

Atom Saçma Faktörlerinin Hesaplanmasında Analitik Yaklaşımlar

Mehmet TAŞER*

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 42031, Konya.

Özet: x-ışını kırınım yöntemleriyle kristal yapı çözümlemesi için yapılan hesaplamalarda, atom saçma faktörlerinin herhangi bir θ açısındaki değerinin bilinmesi gerekir. Bu değer için basit bir analitik fonksiyonla çabucak hesaplanması istenir. Bu çalışmada, atom saçma faktörlerinin $s = \sin \theta / \lambda$ ile değişimini temsil eden bu analitik fonksiyonlardan ikisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu fonksiyonların parametrelere duyarlılıkları tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atom saçma faktörü, analitik fonksiyonlar, eğri uydurma

Analytical Approximations to the Calculation of Atomic Scattering Factors

Abstract: Calculation of crystal structure analysis by using x-ray diffraction methods requires the value of atomic scattering factors at any scattering angle θ . A simple analytical function is necessary for convenient calculation of these factors. In this study, two such functions to represent atomic scattering factors depending on $s = \sin \theta / \lambda$ are comparatively investigated and their sensitivity on the parameters are discussed.

Key words: Atomic scattering factor, analytic functions, curve fitting

Giriş

Kristalli yapıların x-ışını kırınım yöntemleriyle çözümünde kullanılan hesaplamalarda, nötr atomların ve/veya iyonların atom saçma faktörlerine gerek duyulur. Atom saçma faktörü, atom ya da iyonun $\rho(r)$ yük yoğunluğunun Fourier dönüşümü olup,

$$f^o(s) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin(4\pi sr)}{(4\pi sr)} dr \quad (1)$$

denkleminde hesaplanır [1]. Denklem(1) deki $\rho(r)$ yük yoğunluğu çok elektronlu atomlar için tanımlanan çeşitli dalga fonksiyonlarından hesaplanır [1,2,3].Yük yoğunluğunun hesaplanması oldukça karmaşık kuantum mekaniksel işlemleri gerektirir. Bu nedenle herhangi bir atom ya da iyonun atom saçma faktörü, rastgele seçilen $s = \sin \theta / \lambda$ değerleri için değil, belirli aralıkta belirli adımlarla hesaplanır. Bütün atom ve iyonlar için, denklem(1) ile aynı aralıkta ve aynı s değerlerinde yapılan bu hesaplamaların sonucunda bir atom saçma faktörleri tablosu oluşturulur [4].

Kristal yapı çözümü hesaplamalarında, atom saçma faktörlerinin herhangi bir θ açısındaki değerini kolayca elde etmek için, tablodaki her $s = \sin \theta / \lambda$ değerine ait $f^o(s)$ noktalarından geçtiği varsayılan değişken parametrelili analitik bir fonksiyon kullanılır. Bu türden analitik fonksiyonlar birçok araştırmacı tarafından önerilmiştir [1,6,7,8,9]. Bu çalışmada, iki farklı analitik fonksiyon karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

*m.taser@selcuk.edu.tr

Materyal ve Metot

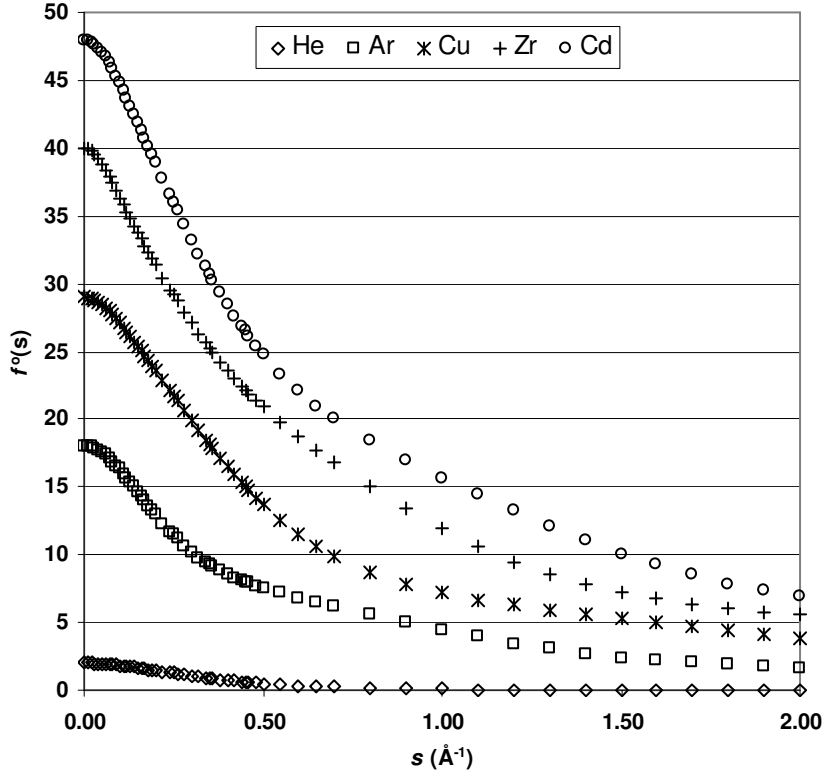
Atom saçma faktörlerinin kolayca hesaplanmasını sağlayan analitik bir fonksiyonu önerebilmek için, atom saçma faktörlerinin $s (= \sin \theta / \lambda)$ ile değişimini bilmek gerekir. Atom saçma faktörleri tablosundan [4] örnek olarak seçilen *He*, *Ar*, *Cu*, *Zr* ve *Cd* atomlarının saçma faktörlerinin $s=0-2 \text{ \AA}^{-1}$ aralığındaki değişimi şekil 1. de verilmiştir. Şekil 1.'e göre, atom saçma faktörleri, tepe değeri $s=0$ da bulunan ve artan s ile azalan bir davranış göstermektedirler. Bu davranış biçimine uyan analitik fonksiyonlardan ilk önerileni,

$$f^G(s) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-b_i s^2} + c \quad (2)$$

olup, a_i , b_i ve c parametreleri doğrusal olmayan eğri uydurma yöntemiyle belirlenmektedir. Denklem(2) de, $n=4$ alınarak dört gauss eğrisinin çizgisel toplamı şeklinde tanımlanan analitik fonksiyon, atom saçma faktörleri tablosunda [4] $s=0-2 \text{ \AA}^{-1}$ aralığındaki değerlere uydurularak her atom ya da iyon için 9 parametre belirlenmiştir [1]. Bu parametreler de atom saçma faktörleri tablosunda verilmiştir [5].

Önerilen başka bir analitik fonksiyon ise gauss eğrileri yerine sabit genişlikli *lorentz* eğrilerininin i . kuvvetlerinin çizgisel toplamını kullanan,

$$f^L(s) = \sum_{i=0}^n \frac{a_i}{(1 + bs^2)^i} \quad (3)$$



Şekil 1. Bazı nötr atomların saçma faktörlerinin $s=\sin\theta/\lambda$ ile değişimi.

ifade olup, a_i parametreleri, denklem(2) deki fonksiyonun aksine, doğrusal eğri uydurma yöntemiyle belirlenmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada, denklem(3) de $n=4$ ve $b=8$

alınarak tanımlanan fonksiyonun, atom saçma faktörleri tablosunda $s=0-1.4 \text{ \AA}^{-1}$ aralığındaki değerlere uydurulmasıyla 5 parametresi belirlenmiştir. Bu parametrelere göre hesaplanan atom saçma faktörlerinin tablo değerleri ile uyumunun yeterli olduğu, atom saçma faktörlerinin hesaplanmasında bu fonksiyonun kullanılabilmesi ileri sürülmüştür [6].

Anolitik fonksiyonların karşılaştırılması

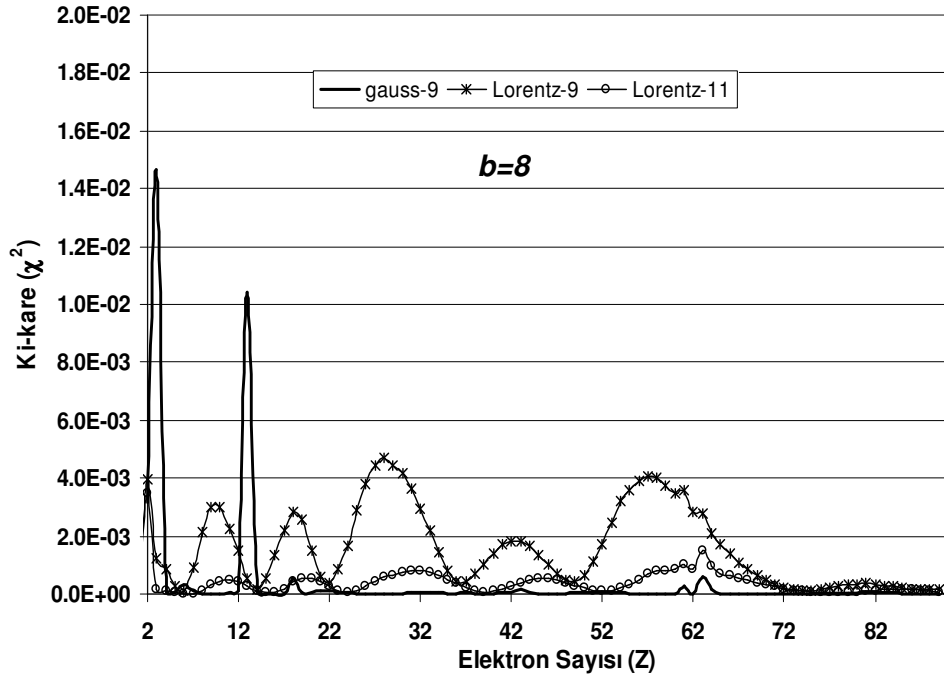
Bu iki analitik fonksiyonun tablo değerleriyle uyumunu özdeş koşullarda karşılaştırmak için, denklem(3) deki fonksiyonun 5 parametresi ($b=8$ alınarak), He 'dan Ac 'a kadar bütün nötr atomlar için, $s=0-2 \text{ \AA}^{-1}$ aralığındaki değerlere uydurularak yeniden belirlenmelidir. Bu karşılaştırmalarda, analitik fonksiyonların her atomun tablo değerleri ile uyumunun ölçütü olarak, $s=0-2 \text{ \AA}^{-1}$ aralığındaki bağıl sapmaların kareleri toplamı olan

$$\chi^2 = \sum_{s=0}^{s=2} \left[\frac{f^{G,L}(s) - f^0(s)}{f^0(s)} \right]^2 \quad (4)$$

ki-kare değeri hesaplanır. Bu değer hangisinde daha küçük ise o fonksiyon daha iyi uyum sağlıyor demektir. Bu karşılaştırma, He 'dan Ac'a kadar bütün nötr atomlar için yapırsa analitik fonksiyonların hangisinin daha başarılı olduğu ortaya çıkar.

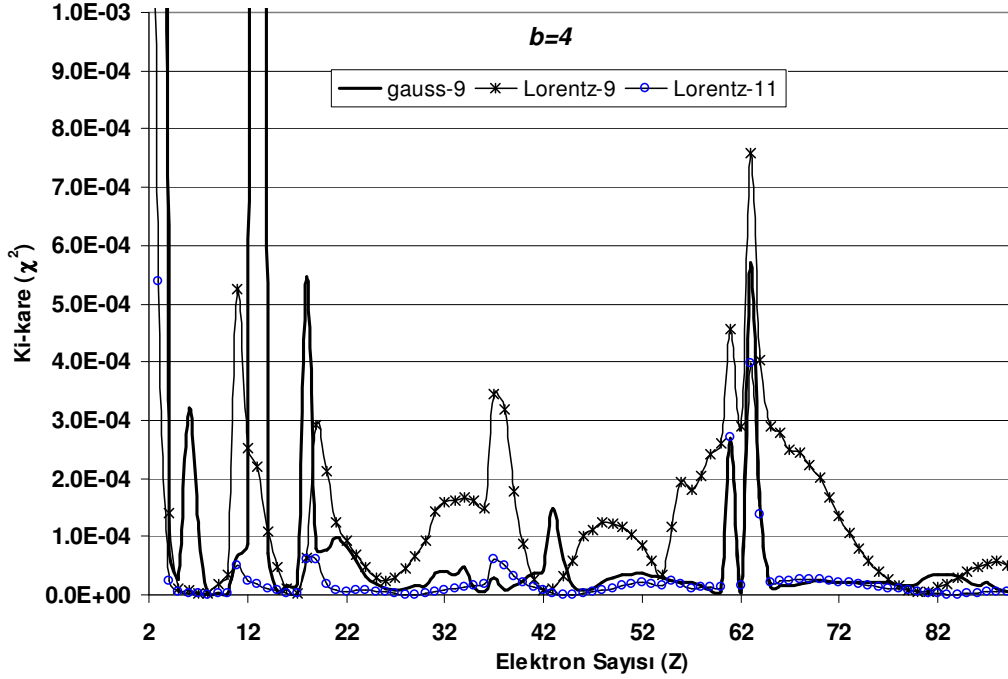
Sonuçlar ve Tartışma

Denklem(3) de $b=8$ ve $n=4$ alındığında 5 parametrelili *lorentz* fonksiyonu, denklem(2) deki 9 parametrelili *gauss* fonksiyonu ile karşılaştırmayacak kadar kötü bir uyum gösterdi. *Lorentz* fonksiyonundaki parametre sayısı n artırıldıkça uyumun arttığı gözlemlendi. Parametre sayısının artırılmasına rağmen 9 ve 11 parametrelili *lorentz* (*lorentz-9* ve *lorentz-11*) fonksiyonlarının uyumunun, 9 parametrelili *gauss* (*gauss-9*) fonksiyonunun uyumundan hala daha kötü olduğu gözlemlendi (Şekil.2). Parametre sayısını daha da arttırarak *lorentz* fonksiyonunun uyumu arttırmak mümkün ancak çok fazla parametre, analitik fonksiyonun sadeliğini ve kullanım kolaylığını ortadan kaldırmaktadır. Bu nedenle terim sayısını daha da arttırarak uyumun kontrolü işlemine devam etmenin bir anlamı yoktur.



Şekil 2. Değişken parametrelili gauss ve lorentz fonksiyonlarının uyumu ($b=8$).

Yukarıdaki işlemlerde, denklem(3) deki lorentz terimlerinin yarı maksimumlarındaki genişliğini ifade eden sabit, $b=8$ alınmıştı. Bu sabit $b=4$ alınarak yukarıdaki uyum işlemleri tekrarlanırsa, yine 5 ve 7 parametrelili lorentz fonksiyonlarının uyumunun 9 parametrelili gauss fonksiyonunun uyumundan daha kötü olduğu bulunur. Ancak, parametre sayısı 9 yapıldığında, uyumun hemen hemen gauss fonksiyonunun uyumuna yaklaştığı; 11 yapıldığında ise uyumun gauss fonksiyonunkinden çok daha iyi hale geldiği görülmüştür. (Şekil.3). Böylece, He ($Z=2$) dan Ac ($Z=89$) 'a kadar 88 tane nötr atomun saçma faktörleri denklem (3) de $b=4$ ve $n=10$ alınarak rastgele bir θ açısı için kolayca hesaplanabilir.



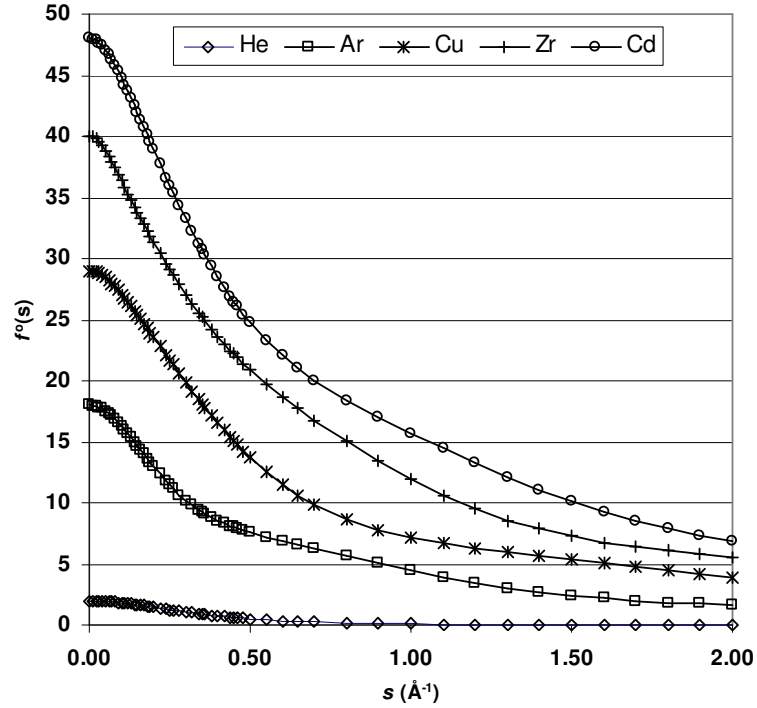
Şekil 3. Değişken parametrelili gauss ve lorentz fonksiyonlarının uyumu ($b=4$).

88 nötr atomun her biri için belirlenen 11 parametrenin tamamını burada vermek mümkün olmadığından, örnek olarak yine Şekil 1. deki nötr atomların parametreleri ve denklem(4) e göre hesaplanan χ^2 uyum ölçütleri tablo 1. de verilmiştir. Bu parametrelere göre hesaplanan atom saçma faktörleri de şekil 4. de verilmiştir.

Tablo 1. Seçilen beş nötr atom için analitik fonksiyon parametreleri

| a_i | He | Ar | Cu | Zr | Cd |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| a_0 | 0.0244 | 1.2392 | -1.2643 | 4.0362 | 4.3601 |
| a_1 | -1.0643 | -8.9476 | 142.1232 | 15.4926 | -25.5544 |
| a_2 | 21.4412 | 362.3857 | -1287.1034 | 174.6929 | 1919.5556 |
| a_3 | -172.8296 | -2060.4104 | 7261.4479 | 427.3279 | -16808.5528 |
| a_4 | 913.5639 | 6197.7540 | -25300.4254 | -7548.9783 | 77252.0506 |
| a_5 | -3033.7207 | -11444.0464 | 57905.9370 | 29264.8604 | --217356.2134 |
| a_6 | 6441.2073 | 13529.0288 | -88350.0600 | -57443.3073 | 394053.9538 |
| a_7 | -8707.7662 | -10139.0618 | 88605.4319 | 63851.9706 | -462626.4244 |
| a_8 | 7237.5670 | 4586.4107 | -55752.8850 | -39350.8031 | 340065.2203 |
| a_9 | -3366.5061 | -1114.1342 | 19795.5505 | 11599.5493 | -142326.8944 |
| a_{10} | 670.0846 | 107.7833 | -2989.7567 | -954.8664 | 25896.5092 |
| χ^2 | 2.97920E-03 | 6.12049E-05 | 1.10694E-06 | 2.19197E-05 | 8.89069E-06 |

Şekil 4. de atom saçma faktörlerinin tablo değerleri sembollerle, analitik fonksiyondan yukarıdaki parametrelerle hesaplanan değerleri ise sürekli düz çizgilerle gösterilmiştir. Sürekli çizgilerle sembollerin çakışmasından uyumun tatmin edici olduğu sonucuna görsel olarak da varılabilir.



Şekil 4. Nötr atomların atom saçma faktörlerinin tablo (sembol) ve hesaplanan (düz çizgi) değerlerinin $s = \sin \theta / \lambda$ ile değişimi.

11 parametrelili Lorentz fonksiyonu, 9 parametrelili gauss fonksiyonuna göre daha fazla parametreye sahip olmasına rağmen daha iyi uyum sağladığı için, atom saçma faktörlerinin hesaplanmasında gauss fonksiyonuna bir alternatif olarak kullanılabilir.

Kaynaklar

1. Doyle, P.A. ve Turner, P.S. **Relativistic Hartree-Fock X-Ray and Electron Scattering Factors**. Acta Cryst. **A24**, 390-397. (1968).
2. Cromer, D.T. **Comparison of Scattering Factors Computed from Four Different Atomic Models**. Acta Cryst. **19**, 224-227. (1965).
3. Cromer, D.T. ve Waber, J.T. **Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions**. Acta Cryst. **18**, 104-109. (1965).
4. Maslen, E. N, Fox, A.,G. ve O'Keefe, M. A. **International Tables for Crystallography, Vol.C**, (1992). *Table 6.1.1.1*
5. Maslen, E. N, Fox, A.,G. ve O'Keefe, M. A. **International Tables for Crystallography, Vol.C**, (1992). *Table 6.1.1.4*
6. Wright, A.C. **A Compact Representation for Atomic Scattering Factors**. Clays and Clay Minerals, **21**, 489-490. (1973).
7. Fox, A.,G. ve O'Keefe, M. A.,Tabbemor, M.A. **Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Atomic Scattering Factors at High Angles**. Acta Cryst. **A45**, 786-793. (1989).
8. Waasmaier, D. ve Kirfel, A. **New Analytical Scattering Factors Functions for Free Atoms and Ions**. Acta Cryst. **A51**, 416-431. (1995).