

М.Ю. Бобик, В.П. Іваницький, О.В. Лукша

## Уточнення атомних електронних амплітуд для електронографії

*Інженерно-технічний факультет Ужгородського національного університету,  
вул. Канітульна, 13, Ужгород, Україна 88000. E-mail: [ivanc@mail.uzhgorod.ua](mailto:ivanc@mail.uzhgorod.ua)*

Використовуючи нові коефіцієнти поліномного задання амплітуд розсіювання атомами рентгенівського випромінювання проведено уточнення атомних електронних амплітуд всіх елементів періодичної таблиці та багатьох їх іонів. Перевагою отриманих даних є можливість представлення електронних амплітуд в широкому діапазоні векторів розсіювання в дискретному-табличному, квазінеперервному-графічному та програмному виді (база даних). Порівняння з відомими електронними амплітудами різних атомів показує хорошу кореляцію отриманих в роботі та наявних раніше результатів, а також вказує на значно вищу точність і достовірність уточнених даних.

**Ключові слова:** дифракція електронів, електронні амплітуди, рентгенівські амплітуди.

*Стаття поступила до редакції 07.02.2007; прийнята до друку 14.09.2007.*

Найменшими центрами розсіювання для електронів є окремі атоми речовини. Відповідно інтенсивність розсіювання електронного пучка задаватиметься лише розсіюючими здатностями атомів  $F(s)$ , які входять у склад досліджуваної речовини. Функція  $F(s)$  конкретного атома визначається амплітудами сферичних електронних хвиль, утворених у результаті розсіювання падаючої плоскої хвилі на даному атомі у вибраному напрямку  $s$ . Знаходження цих амплітуд є основною задачею квантово-механічної теорії розсіювання електронів атомом. Її розв'язок дає наступний результат [1]:

$$F(s) = -\frac{2\pi me}{h^2} \int_0^\infty V(\vec{r}) 4\pi r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr,$$

де  $m$  – маса спокою електрона,  $e$  – його заряд,  $h$  – стала Планка,  $V(\vec{r})$  – сферично симетричний потенціал розглядуваного атома.

Рентгенівські промені розсіюються лише на електронних оболонках атомів. Електрони ж, як заряджені частинки, взаємодіють з електричним кулонівським полем всього атома. Головна роль в створенні цього поля належить ядру, в котрому зконцентровано весь позитивний заряд атома. Тому розсіююча здатність у значній мірі залежить від величини заряду ядра атома, який знову ж таки задається порядковим номером даного атома  $Z$ . Одночасно, у процесах розсіювання електронів важливу роль відіграють і електронні оболонки атомів. Завдяки цьому електронографія, як метод структурного аналізу, тісно пов'язана з рентгенографією і в певній мірі наслідок від рентгенівських променів і їх переваги, і недоліки.

Введену вище функцію  $F(s)$  називають атомною

електронною амплітудою [2]. Фізично атомна електронна амплітуда рівна амплітуді розсіювання на атомі в заданому напрямку  $s$  падаючої плоскої хвилі одного електрона. Прямі теоретичні розрахунки атомних електронних амплітуд розсіювання по вказаному вище співвідношенню досить трудомісткі і вимагають точного знання потенціалу  $V(\vec{r})$ . Тому в практичній електронографії для розрахунку атомних електронних амплітуд використовують більш прості методи [1, 3-5]. Крім того, при їх розрахунках використовують і цілий ряд наближень, одним із яких є борнівське [5]. Тому теоретичні атомні амплітуди відтворюють реальні атомні амплітуди з певною точністю, яка зменшується із ростом порядкового номера атомів  $Z$ . При розрахунках також приймають, що електронна оболонка атомів сферично симетрична. В речовинах же сферичність електронних орбіт, як правило, порушується. Ступінь впливу таких порушень на точність розрахунків  $F(s)$ , а також на достовірність результатів електронографічних досліджень детально не аналізувалась, але оцінки показують що вплив цього фактору досить малий [1]. Тому використання в електронографії функцій  $F(s)$  є одним із основних факторів, що впливають на точність та достовірність отримуваних результатів структурних досліджень.

$F(s)$  часто ще називають і атомним електронним фактором розсіювання. Методично це в деякій мірі некоректно. Тому для усунення неточного розуміння результатів аналізу дифракційних даних ми надалі під атомним електронним фактором розумітимемо величину  $F^2(s)$ . При цьому атомний фактор показує інтенсивність розсіювання даним атомом плоскої

падаючої хвилі одиничної інтенсивності в напрямку  $s$ . Таким чином, якщо на атом падає монохроматичний пучок електронів інтенсивністю  $I_0$ , то із цього пучка в напрямку  $s$  когерентно розсіюється інтенсивність  $I(s) = I_0 F^2(s)$ . Оскільки в розрахунках використовується наближення сферичної симетрії атомного потенціалу розсіювання, то і функція  $F(s)$  (або  $F^2(s)$ ) є також сферично симетричною.

Експериментально величина  $I_0$  вимірюється в одиницях, що рівні кількості електронів, які проходять за одиницю часу через перпендикулярну до пучка площадку одиничної площі. Тобто розмірність  $I_0$  рівна  $1/(m^2c)$ . Розмірність розсіяної інтенсивності  $I(s)$  рівна  $1/c$ . Відмінності в розмірностях інтенсивностей  $I_0$  і  $I(s)$  обумовлені різними видами хвиль, які вони описують: інтенсивність  $I_0$  відноситься до плоскої падаючої хвилі, а інтенсивність  $I(s)$  – до розсіяної на атомі хвилі, яка по своїй природі є сферичною. При цьому інтенсивність  $I(s)$  просторово відноситься саме до точки розсіювання і задається як певна доля від інтенсивності  $I_0$ , розсіяної в фіксованому напрямку.

Величина цієї долі змінюється у просторі по закону, що задається функцією  $F^2(s)$ . Якщо ж розглядати величину розсіяної інтенсивності не в точці розсіювання, а в довільній точці в напрямку і на відстані  $R$  від точки розсіювання (від атома), то вона буде рівна  $I(s) = \frac{I_0}{R^2} F^2(s)$  у відповідності із законом

зміни інтенсивності сферичної хвилі з віддаллю. Враховуючи приведені вище розмірності для  $I_0$  і  $I(s)$ , легко бачити, що розмірністю абсолютних значень атомної амплітуди є довжина, розмірністю абсолютних значень атомного фактора є площа [5].

Зазвичай в практичній електроннографії атомні амплітуди беруться у виді табличних значень при певному невеликому дискретному наборі векторів розсіювання. При цьому табличні значення в різних роботах досить сильно відрізняються між собою [6-8]. В певній мірі це відображає ті похибки, які закладено в наближених методах розрахунку атомних амплітуд. Одночасно, табличне визначення  $F(s)$  досить незручне, оскільки при розрахунках часто потрібне задання атомних амплітуд у виді неперервних функцій. Внаслідок цього виникає проблема інтерполяції табличних значень атомних амплітуд у кусочно неперервні функції. Саме по собі вирішення даної задачі не є тривіальним і часто привносить в кінцеві результати структурного аналізу суттєві похибки [9]. Одночасно із неоднозначністю розрахунків самих амплітуд цей фактор сильно впливає на точність експериментального знаходження параметрів будови речовин.

На сьогодні математично досить строго проведено інтерполяційне представлення атомних рентгенівських амплітуд  $f(s)$  для більшості атомів

періодичної таблиці та найбільш поширених у твердих тілах іонів цих атомів з абсолютною похибкою не більшою 3 – 5 % [10]. Використовуючи такі дані, можна провести уточнення існуючих табличних значень атомних амплітуд розсіювання електронів і одночасно перевести дискретне їх задання в кількох точках у неперервне представлення у виді плавних математичних функцій  $F(s)$ . Основою вирішення цієї задачі є просте співвідношення

$$F(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \left[ \frac{Z - f(s)}{s^2} \right] = A \left[ \frac{Z - f(s)}{s^2} \right],$$

де  $A$  – нормуючий множник. Справедливість вказаного співвідношення перевірялася експериментально і було отримано високу точність його реалізації для електронів з енергіями від десятків до сотень кеВ [1, 4].

В [10] атомні рентгенівські амплітуди для кожного хімічного елемента розраховуються у виді неперервної функції  $f(s) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i s^2) + c$ .

Відповідно стає можливим отримання і числових згачень атомних електронних амплітуд для довільного атома влюбій довільній точці векторів розсіювання  $s$ :

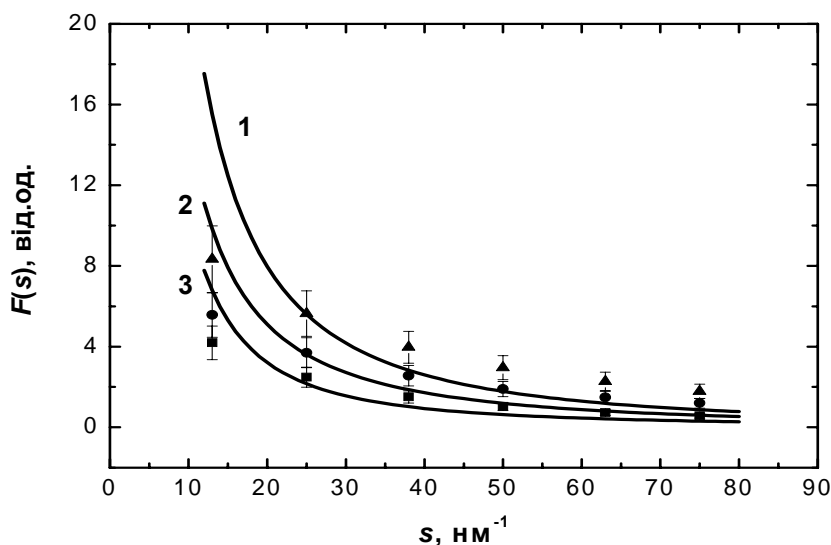
$$F(s) = \frac{1}{s^2} \left[ K - \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i s^2) \right],$$

де  $K$  – фіксована для кожного атома константа, рівна  $Z - c$ . Коефіцієнти  $a_i$  та  $b_i$  задані для випадку  $s = \sin(\theta)/\lambda$ . У практичній електроннографії більш поширеним є представлення вектора розсіювання у виді  $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ . Ці відмінності слід враховувати при використанні результатів [10].

Взявши за основу приведене просте співвідношення ми розробили базу даних та відповідний програмний інтерфейс по її використанні. Створена комп'ютерна оболонка дозволяє швидко і в зручній для користувача формі надавати інформацію про атомні амплітуди розсіювання електронів практично всіма хімічними елементами та багатьма їх іонами. При цьому можливе виконання наступних завдань:

- вивід інтерполяційних параметрів  $a_i$  та  $b_i$  у виді табличних значень;
- вивід атомних амплітуд (або атомних факторів) одночасно до п'яти атомів в табличній і (або) графічній формі;
- зміна форми представлення величини векторів розсіювання;
- задання необхідного інтервалу по осі  $s$  при виводі результатів;
- розрахунок та вивід усередненого атомного фактора розсіювання для складних речовин.

Створена база може також бути легко використана влюбій програмі структурного електроннографічного аналізу шляхом примінення стандартних процедур зчитування баз даних у тій або іншій програмній оболонці. Розроблений програмний та інтерфейсний пакет планується розмістити на веб-сторінці лабораторії електронної мікроскопії Ужгородського національного університету.



**Рис.** Електронні амплітуди для атомів Sb (1), Ge(2) та S(3). Точками з відрізками відмічені діапазони табличних значень електронних амплітуд по даних робіт [6-8].

Для прикладу використання бази даних на рисунку приведено графіки атомних електронних амплітуд трьох хімічних елементів періодичної таблиці з суттєво різними  $Z$ . Одночасно на ці графік для порівняння також нанесено табличні дані, взяті із [6-8]. Точками вказані значення відповідних амплітуд, усереднені по даних вказаних трьох робіт, і вертикальними відрізками відмічені максимальні відхилення амплітуд від середньої по цих роботах. Атомні електронні амплітуди на рисунку задані у відносних одиницях. Для переходу до абсолютних значень  $F(s)$  необхідно відносні значення помножити на

$$\text{множник } A = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} = 2,393 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad [4, 7].$$

Як видно із рисунку, атомні амплітуди розсіювання електронів максимальні при малих  $s$  і швидко плавно спадають із ростом  $s$ . Величина атомних амплітуд залежить від атомного номера атомів  $Z$  та від будови їх електронних оболонок. Із збільшенням порядкового номера атома в таблиці Менделєєва його розсіююча здатність, а відповідно і значення функції  $F(s)$  збільшуються. В середньому величина атомних амплітуд росте із збільшенням  $Z$  по закону  $Z^{1/3}$  при малих  $s$  і по закону  $Z$  при великих

$s$ . Але ріст цей немонотонний і має деякі коливання, обумовлені характером заповнення електронних оболонок атомів.

Аналіз отриманих результатів показує на існування суттєвої розбіжності як у заданні табличних значень атомних амплітуд різними авторами, так і між табличними та розрахованими нами інтерпольованими даними. Дані розбіжності пояснюються різними підходами до розрахунків табличних значень  $F(s)$  у різних роботах. Звертає на себе увагу той факт, що при малих векторах розсіювання розбіжності табличних значень різних авторів сягають таких величин, що між собою перекриваються дані для різних атомів. Звичайно, що використання таких вихідних атомних електронних амплітуд може приводити до суттєвих похибок результатів обробки електроннографічних експериментів. Уточнені ж нами значення дають практично неперервне задання достовірних атомних електронних амплітуд, які чітко відповідають закономірностям їх зміни при переході від одних атомів до інших.

- [1] З.Г. Пинскер. *Дифракция электронов*. Из-во АН СССР, М.-Л. 404 с. (1949).
- [2] Г.С. Жданов, А.С. Илюшин, С.В. Никитина. *Дифракционный и резонансный структурный анализ*. Наука, М. 254 с. (1980).
- [3] П. Гомбаш. *Проблема многих частиц в квантовой механике*. Из-во иностранной литературы, М. 279 с. (1952).
- [4] Я.И. Дутчак. *Рентгенография жидких металлов*. Вища школа, Львов. 162 с. (1977).
- [5] N.C. Soni, Prasad Ram., Mohen Ashok. Comparison of diffraction techniques for characterisation of amorphous materials. // *Amorphous Mater. Proc. Symp. Bombay*. pp. 409-419. (1983).
- [6] Л.И. Татарина. *Электроннография аморфных веществ*. Наука, М. 104 с. (1972).
- [7] Б.К. Вайнштейн. Атомные факторы рассеяния электронов. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. **25**(2), сс. 157-168 (1953).
- [8] Б.К. Вайнштейн. Уточнение атомных факторов рассеяния электронов. // *Кристаллография*, (1), сс. 2-11, (1957).

- [9] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. Высшая школа, М. 328 с. (1980).  
[10] <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements/web-elements-home.html>

M.Yu. Bobyk, V.P. Ivanitsky, O.V. Luksha

## **Improvement of Atomic Electronic Amplitudes for Electron Diffraction**

*Technical Engineering Departament, Uzhgorod National University,  
Capitulna Str. 13, 88000 Uzhgorod, Ukraine. [ivanc@mail.uzhgorod.ua](mailto:ivanc@mail.uzhgorod.ua)*

Using new coefficients of X-rays scattering amplitudes of atoms are improved of atomic electronic amplitudes of all elements the periodic table and many ions. Advantage of the received data is an opportunity of the assignment of electronic amplitudes in a wide range of scattering vectors. Comparison with known electronic amplitudes of different atoms specifies a good correlation received and available results, and also testifies about much higher precision and reliability of the improved data.