зависит только от размеров кристаллитов. Соответственно этому классифицируется и вторичная экстинкция. Что касается первичной экстинкции, то полагалось, что ее достаточно хорошее описание возможно с помощью таких же уравнений переноса в том случае, если эффекты экстинкции невелики. Теория Захариазена критиковалась во многих последующих работах как за некоторые математические ошибки, так и за некорректность заложенных в ней физических принципов для описания первичной экстинкции. Используя те же физические принципы, Беккер и Копенс<sup>3/</sup> заново проанализировали уравнения ГЗ. Решение, которое они получили, стало широко применяться, т.к. оно оказалось легко параметризуемым и, соответственно, удобным для использования в программе уточнения по методу наименьших квадратов, кроме того, решение допускало численную экспериментальную проверку /см., например, 4/ /. Ограничения классической теории экстинкции в реальных кристаллах

стали более ясными после появления работы Като<sup>5/</sup> по динамической статистической теории рассеяния. Из этой новой теории следовало, что теория переноса правильно описывает экстинкцию, только если длина когерентности меньше, чем длина экстинкции. Этот критерий выполняется в большинстве случаев, но все же не всегда. Более детально этот вопрос обсуждается в работе<sup>6/</sup>. Теорию Като, несмотря на то, что она более правильно описывает реальную ситуацию, оказалось трудно применить на практике. Однако основываясь на этой теории, Кавамура и Като<sup>7/</sup> получили удобные формулы для учета вторичной экстинкции в цилиндре и сфере, справедливые при углах Брэгга, меньших 30°, и при параметре экстинкции, меньшем 2. Недавно в работе<sup>8/</sup> на основе нейтронных дифракционных данных было проведено сравнение формулировок Кавамуры-Като и Беккера-Копенса. Несмотря на то, что на интенсивности некоторых дифракционных максимумов экстинкция оказывала очень сильное влияние, была найдена лишь незначительная разница в этих двух подходах. Таким образом, несмотря на ограниченность теории переноса, применение ее для описания вторичной экстинкции вполне оправдано. Впрочем, как было указано Вернером<sup>9/</sup>, уравнения ГЗ, строго говоря, описывают вторичную экстинкцию только в кристаллах типа I. Если же естественное уширение дифракционного пика сравнимо с уширением вследствие мозаичности кристалла, то уравнения переноса должны быть записаны по-другому и уравнения ГЗ становятся лишь предельным случаем.

В настоящей работе нам удалось решить эти более общие уравнения. Выяснилось, что поправки к формулам, полученным Беккером и Копенсом /БК-формулы/, малы в случае изотропного кристалла типа II, но становятся важными для анизотропных кристаллов. Возможно, это объясняет, почему во многих случаях БК-формулы дают прекрасные результаты, но иногда, хотя мозаичность кристалла достаточно мала, экспериментальные данные не описываются моделью кристалла типа II /см., например,<sup>4/</sup>.

Работа содержит четыре части. В следующем разделе обсуждаются аргументы, позволяющие упростить уравнения переноса, решение которых изложено в двух следующих частях. Там же определяются две новые величины, которые и отличают наши результаты от результатов Беккера и Копенса. В последней части предложена эмпирическая формула для описания экстинкции в анизотропных кристаллах эллипсоидальной формы. В данную статью включены результаты двух первых частей работы, третья и четвертая части являются предметом следующей публикации.

## 1. УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА ДЛЯ ИНТЕНСИВНОСТИ

Если верны предположения о малости первичной экстинкции и отсутствии очень сильного поглощения, справедлива следующая общая форма для уравнений переноса интенсивности<sup>9/</sup>:

$$\begin{aligned} \partial I_1(\vec{r}, \vec{k}_1) / \partial x = & -I_1(\vec{r}, \vec{k}_1) [\mu + \int d\vec{k}_2 \bar{\sigma}(\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2)] + \\ & + \int d\vec{k}_2 \bar{\sigma}(\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1) I_2(\vec{r}, \vec{k}_2), \end{aligned} \quad /1a/$$

$$\begin{aligned} \partial I_2(\vec{r}, \vec{k}_2) / \partial y = & -I_2(\vec{r}, \vec{k}_2) [\mu + \int d\vec{k}_1 \bar{\sigma}(\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1)] + \\ & + \int d\vec{k}_1 \bar{\sigma}(\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2) I_1(\vec{r}, \vec{k}_1). \end{aligned} \quad /16/$$

Эти уравнения непосредственно получаются<sup>10/</sup> из общего транспортного уравнения Виньярда<sup>11/</sup>. Индексы 1 и 2 относятся к первичному и дифрагированному пучкам, I - интенсивность,  $\vec{k}$  - волновой вектор,  $\mu$  - линейный коэффициент поглощения /включающий все небрэгговские процессы/, x и y - координаты в косоугольной системе координат с осями  $\vec{i}_1, \vec{i}_2$ , направленными вдоль первичного и дифрагированного пучков, и осью  $\vec{i}_3$ , направленной перпендикулярно к ( $\vec{i}_1, \vec{i}_2$ ) -плоскости, которая в дальнейшем будет считаться горизонтальной. Величина  $\bar{\sigma}(\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2)$  есть усредненное по мозаичному распределению кинематическое брэгговское поперечное сечение на единицу объема для процесса  $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2$ . Она не зависит от  $\vec{r}$ , если кристалл однороден.

Если фактор первичной экстинкции  $y_p$  существенно отличается от единицы, то справедливы эти же уравнения /1a/ и /16/, но  $\bar{\sigma}$  следует заменить на  $y_p \bar{\sigma}$ . Эта замена, однако, имеет смысл, только если средние размеры кристаллитов меньше, чем длина экстинкции.

Точный вид сечения  $\bar{\sigma}$  зависит от модели, выбранной для описания внутренней структуры кристалла, а именно от формы и размеров совершенных блоков, а также от распределения их по ориентациям. Обычно используемая модель для описания мозаичного анизотропного кристалла характеризуется не более чем 12 параметрами. Этими параметрами являются длины и ориентации главных осей двух эллипсоидов. Первым эллипсоидом аппроксимируется средняя форма совершенного мозаичного блока<sup>12/</sup> второй описывает поверхность постоянной вероятности, связанной с трехмерной функцией распределения W( $\Delta$ ) ориентации блоков<sup>13/</sup>. Число параметров уменьшается до двух, если отсутствует анизотропия, и до одного, если, кроме того, кристалл является кристаллом типа I или II. После выбора модели можно рассчитать сечение  $\bar{\sigma}$ . Это будет сделано в части 2, а здесь рассматриваются только некоторые общие предположения, упрощающие уравнения /1/.

Во-первых, поскольку брэгговское рассеяние является упругим процессом, сечение содержит фактор  $\delta(\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ , и, во-вторых, для данного мозаичного блока сечение зависит не от  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  порознь, а только от вектора  $\vec{h}$ :

$$\vec{h} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 - \vec{H}, \quad /2/$$

где  $\vec{H}$  - вектор обратной решетки для этого блока. Общее выражение для сечения хорошо известно:

$$\sigma(\vec{h}) = n^2 |F|^2 v^{-1} \left| \int_V dv \exp(i\vec{h}\vec{r}) \right|^2 \delta(k_1 - k_2), \quad /3/$$

где  $n$  - число элементарных ячеек в единице объема,  $F$  - структурный фактор, интеграл берется по объему блока. Вектор  $\vec{h}$  можно выразить в терминах некоторой эквивалентной угловой расходимости первичного и дифрагированного пучков и через компоненты малого вектора вращения, который связывает  $\vec{H}$  и  $\vec{H}_0$ :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{\Delta} \times \vec{H}_0, \quad /4/$$

$\vec{H}_0$  соответствует  $\vec{H}$  в блоке с наиболее вероятной ориентацией. Для того чтобы это показать, введем две новые системы координат. Система  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$  является косоугольной, с  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ , направленными в горизонтальной плоскости и перпендикулярными  $\vec{i}_1$  и  $\vec{i}_2$  соответственно, и  $\vec{r}_3 = \vec{i}_3$ . Система  $(\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3)$  - ортогональная, с  $\vec{n}_2$  в направлении  $\vec{H}_0$ ,  $\vec{n}_1$  по биссектрисе угла  $(\vec{i}_1, \vec{i}_2)$  и  $\vec{n}_3 = \vec{i}_3$ . В этом случае, как видно из рис.1, можно написать:

$$\vec{k}_1 = (k_0 + \Delta k) \vec{i}_1 + k_0 \gamma_{1h} \vec{r}_1 + k_0 \gamma_{1v} \vec{r}_3, \quad /5a/$$

$$\vec{k}_2 = (k_0 + \Delta k) \vec{i}_2 + k_0 \gamma_{2h} \vec{r}_2 + k_0 \gamma_{2v} \vec{r}_3, \quad /5b/$$

где  $\gamma_{ih}$  и  $\gamma_{iv}$  - горизонтальная и вертикальная расходимости пучков,  $k_0$  - наиболее вероятное значение для  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$  и  $\Delta k = |\vec{k}_1| - k_0$ . Если компоненты  $\vec{\Delta}$  в системе  $(\vec{n}_i)$  есть  $\epsilon_1, \epsilon_2$  и  $\epsilon_3$ , то /4/ превращается в

$$\vec{H} = 2k_0 \sin \theta (-\epsilon_3 \vec{n}_1 + \vec{n}_2 + \epsilon_1 \vec{n}_3), \quad /6/$$

и, переводя все вектора в систему  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ , вектор  $\vec{h}$  можно записать в виде:

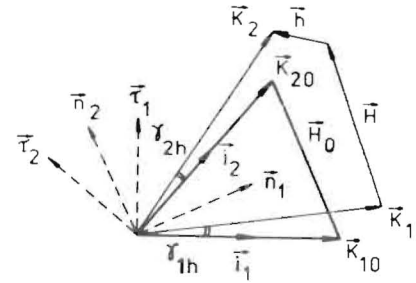
$$\vec{h} = k_0 [ -(\Gamma_1 - \epsilon_3) \vec{r}_1 + (\Gamma_2 - \epsilon_3) \vec{r}_2 + (\Gamma_3 - 2 \sin \theta \epsilon_1) \vec{r}_3 ], \quad /7/$$

где эквивалентные расходимости  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  есть

$$\Gamma_1 = \gamma_{1h} - \Delta k / k_0 \operatorname{tg} \theta; \quad \Gamma_2 = \gamma_{2h} - \Delta k / k_0 \operatorname{tg} \theta; \quad \Gamma_3 = \gamma_{2v} - \gamma_{1v}. \quad /8/$$

Видно, что  $\epsilon_2$  не входит в выражение для  $\vec{h}$ , т.к. для всех кристаллитов, отличающихся друг от друга только вращением вокруг  $\vec{H}_0$ , сечение  $\sigma$  одинаково. Для того чтобы получить  $\bar{\sigma}(\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2) = \bar{\sigma}(\vec{k}_2 \rightarrow \vec{k}_1)$ , необходимо усреднить  $\sigma(\vec{h})$  по мозаичному распределению  $W(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$ . Используя следующие обозначения:  $\bar{\sigma}(\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}_2) = \bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) \delta(k_1 - k_2)$ ,

Рис.1. Диаграмма дифракционного процесса и координатные системы. Обозначения в тексте.



$$\sigma(\vec{h}) = \sigma(\Gamma_1 - \epsilon_3, \Gamma_2 - \epsilon_3, \Gamma_3 - 2 \sin \theta \epsilon_1) \delta(k_1 - k_2), \quad /9/$$

можно написать

$$\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_1 d\epsilon_2 d\epsilon_3 \sigma(\Gamma_1 - \epsilon_3, \Gamma_2 - \epsilon_3, \Gamma_3 - 2 \sin \theta \epsilon_1) \times \\ \times W(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3). \quad /10/$$

Относительно интегральных сечений в уравнениях /1/ теперь можно сказать, что они зависят только от одной из эффективных расходимостей  $\Gamma_1$  или  $\Gamma_2$ . Действительно,

$$\iiint \bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) \delta(k_1 - k_2) dk_1 d\gamma_{ih} d\gamma_{iv} = \bar{\sigma}_j(\Gamma_j) \quad (i, j = 1, 2; i \neq j), \quad /11/$$

здесь использован индекс, т.к. в общем случае сечения  $\sigma_1(\Gamma_1)$  и  $\sigma_2(\Gamma_2)$  разные. Зависимость такого типа приводит к важным следствиям. Действительно, проинтегрируем уравнение /1a/ по  $\gamma_{1v}$  в области  $(-\infty, \infty)$ . В левом члене и первом правом члене этот интеграл действует только на  $\Gamma_1$ . Во втором правом члене интеграл действует только на  $\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)$  и результат не зависит больше от  $\gamma_{2v}$ . Соответственно интегрирование по  $\gamma_{2v}$  действует только на  $\Gamma_2$ . Более того, после интегрирования /10/ по  $\gamma_{1v}$  зависимость от  $\epsilon_1$  первого сомножителя в /10/ также исчезает. Таким образом, интегралы по  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  действуют только на  $W(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$ , приводя к одномерному распределению  $W(\epsilon_3)$ . Другими словами, на дифракционном процессе сказывается только одномерное распределение мозаичных блоков /меняющееся от одного рефлекса к другому/, хотя мозаичность кристалла описывается трехмерной функцией. Форма одномерного мозаичного распределения долгое время была предметом дискуссий<sup>12,14</sup>. Решение было найдено Неллсом<sup>13/</sup> и здесь показано, как к нему можно прийти. Аналогичные выводы можно сделать относительно уравнения /16/, поменяв роли величин  $\gamma_{1v}$  и  $\gamma_{2v}$ . Итак, тройной интеграл во втором члене правой части уравнений /1/ сводится к однократному интегралу. Теперь становится очевидной последовательность вычисления необходи-

мых сечений. Сначала вычисляется кинематическое сечение  $\sigma(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)$  для блока с наиболее вероятными характеристиками /уравнение /3/ с  $\epsilon_1 = 0$  и эта функция интегрируется по  $\Gamma_3$ , приводя к  $\sigma(\Gamma_1, \Gamma_2)$ . Затем распределение мозаичных блоков по ориентациям  $W(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$  интегрируется по  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , что дает одномерную функцию  $W(\epsilon_3)$ , и вычисляется свертка

$$\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_3 \sigma(\Gamma_1 - \epsilon_3, \Gamma_2 - \epsilon_3) W(\epsilon_3). \quad /12/$$

Наконец, функция  $\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2)$  интегрируется по  $\Gamma_2$  или по  $\Gamma_1$ , что дает  $\bar{\sigma}_1(\Gamma_1)$  и  $\bar{\sigma}_2(\Gamma_2)$ . Формально функция  $\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2)$  может быть факторизована в виде

$$\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2) = \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1). \quad /13/$$

Теперь рассмотрим функцию  $P_1(\vec{r}, y_{1h}, \Delta k)$ , являющуюся интегралом от  $I_1(\vec{r}, \vec{k}_1)$  по  $y_{1v}$ . В противоположность сечениям эти величины зависят от  $y_{1h}$  и  $\Delta k$  по отдельности, т.к. в реальном эксперименте  $y_{1h}$  и  $\Delta k$  независимо влияют на граничные условия для  $P_1$ . Для вычисления коэффициента экстинкции необходимо проинтегрировать  $P_2$  по поверхности выхода излучения из кристалла, а также по  $y_{2h}$ ,  $\Delta k$  и по параметру сканирования /в методе вращающегося кристалла/, принимая во внимание коллимацию пучка перед детектором. Таким образом, в общем случае эффект экстинкции не может быть отделен от инструментальных параметров. Этот важный факт давно известен /см., например, /15/. Однако, в том случае, когда коллиматор перед детектором отсутствует, зависимость коэффициента экстинкции от всех других инструментальных величин исчезает. Формально этот же результат можно получить, если считать  $P_1$  на поверхности постоянным, т.е. не зависящим от  $y_{1h}$ , и  $\Delta k$ , и при вычислении интенсивности проводить интегрирование только по  $\Gamma_2$ , вместо того, чтобы интегрировать по  $y_{2h}$ ,  $\Delta k$  и параметру сканирования.

Итак, в случае, когда все дифрагированные нейтроны попадают в детектор, коэффициент экстинкции не зависит от экспериментальных условий и его можно рассчитать, решив систему уравнений:

$$\frac{\partial P_1(\vec{r}, \Gamma_1)}{\partial x} = -[\mu + \bar{\sigma}_1(\Gamma_1)] P_1(\vec{r}, \Gamma_1) + \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \int_{-\infty}^{\infty} Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2) \times \\ \times P_2(\vec{r}, \Gamma_2) d\Gamma_2 \quad /14a/$$

$$\frac{\partial P_2(\vec{r}, \Gamma_2)}{\partial y} = -[\mu + \bar{\sigma}_2(\Gamma_2)] P_2(\vec{r}, \Gamma_2) + \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \int_{-\infty}^{\infty} Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) \times \\ \times P_1(\vec{r}, \Gamma_1) d\Gamma_1 \quad /14б/$$

с граничными условиями

$$P_1(\vec{r}, \Gamma_1)|_{ABC} = \text{ct.} \quad P_2(\vec{r}, \Gamma_2)|_{BCD} = 0. \quad /15/$$

Уравнения /14/ отличаются от уравнений ГЗ; действительно, в /14/ появилось интегрирование по углу и величины связывающих констант в /14а/ и /14б/ разные. Но если кристалл принадлежит к типу I, то ширина дифракционных пиков определяется шириной распределения мозаичных блоков, и можно написать

$$\sigma(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) \sim \delta(\Gamma_1) \delta(\Gamma_2) \delta(\Gamma_3). \quad /16/$$

Следовательно,

$$\bar{\sigma}(\Gamma_1, \Gamma_2) \sim W(\Gamma_1) \delta(\Gamma_2 - \Gamma_1); \quad \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \sim W(\Gamma_1); \quad \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \sim W(\Gamma_2), \quad /17/$$

и уравнения /14/ превращаются в уравнения ГЗ. Заметим также, что аргументами функций в /14/ и /15/ являются "эквивалентные расходимости"  $\Gamma_i$ , которые могут быть угловыми расходимостями  $y_{ih}$ , дисперсией волнового вектора  $\Delta k/k_0$  или их линейной комбинацией. Соответственно эти уравнения дают то же самое значение коэффициента экстинкции для обоих известных методов исследования дифракции: при сканировании по углу рассеяния или сканировании по длине волны. Этот факт был уже отмечен в работе /16/, где уравнения ГЗ решены в случае полихроматического пучка.

## 2. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА И КОЭФФИЦИЕНТ ЭКСТИНКЦИИ

По определению коэффициент экстинкции есть отношение между реальной и рассчитанной в кинематическом приближении интегральными интенсивностями. В случае, когда образец полностью облучается первичным пучком, можно, принимая во внимание рис.2, написать

$$y_e = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_k} = \frac{\sin 2\theta}{QA(\mu)V} \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2 \int dz \int_{x(B)}^{x(D)} dx P_2[x, y_1(x), z, \Gamma_2], \quad /18/$$

$$\text{где } V - \text{объем образца, а величины } Q \text{ и } A(\mu) \text{ есть} \quad /19/$$

$$Q = n^2 F^2 \lambda^3 / \sin 2\theta; \quad /19/$$

$$A(\mu) = V^{-1} \int_V dv e^{-\mu(t_1+t_2)}, \quad /20/$$

$t_1$  и  $t_2$  представляют пути в образце в направлениях первичного и рассеянного пучков

$$t_1(x, y) = x - x_0(y); \quad t_2(x, y) = y_1(x) - y. \quad /21/$$

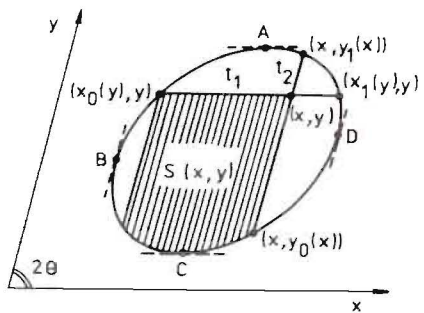


Рис.2. Сечение кристалла в плоскости, параллельной плоскости рассеяния; по заштрихованной площади ведется интегрирование уравнений /27/ и /35/.

Поскольку рассеяние происходит в плоскости, здесь и в дальнейшем координата  $z$  не учитывается.

В принципе возможно получение общего выражения для коэффициента экстинкции из решений уравнений /14/ с условиями /15/ без упрощающих предположений о виде функций  $\bar{\sigma}_i$  и  $Z_i$ . Стандартная процедура заключается в следующем: эти уравнения преобразуются в интегральные, которые затем решаются методом последовательных приближений. Общий вид члена ряда можно получить с помощью рекуррентных соотношений, но его можно написать и непосредственно, если воспользоваться приближением Беккера и Копенса<sup>13</sup>. Хотя в целом стратегия такая же, как у Беккера и Копенса, вычисления получаются более длинными и утомительными, и для краткости многие их детали опущены.

Преобразование уравнений /14/, /15/ в интегральные уравнения не представляет большой сложности. Для начала введем функцию  $\psi_1$ , удовлетворяющую соотношению

$$P_1(x, y, \Gamma_1) = \psi_1(x, y, \Gamma_1) \exp[-\mu(x+y)]. \quad /22/$$

Эта функция удовлетворяет уравнению /14/ при  $\mu = 0$ . Теперь, если определить функции  $\xi$  и  $\zeta$  как

$$\xi(x, y, \Gamma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) \psi_1(x, y, \Gamma_1) d\Gamma_1, \quad /23a/$$

$$\zeta(x, y, \Gamma_1) = \int_{-\infty}^{\infty} Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2) \psi_2(x, y, \Gamma_2) d\Gamma_2, \quad /23b/$$

то уравнения /14/ можно переписать в виде

$$\partial \psi_1(x, y, \Gamma_1) / \partial x = -\bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \psi_1(x, y, \Gamma_1) + \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \zeta(x, y, \Gamma_1), \quad /24a/$$

$$\partial \psi_2(x, y, \Gamma_2) / \partial y = -\bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \psi_2(x, y, \Gamma_2) + \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \xi(x, y, \Gamma_2), \quad /24b/$$

а граничные условия запишутся как

$$\psi_1[x_0(y), y] = \exp\{\mu[x_0(y) + y]\} = g(y); \quad \psi_2[x, y_0(x)] = 0. \quad /25/$$

Уравнения /24/ с условиями /25/ являются неоднородными дифференциальными уравнениями и их решения есть

$$\psi_1(x, y, \Gamma_1) = g(y) e^{-\bar{\sigma}_1(\Gamma_1) t_1(x, y)} + \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \int_{x_0(y)}^x e^{-\bar{\sigma}_1(\Gamma_1)(x-x')} \zeta(x', y, \Gamma_1) dx', \quad /26a/$$

$$\psi_2(x, y, \Gamma_2) = \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \int_{y_0(x)}^y e^{-\bar{\sigma}_2(\Gamma_2)(y-y')} \xi(x, y', \Gamma_2) dy'. \quad /26b/$$

Теперь, умножая /26a/ на  $Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1)$ , а /26b/ на  $Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2)$  и интегрируя по  $\Gamma_1$  или  $\Gamma_2$ , получаем два связанных интегральных уравнения для функций  $\xi$  и  $\zeta$ . Исключая из них  $\zeta$ , имеем для  $\xi$

$$\begin{aligned} \xi(x, y, \Gamma_2) = & g(y) \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_1 Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) \exp[-\bar{\sigma}_1(\Gamma_1) t_1(x, y)] + \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_1 Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) \bar{\sigma}_1(\Gamma_1) \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2' Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2') \bar{\sigma}_2(\Gamma_2') \times \\ & \times \int_{x_0(y)}^x dx' \int_{y_0(x')}^y dy' \exp[-\bar{\sigma}_1(\Gamma_1)(x-x') - \bar{\sigma}_2(\Gamma_2')(y-y')] \xi(x', y', \Gamma_2'). \end{aligned} \quad /27/$$

Коэффициент экстинкции можно теперь выразить через  $\xi$ , принимая во внимание /27/ и /26b/:

$$y_0 = [QA(\mu)V]^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2 \bar{\sigma}_2(\Gamma_2) \int dz \int ds f(x) e^{-\bar{\sigma}_2(\Gamma_2) t_2(x, y)} \xi(x, y, \Gamma_2) / 28/$$

где через  $S_0(z)$  обозначено поперечное сечение кристалла для данного  $z$ , а через  $f(x)$  обозначена функция

$$f(x) = \exp\{-\mu[x + y(x)]\}. \quad /29/$$

Уравнение /27/ можно решить методом последовательных приближений, используя для  $\bar{\sigma}_i(\Gamma_i)$  факторизацию

$$\bar{\sigma}_i(\Gamma_i) = Q Q_i(\Gamma_i), \quad /30/$$

а для функции  $\xi$  следующий ряд:

$$\xi(x, y, \Gamma_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \xi_n(x, y, \Gamma_2) Q^n. \quad /31/$$

Здесь функции  $G_i$  и  $\xi_n$  не зависят от  $Q$ .

Подставляя /30/ и /31/ в /27/ и определяя коэффициент при  $Q^n$ , получаем

$$\xi_n(x, y, \Gamma_2) = F_n(\Gamma_2) g(y) t_1^n(x, y) + \sum_{\ell=0}^{n-2} \sum_{m=0}^{\ell} n(n-1) \binom{n-2}{\ell} \binom{\ell}{m} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2' H_{n-1-\ell}(\Gamma_2, \Gamma_2') G_2^{\ell-m+1}(\Gamma_2') \times$$

$$\times \int_{S(x, y)} dx' dy' (x-x')^{n-2-\ell} (y-y')^{\ell-m} \xi_m(x', y', \Gamma_2'),$$
/32/

где  $S(x, y)$  - заштрихованная на рис.2 площадь, и использованы следующие обозначения:

$$F_n(\Gamma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_1 Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) G_1^n(\Gamma_1) \quad (n \geq 0),$$
/33/

$$H_{n+1}(\Gamma_2, \Gamma_2') = \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_1 Z_2(\Gamma_2, \Gamma_1) G_1^{n+1}(\Gamma_1) Z_1(\Gamma_1, \Gamma_2') \quad (n \geq 0),$$
/34/

И в /32/, и в формулах, используемых далее, суммы существуют, только если верхний предел больше или равен нижнему пределу. Из /32/ видно, что коэффициенты  $\xi_n$  получаются рекуррентно из предыдущих  $n-2$  коэффициентов. Это уравнение можно решить, если воспользоваться приближением Беккера и Копенса, которое подробно описано в приложении. Для решения рассмотрим члены в /32/, начиная с  $n = 0$ .  $\xi_0$  и  $\xi_1$  - простые функции /первое слагаемое в /32//;  $\xi_2$  и  $\xi_3$  содержат интеграл по углу и интеграл по поверхности.  $\xi_4$  содержит двойные интегралы по углу и поверхности, но они сводятся к однократному интегралу по поверхности, если воспользоваться приближением БК. Поступая с  $\xi_5$  и  $\xi_6$  аналогично, можно записать  $\xi_n$  в форме

$$\xi_n(x, y, \Gamma_2) = g(y) t_1^n(x, y) F_n(\Gamma_2) +$$

$$+ n(n-1) \int_{S(x, y)} dx' dy' g(y') \sum_{m=0}^{n-2} t_1^m(x', y') \sum_{\ell=m}^{n-2} \binom{n-2}{\ell} \binom{\ell}{m} (x-x')^{n-2-\ell} (y-y')^{\ell-m} K_{n-2, m, \ell}(\Gamma_2).$$
/35/

Справедливость этого выражения проверяется подстановкой его в /32/ и применением приближения БК. При этом происходит переход от  $n$  к  $n+1$ , что и завершает доказательство в соответствии с методом полной математической индукции. Для функций  $K(\Gamma_2)$  справедливо следующее рекуррентное соотношение:

$$K_{n-2, m, \ell}(\Gamma_2) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2' H_{n-1-\ell}(\Gamma_2, \Gamma_2') V_{\ell m}(\Gamma_2') \quad (n \geq 2),$$
/36a/

где

$$V_{\ell m}(\Gamma_2) = G_2^{\ell-m+1}(\Gamma_2) F_m(\Gamma_2) + \sum_{j=m+1}^{\ell} G_2^{\ell-j+1}(\Gamma_2) \sum_{k=0}^{m-1} K_{j-2, k, j-\ell+k-1}(\Gamma_2).$$
/36b/

Теперь для вычисления коэффициента экстинкции достаточно подставить /35/ в формулу /28/, которую предварительно надо представить в виде ряда по степеням  $Q$ . Начиная с члена  $n = 3$ , появятся двойные интегралы по поверхности, для сведения которых к однократным необходимо еще раз применить приближение БК. Окончательная формула для коэффициента экстинкции есть

$$y_e = [A(\mu) V]^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2 \int_V dv e^{-\mu(t_1+t_2)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} V_{nm}(\Gamma_2) t_1^m t_2^{n-m},$$
/37/

где функции  $V_{nm}(\Gamma_2)$  удовлетворяют рекуррентному соотношению, получающемуся прямой подстановкой /36a/ в /36b/:

$$V_{nm}(\Gamma_2) = G_2^{n-m+1}(\Gamma_2) F_m(\Gamma_2) + \sum_{j=m+1}^n G_2^{n-j+1}(\Gamma_2) \sum_{\ell=0}^{m-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2' H_{\ell+1}(\Gamma_2, \Gamma_2') V_{j-2, \ell, m-\ell-1}(\Gamma_2').$$
/38/

Формула /37/ является наиболее общим выражением для коэффициента экстинкции, в предположении справедливости теории переноса и приближения БК, и ее можно использовать для любых моделей внутренней структуры кристалла. Но на практике эта формула может быть применена только при малых  $Q$ , т.к. необходимость суммирования ряда приводит к значительным вычислительным трудностям. Поэтому для практических целей желательно иметь более простую формулу. Задача легко решается, если кристалл принадлежит к типу I. Действительно, в этом случае функции  $Z_i$  являются  $\delta$ -функциями, а  $G_1$  и  $G_2$  равны  $W$ -одномерному распределению мозаичных блоков по ориентациям. При этом вычисление  $V_{nm}$  по формуле /38/ дает

$$V_{nm}(\Gamma_2) = \binom{n}{m} W^{n+1}(\Gamma_2).$$
/39/

Вводя /39/ в /37/ и принимая во внимание, что

$$\exp[-c(u+v)] I_0(2c\sqrt{uv}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} c^n \sum_{m=0}^n \binom{n}{m}^2 u^m v^{n-m},$$
/40/

где  $I_0$  - функция Бесселя с мнимым аргументом, можно получить для кристаллов типа I:

$$y_e = [A(\mu) V]^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\Gamma_2 W(\Gamma_2) \int_V dv e^{-[\mu + QW(\Gamma_2)](t_1+t_2)} I_0[2QW(\Gamma_2)\sqrt{t_1 t_2}].$$
/41/

Формула /41/ в точности соответствует выражению для  $y_e$ , полученному Беккером и Копенсом, за исключением того, что они использовали функцию  $G_1$  /в наших обозначениях/ вместо  $W$ , т.к. по теории БК /41/ справедливо для кристаллов любого типа. Однако если кристалл не принадлежит к типу I, то функции  $V_{nm}$  становятся более сложными и для суммирования ряда в /37/ необходимы некоторые упрощающие предположения. Эти новые необходимые предположения касаются вида мозаичного распределения, и в следующих частях работы коэффициент экстинкции вычисляется для конкретных моделей мозаичного распределения.

Автор благодарен А.М. Балагурову за поддержку, полезные обсуждения и помощь в подготовке текста.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Приближение Беккера-Копенса

В этом разделе рассматривается обоснование приближения Беккера-Копенса, впервые исследованное ими в работе <sup>3</sup> /приложение В/, поскольку в оригинале авторами были допущены ошибки, не позволяющие получить конечный результат. Ниже используются обозначения из <sup>3</sup> /см. рис. 3а/.

Необходимо вычислить следующий интеграл:

$$\phi_1(\sigma) = v^{-1} \sigma^2 \int_v dv(M) \int_{S_1} d\Sigma(N) \exp\{-\sigma |t_1(M) + t_2'(M_1)|\},$$

где  $S_1$  - наклонно заштрихованная поверхность на рис. 3а. Как отмечено Беккером и Копенсом, подынтегральное выражение не зависит от координаты  $u_1$ , поэтому сначала интегрируем по  $u_1$ . При этом получается следующее выражение:

$$\phi_1(\sigma) = v^{-1} \sigma^2 \int_v dv(M) \int_{x_2(A)}^{x_2} du_2 \int_{\max(x_1^0, u_1^0)}^{\min(x_1, u_1^1)} du_1 \exp\{...\}$$

$$= v^{-1} \sigma^2 \int_v dv(M) \int_{x_2(A)}^{x_2} du_2 [\min(x_1, u_1^1) - \max(x_1^0, u_1^0)] \exp\{...\},$$

которое отличается от

$$\phi_1(\sigma) = v^{-1} \sigma^2 \int_v dv(M) \int_{u_2^0}^{u_2(M)} du_2 \min[t_1(M), t_1(M_1)] \exp\{...\},$$

полученного в <sup>3</sup>/ не только подынтегральным выражением, но и нижним пределом в интеграле по  $u_2$ . В действительности результат /ВЗ/ в <sup>3</sup>/ может быть получен, только если вместо  $S_1$  взята горизон-

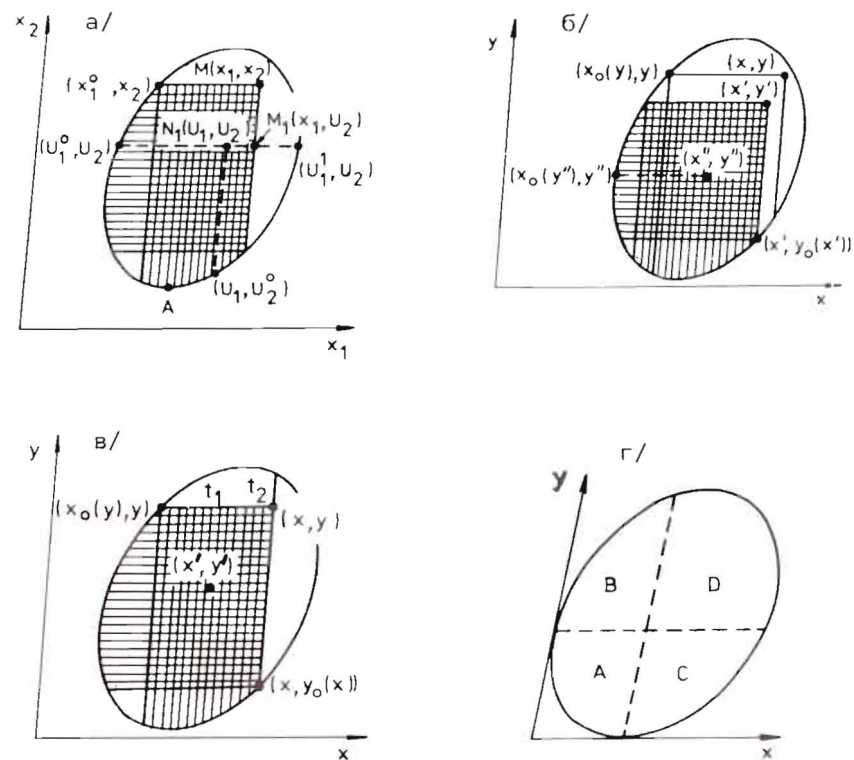


Рис.3. Иллюстрация приближения Беккера-Копенса, в котором наклонно заштрихованная площадь заменяется на площадь, заштрихованную горизонтально: а/ в работе Беккера и Копенса, б/ и в/ в настоящей работе для двух случаев /см. приложение/, г/ область, в которой приближение БК дает неодинаковые результаты.

тально заштрихованная поверхность. Применим теперь это приближение для рассмотренных выше случаев. При интегрировании рекуррентного соотношения /32/ при  $n = 4$  возникает интеграл вида:

$$J_1(x, y) = \int_{S(x, y)} dx' dy' (x-x')^k (y-y')^l \int_{S(x', y')} dx'' dy'' (x'-x'')^m \times (y'-y'')^n t_1^1(x'', y'') g(y''), \quad /1/$$

где  $S(x', y')$  - наклонно заштрихованная поверхность на рис.3б. Заменяя  $S(x', y')$  на  $S_a(x', y')$  - горизонтально заштрихованную поверхность на рис.3б, можно написать



$$J_1(x,y) = \int_{x_0(y)}^x dx' \int_{y_0(x')}^y dy' (x-x')^k (y-y')^\ell \int_{y_0(x')}^{y'} dy'' g(y'') (y'-y'')^n \times \\ \times \int_{x_0(y'')}^{x'} dx'' (x'-x'')^m [x'' - x_0(y'')]^i \quad /2/$$

Проводя интегрирование по  $x''$  и меняя местами интегралы по  $y'$  и  $y''$ , получаем

$$J_1(x,y) = \frac{i!m!}{(i+m+1)!} \int_{x_0(y)}^x dx'' (x-x'')^k \int_{y_0(x'')}^y dy'' g(y'') [x'' - x_0(y'')]^{i+m+1} \times \\ \times \int_{y''}^{y'} dy' (y-y'')^\ell (y'-y'')^n \quad /3/$$

Теперь можно проинтегрировать по  $y'$ , и, заменив переменную интегрирования  $y''$  на  $y'$ , получим

$$J_1(x,y) = \frac{\ell!m!n!i!}{(\ell+n+1)!(i+m+1)! S(x,y)} \int dx' dy' (x-x')^k (y-y')^{\ell+n+1} \times \\ \times t_1^{i+m+1}(x',y') g(y') \quad /4/$$

Второй случай применения приближения БК возникает, когда /35/ подставляется в /28/, предварительно представленное в виде ряда по степеням  $Q$ . Член при  $n \geq 3$  получается в следующем виде:

$$J_2 = \int_{S_0} dx dy f(x) t_2^n(x,y) \int_{S(x,y)} dx' dy' g(y') t_1^k(x',y') (x-x')^m (y-y')^\ell \quad /5/$$

где  $S(x,y)$  - наклонно заштрихованная поверхность на рис.3в. Если  $S(x,y)$  заменить на  $S_a(x,y)$  /горизонтально заштрихованная/ и повторить выкладки для  $J_1$ , то можно получить

$$J_2 = \frac{k!m!n!\ell!}{(m+k+1)!(n+\ell+1)!} \int_{S_0} dx dy f(x) g(y) t_1^{m+k+1}(x,y) t_2^{n+\ell+1}(x,y) \quad /6/$$

В заключение отметим, что если точка  $(x,y)$  находится в области А /рис.3г/, то поверхности  $S(x,y)$  и  $S_a(x,y)$  одинаковы. Если  $(x,y)$  находится в области В,  $S_a > S$ ; и, наоборот,  $S_a < S$ , если точка  $(x,y)$  в области С. В области D осуществляются все три возможности. Таким образом, с одной стороны, проявляется эффект компенсации и, с другой стороны, неочевидным становится утверждение Беккера и Копенса о том, что это приближение всегда приводит к завышению коэффициента экстинкции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hamilton W.C. Acta Cryst., 1957, 10, p.629.
2. Zachariasen W.H. Acta Cryst., 1967, 23, p.558.
3. Becker P.J., Coppens P. Acta Cryst., 1974, A30, p.129.
4. Hutton J., Nelmes R.J., Scheel H.J. Acta Cryst., 1981, A37, p.915.
5. Kato N. Acta Cryst., 1976, A32, p.453,458; 1979, A35, p.9.
6. Becker P. Acta Cryst., 1977, A33, p.243.
7. Kawamura T., Kato N. Acta Cryst., 1983, A39, p.305.
8. Harada J., Miyatake H., Sakata M. Thirteen Int.Congress of Crystallography. Hamburg, 1984, Collected Abstr., 11.8-5, p.C-357.
9. Werner S.A. J.Appl.Phys., 1974, 45, p.3246.
10. Popa N.C. Acta Cryst., 1976, A32, p.635.
11. Vineyard G.H. Phys.Rev., 1954, 96, p.93.
12. Coppens P., Hamilton W.C. Acta Cryst., 1970, A26, p.71.
13. Nelmes R.J. Acta Cryst., 1980, A36, p.641.
14. Thornley F.R., Nelmes R.J. Acta Cryst., 1974, A30, p.48.
15. Dietrich O.W., Als-Nilsen J. Acta Cryst., 1965, 18, p.184.
16. Tomiyoshi S., Yamada M., Watanabe H. Acta Cryst., 1980, A36, p.600.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 июня 1985 года.