Формулы расчёта в jmulti

С. В. Иванов

январь 2021

Содержание

Аннотация

В этой статье приведена математическая запись формул по которым ведется вычисление интенсивности двухволновой дифракции.

1. Атомный фактор

Для расчёта атомного фактора используются данные из международных кристаллографических таблиц, том C [1]

Из таблицы 4.2.6.8 (Dispersion corrections for forward scattering) берутся поправочные коэффициенты f' и f''. Для промежуточных значений длины волны используется линейная интерполяция табличных значений.

В зависимости от значения величины $\sin\theta/\lambda$ для расчёта атомного фактора используются разные таблицы. Для интервала $0 <= \sin\theta/\lambda <= 2.0$ используется таблица 6.1.1.4 (Coefficients for analytical approximation to the scattering factors of Tables 6.1.1.1 and 6.1.1.2) и формула:

$$f(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp(-b_i(\sin\theta/\lambda)^2) + c \tag{1}$$

Для интервала $2.0 < \sin\theta/\lambda$ используется таблица 6.1.1.5 (Coefficients for analytical approximation to the scattering factors of Table 6.1.1.1 for the range $2.0 < \sin\theta/\lambda < 6.0$ Å^{-1}) и формула:

$$f(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=0}^{3} a_i(\sin\theta/\lambda)^i \tag{2}$$

Величина $\sin\theta/\lambda$ рассчитывается из условия Брегга по формуле:

$$\sin\theta/\lambda = \frac{\sqrt{d_{hkl}}}{2}, \tag{3}$$

где d_{hkl} обратный квадрат расстояния между кристаллографическими плоскостями соответствующих индексам Миллера hkl.

$$d_{hkl} \quad = \quad \frac{\left(\frac{h\sin\alpha}{a}\right)^2 + \left(\frac{k\sin\beta}{b}\right)^2 + \left(\frac{l\sin\gamma}{c}\right)^2 + \frac{2kl\cos\alpha}{bc} + \frac{2hl\cos\beta}{ac} + \frac{2hk\cos\gamma}{ab}}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \tag{4}$$

$$\begin{gathered}(\frac{h*h*\sin\alpha*\sin\alpha}{a*a} + \frac{k*k*\sin\beta*\sin\beta}{b*b} + \frac{l*l*\sin\gamma*\sin\gamma}{c*c} + \\ \frac{2*k*l*\cos\alpha}{b*c} + \frac{2*h*l*\cos\beta}{a*c} + \frac{2*h*k*\cos\gamma}{a*b}) \\ /(1 - \cos\alpha*\cos\alpha - \cos\beta*\cos\beta - \cos\gamma*\cos\gamma + 2*\cos\alpha*\cos\beta*\cos\gamma)\end{gathered} \tag{5}$$

Итоговый атомный фактор это комплексное число образованное суммой $f + f' + if''$.

$$f_a = f + f' + if'' \tag{6}$$

2. Структурный фактор

Структурный фактор отражения от плоскости вычисляется по формуле:

$$F_{hkl} = \sum_a f_a e^{i\pi(hx_a + ky_a + lz_a)} \tag{7}$$

где x, y, z клсталлографические координаты атома в ячейке.

3. Константы и простые соотношения

Классический радиус электрона:

$$r_0 = 2.81794092 * 10^{-5} \tag{8}$$

Длина волны из энергии в кЭв:

$$\lambda = 12.398519/E \tag{9}$$

Угол Брегга основного рефлекса:

$$\theta_b = \text{arcsin}\left(\frac{\lambda\sqrt{d_{hkl}}}{2}\right) \tag{10}$$

Модуль волнового вектора:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{11}$$

Учет взаимодействия с магнитным полем зашит в формулы, но поле задано нулевым.

$$F_{Mag} = 0 + i0 \tag{12}$$
$$F_{DQ} = 0 + i \tag{13}$$
$$F_{QQ} = -1 + i \tag{14}$$

Объем ячейки и базовые вектора обратной решетки:

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \tag{15}$$
$$\vec{a}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{V} \tag{16}$$
$$\vec{b}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{V} \tag{17}$$
$$\vec{c}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{V} \tag{18}$$

$$\chi_0 = \frac{-4\pi r_0 \sum_a Z_a + f' + if''}{k^2 V} \tag{19}$$

4. Отбор пар плоскостей

Перед рассчетом интенсивности рефлекса производится выборка пар прлоскостей (abc плоскость первого отражения, $a'b'c'$ плоскость второго отражения). При этом из условия что нужны только такие пары, которые дают рефлекс в том же направлениии, что и основной от плоскости hkl, следует, что индексы abc и $a'b'c'$ связаны соотношением:

$$a' = h - a, b' = k - b, c' = l - c. \tag{20}$$

Таким образом выбор первой плоскости однозначно определяет и вторую плоскость.

Также производится вычисление структурного фактора двойного отражения F_{hkl}^{abc}, тут верхние индексы abc использованы для обозначения для какой пары плоскостей вычисляется этот структурный фактор.

$$F_{hkl}^{abc} = F_{abc} F_{a'b'c'} \tag{21}$$

Выборка плоскостей осуществляется пребором индексов abc в заданных пределах, в выборку попадают только плоскости удовлетворяюще условиям:

$$\frac{\sqrt{d_{abc}}}{2} <= \frac{5}{\lambda} \tag{22}$$

$$\frac{\sqrt{d_{a'b'c'}}}{2} <= \frac{5}{\lambda} \tag{23}$$

$$|F_{abc}| >= 10^{-6} \tag{24}$$

$$|F_{a'b'c'}| >= 10^{-6} \tag{25}$$

$$|F_{hkl}^{abc}| >= 1 \tag{26}$$

5. Расчет интенсивности рефлексов

В расчете для упрощения формул используется локальные декартовы координаты с базовыми векторами $\vec{a_0}, \vec{b_0}, \vec{n}$. Выбор этих векторов зависит от параметров ячейки и основного рефлекса hkl. Подробности выбора векторов опустим, скажем только, что $\vec{n}$ совпадает с вектором нормали плоскости hkl, а угол ψ отсчитывается от вектора $\vec{a_0}$ в направлении $\vec{b_0}$.

Волновой вектор $\vec{k}$ и вектора поляризации падающего излучения $\vec{e_s}, \vec{e_p}$ и после рассеяного $\vec{e'_p}$:

$$\vec{k} = k\left(\cos\theta_b \cos\psi \vec{a_0} + \cos\theta_b \sin\psi \vec{b_0} + -\sin\theta_b \vec{n}\right) \tag{27}$$

$$\vec{e_s} = -\sin\psi \vec{a_0} + \cos\psi \vec{b_0} \tag{28}$$

$$\vec{e_p} = \sin\theta_b \cos\psi \vec{a_0} + \sin\theta_b \sin\psi \vec{b_0} + \cos\theta_b \tag{29}$$

$$\vec{e_p'} = -\sin\theta_b \cos\psi \vec{a_0} - \sin\theta_b \sin\psi \vec{b_0} + \cos\theta_b \vec{n} \tag{30}$$

Здесь a, b, c это индексы отобранных на предыдущем шаге прлоскостей.

$$\vec{p} = a\vec{a}_{Rec} + b\vec{b}_{Rec} + c\vec{c}_{Rec} \tag{31}$$

$$\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{p} \tag{32}$$

$$\mathbf{k}_n^2 = |\vec{k} + \vec{p}| \tag{33}$$

$$k_{ns} = \vec{k}_n \cdot \vec{e_s} \tag{34}$$

$$k_{np} = \vec{k}_n \cdot \vec{e_p} \tag{35}$$

$$k'_{np} = \vec{k}_n \cdot \vec{e_p'} \tag{36}$$

$$F_{Mult}^{ss} = \frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc}(\vec{k}_n^2 - k_{ns}^2)}{\vec{k}_n^2(1-\chi_0) - k^2} \tag{37}$$

$$F_{Mult}^{pp} = \frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc}(\vec{k}_n^2 \cos 2\theta_b - k_{np}k'_{np})}{\vec{k}_n^2(1-\chi_0) - k^2} \tag{38}$$

$$F_{Mult}^{ps} = -\frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} k'_{np} k_{ns}}{\vec{k}_n^2(1-\chi_0) - k^2} \tag{39}$$

$$F_{Mult}^{sp} = -\frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} k_{ns} k_{np}}{\vec{k}_n^2(1-\chi_0) - k^2} \tag{40}$$

$$\tag{41}$$

$$
\begin{aligned}
c_{QQ} &= F_{QQ} \sin 3\psi && (42)\\
|F^{ss}_{Mod}| &= |F^{ss}_{Mult} + F_{Mag}| && (43)\\
|F^{pp}_{Mod}| &= |F^{pp}_{Mult} + F_{Mag}| && (44)\\
|F^{ps}_{Mod}| &= |F^{ps}_{Mult} - F_{Mag} + c_{QQ} + F_{DQ}| && (45)\\
|F^{sp}_{Mod}| &= |F^{sp}_{Mult} + F_{Mag} + c_{QQ} - F_{DQ}| && (46)\\
F^{s}_{Mod} &= |F^{ps}_{Mod}|^2 + |F^{ss}_{Mod}|^2 && (47)\\
F^{p}_{Mod} &= |F^{pp}_{Mod}|^2 + |F^{sp}_{Mod}|^2 && (48)\\
Rr2 &= \frac{|F^{ss}_{Mult} + iF^{sp}_{Mult} - iF_{Mag}|^2 + |iF^{pp}_{Mult} + F^{ps}_{Mult} + F_{Mag}{}^2}{|} 2 && (49)\\
Rl2 &= \frac{|F^{ss}_{Mult} - iF^{sp}_{Mult} + iF_{Mag}|^2 + |-iF^{pp}_{Mult} + F^{ps}_{Mult} + F_{Mag}|^2}{2} && (50)
\end{aligned}
$$

Список литературы

[1] E. Prince, ред. *International Tables for Crystallography*. Springer, 2006. ISBN: 978-1-4020-1900-5.