

Численное моделирование резонансных «запрещённых» отражений в кристалле Ge

А. П. ОРЕШКО

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
e-mail: oreshko@mail.ru*

В. Е. ДМИТРИЕНКО

*Институт кристаллографии РАН им. А. В. Шубникова
e-mail: dmitrien@crys.ras.ru*

Е. Н. ОВЧИННИКОВА

*Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
e-mail: ovtchin@mail.ru*

УДК 539.26

Ключевые слова: синхротронное излучение, резонансная дифракция, аномальное рассеяние, запрещённые брэгговские отражения, термоиндуцированные отражения, первопринципная молекулярная динамика.

Аннотация

«Запрещённые» отражения наблюдаются при дифракции синхротронного излучения с длинами волн, близкими к краям поглощения, в кристаллах. В настоящей работе предлагается новый метод расчёта интенсивности термоиндуцированных запрещённых отражений. Он включает в себя два этапа: моделирование мгновенных тепловых атомных смещений с помощью метода «*ab initio*» молекулярной динамики и последующее квантовомеханическое вычисление амплитуды резонансного рассеяния для различных конфигураций. Эта методика использована для расчёта температурного поведения интенсивности отражения 600 в Ge и хорошо объясняет экспериментальные данные. Предложенный метод моделирования запрещённых термоиндуцированных отражений годится для любых кристаллических структур и может объяснить многие результаты, полученные к настоящему времени на синхротронах.

Abstract

A. P. Oreshko, V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, Numerical simulation of the resonant forbidden Bragg reflection in Ge, Fundamentalnaya i prikladnaya matematika, vol. 15 (2009), no. 6, pp. 151–166.

The “forbidden” reflections are observed in the synchrotron radiation diffraction when the energy of incident radiation is close to the absorption edges in crystals. In the present paper, a new method for calculations of the thermal-motion-induced forbidden reflections intensity is proposed. It includes two steps: the simulation of the temporary atomic displacements with the help of the *ab initio* molecular dynamics followed by the quantum-mechanical calculations of the resonant scattering amplitude for various configurations. This technique is applied to the calculation of the 600 reflection thermal

Фундаментальная и прикладная математика, 2009, том 15, № 6, с. 151–166.

© 2009 *Центр новых информационных технологий МГУ,
Издательский дом «Открытые системы»*

behavior in Ge and gives an adequate quantitative fitting of experimental data. The proposed simulation method of the thermal-motion-induced forbidden reflections is available for any crystal structure and promises to explain many results obtained up to now at the synchrotrons.

Введение

Резонансная дифракция рентгеновского излучения широко используется в настоящее время для изучения структурных и магнитных свойств кристаллов [4, 23, 32, 40, 52] и является методом, позволяющим изучать как дальний, так и ближний порядок в кристалле. Резонансная дифракция возникает при условии, что длина волны падающего излучения близка к К-, L- или M-краю поглощения какого-либо элемента, входящего в состав кристалла, т. е. когда энергии рентгеновских квантов близки к энергии ионизации одного из основных атомных уровней. При этом происходит виртуальное возбуждение электрона внутренней оболочки с переходом в незанятое состояние валентной оболочки или на уровни непрерывного спектра. Состояние виртуально возбуждённого электрона сильно зависит от кристаллического поля, магнитных взаимодействий и других факторов. Следовательно, процесс резонансного рассеяния рентгеновского излучения весьма чувствителен к атомному упорядочению, электронным, фононным и магнитным свойствам кристаллов.

Для описания рассеяния рентгеновского излучения обычно используется понятие атомного рассеивающего фактора f (вообще говоря, тензорного), который вдали от краёв поглощения является скаляром и с хорошей точностью может быть вычислен в приближении свободного атома. Вблизи края поглощения атомный фактор определённого химического элемента (резонансного) становится зависящим от энергии падающего излучения, тогда как остальные атомы остаются нерезонансными. Поэтому резонансная дифракция рентгеновского излучения чувствительна к химическому составу вещества. Эта чувствительность является важным свойством, которое используется в экспериментальных методах, таких как MAD (Multiwavelength Anomalous Dispersion, многоволновая аномальная дифракция) и DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure, тонкая структура аномальной дифракции). Чувствительность резонансной дифракции рентгеновского излучения к локальному атомному окружению возникает при энергиях, близких к краям поглощения (перед краем и до величины порядка 100 эВ выше края), благодаря мультипольным электронным переходам, которые описываются тензорами различных рангов. Анизотропия тензорного атомного фактора в области края поглощения позволяет наблюдать брэгговские отражения, которые запрещены в изотропном случае из-за наличия плоскостей скользящего отражения и/или винтовых осей в группе симметрии кристалла. Такие отражения впервые описаны в [50], а их теоретическое обоснование было выполнено в [21, 22]. С тех пор «запрещённые» отражения наблюдались во многих кристаллах. Среди них существуют отражения, обусловленные различными физическими явлениями,

в том числе диполь-дипольным рассеянием [21, 22], магнитным [16, 29] и орбитальным упорядочением [16], квадрупольные [28], диполь-квадрупольные [51], термоиндуцированные отражения [24, 26], отражения, обусловленные киральностью локального положения атомов в centrosymmetric кристаллах [25, 42], и т. д. Для исследования «запрещённых» отражений в качестве источников излучения используются синхротроны, которые позволяют менять длину волны падающего излучения и, следовательно, измерять их энергетические спектры.

Термоиндуцированные запрещённые резонансные отражения были теоретически предсказаны в [24, 26]. Энергетические спектры резонансных отражений $h00$, $h = 4n + 2$, в кристалле Ge были измерены на фотонной фабрике в Цукубэ (Япония) [38], синхротронах HASYLAB (Германия) [37], ESRF (Франция) [20] и курчатовском источнике синхротронного излучения (Россия) [5]. Было обнаружено, что их интенсивность при 800 K в 30 раз больше, чем при 30 K. Этот рост не может быть объяснён существованием диполь-квадрупольного вклада в резонансный атомный фактор [51], но хорошо описывается механизмом термоиндукции. Феноменологический подход хорошо объясняет это явление как следствие искажения локальной симметрии резонансного атома в процессе теплового движения. В [24, 26] были получены аналитические выражения для температурной зависимости резонансного атомного фактора, учитывающие корреляцию атомных смещений. Этот подход позволил объяснить наблюдаемое явление качественно, но не позволяет получить количественные данные. Позднее [6, 44] были проведены квантовомеханические расчёты резонансного атомного фактора в германии, в которых были смоделированы мгновенные атомные смещения. Эти расчёты позволили проинтерпретировать экспериментальные спектры отражения 600 для разных температур. В [27] для интерпретации запрещённых отражений в кристалле ZnO, которые наблюдались в [19], были использованы мгновенные атомные конфигурации, смоделированные с помощью метода «*ab initio*» молекулярной динамики. Эти мгновенные конфигурации могут считаться статическими, поскольку характерное время рассеяния рентгеновских лучей гораздо меньше периода тепловых колебаний. Полученные конфигурации затем были использованы для расчёта амплитуды резонансного рентгеновского рассеяния. Результаты, полученные после усреднения по значительному числу конфигураций, достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Таким образом, проблема количественного расчёта термоиндуцированных запрещённых отражений состоит из двух сложных математических задач:

- 1) моделирование с помощью метода «*ab initio*» молекулярной динамики динамических атомных тепловых смещений;
- 2) квантовомеханический расчёт резонансной структурной амплитуды.

Надо отметить, что изучение запрещённых отражений даёт ценную информацию о расщеплении электронных состояний в кристаллах. Термоиндуцированные отражения представляют особый интерес, поскольку они возникают благодаря искажению электронных состояний вследствие тепловых колебаний атомов. Их существование является прямым подтверждением хорошо известного в физике адиабатического приближения.

В настоящей работе методом первопринципной молекулярной динамики проводится моделирование мгновенных атомных конфигураций германия при различных температурах и последующий расчёт энергетической зависимости коэффициента поглощения и интенсивности запрещённого отражения 600 вблизи К-края поглощения германия.

Резонансное рассеяние рентгеновского излучения

В традиционной рентгеновской дифракции атомный рассеивающий фактор f_0 является скалярной величиной, пропорциональной заряду ядра Z и зависящей от отношения $\sin \theta / \lambda$, где λ — длина волны падающего излучения, а θ — угол падения. Однако проводимые в последние десятилетия исследования поглощения и дифракции синхротронного излучения вблизи краёв поглощения показали, что атомный рассеивающий фактор содержит дополнительные анизотропные вклады, зависящие от энергии [4, 17, 23]:

$$f_{ij}(E) = (f_0 + f'_0 + if''_0)\delta_{ij} + f'_{ij} + if''_{ij} + f_{ij}^{\text{mag}}, \quad (1)$$

где f_0 описывает нерезонансное (томсоновское) рассеяние, f'_0 и f''_0 — поправки, описывающие эффекты дисперсии и поглощения ($10^{-1}f_0$), $f'_{ij}(E)$ и $f''_{ij}(E)$ ($10^{-1} - 10^{-3}f_0$) описывают анизотропное рассеяние и поглощение, f_{ij}^{mag} ($10^{-2} - 10^{-3}f_0$) — фактор, отвечающий за магнитное нерезонансное рассеяние. В рентгеновской оптике именно добавка, связанная с анизотропным членом $f_{ij} = f'_{ij} + if''_{ij}$ отвечает за явления, аналогичные наблюдаемым в оптике видимого диапазона, а именно за двулучепреломление и дихроизм.

Для получения амплитуды рассеяния рентгеновского излучения необходимо рассмотреть гамильтониан взаимодействия электромагнитного излучения с кристаллом в виде [2]:

$$H = \sum_j \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right)^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times \left(\mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right) + \sum_{k\lambda} \hbar\omega_k \left(c^+(k\lambda)c(k\lambda) + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где \mathbf{p}_j — импульс j -го электрона, $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ — векторный потенциал электромагнитного поля в месте нахождения электрона, V_{ij} — потенциал взаимодействия частиц в среде, \mathbf{s}_j — спин j -го электрона, $c^+(k\lambda)$ и $c(k\lambda)$ — операторы рождения и уничтожения фотона с волновым вектором k и поляризацией λ . Этот гамильтониан приводит к уравнению Паули и учитывает взаимодействие электромагнитного поля со спином частицы. Первые два члена в (2) рассматриваются в обычной теории взаимодействия рентгеновского излучения со средой. Члены,

учитывающие спин, впервые были включены в рассмотрение в [46] и рассмотрены более подробно в [15, 16]. Эти работы показали, что рассеяние рентгеновского излучения чувствительно к магнитным свойствам кристалла. В настоящее время метод магнитного рентгеновского рассеяния широко используется на синхротронах для изучения магнитных свойств кристаллов и многослойных структур [49, 52].

Используя (2), во втором борновском приближении можно вычислить резонансный атомный фактор:

$$f'_{jk} + i f''_{jk} = \frac{m}{\hbar^3 \omega} \sum_{v,g} (E_v - E_g)^3 p_g \frac{\langle g | O_j^* | v \rangle \langle v | O_k | g \rangle}{\hbar \omega - (E_v - E_g) - i\Gamma/2} \approx \frac{mE^2}{\hbar^2} \int_{E_{\text{Fermi}}}^{\infty} \frac{\sum_{v,g} \langle g | O_j^* | v \rangle \langle v | O_k | g \rangle}{E - (E_v - E_g) - i\Gamma/2} dE, \quad (3)$$

где E_g и E_v — энергии основного и возбуждённого электронных состояний, p_g — вероятность существования основного состояния, $\Gamma(E)$ — полная ширина возбуждённого состояния.

Оператор \hat{O} может быть представлен в виде

$$\hat{O} = \mathbf{r} \left(1 - \frac{i}{2} \mathbf{k} \mathbf{r} - \frac{1}{6} (\mathbf{k} \mathbf{r})^2 + \dots \right).$$

Используя это приближение, анизотропную часть резонансного рассеивающего фактора можно записать в виде

$$f_{ij} = D_{jk} - \frac{i}{2} (k_m^e I_{jkm} - k_m^{s*} I_{kjm}) + \frac{1}{4} k_m^s k_n^e Q_{jkmn} - \frac{1}{6} (k_m^e k_n^e O_{jkmn} + k_m^s k_n^s O_{jknm}),$$

где

$$D_{jk} = \sum_{v,g} \langle g | r_j | v \rangle \langle v | r_k | g \rangle -$$

резонансный атомный фактор в диполь-дипольном приближении,

$$I_{jkm} = \sum_{v,g} \langle g | r_j | v \rangle \langle v | r_k r_m | g \rangle$$

соответствует диполь-квадрупольному приближению,

$$Q_{jknm} = \sum_{v,g} \langle g | r_j r_k | v \rangle \langle v | r_n r_m | g \rangle -$$

квадруполь-квадрупольный вклад в резонансное рассеяния,

$$O_{jk} = \sum_{v,g} \langle g | r_j | v \rangle \langle v | r_k r_n r_m | g \rangle -$$

диполь-октупольный член. В приведённых выражениях энергетический множитель для простоты опущен.

Тензоры обладают следующими свойствами симметрии. Диполь-дипольный тензор в немагнитных кристаллах симметричен по перестановке тензорных индексов ($D_{jk} = D_{kj}$). Для магнитных кристаллов в диполь-дипольном тензоре присутствует антисимметричная часть. Диполь-квадрупольный тензор удобно разделить на симметричную I_{jkm}^{dqs} и антисимметричную I_{jkm}^{dqa} части: $I_{jkm}^{dqs} = I_{kjm}^{dqs}$, $I_{jkm}^{dqa} = -I_{kjm}^{dqa}$. Для квадруполь-квадрупольного вклада справедливы соотношения $Q_{jmnt}^{qa} = Q_{njmt}^{qa} = Q_{jnmt}^{qa} = Q_{tmjn}^{qa}$.

Для описания брэгговской дифракции рентгеновского излучения удобно использовать тензорный структурный фактор:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = \sum_s \exp(-M) f_{ij}^s \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}^s),$$

где $\exp(-M)$ — фактор Дебая—Валлера, f_{ij}^s — тензорный атомный фактор, соответствующий s -му атому в элементарной ячейке с координатами \mathbf{r}^s , $\mathbf{H} = (hkl)$ — вектор обратной решётки.

В традиционной брэгговской дифракции существуют рефлексы, структурный фактор которых обращается в нуль как следствие симметрии кристалла, — «погасания» [35]. Правила погасаний перечислены в [35] и объясняются следующими причинами:

- 1) центрированностью кристаллической решётки;
- 2) наличием винтовых осей и плоскостей скользящего отражения;
- 3) частными положениями атомов.

«Запрещённые» отражения могут возникать вблизи краёв поглощения только в тех узлах обратной решётки, которым соответствуют погасания вследствие причин (2) и (3). Нерезонансные «запрещённые» отражения, например отражения 222 в кристаллах со структурой алмаза [9], связаны только со специальными условиями погасаний (3), тогда как резонансные запрещённые отражения могут нарушать общие условия погасаний (2). При резонансном рассеянии рентгеновского излучения тензорный атомный фактор существенно зависит от локального окружения резонансного атома, которое влияет на волновые функции возбуждённого состояния (тогда как волновые функции внутренних оболочек не подвержены влиянию окружения). Даже в диполь-дипольном приближении анизотропия атомного фактора снимает погасания, связанные с винтовыми осями и плоскостями скользящего отражения. В результате резонансного рассеяния атомами, принадлежащими определённой кристаллографической позиции, брэгговские отражения могут возникнуть там, где их интенсивность обращается в нуль при энергиях вдали от краёв поглощения. Однако в отдельных случаях погасания не снимаются из-за диполь-дипольного вклада в резонансный атомный фактор, например, если симметрия окружения резонансного атома является тетраэдрической или кубической. Такая ситуация имеет место в кристалле германия, группа симметрии которого $Fd\bar{3}m$ содержит винтовые оси и плоскости скользящего отражения, но локальная тетраэдрическая симметрия положений

атомов $\bar{4}3m$ не приводит к возникновению отражений с учётом диполь-дипольного вклада. Тем не менее отражения могут возникнуть из-за диполь-квадрольного вклада в резонансный атомный фактор [51] или теплового движения атомов.

Даже слабые статические смещения могут существенно повлиять на тензорный резонансный фактор, поскольку они нарушают тетраэдрическую симметрию положений атомов германия. В соответствии с адиабатическим приближением электронная подсистема следует за движениями ядер, поэтому её конфигурация меняется с течением времени. Однако для рентгеновского рассеяния эти конфигурации можно считать статическими, поскольку характерное время взаимодействия с электронной подсистемой много меньше типичного времени тепловых колебаний. Поэтому диполь-дипольный атомный фактор f_{ij} непрерывно меняется со временем. Для того чтобы вычислить резонансный структурный фактор, необходимо провести вычисления для отдельных атомных конфигураций, а затем провести усреднение:

$$F_{ij}^{\text{TMI}} = \sum_s \langle f_{ij}^s \exp i\mathbf{H}\mathbf{r}^s \rangle.$$

В [26] для описания термоиндуцированного резонансного рассеяния рентгеновского излучения предполагалось, что резонансный атомный фактор линейно зависит от смещений только самого резонансного атома. Позднее в [6, 27, 37, 44] были учтены корреляции смещений соседних атомов. Были смоделированы мгновенные атомные конфигурации, которые затем использовались для расчёта резонансной дифракции рентгеновского излучения. Несмотря на то что модель была довольно грубой, полученные данные качественно соответствовали экспериментальным данным. Далее мы предполагаем провести моделирование мгновенных атомных конфигураций при различных температурах с помощью метода «ab initio» молекулярной динамики.

Метод «ab initio» моделирования тепловых колебаний атомов германия

Для количественного моделирования тепловых колебаний атомов германия, т. е. для максимально точного решения уравнений движения нами использовался метод молекулярной динамики. Знание траекторий каждой частицы в модели объекта в принципе позволяет рассчитать любое свойство системы. Однако задача нахождения межчастичных потенциалов значительно осложняет использование метода молекулярной динамики.

Классический метод молекулярной динамики был предложен в середине 50-х годов XX века [10, 11]. Его основная идея заключается в компьютерном расчёте траекторий движения частиц, моделирующих конкретный физический объект: отдельную крупную молекулу, жидкость или твёрдое тело. Специфика любой системы выражается в форме потенциалов и сил межчастичного взаимодействия.

Поскольку эти потенциалы для реальных веществ либо неизвестны, либо определены приближённо, то в методе молекулярной динамики имеют дело с более или менее точной моделью вещества. Более того, практически все расчёты по методу молекулярной динамики выполнены с использованием классической механики.

Для того чтобы начать моделирование, необходимо задать начальные координаты частиц системы в объёме так называемого основного куба. Для увеличения эффективного размера системы и повышения точности расчётов, применяют периодические граничные условия. Для этого основной куб со всем его содержимым транслируют по трём осям координат, создавая простую кубическую сверхрешётку. Частицы взаимодействуют не только с другими частицами основного куба, но и с частицами в соседних кубах сверхрешётки. Полученная система более упорядочена, чем реальная, и её свойства слегка отличаются от фактических.

В 1985 году Р. Кар и М. Парринелло [18] предложили новый метод молекулярно-динамического моделирования, получивший название моделирование «из первых принципов», *ab initio*, в котором межчастичные силы рассчитываются путём решения квантовомеханического уравнения Шрёдингера на каждом временном шаге метода молекулярной динамики. Сила \mathbf{F}_I , действующая на I -е ядро вычисляется в адиабатическом приближении Борна—Оппенгеймера из теории Хеллманна—Фейнмана [13]:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} - \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ — плотность электронов, соответствующая конфигурации ядер \mathbf{R} , $E_N(\mathbf{R})$ — энергия электростатического взаимодействия между различными ядрами:

$$E_N(\mathbf{R}) = e^2 \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (5)$$

$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ — энергия взаимодействия электронов с ядрами:

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}. \quad (6)$$

Взаимодействие внешних электронов с внутренними электронами ионных оболочек описывается специально подобранными псевдопотенциалами. Для каждого конкретного расположения ионов в основном кубе необходимо решить уравнение Шрёдингера для всех валентных электронов. На самом деле нам нужна только электронная плотность $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, которая может быть найдена по схеме Кона—Шэма с использованием приближения локальной плотности для энергии обменных корреляций в межэлектронном взаимодействии. После расчёта плотности электронов $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ определяются силы, действующие на каждый атом модели согласно уравнению (4), и численно решаются ньютоновские уравнения движения ядер. Значительное преимущество первопринципного метода моделирования состоит в отказе от подбора эффективных межчастичных

Таблица 1. Среднеквадратичные отклонения атомов германия при температуре 400 K, вычисленные для различных моделей

Псевдо- потенциал	Гёдеккер		Пердью		моделиро- вание [48]	уравнение (7)
	Берендсен	Нозе	Берендсен	Нозе		
$\langle u^2 \rangle, \text{Å}^2$	0,01091	0,01104	0,01088	0,01102	0,01093	0,01151

потенциалов, за исключением потенциала, учитывающего обменное взаимодействие электронов. Для моделирования тепловых колебаний атомов в германии мы воспользуемся методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном в программе CPMD (Car–Parrinello Molecular Dynamics, молекулярная динамика по Кару–Парринелло) [12, 34, 41, 53].

Вычисление тепловых смещений атомов в германии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) проводилось для суперячейки $2 \times 2 \times 2$, содержащей 64 атома, с учётом периодических граничных условий для температуры 400 K с использованием псевдопотенциалов Гёдеккера [30] и Пердью [45]. Для задания температуры исследуемая система помещалась в термостаты Берендсена [14] и Нозе–Гувера [33, 43].

Для оценки среднеквадратичных тепловых смещений атомов в германии было также использовано приближённое выражение [7]

$$\langle u^2 \rangle = u_0^2 \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\Omega}{2k_B T} \right), \quad (7)$$

где $u_0 = 0,071 \text{ Å}$ — амплитуда нулевых колебаний, $\Omega = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [7]. В таблице 1 представлены величины среднеквадратичных тепловых смещений атомов германия, полученные нами в результате моделирования при помощи программы CPMD, а также данные, взятые из [48] и полученные на основании выражения (7). Как видно из таблицы 1, все полученные результаты находятся в хорошем соответствии между собой и полученным ранее в [48] результатом. В дальнейшем для моделирования тепловых колебаний атомов германия мы используем псевдопотенциал Гёдеккера и термостат Берендсена.

Вычисление атомных тензорных факторов вблизи К-края поглощения германия

Как показано в (3), для вычисления амплитуды рассеяния в области вблизи краёв поглощения нужно провести расчёты матричных элементов. Волновые функции основного состояния атома, когда электрон находится на внутреннем уровне, изолированном от влияния кристаллического поля, хорошо известны.

Однако вычисление волновых функций возбуждённых электронных состояний в кристалле представляет значительные трудности, вызванные необходимостью задания адекватного кристаллического потенциала для проведения подобных расчётов. При вычислении спектров в резонансном поглощении и рассеянии синхротронного излучения эта задача осложняется тем, что при выбивании электрона с основного электронного уровня на нём образуется дырка, которая также даёт вклад в потенциал. Задача вычисления волновых функций в кристаллическом потенциале становится многочастичной и не имеет общего решения. Путём введения одноэлектронного кристаллического потенциала, учитывающего межчастичные взаимодействия, эту задачу стараются свести к одночастичной. Для расчётов волновых функций в сложных многоатомных системах используются различные методы [47]. Наибольшую популярность получил метод многократного рассеяния, в котором хорошо учитываются эффекты рассеяния электронов на центральных областях атомов, где одноэлектронный потенциал наиболее силен, но в этих методах приходится использовать приближённый модельный потенциал типа muffin-tin (МТ) [8].

В рамках этого метода реальный одноэлектронный потенциал кристалла, имеющий достаточно сложный рельеф и не стремящийся к нулю на бесконечности, приближённо заменяется потенциалом типа МТ кластера конечного размера, в центре которого располагается рассеивающий атом. При этом считают, что за пределами выбранного кластера потенциал постоянен и совпадает со средним межатомным потенциалом внутри кластера, называемым нулём МТ. В этом случае все электронные состояния с энергиями, большими нуля МТ, являются состояниями непрерывного спектра, а ниже — дискретного. Одноэлектронный потенциал внутри всех атомных сфер атомов, входящих в рассматриваемый кластер, сферически симметричен относительно центров соответствующих атомов. На начальном этапе построения потенциала МТ, используя электронные плотности свободных атомов, входящих в состав исследуемого кристалла, определяются потенциалы всех атомов, предполагаемые изолированными друг от друга. При проведении атомных расчётов электронные конфигурации всех атомов, кроме рассеивающего, считаются совпадающими с конфигурациями соответствующих свободных нейтральных атомов. Внутри каждой атомной сферы потенциал представляется в виде суммы потенциала соответствующего свободного атома, рассчитанного для свободных электронных состояний, и постоянной добавки, которая учитывает все эффекты, не учтённые при расчёте потенциала свободного атома, как то: перекрытие потенциалов соседних атомов, перераспределение электронов, происходящее при формировании химической связи, многоэлектронные эффекты и т. д.

Основной проблемой при построении потенциала МТ является выбор его параметров. К сожалению, единой методики выбора параметров на данный момент не существует и единственным доступным способом определения параметров является сравнение расчётных зависимостей с экспериментальными результатами.

Для вычисления атомных тензорных факторов вблизи К-края поглощения германия мы использовали программу FDMNES [36,54]. На настоящий момент

времени эта программа является наиболее подходящей для расчётов по резонансной дифракции синхротронного излучения и позволяет проводить расчёт тензорных атомных факторов до октупольного вклада включительно. В этой программе для нахождения электронных волновых функций методом конечных разностей проводится численное решение уравнения Шрёдингера. Для этого реальное пространство разбивается с помощью сетки, в узлах которой задаётся кристаллический потенциал. Когда волновые функции найдены, вычисляется тензорный атомный фактор (3) [36]. Энергетическая зависимость $\Gamma(E)$ (полная ширина возбуждённого уровня) нам не известна и является варьируемым параметром, но её значение на уровне Ферми совпадает с табличным значением [3].

Образовавшееся при поглощении фотона электрон-дырочное возбуждение не является стационарным состоянием электронной подсистемы, а имеет конечное время жизни, превращаясь в более сложные возбуждённые состояния этой подсистемы. Приблизённо учесть конечное время жизни электрон-дырочного состояния можно, приняв, что это возбуждение имеет конечную энергетическую ширину Γ , которая обуславливает его конечное время жизни: $\tau = \hbar/\Gamma$.

Полная ширина Γ складывается из дырочной Γ_H и электронной Γ_E составляющих:

$$\Gamma = \Gamma_H + \Gamma_E. \quad (8)$$

Величина Γ_H не зависит от энергии фотоэлектрона и находится из табличных данных [3], в то время как величина Γ_E , равная нулю около уровня Ферми, быстро растёт с ростом энергии фотоэлектрона [1], достигая максимального значения порядка 3–7 эВ на расстоянии порядка 50–100 эВ над уровнем Ферми [39].

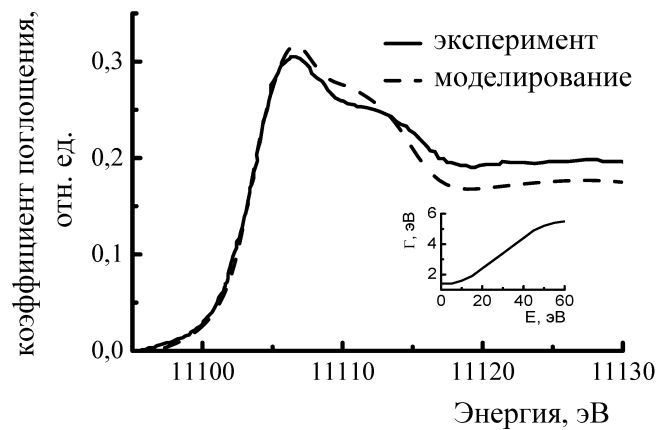


Рис. 1. Экспериментальная (сплошная линия) [38] и расчетная (пунктирная линия) зависимости коэффициента поглощения германия от энергии падающего излучения. На вставке представлена модельная зависимость ширины электрон-дырочного состояния от энергии

Так как коэффициент поглощения практически не зависит от тепловых смещений атомов, то для построения потенциала МТ мы проводили моделирование зависимости коэффициента поглощения германия от энергии падающего излучения вблизи К-края поглощения (11103 эВ). Сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами [38] приведено на рис. 1.

Наилучшее соответствие экспериментальных и расчётных результатов было получено при использовании потенциала МТ с обменно-корреляционным потенциалом Хедина—Лендквиста [31] с 0,1 перекрытием МТ-сфер и шириной электрон-дырочного состояния, представленной на вставке к рис. 1.

В настоящей работе мы проводили вычисление атомных тензорных факторов, коэффициента поглощения и интенсивности термоиндуцированного «запрещённого» отражения 006 в кристалле германия в зависимости от энергии падающего излучения вблизи К-края поглощения германия при температуре 400 К. Моделирование проводилось для мгновенной конфигурации тепловых смещений атомов германия, полученной при помощи программы CPMD и образующей суперячейку $2 \times 2 \times 2$, с использованием потенциала МТ и ширины электрон-дырочного состояния, полученных при моделировании коэффициента поглощения. Количество атомов германия, участвовавших в процессе рассеяния, было равно 47 — минимальному числу атомов, при увеличении которого результат моделирования коэффициента поглощения не изменялся.

На рис. 2 приведены результаты моделирования интенсивности «запрещённого» отражения 600 германия вблизи К-края поглощения германия. Видно, что результаты моделирования находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента [38].

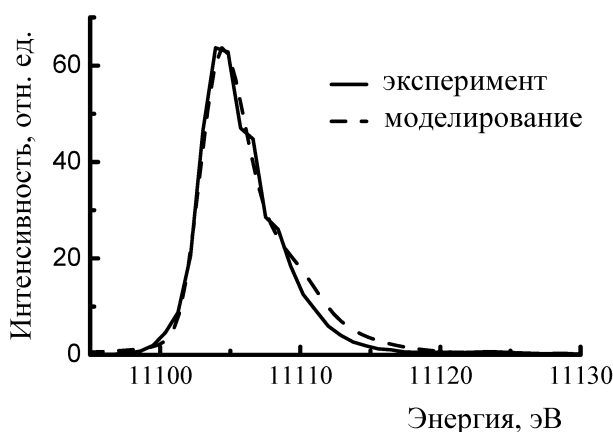


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная линия) [38] и расчётная (пунктирная линия) зависимости интенсивности «запрещённого» отражения 600 германия вблизи К-края поглощения германия в зависимости от энергии падающего излучения

Заключение

Высокая чувствительность резонансной дифракции рентгеновских лучей к искажению локальной симметрии кристаллов делает её перспективным методом для получения детальной информации о структурных, тепловых и электронных свойствах вещества. Преимущество резонансных запрещённых отражений по сравнению с резонансным поглощением и DAFS состоит в том, что они обусловлены рассеянием излучения отдельной группой атомов и не содержат нерезонансного вклада. Хорошо оборудованные станции синхротронного излучения позволили исследовать энергетические и азимутальные зависимости запрещённых отражений во многих кристаллах. Однако численная обработка этих спектров представляет сложную задачу для теоретиков, поскольку не существует аналитических методов расчёта структурной амплитуды некоторых видов отражений. В настоящей статье предлагается новый метод расчёта интенсивности термоиндуцированных отражений. Он включает в себя два этапа: моделирование мгновенных атомных конфигураций методом «ab initio» молекулярной динамики и последующие квантовомеханические расчёты резонансной амплитуды рассеяния для разных конфигураций. Этот метод, использованный для определения температурного поведения отражения 600 в Ge, дал хорошее согласие с экспериментальными результатами. Используемая ранее [27] для обработки отражения 600 методика давала неплохое согласие с экспериментальными данными, но не была достаточно универсальной, т. е. не годилась для других кристаллов. В настоящей работе предлагается метод расчёта интенсивности запрещённых отражений, который может быть использован для любых структур и позволит объяснить многие экспериментальные данные, полученных к настоящему моменту на синхротронах.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-02-00324 и 09-02-01293.

Литература

- [1] Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: Физматгиз, 1962.
- [2] Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. — М.: Наука, 1989.
- [3] Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982.
- [4] Дмитриенко В. Е., Овчинникова Е. Н. Резонансная дифракция синхротронного излучения в кристаллах: новый метод изучения структуры и свойств материалов // Кристаллография. — 2003. — Т. 48, № 6. — С. S59—S77.
- [5] Мухамеджанов Э. Х., Борисов М. М., Морковин А. Н., Антоненко А. А., Орешко А. П., Овчинникова Е. Н., Дмитриенко В. Е. Абсолютная интенсивность и фаза резонансного рассеяния рентгеновских лучей в кристалле германия // Письма ЖЭТФ. — 2007. — Т. 86. — С. 896—900.

- [6] Орешко А. П., Дмитриенко В. Е., Жоли И., Кирфель А., Овчинникова Е. Н. Резонансная дифракция рентгеновского излучения в германии: температурный рост интенсивности «запрещённых» брэгговских рефлексов // Изв. РАН. Сер. физ. — 2004. — Т. 68, № 4. — С. 578 —582.
- [7] Рейсленд Дж. Физика фононов. — М.: Мир, 1975.
- [8] Ястребов Л. И., Кацнельсон А. А. Основы одноэлектронной теории твёрдого тела. — М.: Наука, 1981.
- [9] Advances in Structure Research by Diffraction Methods / Hoppe W., Mason R., eds. — Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [10] Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system // J. Chem. Phys. — 1957. — Vol. 27. — P. 1208—1209.
- [11] Alder B. J., Wainwright T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method // J. Chem. Phys. — 1959. — Vol. 31. — P. 459—466.
- [12] Andreoni W., Curioni A. New advances in chemistry and material science with CPMD and parallel computing // Parallel Comput. — 2000. — Vol. 26. — P. 819—842.
- [13] Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // Rev. Mod. Phys. — 2001. — Vol. 73. — P. 515—562.
- [14] Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. Chem. Phys. — 1984. — Vol. 81. — P. 3684—3690.
- [15] De Bergevin F., Brunel M. Diffraction of X-rays by magnetic materials. I. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds // Acta Cryst. A. — 1981. — Vol. 37. — P. 314—324.
- [16] De Bergevin F., Brunel M. Diffraction of X-rays by magnetic materials. II. Measurements on antiferromagnetic Fe₂O₃ // Acta Cryst. A. — 1981. — Vol. 37. — P. 324—331.
- [17] Blume M. Magnetic effects in anomalous dispersion // Resonant Anomalous X-ray Scattering / Materlik G., Sparks C. J., Fisher K., eds. — Amsterdam: Elsevier, 1994.
- [18] Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 55. — P. 2471—2474.
- [19] Collins S. P., Laundry V. D., Dmitrienko V. E., Mannix D., Thompson P. Temperature-dependent forbidden resonant x-ray scattering in zinc oxide // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 064110-1—064110-4.
- [20] Detlefs C. Polarization analysis of K-edge resonant X-ray scattering of germanium // Physica B. — 2004. — Vol. 345. — P. 45—48.
- [21] Dmitrienko V. E. Forbidden reflections due to anisotropic X-ray susceptibility of crystals // Acta Cryst. A. — 1983. — Vol. 39. — P. 29—35.
- [22] Dmitrienko V. E. Anisotropy of X-ray susceptibility and Bragg reflections in cubic crystals // Acta Cryst. A. — 1984. — Vol. 40. — P. 89—95.
- [23] Dmitrienko V. E., Ishida K., Kirfel A., Ovchinnikova E. N. Polarization anisotropy of X-ray atomic factors and «forbidden» resonant reflections // Acta Cryst. A. — 2005. — Vol. 61. — P. 481—493.
- [24] Dmitrienko V. E., Ovchinnikova E. N. Resonant X-ray diffraction: «forbidden» Bragg reflections induced by thermal vibrations and point defects // Acta Cryst. A. — 2000. — Vol. 56. — P. 340—347.

- [25] Dmitrienko V. E., Ovchinnikova E. N. Chirality-induced «forbidden» reflection in X-ray resonant scattering // *Acta Cryst. A.* — 2001. — Vol. 57. — P. 642–648.
- [26] Dmitrienko V. E., Ovchinnikova E. N., Ishida K. X-ray spectroscopy of thermally distorted electronic states in crystals // *Письма ЖЭТФ.* — 1999. — Т. 69. — С. 885–889.
- [27] Dmitrienko V. E., Ovchinnikova E. N., Kolchinskaya A. M., Oreshko A. P., Bazhanov D. I., Kokubun J., Ishida K., Collins S. P., Mukhamedzhanov E. Kh. Modeling of the thermal-motion-induced effects in resonant X-ray diffraction observed for Ge and ZnO // *AIP Conf. Proc.* — 2008. — Vol. 999. — P. 1–11.
- [28] Finkelstein K. D., Shen Q., Shastri S. Resonant x-ray diffraction near the iron K-edge in hematite // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69. — P. 1612–1615.
- [29] Gibbs D., Harshman D. R., Isaaks E. D., McWhan D. B., Mills D., Vettier C. Polarization and resonance properties of magnetic scattering in holmium // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Vol. 61. — P. 1241–1244.
- [30] Goedecker S., Hutter J., Teter M. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — P. 1703–1710.
- [31] Hedin L., Lendqvist B. I. Explicit local exchange-correlation potential // *J. Phys. C.* — 1971. — Vol. 4. — P. 2064–2083.
- [32] Hodeau J. L., Favre-Nicolin V., Bos S., Renevier H., Lorenzo E., Berar J.-F. Resonant diffraction // *Chem. Rev.* — 2001. — Vol. 101. — P. 1834–1867.
- [33] Hoover W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* — 1985. — Vol. 31. — P. 1695–1697.
- [34] Hutter J. *Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics.* — Univ. Zurich, 2002.
- [35] *International tables for crystallography* / Hahn T., ed. — Dordrecht: Kluwer, 1996.
- [36] Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — P. 125120–125130.
- [37] Kirfel A., Grybos J., Dmitrienko V. E. Phonon-electron interaction and vibration correlation in germanium within a broad temperature interval // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66. — P. 165202-1–165202-7.
- [38] Kokubun J., Kanazava M., Ishida K., Dmitrienko V. E. Temperature-induced distortions of electronic states observed via forbidden Bragg reflections in germanium // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 64. — P. 073203–073207.
- [39] Koningsberger D. C. *X-ray absorption: Principles* // *Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* / Koningsberger D. C., Prins R., eds. — New York: Wiley, 1987.
- [40] Lovesey S. W., Balcar E. A theoretical framework for absorption (dichroism) and the resonance-enhanced scattering of X-rays by magnetic material // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1996. — Vol. 8. — P. 10983–11007.
- [41] Marx D., Hutter J. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry* // *Forschungszentrum Julich, NIC Series.* — 2000. — Vol. 1. — P. 301–449.
- [42] Di Matteo S., Joly Y., Bombardi A., Paolasini L., de Bergevin F., Natoli C. R. Local chiral-symmetry breaking in globally centrosymmetric crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — P. 25402-1–25402-3.
- [43] Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 81. — P. 511–519.

- [44] Ovchinnikova E. N., Dmitrienko V. E., Ishida K., Kirfel A., Collins S. P., Oreshko A. P., Cabaret D., Vadrinskii R. V., Kraizman V. L., Novakovich A. A., Krivitskii E. V., Tolochko B. P. Atomic displacement effects in near-edge resonant «forbidden» reflections // *NIM A*. — 2005. — Vol. 245. — P. 122–126.
- [45] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
- [46] Platzman P. M., Tzoar N. Magnetic scattering of X rays from electrons in molecules and solids // *Phys. Rev. B*. — 1970. — Vol. 2. — P. 3556–3559.
- [47] Rehr J. J., Alberts R. C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure // *Rev. Modern Phys.* — 2000. — Vol. 72. — P. 621–654.
- [48] Schowalter M., Rosenauer A., Titantah J. T., Lamoen D. Computation and parametrization of the temperature dependence of Debye–Waller factors for group IV, III-V and II-VI semiconductors // *Acta Cryst. A*. — 2009. — Vol. 65. — P. 5–17.
- [49] Seve L., Jaouven N., Tonnerre J. M., Raoux D., Bartolome F., Aend M., Felsh W., Rogalev A., Goulon J., Gautier C., Berar J. F. Profile of the induced 5d magnetic moments in Ce/Fe and La/Fe multilayers probed by X-ray magnetic-resonant scattering // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol. 60. — P. 9662–9674.
- [50] Templeton D. H., Templeton L. K. X-ray dichroism and polarized anomalous scattering of the uranyl ion // *Acta Cryst. A*. — 1982. — Vol. 38. — P. 62–67.
- [51] Templeton D. H., Templeton L. K. Tetrahedral anisotropy of x-ray anomalous scattering // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Vol. 49. — P. 14850–14853.
- [52] Tonnerre J.-M. X-ray magnetic scattering // *Proc. of the Int. School «Magnetism and Synchrotron Radiation»*. — 1996. — P. 245–273.
- [53] www.cpmo.org.
- [54] www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation.