

## Г л а в а 2. ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

---

Использование излучений трех типов (61). Закон Брэгга (63).	
Экспериментальные дифракционные методы . . . . .	65
Метод Лауэ (65). Метод вращения кристалла (67). Метод порошка (71).	
Вывод уравнения Лауэ для амплитуды рассеянной волны . . . . .	72
Рассеяние решеткой точечных атомов (75). Условия дифракции (76).	
Обратная решетка . . . . .	77
Построение Эвальда (82).	
Зоны Бриллюэна . . . . .	84
Структурный фактор базиса . . . . .	90
Атомный фактор рассеяния, или форм-фактор . . . . .	96
Температурная зависимость линий отражения . . . . .	99
Резюме . . . . .	103
Задачи . . . . .	105
Литература . . . . .	771
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
A. Распространение электромагнитных волн в периодической структуре	717

---

«Дорогой Николай Александрович, Вы заканчиваете свое письмо словами, что человек никогда не увидит атома. Но Вы написали это как раз приблизительно в то же самое время, когда человек уже увидел атомы собственными глазами; если и не сами атомы, то фотографическое изображение, вызванное ими... Для нас, кристаллографов, это открытие имеет чрезвычайное значение...»

*Е. Федоров, 2 октября 1912 г.  
(Выдержка из письма П. А. Морозову [1].)*

Непосредственное микроскопическое изображение структуры кристалла удастся получить лишь в редких случаях. Электронный микроскоп с разрешающей способностью 2 Å может разрешить выступающие плоскости слоистых кристаллов, таких, например, как кристалл графита, но разрешение электронного микроскопа не позволяет в настоящее время осуществлять прямое определение неизвестных кристаллических структур. Непосредственное изображение<sup>1)</sup> расположения атомов на

<sup>1)</sup> Обзор методов эмиссионной (автоэлектронной) микроскопии дан в работе Гуда и Мюллера [2]; см. также [2a]. Единичные атомы элемента с большим атомным весом, нанесенного на углеродную подложку, наблюдались Крю и др. на сканирующем электронном микроскопе с высоким разрешением [3]; используемая в работе [3] электронно-оптическая система фокусирует электроны в пятно диаметром приблизительно 5 Å.

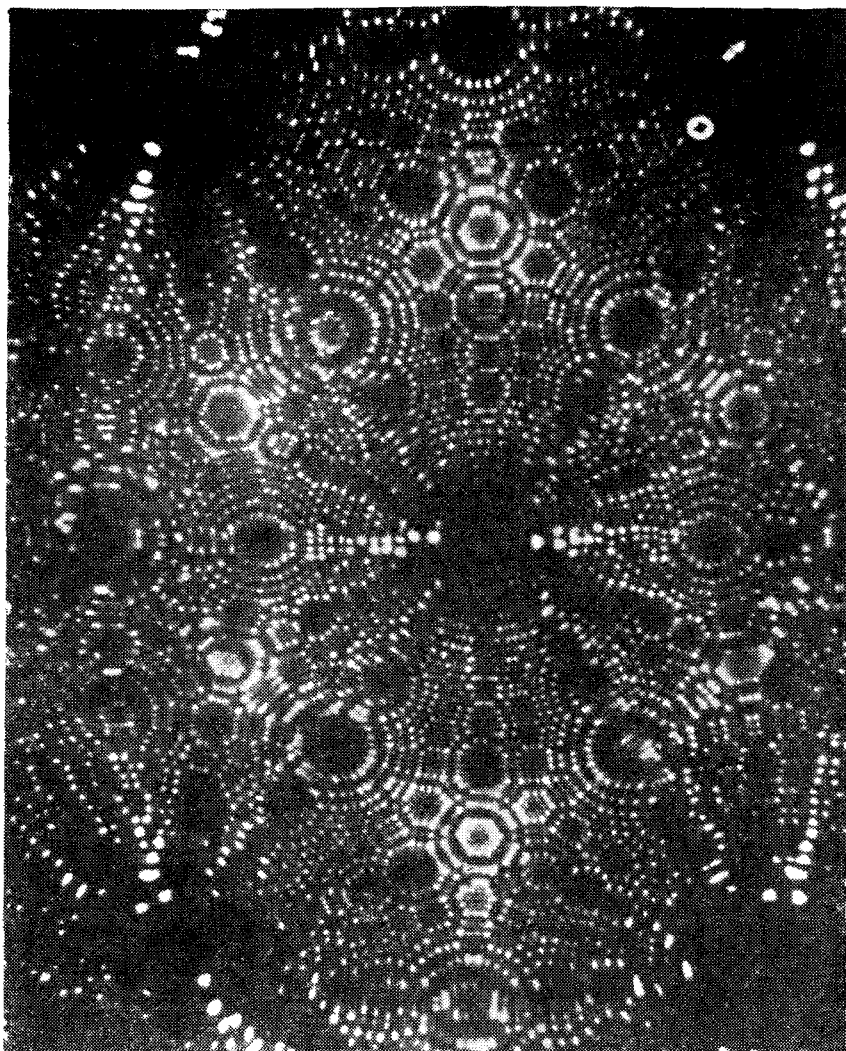


Рис. А. Фотография вольфрамового острия радиусом  $\approx 450 \text{ \AA}$ , полученная на ионном проекторе. (Э. Мюллер.)

поверхности вольфрамового острия показано на рис. А, а непосредственное изображение расположения атомных плоскостей в кристалле, полученное с помощью электронного микроскопа, — на рис. В.

Однако обычно для исследования структуры кристаллов используют дифракцию волн, которые взаимодействуют с атомами; длины этих волн сравнимы с межатомными расстояния-

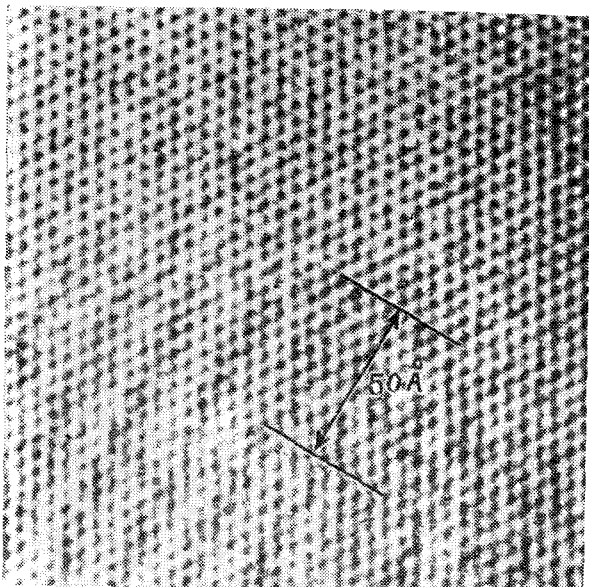


Рис В Электронно-микроскопическая фотография атомных плоскостей кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Увеличение 3 250 000.

ми в кристаллах ( $10^{-8}$  см). Излучения с большей длиной волны не могут выявить деталей структуры на атомном уровне, а более коротковолновое излучение дифрагирует, отклоняясь лишь на очень малые углы, что весьма неудобно. Приведенная выше выдержка из письма Е. Федорова относится как раз ко времени первых опытов по наблюдению дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

Цель настоящей главы состоит в том, чтобы показать, как с помощью дифракции волн в кристалле можно определить размер элементарной ячейки, положения ядер и распределение электронов внутри ячейки.

**Использование излучений трех типов.** Мы исследуем структуру кристалла, используя дифракцию фотонов, нейтронов и, реже, электронов. Угол, на который отклоняется дифрагированная волна, зависит главным образом от кристаллической структуры и от длины волны падающего излучения.

*Рентгеновские лучи.* Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить по его длине волны  $\lambda$ , пользуясь формулой  $\epsilon = h\nu = hc/\lambda$ , где  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек  $= 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек — постоянная Планка.

В более удобных единицах измерения

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12,4}{\epsilon (\text{кэВ})}, \quad (2.1)$$

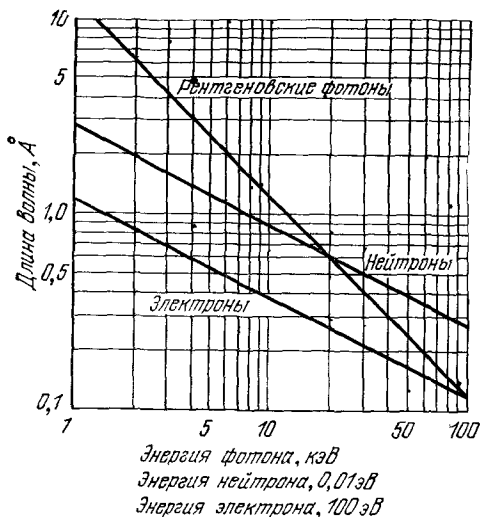


Рис 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов

где  $\lambda$  — длина волны в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), а  $\epsilon$  — энергия в килоэлектрон-вольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ ). Для исследования кристаллов требуется рентгеновское излучение с энергией квантов от 10 до 50 кэВ (см. рис. 2.1). Такое излучение можно получить как за счет торможения быстрых электронов в металлических мишенях (тормозное излучение), так и при неупругом их столкновении с внутренними электронами атомов мишени (характеристическое излучение). Тормозное излучение имеет широкий непрерывный спектр, характеристическое — линейчатый спектр с узкими линиями. Например, при бомбардировке медной мишени быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения (линия  $K_{\alpha 1}$ ) с длиной волны  $1,541 \text{ \AA}$ ; длина волны линии  $K_{\alpha 1}$  молибденовой мишени равна  $0,709 \text{ \AA}$ .

Когда на атом падает электромагнитная волна, она может быть частично или целиком рассеяна электронами этого атома; частота излучения при этом не меняется. Для длин волн, соответствующих оптическому диапазону, порядка  $5000 \text{ \AA}$ , суперпозиция упруго рассеянных отдельными атомами кристалла волн приводит к обычному оптическому преломлению. Однако если длина волны падающего излучения сравнима с постоянной решетки или меньше ее, то можно обнаружить один или более дифрагированных пучков в направлениях, сильно отличающихся от направления падающего пучка.

*Нейтроны.* Длина волны де-Бройля  $\lambda$  нейтрона и его энергия  $\epsilon$  связаны формулой  $\epsilon = h^2/2M_n\lambda^2$ , где  $M_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  — масса нейтрона. (Напомним, что  $\epsilon = p^2/2M_n$ , а длина волны  $\lambda$

связана с импульсом  $p$  соотношением  $\lambda = h/p$ .) В более употребительных единицах

$$\lambda (\text{Å}) \approx \frac{0,28}{[\varepsilon (\text{эВ})]^{1/2}}, \quad (2.2)$$

где  $\varepsilon$  — энергия нейтрона в эВ. Из рис. 2.1 видно, что  $\lambda = 1 \text{ Å}$  при  $\varepsilon \approx 0,68 \text{ эВ}$ .

Благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с «магнитными» электронами твердого тела; поэтому использование нейтронов представляет большую ценность для структурного анализа магнитных кристаллов. В немагнитных материалах нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, образующих решетку.

*Электроны.* Длина волны де-Бройля для электрона  $\lambda$  связана с его энергией уравнением  $\varepsilon = h^2/2m\lambda^2$ , где  $m = 0,911 \times 10^{-27} \text{ г}$  — масса электрона. В более употребительных единицах

$$\lambda (\text{Å}) \approx \frac{12}{[\varepsilon (\text{эВ})]^{1/2}}. \quad (2.3)$$

Поскольку электроны представляют собой заряженные частицы, они сильно взаимодействуют с веществом; глубина их проникновения в кристалл сравнительно невелика. Поэтому структурное исследование методом дифракции электронов наиболее существенно при изучении поверхностей, пленок, очень тонких кристаллов и газов.

**Закон Брэгга**<sup>1)</sup>. Брэгг [4] дал простое объяснение наблюдаемому в кристалле изменению направления лучей, испытывающих дифракцию<sup>2)</sup>. Предположим, что падающие волны зеркально<sup>3)</sup> отражаются от параллельных атомных плоскостей, причем от каждой плоскости отражается лишь очень малая доля падающего излучения, как при отражении от слегка посеребренного зеркала. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки интерferируют с взаимным усилением, как это показано на рис. 2.2. Мы рассматриваем только упругое рассеяние, при котором длины волн фотонов или нейтронов не изменяются при отражении. Неупругое рассеяние (рассеяние, сопровождающееся возбуждением упругих волн в кристалле) рассмотрено в гл. 5.

<sup>1)</sup> В русской научной литературе закон Брэгга обычно называют законом (или условием) Брэгга — Вульфа, поскольку этот закон был получен одновременно и независимо от У. Брэгга русским ученым Г. А. Вульфом в том же 1913 г. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Вывод Брэгга очень прост, но убедителен только потому, что воспроизводит результаты Лауэ [см. выражения (2.22)]. Дифракция от одной атомной плоскости рассматривается в задаче 2.6.

<sup>3)</sup> При зеркальном отражении угол отражения равен углу падения.

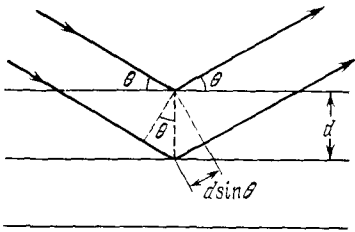


Рис. 2.2. К выводу закона Брэгга  $2d \sin \theta = n\lambda$ ; здесь  $d$  — межплоскостное расстояние для семейства параллельных плоскостей;  $2n\lambda$  есть разность фаз для лучей, отраженных от двух последовательных атомных плоскостей кристалла. Под системой параллельных отражающих плоскостей подразумевается произвольная система плоскостей, в которой каждая плоскость проходит по крайней мере через три неколлинеарные точки решетки. Примеры таких систем показаны на рис. 2.3. Отражающие плоскости не имеют ничего общего с плоскими поверхностями, ограничивающими данный образец, так как рентгеновские лучи и нейтроны проникают насквозь!

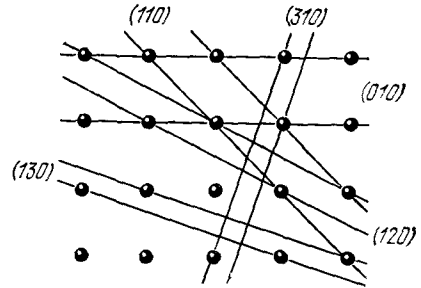


Рис. 2.3. Некоторые системы отражающих плоскостей в простой кубической кристаллической решетке. Показанные плоскости отмечены соответствующим индексом Миллера. Для каждой системы параллельных плоскостей на рисунке показаны только две плоскости. Наименьшее расстояние между параллельными плоскостями уменьшается по мере увеличения индексов Миллера; таким образом, для того, чтобы закон Брэгга выполнялся для плоскостей с большими значениями индексов Миллера, необходимо использовать более коротковолновое излучение. В принципе число различных типов отражающих плоскостей неограниченно, если кристалл бесконечен.

Рассмотрим семейство параллельных, равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей в кристалле; межплоскостное расстояние равно  $d$ . Пусть падающий пучок лежит в плоскости чертежа. Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна  $2d \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол, отсчитываемый от атомной плоскости. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет при интерференции усиливаться в том случае, когда разность хода равна целому числу  $n$  длин волн  $\lambda$ . Таким образом, условие интерференционного максимума при отражении есть

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.4)$$

Это и есть закон Брэгга. Отметим, что хотя по предположению отражение от каждой плоскости и происходит зеркально, только при определенных углах  $\theta$  отраженные от всех параллельных плоскостей лучи складываются синфазно, что приводит к появлению сильного отраженного (дифрагированного) пучка. Наоборот, если бы каждая плоскость полностью отражала падающий пучок, то только первая плоскость из семейства параллельных

плоскостей «чувствовала» бы излучение и зеркальное отражение происходило бы при всех длинах волн.

Закон Брэгга является следствием периодичности пространственной решетки. Он не связан с расположением атомов в ячейке или с базисом в каждом узле решетки. Расположение атомов в базисе определяет лишь относительную интенсивность дифрагированных пучков в различных порядках  $n$  для данного семейства параллельных плоскостей.

Брэгговское отражение имеет место только при длинах волн  $\lambda \leq 2d$ . Вот почему не может быть использован видимый свет! Рассмотрим излучение с длиной волны  $1,54 \text{ \AA}$ , падающее на кубический кристалл с постоянной решетки  $4,00 \text{ \AA}$ . При отражении от семейства параллельных плоскостей (100) в первом порядке ( $n = 1$ ) имеем:

$$\theta = \arcsin(\lambda/2d) = \arcsin(1,54/8,00) = 11^\circ.$$

С уменьшением длины волны уменьшается и угол, так что для гамма-лучей необходимо пользоваться скользящими пучками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

По закону Брэгга (2.4) для отражения необходима определенная связь между  $\theta$  и  $\lambda$ : *рентгеновские лучи с длиной волны  $\lambda$ , падающие на трехмерный кристалл под произвольным углом, вообще говоря, отражаться не будут*. Чтобы выполнить условие закона Брэгга, потребуется подбирать или длины волн, или углы падения (производя сканирование). Обычно такое сканирование производят экспериментально, выбрав область непрерывного изменения значений  $\lambda$  или  $\theta$  (чаще  $\theta$ ). Стандартные методы структурного анализа кристаллов, основанные на дифракции, разработаны именно для этой цели. В современных исследованиях применяются три метода (иногда несколько модернизированных по отношению к описанным ниже).

**Метод Лауэ.** В методе Лауэ узкий (немонохроматический) пучок рентгеновских лучей (или нейтронов) направляется на неподвижно закрепленный монокристаллический образец. Этот пучок содержит рентгеновские лучи с набором длин волн в широком интервале значений. В кристалле происходит «отбор», и дифрагирует только излучение с дискретным набором длин волн  $\lambda$ , таких, что для этих длин волн межплоскостные расстояния  $d$  и углы падения  $\theta$  удовлетворяют закону Брэгга. Метод Лауэ чрезвычайно удобен для быстрого определения симметрии кристалла и его ориентации. Он используется также для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке.

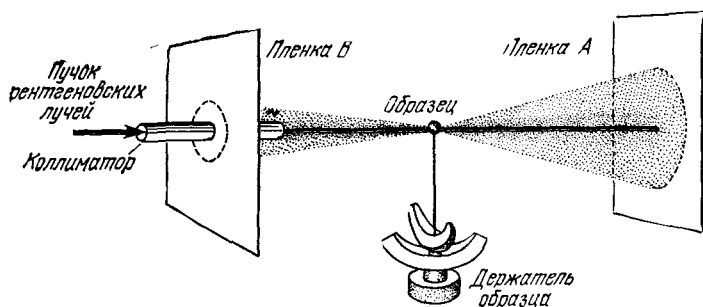


Рис. 2.4. Схема камеры Лауэ. Для получения лауэграммы монокристаллического образца используется рентгеновское излучение, имеющее сплошной спектр. Кристаллодержатель (регулируемый гониометр) позволяет менять ориентацию монокристалла, что часто бывает необходимо и в других экспериментах по физике твердого тела. Рентгеновская пленка *В* используется для получения обратных лауэграмм (обратных дифракционных картин).

На рис. 2.4 показана схема камеры Лауэ. Источник рентгеновских лучей испускает излучение, имеющее сплошной спектр, с длинами волн, например, от  $0,2 \text{ \AA}$  до  $2 \text{ \AA}$ . Система диафрагм позволяет получить хорошо коллимированный пучок. Размеры монокристаллического образца могут не превышать  $1 \text{ мм}$ . Плоская рентгеновская пленка располагается так, что на нее попадают либо проходящие (прямая съемка, положение *А* на рис. 2.4), либо отраженные (обратная съемка, положение *В* на рис. 2.4) дифрагированные пучки. Дифракционная картина состоит из серии пятен (рефлексов); на рис. 2.5 показана такая дифракционная картина для кремния.

Каждая отражающая плоскость кристалла выбирает из падающего пучка излучение с той длиной волны, которая удов-

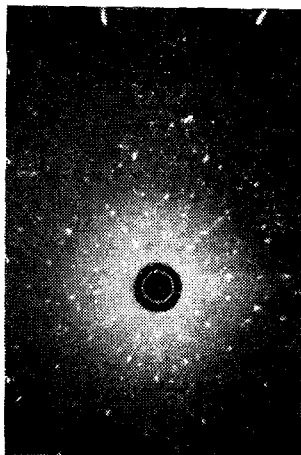


Рис. 2.5. Лауэграмма кристалла кремния, снятая в направлении, близком к  $[100]$ . Видно, что лауэграмма почти инвариантна относительно вращения на угол  $2\pi/4$ . Эта инвариантность обусловлена тем, что в кремнии с направлением  $[100]$  совпадает ось симметрии четвертого порядка. Черное пятно в центре пленки — нерабочая часть пленки. (J. Washburn.)



летворяет закону Брэгга  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Получаемая дифракционная картина характеризует симметрию кристалла: если кристалл, обладающий осью симметрии четвертого порядка, ориентирован так, что эта ось параллельна падающему пучку, то лауэграмма также будет обладать осью симметрии четвертого порядка, что отчетливо наблюдается на рис. 2.5. Лауэграммы широко используются для ориентации кристаллов при экспериментальном изучении различных твердых тел.

Метод Лауэ практически никогда не применяется для определения кристаллической структуры. Дело в том, что одна и та же атомная плоскость может давать несколько отражений различных порядков, так как для получения лауэграмм используется широкий интервал значений длин волн; поэтому отдельные пятна на лауэграмме могут оказаться результатом наложения отражений различных порядков. Это затрудняет определение интенсивности данного отражения, что, в свою очередь, затрудняет определение базиса.

**Метод вращения кристалла.** В методе вращения монокристалл вращается вокруг какой-либо фиксированной оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей (или нейтронов). При изменении угла  $\theta$  различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых может происходить отражение (отражающие положения). На рис. 2.6 показана простая камера, используемая в методе вращения кристалла. Пленка закреплена на внутренней поверхности цилиндрического держателя, который коаксиален оси вращения монокристаллического образца. Обычно размеры образца, необходимые в этом методе, не превышают 1 мм. Монохроматизация падающего рентгеновского пучка обеспечивается фильтрами или с помощью монокристаллического монохроматора, расположенного перед камерой. Падающий пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости кристалла всякий раз, когда, при вращении, значение угла  $\theta$

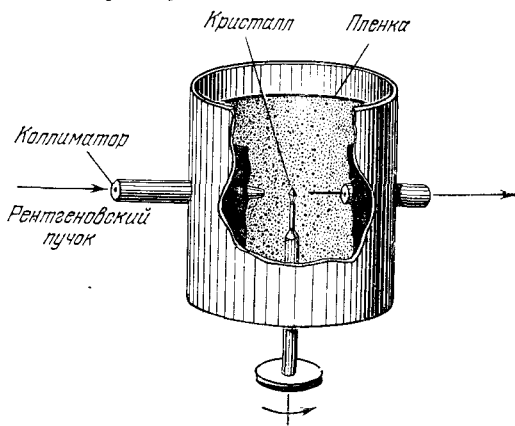


Рис. 2.6. Камера, используемая в методе вращения кристалла. Монокристаллический образец укреплен на вращающейся оси. (Из книги К. Барретта «Структура металлов».)

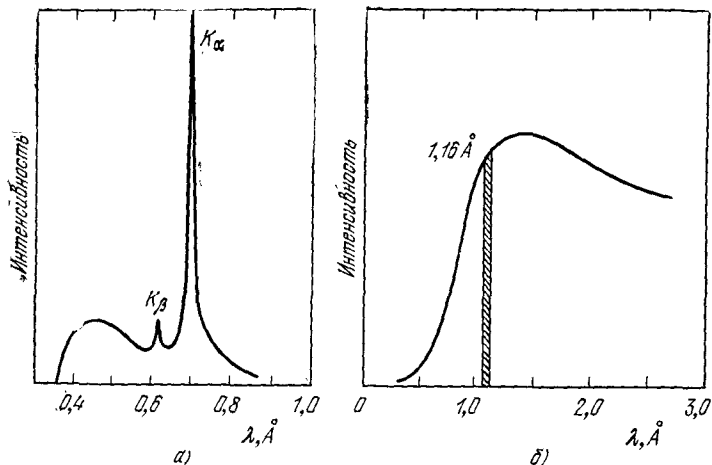


Рис. 2.7. а) Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки с молибденовым антикатодом при напряжении 30 кВ. б) Распределение по энергиям нейтронов, испускаемых реактором; заштрихован интервал длин волн, пропускаемых кристаллом-монохроматором [6].

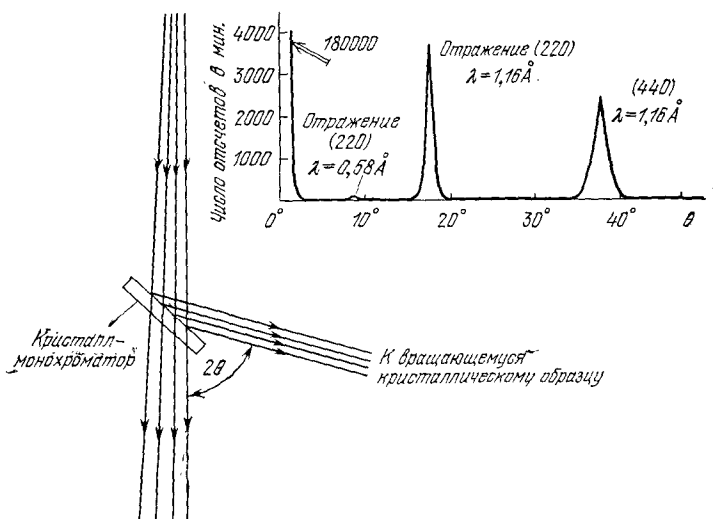
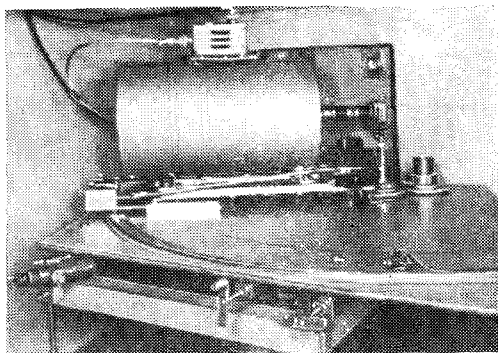


Рис. 2.8. На кристалл-монохроматор падает пучок рентгеновских лучей из трубки или нейтронов из реактора. Монохроматор в результате брэгговского отражения выделяет узкую полосу из широкого диапазона длин волн падающего излучения. Вверху показано разложение (полученное отражением от второго кристалла) пучка нейтронов с  $\lambda = 1,16 \text{\AA}$ , полученного с помощью монохроматора (кристалл флюорита кальция). Максимум интенсивности при  $\lambda = 0,58 \text{\AA}$  составляет менее 1% максимума интенсивности при  $\lambda = 1,16 \text{\AA}$ . Стрелкой показан максимум интенсивности, отвечающий основному пучку (180 000 отсчетов в минуту). Основным является пучок, проходящий через второй кристалл без отражения [6].

Рис. 2.9. Небольшой спектрометр, используемый для исследований методом вращения кристалла (Харуэлл). Большой спектрометр может иметь счетчик нейтронов, окруженный экранирующим материалом. Большинство счетчиков, используемых в экспериментах по дифракции нейтронов, наполнены газообразным трехфтористым бором с обогащением изотопом  $B^{10}$  [6]



удовлетворяет условию Брэгга. Все пучки, отраженные от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости.

На рис. 2.7, а показано спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки с молибденовым антикатодом при напряжении в 30 кВ. На рис. 2.7, б показано распределение по энергиям нейтронов, испускаемых ядерным реактором. Отразив пучок рентгеновских лучей или нейтронов от кристалла-монократора, как показано на рис. 2.8, получают пучок с распределением интенсивности, которое, например, на рис. 2.7, б показано заштрихованной полосой. Простой нейтронный спектрометр, используемый для исследований методом вращения кристалла, изображен на рис. 2.9.

На практике используется несколько разновидностей метода вращения кристалла. Так, в *методе колебаний* вместо того, чтобы вращать кристалл на  $360^\circ$ , его заставляют качаться в ограниченном интервале углов. Ограниченность этого интервала понижает вероятность наложения отражений различных порядков. В *гониометре Вайсенберга*, а также в *прецессионных камерах* синхронно с качающимся кристаллом происходит перемещение пленки. В современных методах применяются также дифрактометры; в них для регистрации дифрагированных пучков используются сцинтилляционные или пропорциональные счетчики. С помощью этих методов возможно автоматическое получение данных, что весьма существенно, так как сложные структуры могут давать большое число отражений (порядка 10 000).

Структура большинства простых кристаллов определена с помощью рентгеноструктурного анализа довольно давно. В настоящее время одной из главных задач рентгеноструктурного анализа является определение конфигурации ферментов с молекулярным весом от 10 до 100 тысяч. Кристаллизация фермента и последующий рентгеноструктурный анализ структуры

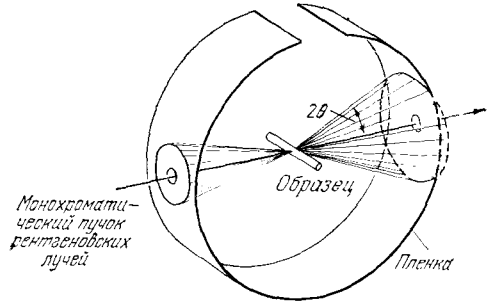
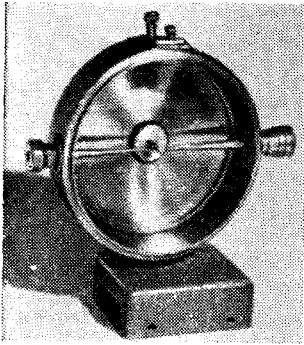


Рис. 2.10. Камера, используемая для рентгеновской дифракции в методе порошка. Используется образец в виде поликристаллического порошка.

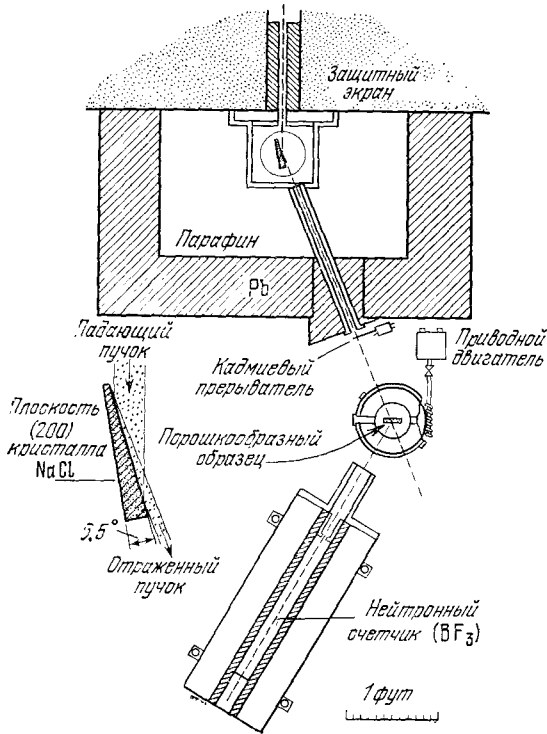


Рис. 2.11 Схема одного из первых нейтронных спектрометров, применяемого в методе порошка [5]. На чертеже показан кристалл-монокроматор (детально показанный в центре слева), щель коллиматора, ограничивающая, второй спектрометр с расположением порошкообразного образца и счетчик

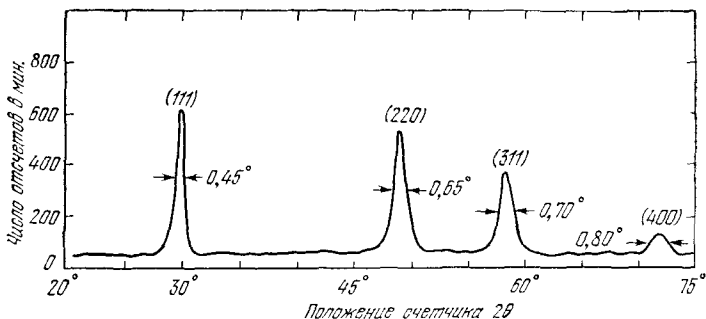


Рис. 2.12. Порошковая нейтронограмма алмаза [6].

кристалла является наиболее эффективным методом определения формы молекулы фермента. В ходе такого анализа необходимо определить координаты 500—5000 атомов в элементарной ячейке, для чего требуется по крайней мере такое же число линий отражения. Вычислительные машины существенно упрощают проблему определения структуры.

**Метод порошка.** В методе порошка (см. рис. 2.10) пучок монохроматического излучения падает на заключенный в тонкостенную капиллярную трубку образец в виде мелкого порошка или мелкозернистого поликристаллического материала. В таком образце присутствуют почти все ориентации кристаллитов. Удобство этого метода состоит в том, что нет необходимости использовать монокристаллические образцы. Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к направлению падающего пучка оказываются ориентированными так, что соответствующий угол удовлетворяет условию Брэгга.

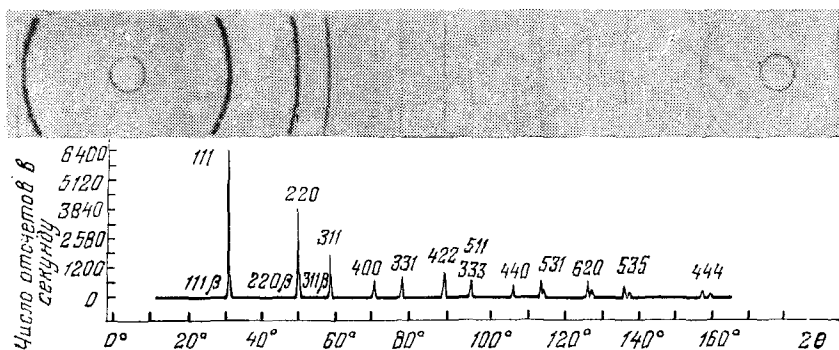


Рис. 2.13. Рентгенограммы кремния, полученные методом порошка (верхняя) и с помощью рентгеновского дифрактометра (нижняя). Верхняя рентгенограмма получена путем регистрации отраженных лучей на пленку, нижняя — с помощью счетчика отраженных лучей. (W. Parrish.)

На рис. 2.11 показана схема одного из первых нейтронных спектрометров, применяемого в Окридже. Пример полученной таким способом порошковой нейтронограммы приведен на рис. 2.12, рентгенограммы — на рис. 2.13. Отраженные лучи выходят из образца по направлению образующих семейства конусов, общая ось которых совпадает с направлением падающего луча. Угол между образующими и направлением первичного луча равен  $2\theta$ , где  $\theta$  — брэгговский угол. Фотографическая пленка, лежащая в плоскости, перпендикулярной к падающему лучу, регистрирует дифракционную картину, состоящую из серии concentрических окружностей.

### ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ЛАУЭ ДЛЯ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯННОЙ ВОЛНЫ

Вывод брэгговского условия дифракции содержит краткое и ясное изложение условия интерференции с взаимным усилением для волн, рассеянных точечными зарядами, расположенными в узлах пространственной решетки. Однако если нас интересует *интенсивность* излучения, рассеянного пространственным распределением электронов внутри каждой элементарной ячейки, то следует произвести более подробный анализ. Наиболее

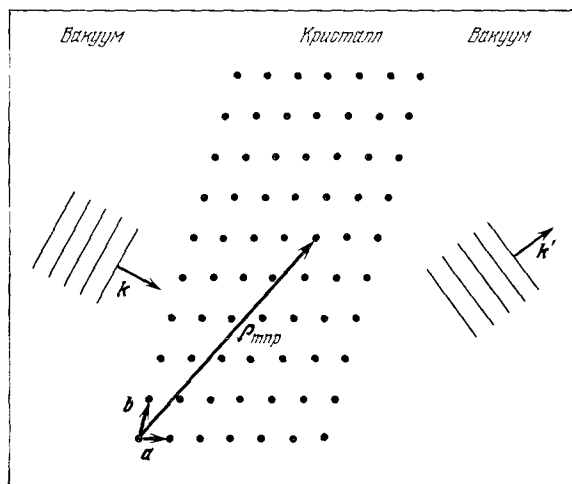


Рис. 2.14. На кристалл падает электромагнитная волна с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Мы хотим найти волновые векторы  $\mathbf{k}'$  выходящих из кристалла волн, которые образовались в результате дифракции на атомах кристалла. Вектор  $\rho_{mnp}$  проводится из точки, принятой за исходную, и принимает все возможные значения в соответствии с выражением  $\rho_{mnp} = ma + nb + pc$ , где  $m, n, p$  — целые числа. Если фазовый множитель падающей волны в точке, выбранной за начало координат внутри кристалла, равен единице, то фазовый множитель этой волны в точке  $\rho_{mnp}$  равен  $\exp[i\mathbf{k} \cdot \rho_{mnp}]$ .

простой метод, предложенный Лауэ, состоит в суммировании вкладов от элементарных волн, рассеянных от каждого элемента кристалла. В другом методе, изложенном в Приложении А, ищутся решения уравнения для электромагнитной волны в среде с диэлектрической проницаемостью, являющейся периодической функцией местоположения внутри кристалла (функцией координат).

В задаче, предложенной Лауэ, нужно найти направления распространения волн, выходящих из кристалла, относительно заданного направления распространения падающей волны (рис. 2.14). Окончательный результат представлен соотношениями (2.20) и (2.22), которые приводятся ниже. Предположим, что ответная реакция (отклик) кристалла является линейной, так что частота  $\omega'$  отраженной волны, порожденной ответной реакцией кристалла, равна частоте  $\omega$  падающей волны. Величина волнового вектора<sup>1)</sup> волны, распространяющейся в вакууме, связана с частотой соотношением  $\omega = ck$ , а так как  $\omega' = \omega$ , то  $k' = k$ , где  $k'$  — величина волнового вектора отраженной волны в вакууме. Таким образом, в итоге имеем:

$$\omega' = \omega, \quad k' = k. \quad (2.5)$$

Мы хотим выразить направление отраженной волны (направление вектора  $k'$ ) через волновой вектор  $k$  падающей волны и векторы примитивных трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  кристаллической решетки. Для  $x$ -компоненты электрического поля падающей волны в свободном пространстве имеем:

$$E(\mathbf{x}) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}. \quad (2.6)$$

Эта волна взаимодействует с рассеивающим центром, находящимся в точке  $\mathbf{p}$ , в результате чего образуется рассеянная волна, выражение для которой можно записать в виде:

$$E_{sc} = CE(\mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} = CE_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r}. \quad (2.7)$$

Здесь пропущен угловой множитель, не имеющий существенного значения. Амплитуда рассеянной волны в точке  $\mathbf{p}$  пропорциональна амплитуде падающей волны<sup>2)</sup> (2.6): это обуславливает появление множителя  $E(\mathbf{p})$  в (2.7);  $C$  — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от особенностей рассеивающего центра. Множитель  $1/r$  необходим для сохранения энергии в потоке рассеянной волны, а все выражение

<sup>1)</sup> Волновой вектор  $\mathbf{k}$  нормален к плоскостям равной фазы; его величина равна  $2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны.

<sup>2)</sup> Мы предполагаем, что кристалл имеет малые размеры, так что в первом приближении затуханием падающей волны внутри кристалла можно пренебречь.

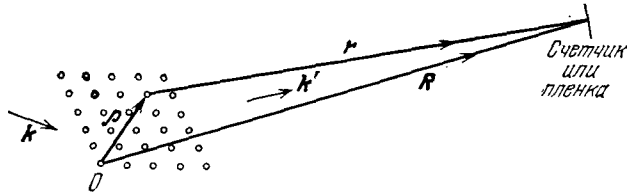


Рис. 2.15. Для вектора  $\mathbf{r}$  можно записать:  $\rho + \mathbf{r} = \mathbf{R}$ , или  $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \rho$ . Возведя обе части последнего выражения в квадрат, получим:

$$r^2 = (\mathbf{R} - \rho)^2 = R^2 - 2\rho R \cos(\rho, \mathbf{R}) + \rho^2.$$

Извлечем квадратный корень и, пренебрегая членами порядка  $(\rho/R)^2$  и выше, получим:

$$r = R \left[ 1 - \frac{2\rho}{R} \cos(\rho, \mathbf{R}) + \left(\frac{\rho}{R}\right)^2 \right]^{1/2} \approx R \left( 1 - \frac{\rho}{R} \cos(\rho, \mathbf{R}) + \dots \right).$$

Фазовый множитель в точке  $O$ : 1 (падающая волна).

Фазовый множитель в точке  $\rho$ :  $e^{i\mathbf{k} \cdot \rho}$  (падающая волна).

Фазовый множитель на пленке в точке  $\mathbf{R}$ :  $e^{i\mathbf{k} \cdot \rho} e^{ikr}$  (рассеянная волна).

является решением радиального волнового уравнения

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E_{sc}(r) = 0, \quad (2.8)$$

имеющего форму классического электромагнитного волнового уравнения в вакууме:

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (2.9)$$

Наша задача заключается в суммировании элементарных волн, рассеянных всеми центрами рассеяния в кристалле, в результате чего мы получим амплитуду суммарной рассеянной волны в точке с радиус-вектором  $\mathbf{R}$ , проведенным из начала координат  $O$  внутри кристалла. В этой точке расположен счетчик фотонов. Из рис. 2.15 мы видим, что расстояние между рассеивающим центром и точкой наблюдения равно

$$r \approx R - \rho \cos(\rho, \mathbf{R}), \quad (2.10)$$

при условии, что пленка находится от кристалла на расстоянии, значительно превышающем его размеры.

Полный пространственный фазовый множитель рассеянной волны с учетом выражений (2.7) и (2.10) можно записать так:

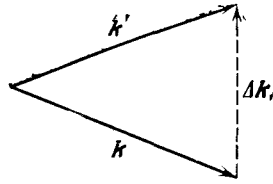
$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \rho + kr)} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \exp \{ i[\mathbf{k} \cdot \rho - k\rho \cos(\rho, \mathbf{R})] \}. \quad (2.11)$$

Так как величина волнового вектора рассеянной волны  $k'$  равна величине волнового вектора падающей волны  $k$ , а направление вектора  $\mathbf{k}'$  совпадает с направлением  $\mathbf{R}$ , то

$$k\rho \cos(\rho, \mathbf{R}) = k'\rho \cos(\rho, \mathbf{k}') = \mathbf{k}' \cdot \rho. \quad (2.12)$$



Рис. 2.16 К определению вектора рассеяния  $\Delta \mathbf{k}$ , равного  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . При упругом рассеянии величины векторов  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{k}$  равны,  $k' = k$ .



Это есть скалярное произведение. Отсюда следует, что фазовый множитель (2.11) можно записать так:

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} + k r)} = e^{i k R} \exp [i(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} - \mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\rho})] = e^{i k R} \exp (-i \boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}), \quad (2.13)$$

где через  $\Delta \mathbf{k}$  обозначено изменение волнового вектора в результате рассеяния (рис. 2.16):

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k}. \quad (2.14)$$

Вектор рассеяния  $\Delta \mathbf{k}$  играет важную роль в теории рассеяния.

С учетом вышеизложенного для волны, рассеянной центром рассеяния в точке  $\boldsymbol{\rho}_{mnp}$ , выражение (2.7) можно записать так:

$$E_{sc}(r) = \left( \frac{C E_0 e^{i k R} e^{-i \omega t}}{R} \right) \exp (-i \boldsymbol{\rho}_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k}), \quad (2.15)$$

где с достаточной степенью точности в знаменателе  $r$  заменено на  $R$ . Выражение для суммарного рассеяния в данном направлении от решетки точечных атомов можно получить с помощью суммирования выражения (2.15) для  $E_{sc}$  по всем точкам решетки. Интересующая нас величина является суммой фазовых множителей:

$$\mathcal{A} \equiv \sum_{mnp} \exp (-i \boldsymbol{\rho}_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k}). \quad (2.16)$$

Для этой суммы определяются разрешенные направления рассеяния, как показано ниже. Наиболее типичным случаем рассеяния является рассеяние на распределении электронной плотности по всему кристаллу. Если рассеяние на элементе объема кристалла  $dV$  пропорционально локальной концентрации электронов  $n(\boldsymbol{\rho})$ , то амплитуда рассеяния пропорциональна интегралу

$$\int dV n(\boldsymbol{\rho}) \exp (-i \boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}). \quad (2.17)$$

**Рассеяние решеткой точечных атомов.** Пусть в кристалле конечных размеров, имеющем форму параллелепипеда, одинаковые точечные центры рассеяния расположены в каждом узле

решетки

$$\varrho_{mnp} = ma + nb + pc, \quad (2.18)$$

где  $m, n, p$  — целые числа, значения которых лежат в пределах от 0 до  $M$ . В этом случае кристалл содержит  $M^3$  примитивных ячеек. Из (2.16) видно, что величина суммарного рассеянного излучения пропорциональна

$$\mathcal{A} \equiv \sum_{mnp} \exp[-i(ma + nb + pc) \cdot \Delta \mathbf{k}]. \quad (2.19)$$

Величину  $\mathcal{A}$  называют *амплитудой рассеяния*.

Сумма, взятая по узлам решетки, максимальна, когда

$$\varrho_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k} = (ma + nb + pc) \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \cdot (\text{целое число}) \quad (2.20)$$

для всех узлов решетки, так как каждый член, имеющий форму  $\exp(-i\varrho_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k})$ , равен единице. Когда  $\Delta \mathbf{k}$  удовлетворяет выражению (2.20), сумма для амплитуды рассеяния в пределах кристалла, имеющего  $M^3$  узлов решетки, дает:

$$\mathcal{A}_{\max} = M^3. \quad (2.21)$$

Отклонение значения  $\Delta \mathbf{k}$  от величины, удовлетворяющей соотношению (2.20), будет значительно уменьшать величину суммы в (2.19). Отложим до решения задачи 2.5 рассмотрение того факта, что амплитуда рассеяния стремится к нулю по мере увеличения числа узлов решетки, если только  $\Delta \mathbf{k}$  не удовлетворяет точно условию дифракции (2.20).

**Условия дифракции.** Величина  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  удовлетворяет условию дифракции (2.20), если следующие три уравнения одновременно удовлетворяются для целых чисел  $h, k, l$ :

$$\boxed{a \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h, \quad b \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi k, \quad c \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l.} \quad (2.22)$$

Эти уравнения называются *уравнениями дифракции Лауэ*. Они могут быть решены относительно вектора  $\Delta \mathbf{k}$ . Если  $\Delta \mathbf{k}$  удовлетворяет уравнениям (2.22), то амплитуда рассеянной волны, выражаемая соотношением (2.19), может быть записана следующим образом:

$$\mathcal{A} = \sum_{mnp} \exp[-2\pi i(mh + nk + pl)], \quad (2.23)$$

где сумма  $mh + nk + pl$  принимает только целые значения, поскольку  $h, k, l, m, n, p$  — целые числа. Для кристаллического

образца в форме параллелепипеда с ребрами  $Ma$ ,  $Mb$ ,  $Mc$  получаем:

$$\mathcal{A} = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{p=0}^{M-1} (1) = M^3, \quad (2.24)$$

где  $\Delta\mathbf{k}$  удовлетворяет уравнениям дифракции Лауэ<sup>1)</sup>.

Решение уравнений Лауэ особенно просто, если кристаллографические оси  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  взаимно перпендикулярны. В этом случае вектор  $\Delta\mathbf{k}$ , удовлетворяющий этим уравнениям, есть

$$\Delta\mathbf{k} = 2\pi \left( \frac{h}{a} \hat{\mathbf{a}} + \frac{k}{b} \hat{\mathbf{b}} + \frac{l}{c} \hat{\mathbf{c}} \right), \quad (2.25)$$

где  $\hat{\mathbf{a}}$ ,  $\hat{\mathbf{b}}$ ,  $\hat{\mathbf{c}}$  — единичные векторы в направлении кристаллографических осей, а  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — целые числа.

Если кристаллографические оси не взаимно перпендикулярны, вектор  $\Delta\mathbf{k}$ , определяемый выражением (2.25), не является уже решением уравнений (2.22), так как в этом случае не все величины типа  $\hat{\mathbf{a}} \cdot \hat{\mathbf{b}}$  равны нулю. Для решения этой задачи в общем виде нам необходимо ввести понятие векторов обратной решетки. Это понятие оказывается настолько полезным и красивым и имеет столь общее применение, что мы будем систематически пользоваться им в нашем изложении при решении всех задач, связанных с волновыми процессами в кристаллах, включая теорию энергетических зон. Понятие обратной решетки было введено Дж. Гиббсом.

## ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Рассмотрим вектор

$$\Delta\mathbf{k} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}, \quad (2.26)$$

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — целые числа, входящие в уравнения Лауэ (2.22), а  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  — подлежащие определению векторы. Подставляя (2.26) в (2.22), мы видим, что (2.26) есть решение уравнений (2.22), если выполнены следующие условия:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} &= 0, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} &= 0, \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} &= 0, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Из первого столбца (2.27) следует, что вектор  $\mathbf{A}$  должен быть перпендикулярен к  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ . Так как векторное произведение

<sup>1)</sup> Так же как и формула Брэгга, уравнения Лауэ представляют собой необходимые условия дифракции. Если элементарная ячейка кристалла содержит более одного атома, то эти уравнения не являются достаточными условиями, так как необходимо также, чтобы структурный фактор (определение его дано ниже) не был равен нулю. Если он равен нулю, то амплитуда рассеянной волны будет равна нулю

$\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  есть вектор, перпендикулярный и к  $\mathbf{b}$ , и к  $\mathbf{c}$ , то для определения  $\mathbf{A}$  остается только пронормировать вектор  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , чтобы удовлетворить уравнению  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi$ . Выбрав

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad (2.28)$$

мы можем удовлетворить всем условиям (2.27). Это и будут *основные векторы обратной решетки*<sup>1)</sup>. Они ортогональны только в том случае, если  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  также ортогональны. Все знаменатели в выражениях (2.28) записаны в виде  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , так как из векторной алгебры известно, что

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}.$$

Эта величина есть объем элементарной ячейки. Любой произвольный набор векторов примитивных трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  приводит к той же самой обратной решетке.

Необходимость отчетливого представления столь же существенна для обратной решетки, как и для реальной кристаллической решетки. Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: кристаллическая решетка и обратная решетка. Они связаны между собой соотношениями (2.28). Можно сказать, что дифракционная картина представляет собой карту обратной решетки кристалла, так же как микроскопическое изображение представляет собой карту реальной структуры кристалла. При повороте кристалла поворачиваются как кристаллическая (прямая), так и обратная решетки. Векторы кристаллической решетки имеют размерность длины, а размерность векторов обратной решетки [длина]<sup>-1</sup>. Кристаллическая решетка — это решетка в обычном, реальном пространстве; обратная решетка — это решетка в пространстве Фурье. Введение понятия «пространство Фурье» обосновывается ниже.

Положение узлов кристаллической решетки  $\mathbf{r}_{mnp}$  определяется выражением:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (m, n, p \text{ — целые числа}). \quad (2.29)$$

Аналогично определяются положения *узлов обратной решетки*, или *векторы обратной решетки*  $\mathbf{G}$ , в пространстве Фурье:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (h, k, l \text{ — целые числа}). \quad (2.30)$$

<sup>1)</sup> Кристаллографы обычно опускают в этих соотношениях множитель  $2\pi$  и обозначают векторы обратной решетки как  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$ ; по большинство физиков, занимающихся теорией твердого тела, сохраняют множитель  $2\pi$ . Между кристаллографами и физиками-твердотельщиками разгорается по этому вопросу ожесточенные споры, а один из выдающихся кристаллографов даже сказал, что Гиббс будет крутиться в могиле со все возрастающей скоростью, пока физики-твердотельщики так глумятся над замечательным изобретением, каковым является обратная решетка. (Рассказано Эвальдом.)

В пространстве Фурье каждая точка имеет смысл, однако узлы обратной решетки, определяемые выражением (2.30), особенно существенны. Выражение для  $\mathbf{G}$  (2.30) совпадает с выражением для  $\Delta \mathbf{k}$  (2.26), так что если  $\Delta \mathbf{k}$  равен какому-либо вектору обратной решетки  $\mathbf{G}$ , то при этом удовлетворяются уравнения дифракции Лауэ.

Для того чтобы понять, какое значение имеют векторы  $\mathbf{G}$ , составим скалярное произведение:

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}_{mnp} &= (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = \\ &= 2\pi (hm + kn + lp) = 2\pi \cdot (\text{целое число}). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}_{mnp}) = 1.$$

**Пример.** *Фурье-анализ периодических распределений.* Концентрацию электронов в кристалле  $n(\boldsymbol{\rho})$  можно выразить в виде ряда Фурье<sup>1)</sup>

$$n(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}}, \quad (2.31)$$

где  $\boldsymbol{\rho}$  — радиус-вектор произвольной точки кристалла. Докажем важную теорему: для произвольной функции, обладающей в решетке трансляционной периодичностью, только те величины  $\mathbf{K}$ , появляющиеся в соответствующем ряду Фурье, являются векторами обратной решетки  $\mathbf{G}$ , которые определены соотношением (2.30). Напишем  $n(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}_{mnp})$ , где  $\boldsymbol{\rho}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$  — трансляция кристаллической решетки:

$$n(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}_{mnp}) = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}_{mnp}). \quad (2.32)$$

Эта функция будет иметь желаемую трансляционную периодичность и будет равна  $n(\boldsymbol{\rho})$ , только если выполняется следующее условие:

$$\mathbf{K} \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = 2\pi \cdot (\text{целое число}). \quad (2.33)$$

Последнее выражение в точности совпадает с условием  $\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}_{mnp} = 2\pi \cdot (\text{целое число})$ , которое встречалось нам выше. Таким образом, (2.31) можно

<sup>1)</sup> Разложение в ряд Фурье вещественной периодической функции  $n(x)$  в одномерном случае обычно записывается следующим образом:

$$n(x) = C_0 + \sum_{p > 0} (C_p \cos px + S_p \sin px), \quad (2.31a)$$

где все коэффициенты  $C$  и  $S$  — действительные числа. Ряд

$$\begin{aligned} n(x) &= n_0 + \sum_{p \neq 0} n_p e^{ipx} = \\ &= n_0 + \sum_{p > 0} [n_p (\cos px + i \sin px) + n_{-p} (\cos px - i \sin px)] \end{aligned} \quad (2.31b)$$

можно привести к виду (2.31a), выбрав соответствующим образом вещественную и мнимую части коэффициентов  $n_p$  и  $n_{-p}$ , которые являются комплексными числами:

$$C_p = \Re \{n_p + n_{-p}\}; \quad S_p = \Im \{n_p - n_{-p}\} = -\Im \{n_p - n_{-p}\}; \quad n_p^* = n_{-p}. \quad (2.31в)$$

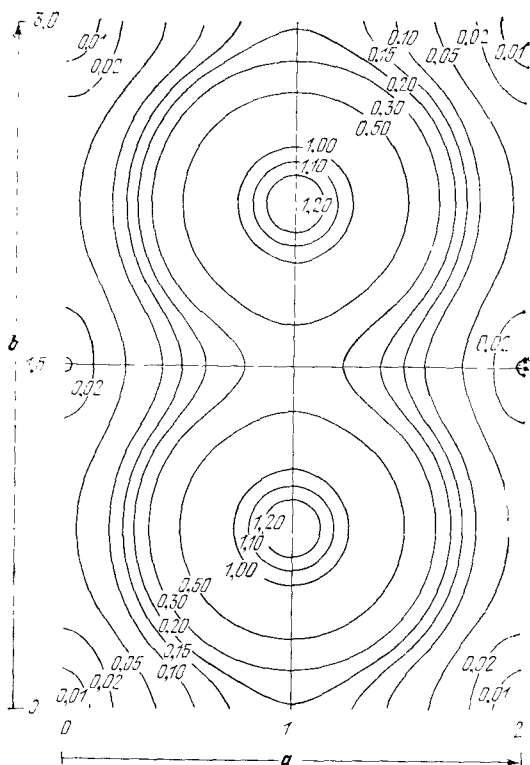


Рис 2.17.

переписать так:

$$n(\rho) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \rho). \quad (2.34)$$

где  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$  есть произвольный вектор обратной решетки. Величины  $h, k, l$  являются целыми числами, как следует из определения вектора  $\mathbf{G}$ .

Набор величин  $n_{\mathbf{G}}$  полностью описывает распределение электронной плотности в кристалле, а также дифракцию рентгеновских лучей. Для того чтобы продемонстрировать эту связь, подставим в (2.17) выражение (2.34):

$$\int dV n(\rho) \exp(-i\rho \cdot \Delta\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int dV \exp(i\mathbf{G} \cdot \rho) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \rho). \quad (2.35)$$

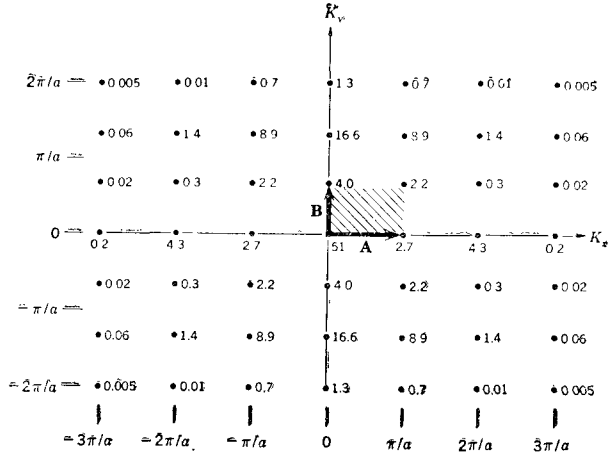
Интеграл равен объему  $V$ , если  $\Delta\mathbf{k}$  равен вектору обратной решетки  $\mathbf{G}$ , и можно показать, что интеграл будет равняться нулю, если  $\Delta\mathbf{k}$  не равен вектору обратной решетки. Соотношение (2.35) убеждает нас в том, что величина  $n_{\mathbf{G}}$  является мерой величины амплитуды дифрагированного луча.

На рис 2.17 и 2.18 приведен пример фурье-анализа периодического распределения в кристалле. На рис. 2.17 показана отдельная прямоугольная примитивная ячейка с осями  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  и базисом, состоящим из двух одинаковых атомов. Контурными линиями соединены места с одинаковой электронной концентрацией. На рис. 2.18 заштрихована ячейка обратной решетки. Около каждого узла обратной решетки приводится значение  $n_{\mathbf{G}}$  для коэффициентов Фурье распределения заряда, показанного на рис. 2.17.

Рис. 2.18 Плотность вероятности можно выразить через ряд Фурье

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}),$$

где  $\mathbf{G}$  — векторы обратной решетки. На рисунке приводятся значения  $|n_{\mathbf{G}}| \cdot 10^3$  в узлах обратной решетки, расположенных вблизи начала фурье-пространства, для распределения заряда, показанного на рис. 2.17. В действительности существует бесконечное число узлов обратной решетки. Обратите внимание на то, как быстро уменьшаются коэффициенты Фурье по мере удаления от  $\mathbf{G} = 0$ . Это характерное уменьшение коэффициентов затрудняет обнаружение дифрагированных рентгеновских лучей при больших значениях  $G$ . Распределение заряда было взято в виде гауссова распределения для упрощения вычислений. Распределение вокруг атома водорода не является гауссовым, а отличается от последнего множителем  $e^{-\lambda r}$ , где  $\lambda$  — константа (Y Tsang.)



В действительности существует бесконечное число узлов обратной решетки. Обратите внимание на то, как быстро уменьшаются коэффициенты Фурье по мере удаления от  $\mathbf{G} = 0$ . Это характерное уменьшение коэффициентов затрудняет обнаружение дифрагированных рентгеновских лучей при больших значениях  $G$ . Распределение заряда было взято в виде гауссова распределения для упрощения вычислений. Распределение вокруг атома водорода не является гауссовым, а отличается от последнего множителем  $e^{-\lambda r}$ , где  $\lambda$  — константа (Y Tsang.)

**Пример. Двухмерная обратная решетка.** Рассмотрим некоторую двухмерную решетку (рис. 2.19), имеющую основные векторы  $\mathbf{a} = 2\hat{x}$ ,  $\mathbf{b} = \hat{x} + 2\hat{y}$ . Найдём основные векторы обратной решетки.

Для того чтобы при решении этой двухмерной задачи мы смогли воспользоваться нашими определениями для трехмерных решеток, предположим, что вектор  $\mathbf{c}$  параллелен оси  $z$ ; в этом случае плоскость, в которой будут лежать векторы обратной решетки  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$ , совпадает с плоскостью, в которой расположены векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Положим  $\mathbf{c} = \hat{z}$ . Тогда

$$\mathbf{c} \times \mathbf{a} = \hat{z} \times (2\hat{x}) = 2\hat{y}; \quad \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \hat{x} \times \hat{z} + 2\hat{y} \times \hat{z} = -\hat{y} + 2\hat{x}; \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = 4.$$

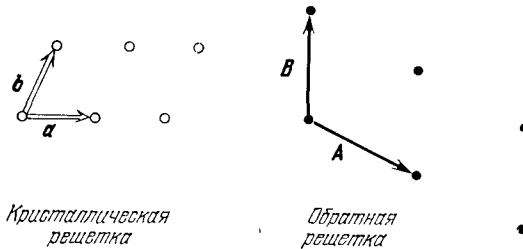


Рис. 2.19. Двухмерная обратная решетка. Векторы  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  перпендикулярны к системам плоскостей (в проекции на плоскость чертежа — к линиям) в кристаллической решетке, а именно:  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  перпендикулярны к системам плоскостей, которые проектируются на плоскость чертежа в виде линий, параллельных векторам  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{a}$  соответственно. Произвольный вектор, соединяющий узлы обратной решетки, перпендикулярен к некоторой плоскости в кристаллической решетке.

Подставив эти результаты в (2.28), получим:

$$\mathbf{A} = \pi \hat{x} - \frac{1}{2} \pi \hat{y}, \quad \mathbf{B} = \pi \hat{y}$$

что схематически изображено на рис. 2.19.

**Построение Эвальда.** Имеются два условия дифракции: первое — условие для частоты, второе — условие для волнового вектора. Объединение этих двух условий приводит к наиболее удачному геометрическому выражению условия дифракции. Обозначим через  $\mathbf{k}$  и  $\omega$ , соответственно, волновой вектор и частоту падающего луча, а через  $\mathbf{k}'$  и  $\omega'$  — аналогичные величины для рассеянного луча. Тогда:

а) Рассеяние происходит упругим образом, так что энергия кванта рентгеновского излучения не меняется:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega, \quad (2.36)$$

А поскольку дисперсионные соотношения для электромагнитных волн в вакууме имеют вид  $\omega' = ck'$  и  $\omega = ck$ , то

$$k' = k. \quad (2.37)$$

б) Условие дифракции есть  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ , или, используя (2.14), это условие можно записать так:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (2.38)$$

В действительности (2.38) представляет собой правило отбора для волнового вектора рассеянной волны<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Правило отбора  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  можно рассматривать как одну из форм закона сохранения импульса в кристалле. В свободном пространстве импульс фотона, имеющего энергию  $\hbar\omega$ , равен  $\hbar\omega/c$ , или  $\hbar\mathbf{k}$ . Пусть плоская волна  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  в свободном пространстве модулируется после входа в кристалл периодическим распределением электронного заряда или локальным показателем преломления, так что в кристалле

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

где  $C_{\mathbf{G}}$  — константы, зависящие от распределения электронной плотности. Мы видим, что плоская волна в кристалле по сравнению со свободным пространством будет содержать добавочные компоненты волнового вектора  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Эти компоненты образуют дифрагированные волны. Отдельная дифрагированная волна ведет себя так, как если бы она была фотоном с импульсом  $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ .

Условие сохранения общего импульса системы выполняется, если кристалл затем испытывает отдачу с импульсом  $-\hbar\mathbf{G}$ , как показано на рис. 2.20а. Отдача кристалла слишком мала, чтобы ее можно было обнаружить, хотя аналогичные процессы отдачи были зарегистрированы для атомов и для ядер. Скорость отдачи кристалла, имеющего массу 1 г, для отражения с вектором обратной решетки длиной  $1 \cdot 10^{-8}$  см равна

$$v = \hbar G / M \approx 10^{-19} \text{ см/сек.}$$

Эта величина является слишком малой для того, чтобы быть зарегистрированной.



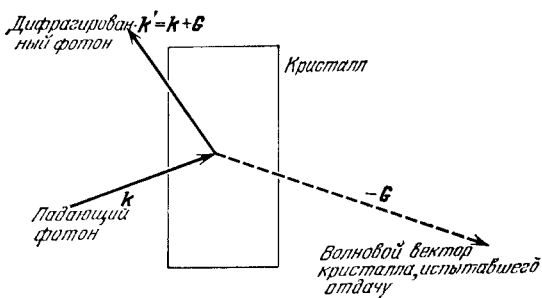


Рис. 2.20а. При отражении, которое подчиняется условию  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , кристаллический образец испытывает отдачу с импульсом  $-\hbar\mathbf{G}$ ; импульс  $\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{G}$  системы «образец + фотон» после отражения равняется общему импульсу системы в начальном состоянии, при котором кристалл находится в покое. Импульс падающего фотона равен  $\hbar\mathbf{k}$ , где  $k = \omega/c$

Возведем обе части соотношения (2.38) в квадрат и получим:

$$k'^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2, \quad (2.39)$$

или, поскольку с учетом (2.37)  $k'^2 = k^2$ ,

$$\boxed{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0.} \quad (2.40)$$

Мы постоянно будем встречаться с соотношением (2.40) при рассмотрении процессов распространения волн в периодических решетках. Можно видеть, что соотношение (2.40) эквивалентно

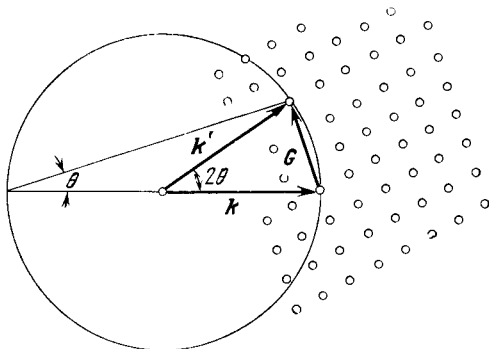


Рис. 2.20б. Точки в правой части рисунка — это узлы обратной решетки кристалла. Направление вектора  $\mathbf{k}$  совпадает с направлением падающего на кристалл рентгеновского луча. Вектор  $\mathbf{k}$  заканчивается на произвольном узле обратной решетки. На рисунке показана сфера радиуса  $k = 2\pi/\lambda$  с центром в начале вектора  $\mathbf{k}$ . Дифрагированный луч образуется, если эта сфера пересечет какой-нибудь другой узел обратной решетки. Сфера, показанная на рисунке, пересекает узел, связанный с концом вектора  $\mathbf{k}$  вектором обратной решетки  $\mathbf{G}$ . Дифрагированный луч распространяется в направлении вектора  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Это построение называется построением Эвальда.

закону Брэгга  $2d \sin \theta = n\lambda$ , и по этой причине принято ссылаться на него как на закон Брэгга. Здесь мы не доказываем эквивалентность этих двух соотношений, и в дальнейшем мы всегда будем пользоваться условием дифракции в форме соотношения (2.40). Это соотношение используется в дальнейшем изложении при построении зон Бриллюэна.

В фурье-пространстве правила отбора, выражаемые соотношениями (2.37) и (2.38), имеют геометрическую интерпретацию, иллюстрируемую рисунком 2.20б. Заметим, что длина вектора  $\mathbf{k}'$  будет равна длине вектора  $\mathbf{k}$ , если  $\mathbf{k}'$  ограничен где-нибудь на сферической поверхности радиусом  $k$ . Кроме того, если оба вектора,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , заканчиваются на узлах обратной решетки, то они должны быть связаны с вектором обратной решетки, откуда следует, что  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Построение, выполненное на рис. 2.20б, известно как *построение Эвальда* и широко используется в рентгеноструктурном анализе и нейтрон-дифракционных исследованиях. В следующем разделе описано построение Бриллюэна, которое часто используется для описания электронных состояний в твердых телах и, хотя довольно редко используется в рентгеноструктурном анализе, тем не менее дает ясную картину условий дифракции.

## ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

*Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера — Зейтца в обратной решетке.* (Ячейка Вигнера — Зейтца прямой решетки показана на рис. 1.8.) Определенная таким образом зона Бриллюэна является наглядной геометрической интерпретацией условия дифракции  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$ . Сначала удобно в это условие подставить  $-\mathbf{G}$  вместо  $\mathbf{G}$ , чтобы записать условие дифракции в форме

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (2.41)$$

Эта подстановка не меняет существо условия дифракции, поскольку, если  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки, то и  $-\mathbf{G}$  также является вектором обратной решетки. Перепишем (2.41) следующим образом:

$$\mathbf{k} \cdot (\frac{1}{2}\mathbf{G}) = (\frac{1}{2}G)^2. \quad (2.42)$$

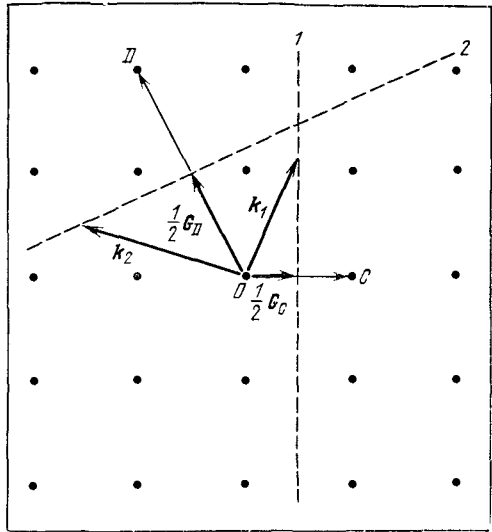
Построим плоскость, перпендикулярную к вектору  $\mathbf{G}$  и проходящую через его середину; тогда (рис. 2.21) *произвольный вектор  $\mathbf{k}$ , проведенный до этой плоскости из точки, выбранной за начало координат, будет удовлетворять условию дифракции.* Построенная таким образом плоскость образует часть границы зоны Бриллюэна.

Вектор обратной решетки имеет определенную длину и определенное направление относительно кристаллографических осей  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  рассматриваемого кристаллического образца. Рентгенов-

Рис. 2.21 Узлы обратной решетки в окрестности точки  $O$ , выбранной за начало координат. Вектор обратной решетки  $\mathbf{G}_C$  связывает между собой два узла обратной решетки —  $O$  и  $C$ , а вектор  $\mathbf{G}_D$  — узлы  $O$  и  $D$ . Плоскости 1 и 2 проведены таким образом, что они перпендикулярны соответственно к векторам  $\mathbf{G}_C$  и  $\mathbf{G}_D$  и делят их пополам. Произвольные векторы, проведенные из начала координат и оканчивающиеся на плоскостях 1 и 2, например векторы  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$ , будут удовлетворять условиям дифракции

$$\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{G}_C/2) = (\mathbf{G}_C/2)^2,$$

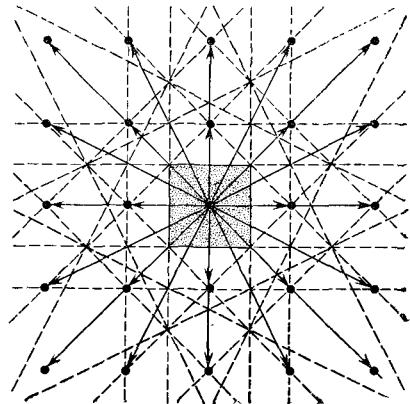
$$\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{G}_D/2) = (\mathbf{G}_D/2)^2.$$



ский луч, падающий на кристалл, будет дифрагировать, если его волновой вектор имеет величину и направление, удовлетворяющие соотношению (2.42), и дифрагированный луч будет распространяться в направлении вектора  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ .

Набор плоскостей, которые, будучи перпендикулярны к различным векторам обратной решетки, делят их пополам, играет особо важную роль в теории распространения волн в кристаллах, поскольку волна с волновым вектором, проведенным из начала координат и оканчивающимся на какой-либо из этих плоскостей, будет удовлетворять условиям дифракции. Эти плоскости делят фурье-пространство кристалла на неравные части,

Рис. 2.22. Квадратная обратная решетка. Тонкими сплошными линиями показаны векторы обратной решетки. Пунктирные линии перпендикулярны к этим векторам и делят их пополам. Квадрат, расположенный в центре рисунка, имеет наименьшую площадь из всех квадратов, расположенных в окрестности начала координат, и полностью замкнут пунктирными линиями. Этот квадрат является примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца в обратной решетке.



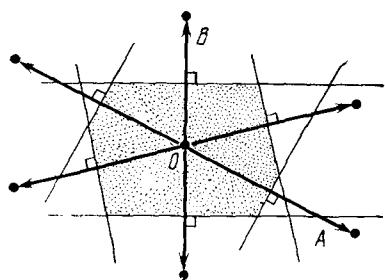


Рис. 2.23. Построение первой зоны Бриллюэна для двухмерной косоугольной решетки. Кристаллическая решетка имеет вид, показанный на рис. 2.19. Вначале проводим векторы, соединяющие точку  $O$  с ближайшими узлами обратной решетки. Затем проводим линии, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам. Получаемый при этом многоугольник с наименьшей площадью является первой зоной Бриллюэна.

как показано для двухмерного случая на рис. 2.22. Квадрат в центре на рис. 2.22 есть примитивная ячейка обратной решетки; видно, что этот квадрат был построен по правилам построения примитивной ячейки Вигнера — Зейтца, изложенным в гл. 1, за исключением того, что там эта ячейка была построена в реальном пространстве, а здесь — в фурье-пространстве.

Центральная ячейка обратной решетки играет особо важную роль в теории твердого тела, и мы называем ее первой зоной Бриллюэна. Первая зона Бриллюэна является зоной с наименьшим объемом; она полностью ограничена плоскостями, которые делят пополам перпендикулярные к ним векторы обратной

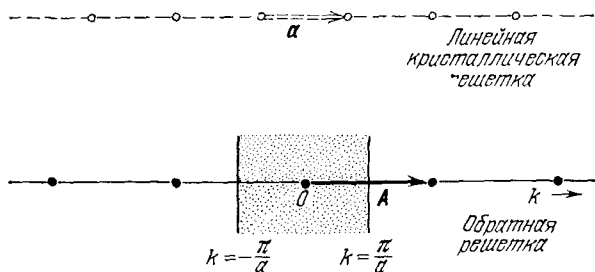


Рис. 2.24. Одномерные кристаллическая и обратная решетки. Базисным вектором обратной решетки является вектор  $\mathbf{A}$  длины  $2\pi/a$ . Кратчайшими векторами обратной решетки, проведенными из начала координат, являются векторы  $\mathbf{A}$  и  $-\mathbf{A}$ . Линии, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам, — границы первой зоны Бриллюэна. На этих границах  $k = \pm\pi/a$ .

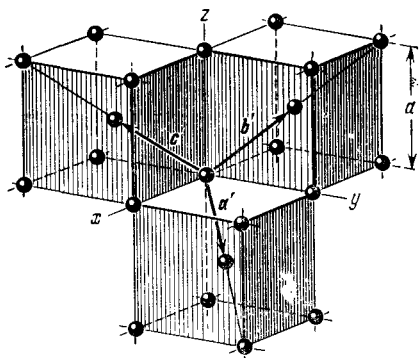


Рис. 2.25. Прimitives базисные векторы ОЦК решетки

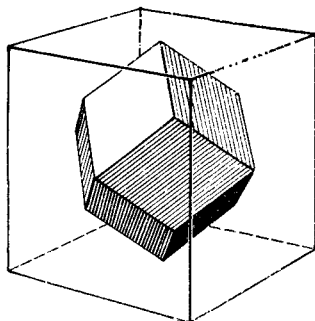


Рис. 2.26. Первая зона Бриллюэна ОЦК решетки, имеющая форму правильного ромбодекаэдра.

решетки, проведенные из начала координат. Первая зона Бриллюэна для двухмерной косоугольной решетки показана на рис. 2.23, а для линейной одномерной решетки — на рис. 2.24. Границами зоны линейной решетки являются значения  $k = \pm\pi/a$ , где  $a$  — модуль вектора примитивной трансляции кристаллической решетки.

Исторически сложилось так, что зоны Бриллюэна практически не используются в дифракционном рентгеноструктурном анализе, однако в теории электронных энергетических зон в кристаллах (гл. 9 и 10) их применение совершенно необходимо. Особая важность первой зоны становится очевидной в гл. 10. Построение Бриллюэна показывает волновые векторы  $\mathbf{k}$  всех падающих лучей, которые могут быть отражены кристаллом посредством брэгговской дифракции.

Обратная решетка простой кубической решетки. Векторы примитивных трансляций простой кубической решетки можно записать следующим образом:

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{c} = a\hat{\mathbf{z}}. \quad (2.43)$$

Объем элементарной ячейки равен  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = a^3$ . Векторы примитивных трансляций обратной решетки находятся с помощью соотношений (2.28):

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.44)$$

Таким образом, обратная решетка сама является простой кубической решеткой, но с постоянной решетки, равной  $2\pi/a$ .

Первая зона Бриллюэна будет ограничена плоскостями, перпендикулярными к следующим шести векторам:

$$\pm \frac{1}{2} \mathbf{A} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{B} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{C} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.45)$$

Эти шесть плоскостей являются гранями куба с ребром  $2\pi/a$  и объемом  $(2\pi/a)^3$ ; этот куб и будет первой зоной Бриллюэна простой кубической кристаллической решетки.

*Обратная решетка ОЦК решетки.* Векторами примитивных трансляций ОЦК решетки (они показаны на рис. 2.25) являются

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{1}{2} a (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \\ \mathbf{b}' &= \frac{1}{2} a (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \\ \mathbf{c}' &= \frac{1}{2} a (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \end{aligned} \quad (2.46)$$

где  $a$  — сторона обычного элементарного куба,  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  — ортогональные единичные векторы, параллельные ребрам куба. Объем примитивной элементарной ячейки равен

$$V = |\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'| = \frac{1}{2} a^3. \quad (2.47)$$

Используя определение векторов примитивных трансляций  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  обратной решетки (2.28) и соотношения (2.46) и (2.47), получаем:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}). \quad (2.48)$$

Сравнивая с рис. 1.18, можно видеть, что эти векторы являются векторами примитивных трансляций ГЦК решетки. Таким образом, *ГЦК решетка является обратной для ОЦК решетки.*

Если  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — целые числа, то произвольный вектор обратной решетки можно записать так:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} [(h+l)\hat{x} + (h+k)\hat{y} + (k+l)\hat{z}]. \quad (2.49)$$

Кратчайшими отличными от нуля  $\mathbf{G}$ -векторами обратной решетки являются следующие двенадцать векторов:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{y}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{y} \pm \hat{z}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{z}). \quad (2.50)$$

Знаки следует выбирать независимо для каждого вектора.

В качестве примитивной ячейки обратной решетки можно выбрать параллелепипед с ребрами  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , определяемыми соотношениями (2.48). Объем такой примитивной ячейки равен  $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}| = 2(2\pi/a)^3$ . Примитивный параллелепипед содержит один узел обратной решетки, так как каждый из восьми узлов в его вершинах является общим для восьми соседних параллелепипедов, и, таким образом, на каждый параллелепипед приходится одна восьмая часть от каждого из восьми узлов. Однако в физике твердого тела принято выбирать примитивную ячейку

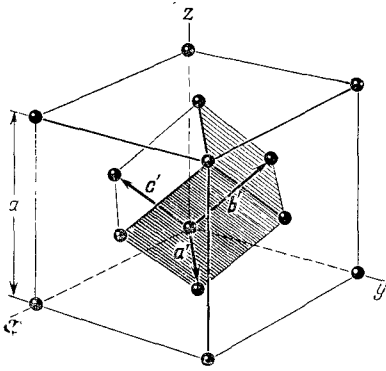


Рис. 2.27. Прimitives базисные векторы ГЦК решетки

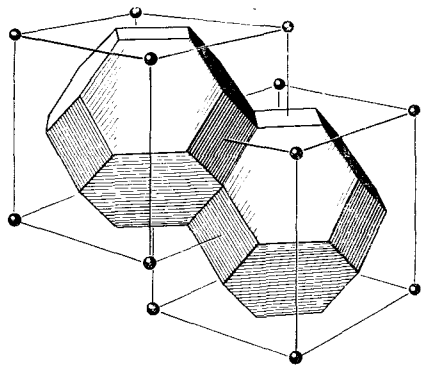


Рис. 2.28. Зоны Бриллюэна ГЦК решетки. Изображены ячейки в обратном пространстве. Видно, что обратная решетка является объемноцентрированной кубической решеткой.

обратной решетки в виде ячейки наименьшего объема, каждая грань которой проходит через середину соответствующего вектора  $\mathbf{G}$ , имеющего минимальную длину, перпендикулярно к нему. Каждая из этих (новых) ячеек содержит один узел решетки, который расположен в центре ячейки. Указанная ячейка представляет собой ячейку Вигнера — Зейтца для обратной решетки, и она является первой зоной Бриллюэна ОЦК решетки.

Грани этой зоны перпендикулярны к двенадцати векторам, определяемым выражениями (2.50), и проходят через их середины. Зона имеет вид правильного двенадцатигранника — ромбододекаэдра (рис. 2.26). Векторы, проведенные из начала координат к центру каждой из граней, — это половины векторов, определяемых выражениями (2.50), или

$$\frac{\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{y}), \quad \frac{\pi}{a} (\pm \hat{y} \pm \hat{z}), \quad \frac{\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{z}). \quad (2.51)$$

Поскольку выбор знаков независим, общее число векторов — двенадцать.

*Обратная решетка ГЦК решетки.* Векторы примитивных трансляций ГЦК решетки, показанные на рис. 2.27, равны

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2} a (\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2} a (\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{c}' = \frac{1}{2} a (\hat{x} + \hat{z}). \quad (2.52)$$

Эти векторы параллельны векторам  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  (2.48). Объем примитивной элементарной ячейки

$$V = |\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'| = \frac{1}{4} a^3.$$

По определению (2.28) векторы примитивных трансляций  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  обратной решетки для ГЦК решетки таковы:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \\ \mathbf{B} &= \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \\ \mathbf{C} &= \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}). \end{aligned} \quad (2.53)$$

Это векторы примитивных трансляций ОЦК решетки. Следовательно, ОЦК решетка является обратной для ГЦК решетки. Объем примитивной элементарной ячейки обратной решетки равен  $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}| = 4(2\pi/a)^3$ .

Для векторов обратной решетки получаем следующее общее выражение:

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} [(h - k + l)\hat{x} + (h + k - l)\hat{y} + (-h + k + l)\hat{z}], \quad (2.54)$$

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — произвольные целые числа. Кратчайших отличных от нуля векторов  $\mathbf{G}$  — восемь:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}). \quad (2.55)$$

Примитивная ячейка обратной решетки почти полностью ограничивается восемью плоскостями, перпендикулярными к указанным векторам и проходящими через их середины. Однако вершины такого октаэдра оказываются срезанными плоскостями, которые перпендикулярны к другим шести векторам обратной решетки<sup>1)</sup>

$$\frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{x}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{y}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{z}) \quad (2.56)$$

и делят эти векторы пополам. Таким образом, примитивная ячейка является ближайшей к началу координат ячейкой с наименьшим объемом и представляет собой усеченный октаэдр, показанный на рис. 2.28. Это и есть первая зона Бриллюэна ГЦК решетки.

### СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА

Уравнения (2.22) определяют все возможные отражения для данной кристаллической решетки. Эти отражения можно описать с помощью узлов обратной решетки, задаваемых векторами обратной решетки  $\mathbf{G}(hkl) = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ , и обозначить отражения как  $(hkl)$ . Интенсивности различных отражений зависят от

<sup>1)</sup> Заметим, что вектор  $\frac{2\pi}{a} \cdot 2\hat{x}$  является вектором обратной решетки, так как он равен  $\mathbf{A} + \mathbf{C}$ .



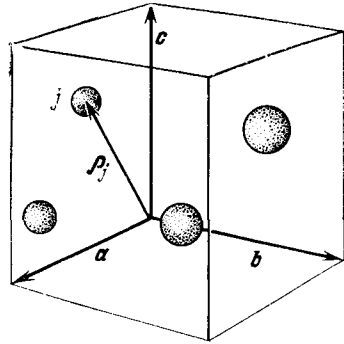


Рис. 2.29. Положение  $j$ -го атома в элементарной ячейке задано вектором  $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$ , где  $x_j, y_j, z_j$  — константы

состава элементарной ячейки, т. е. от числа и расположения атомов в ячейке и от распределения их электронной плотности. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Допустим, что каждая ячейка состоит из  $s$  атомов и положение ядра  $j$ -го атома ячейки (рис. 2.29) определяется вектором

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}, \quad (2.57a)$$

который проведен из узла решетки

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Этот узел жестко связан с рассматриваемой ячейкой, так что последнюю можно обозначить  $mnp$ . Выберем начало координат в узле

$$\mathbf{r}_{000} = 0.$$

Относительно этого начала координат положение  $j$ -го атома в ячейке  $mnp$  определяется вектором

$$\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}.$$

Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Распределение электронов в кристалле можно описать с помощью суперпозиции функций электронной плотности  $c_j$ , каждая из которых связана с отдельным атомом. Так, функция

$$c_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \quad (2.57б)$$

определяет концентрацию электронов в точке  $\mathbf{r}$  вблизи  $j$ -го атома ячейки  $mnp$ . Таким образом, полная электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  в кристалле может быть записана в виде суммы

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s c_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}), \quad (2.57в)$$

где первое суммирование ( $j = 1, \dots, s$ ) производится по всем атомам базиса, а второе — по всем узлам решетки, число которых, определенное выше, равно  $M^3$ . Выражение (2.57в) для

$n(\rho)$  не является однозначным, если распределения зарядов различных ионов перекрываются: в этом случае мы не всегда можем определить долю заряда, связанную с каждым атомом, но это не является существенным затруднением.

В соответствии с (2.17) общую амплитуду рассеяния в кристалле для вектора рассеяния  $\Delta \mathbf{k}$  можно записать так:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta \mathbf{k}} &= \int dV n(\rho) \exp(-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}) = \\ &= \sum_{mnp} \sum_j \int dV c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp}) \exp(-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.58a)$$

Вклад в  $\mathcal{A}$  единичного члена  $c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp})$  в выражении (2.58a) равен

$$\begin{aligned} \int dV c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp}) \exp(-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}) &= \\ &= \int dV c_j(\rho') \exp(-i\rho' \cdot \Delta \mathbf{k}) \exp[-i(\rho_j + \rho_{mnp}) \cdot \Delta \mathbf{k}] = \\ &= f_j \exp[-i(\rho_j + \rho_{mnp}) \cdot \Delta \mathbf{k}]. \end{aligned} \quad (2.58b)$$

При записи выражения (2.58b) мы сделали подстановку

$$\rho' \equiv \rho - \rho_j - \rho_{mnp}$$

и ввели величину

$$\boxed{f_j = \int dV c_j(\rho') \exp(-i\rho' \cdot \Delta \mathbf{k})}, \quad (2.59a)$$

которая называется *атомным фактором рассеяния* или *форм-фактором* (рассмотрению этой величины посвящен следующий раздел).

Выражение для амплитуды рассеяния можно теперь записать так:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta \mathbf{k}} &= \sum_{mnp} \sum_j f_j \exp[-i(\rho_j + \rho_{mnp}) \cdot \Delta \mathbf{k}] = \\ &= \left( \sum_{mnp} \exp(-i\rho_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k}) \right) \left( \sum_j f_j \exp(-i\rho_j \cdot \Delta \mathbf{k}) \right) \end{aligned}$$

или

$$\mathcal{A}_{\mathbf{G}} = M^3 \mathcal{F}_{\mathbf{G}}. \quad (2.59b)$$

При записи последнего выражения мы использовали полученный выше результат [см. формулу (2.21)], что

$$\sum_{mnp} \exp(-i\rho_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k})$$

не равно нулю только тогда, когда  $\Delta \mathbf{k}$  равен вектору обратной

решетки. Сумма

$$\mathcal{P}_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{\rho}_j \cdot \mathbf{G}) \quad (2.59\text{в})$$

называется *структурным фактором* базиса.

Мы называем некоторое произвольное отражение отражением  $(hkl)$ , когда вектор обратной решетки равен  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ . Для этого отражения, используя выражение (2.57а) для  $\boldsymbol{\rho}_j$ , имеем:

$$\boldsymbol{\rho}_j \cdot \mathbf{G} = (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) = 2\pi(x_jh + y_jk + z_jl), \quad (2.60)$$

так что структурный фактор для указанного отражения можно записать так:

$$\mathcal{P}(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_jh + y_jk + z_jl)]. \quad (2.61)$$

Структурный фактор не обязательно должен быть вещественной величиной; в значение интенсивности рассеянной волны входит  $\mathcal{P}^*\mathcal{P}$ , где  $\mathcal{P}^*$  — величина, комплексно сопряженная  $\mathcal{P}$ . Нас прежде всего интересуют нулевые значения величины  $\mathcal{P}$ : при нуле  $\mathcal{P}$  интенсивность отражения, определяемого вектором  $\mathbf{G}$  и разрешенного пространственной решеткой, равна нулю. Структурный фактор может уничтожать некоторые отражения, которые разрешены пространственной решеткой, и эти недостающие отражения помогают нам в определении структуры.

*Структурный фактор ОЦК решетки.* Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке равны  $000$  и  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , т. е. для одного из атомов  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ , а для другого  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ . Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathcal{P}(hkl) = f \{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}, \quad (2.62)$$

где  $f$  — рассеивающая способность отдельного атома. Величина  $\mathcal{P}$  равна нулю в тех случаях, когда значение экспоненты равно  $-1$ , т. е. во всех тех случаях, когда ее показатель есть нечетное число, помноженное на  $-i\pi$ . Тогда имеем:

$\mathcal{P} = 0$ , если сумма  $h + k + l$  равна нечетному целому числу;

$\mathcal{P} = 2f$ , если эта сумма равна четному целому числу.

В дифракционной картине металлического натрия, имеющего ОЦК решетку, отсутствуют отражения, обусловленные плоскостями  $(100)$ ,  $(300)$ ,  $(111)$ ,  $(221)$ , однако отражения, определяемые плоскостями  $(200)$ ,  $(110)$  и  $(222)$ , будут присутствовать; указанные индексы плоскостей  $(hkl)$  соответствуют кубической ячейке.

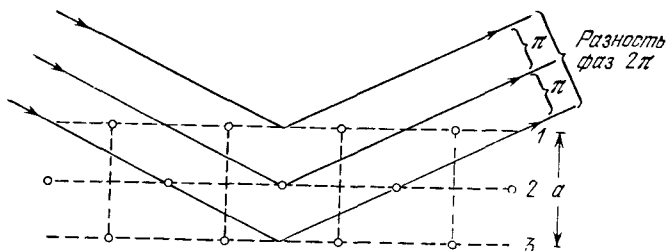


Рис. 2.30. Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки. 1, 2, 3 — рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна  $\pi$ , так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна  $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$ .

Каков же физический смысл того, что в дифракционной картине для ОЦК решетки отсутствует отражение (100)? Отражение (100) обычно имеется тогда, когда лучи, отраженные от первой и третьей плоскостей на рис. 2.30, имеют разность фаз  $2\pi$ . Эти плоскости ограничивают элементарный куб. В объемно-центрированной кубической решетке имеется дополнительная промежуточная атомная плоскость, обозначенная на рисунке цифрой 2, рассеивающая способность которой такая же, как и у плоскостей 1 и 3. Но так как эта плоскость расположена посередине между ними, отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно луча, отраженного первой плоскостью, на  $\pi$  радианов, вследствие чего отражение от нее гасит отражение от первой плоскости. Гашение отражения (100) в ОЦК решетке происходит потому, что плоскости (100) состоят из одинаковых атомов. В структуре CsCl (рис. 1.26) такого гашения не будет: плоскости ионов Cs и Cl чередуются, но рассеивающая способность ионов Cs значительно больше рассеивающей способности ионов Cl, так как  $\text{Cs}^+$  имеет 54 электрона, а  $\text{Cl}^-$  — только 18.

*Структурный фактор ГЦК решетки.* Базис ГЦК решетки состоит из четырех одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке: 000;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ . Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathcal{F}(hkl) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)] \}. \quad (2.63)$$

Если все индексы — четные целые числа, то  $\mathcal{F} = 4f$ ; то же самое получается, если все индексы нечетные. Однако если только один из индексов четный, то в показателе двух экспонент будет произведение нечетного числа на  $-i\pi$  и  $\mathcal{F}$  будет равно нулю. Точно так же, если только одно из целых чисел будет нечетным, то по той же причине  $\mathcal{F}$  будет равно нулю. Таким

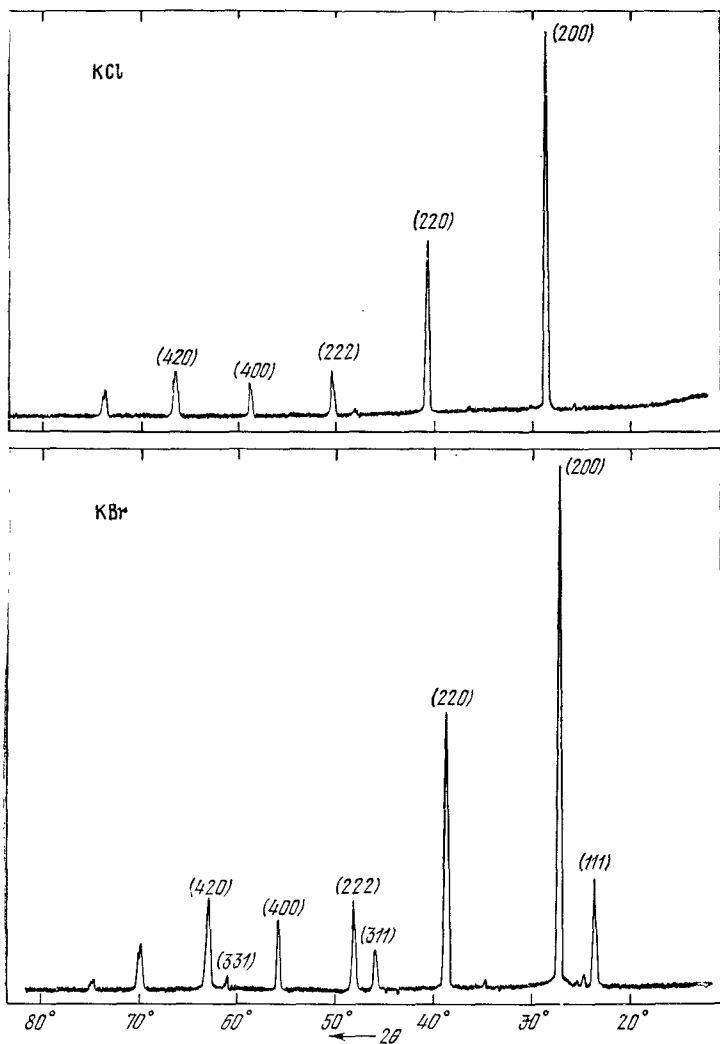


Рис. 231. Сравнение интенсивностей отражений при дифракции рентгеновских лучей на порошках KCl и KBr. В KCl ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  имеют одинаковое число электронов. Амплитуды рассеяния для этих ионов  $f(K^+)$  и  $f(Cl^-)$  почти равны, так что дифракционная картина для KCl имеет тот же вид, что и дифракционная картина для одноатомной простой кубической решетки с постоянной решетки  $a/2$ . Индексы отражений при дифракции на кубической решетке с постоянной решетки  $a$  являются только четными целыми числами. В KBr форм-факторы  $K^+$  и  $Br^-$  отличны, и в дифракционной картине присутствуют все отражения, присущие ГЦК решетке. (Robert van Nordstrand.)

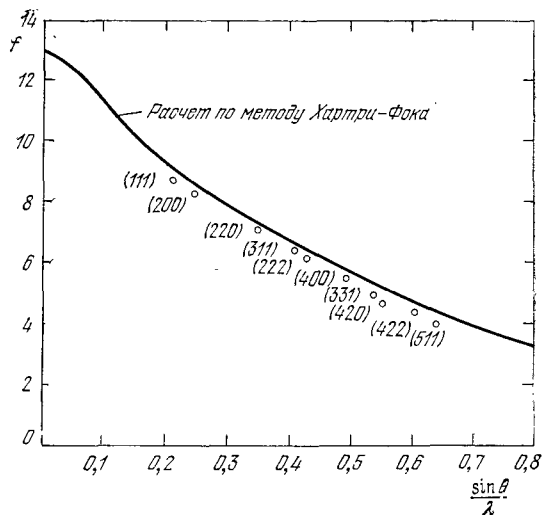


Рис. 2.32. Абсолютные экспериментальные атомные факторы рассеяния для металлического алюминия. Помечено каждое наблюдавшееся отражение. Падающим излучением являлось излучение  $\text{Mo K}\alpha$  с  $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ . Видно, что индексы в обозначениях отражений либо только четные, либо только нечетные, а это как раз то, что мы ожидаем для ГЦК кристалла в соответствии с (2.63).

образом, в ГЦК решетке не могут иметь место отражения от плоскостей, для которых часть индексов — четные числа, а часть — нечетные.

На рис. 2.31 приведена прекрасная иллюстрация этого: и КС1, и КВг обладают гранецентрированной кубической решеткой, однако решетка КС1 аналогична простой кубической решетке, потому что ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  имеют одинаковое число электронов. На рис. 2.32 приведены разрешенные отражения для алюминия, имеющего ГЦК решетку.

### АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЯНИЯ, ИЛИ ФОРМ-ФАКТОР

В выражение (2.61) для геометрического структурного фактора входит величина  $f_j$ , которая, как мы определили, является мерой рассеивающей способности  $j$ -го атома элементарной ячейки. Чем же определяется  $f_j$ ? При рассеянии рентгеновских лучей основную роль играют электроны атомов, так как масса ядра слишком велика, чтобы «почувствовать» рентгеновский квант.

Величина  $f$  зависит от числа и распределения электронов атома, а также от длины волны и угла рассеяния излучения. Эти множители появляются вследствие интерференционных эф-

фектов, обусловленных конечным размером атомов. Произведем расчет фактора рассеяния в рамках классических представлений.

Излучение, рассеянное единичным атомом, должно учесть интерференционные эффекты внутри атома. Выше [см. формулу (2.59а)] мы определили функцию

$$f_G = \int dV c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{G}}, \quad (2.64)$$

где интегрирование осуществляется в пределах электронной плотности  $c(\mathbf{r})$ , связанной с единичным атомом. Назовем величину  $f$  *атомным фактором рассеяния* или *форм-фактором*. Пусть  $\mathbf{r}$  образует угол  $\alpha$  с  $\mathbf{G}$ ; тогда  $\mathbf{r}\cdot\mathbf{G} = rG \cos \alpha$ . Если распределение электронной плотности обладает сферической симметрией относительно начала координат, то

$$f_G \equiv 2\pi \int r^2 dr d(\cos \alpha) c(r) e^{-iGr \cos \alpha} = 2\pi \int dr r^2 c(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr},$$

где мы проинтегрировали по  $d(\cos \alpha)$  в пределах от  $-1$  до  $1$ . Таким образом, величина атомного фактора рассеяния определяется выражением:

$$\boxed{f_G = 4\pi \int dr c(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr}}. \quad (2.65)$$

Если тот же самый электронный заряд был бы сконцентрирован в начале координат, где  $r = 0$ , то в интеграле выражения (2.65) только произведение  $Gr = 0$  должно было бы вносить вклад в подинтегральное выражение. В этом предельном случае  $(\sin Gr)/Gr = 1$ , и для всех  $G$

$$f_G = 4\pi \int dr c(r) r^2 = Z, \quad (2.66)$$

где  $Z$  — число электронов в атоме. Поэтому  $f_G$  — это отношение амплитуды излучения, рассеянного реальным распределением электронов в атоме, к амплитуде излучения, рассеянного одним электроном, расположенным в точке.

При  $\theta = 0$  из аналогичного рассуждения следует, что  $G = 0$  и  $f_G$  принимает значение, равное  $Z$ . Из решения задачи 2.3 также следует, что при очень малых длинах волн интерференционные эффекты сильно уменьшают амплитуду рассеянной волны<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Более точными расчетами можно показать, что амплитуда и фаза рассеянного излучения несколько иные для тех внутренних электронов, энергия связи которых близка к энергии квантов рентгеновского излучения. Этот хорошо известный эффект, носящий название «аномальная дисперсия», усложняет исследование, но, тем не менее, при определении структуры твердого тела может оказаться очень полезным.

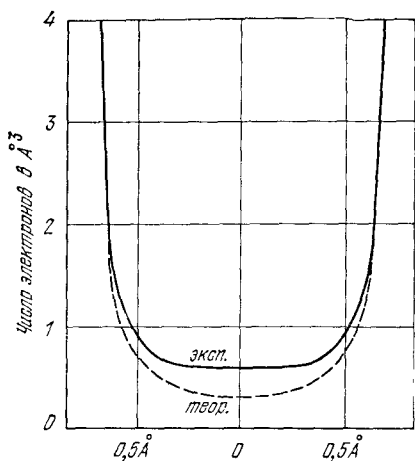


Рис. 2.33. Электронная плотность в окрестности средней точки между двумя ближайшими соседними атомами Si в направлении [111] в кристаллической решетке. Сплошная кривая построена на основе наблюдаемых величин  $f$ ; пунктирная кривая представляет собой суперпозицию рассчитанных для свободного атома плотностей заряда. Различие этих двух кривых обусловлено, с одной стороны, протяженностью распределений заряда в кристалле, а с другой стороны, избыточной концентрацией заряда в химической связи [10]

Полное распределение электронов в твердом теле очень близко к распределению электронов в соответствующих свободных атомах. Это утверждение не означает, что электроны, наиболее удаленные от ядра, или валентные электроны не перераспределяются при образовании твердого тела; это означает лишь то, что интенсивности отражений рентгеновских лучей хорошо описываются величинами форм-факторов свободных атомов.

Например, Баттерман с сотрудниками [7] (см. также [8]) обнаружил, что интенсивности отраженных при брэгговском рассеянии рентгеновских лучей в металлическом железе, меди и алюминии с точностью до одного процента совпадают с теоретическими значениями интенсивностей, рассчитанных для соответствующих свободных атомов с помощью волновых функций. Результаты, полученные для алюминия, показаны на рис. 2.32.

Было сделано много попыток получить с помощью рентгеновских лучей непосредственное реальное распределение электронов, участвующих в образовании ковалентной химической связи, особенно в кристаллах со структурой алмаза (см. работу Карпентера [9] для алмаза и Гетлихера и др. [10] для кремния). Однако эта задача находится на грани возможностей рентгеновских дифракционных методов. Исследования, проведенные для кремния, дают некоторые указания на то, что посередине между двумя ближайшими соседними атомами электронная плотность заметно выше, чем та, которая рассчитана теоретически по перекрытию волновых функций электронов двух свободных атомов (см. рис. 2.33).



## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНИИ ОТРАЖЕНИЯ

«...Я пришел к заключению, что четкость интерференционных линий не должна изменяться, а их интенсивность должна уменьшаться с увеличением угла рассеяния; причем чем выше температура, тем этот процесс должен быть заметнее».

П. Дебай

По мере повышения температуры кристалла интенсивность лучей, испытавших брэгговское отражение, уменьшается, однако угловая ширина линии отражения (дифракционной линии) не изменяется. На рис. 2.34 приведен экспериментальный график температурной зависимости интенсивности линии отражения кристалла меди. Удивительно, что можно получить четкое отражение при дифракции рентгеновских лучей на кристалле, атомы которого совершают неупорядоченные тепловые колебания относительно своих положений равновесия; амплитуда этих колебаний достаточно велика, в результате чего при комнатной температуре мгновенные значения расстояний между ближайшими соседними атомами могут отличаться на 10%. Эвальд рассказывает, что в период, когда еще только готовился знаменитый эксперимент Лауэ, Фридриха и Книппинга, было высказано возражение, что мгновенное расположение атомов в кристалле при комнатной температуре сильно отличается от правильного периодического расположения вследствие больших тепловых флуктуаций. Поэтому, рассуждали далее, нельзя ожидать появления явно выраженного дифракционного максимума.

Но четко выраженный дифракционный максимум существует! Важное доказательство необходимости его существования было сделано Дебаем в 1912 г. Рассмотрим выражение (2.19) для амплитуды излучения, рассеянного кристаллом; пусть положение атома в момент времени  $t$  задано выражением

$$\rho(t) = \rho_0 + u(t), \quad (2.67)$$

где  $\rho_0$  отвечает равносному положению атома, а  $u(t)$  —

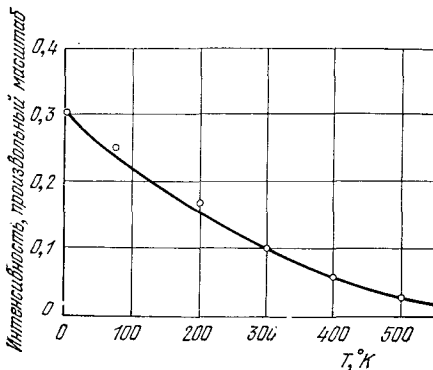


Рис. 2.34. Температурная зависимость интегральной интенсивности рентгеновского излучения  $\text{MoK}_\alpha$ , отраженного от плоскостей (800) меди [11].

величина, изменяющаяся во времени. Мы предполагаем, что колебания каждого атома около своего положения равновесия происходят независимо<sup>1)</sup>. Тогда среднее значение амплитуды рассеянной волны [формула (2.59в)] в направлении дифракционного максимума можно записать так:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \mathcal{A}_0 \langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \rangle, \quad (2.68)$$

где  $\mathbf{G}$  — вектор, равный изменению волнового вектора при отражении, и  $\langle \dots \rangle$  означает среднее значение при тепловом равновесии. Наличие множителя  $\mathcal{A}_0$  обуславливает то, что все дифракционные линии будут четкими.

Экспоненциальный множитель в (2.68) уменьшает интенсивность. Разложим экспоненциальный множитель в ряд:

$$\langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \rangle = 1 - i\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G})^2 \rangle + \dots \quad (2.69)$$

Но  $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{G} \rangle = 0$ , так как  $\mathbf{u}$  соответствует хаотическому тепловому движению, не скоррелированному с направлением  $\mathbf{G}$ .

Далее,

$$\langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G})^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2. \quad (2.70)$$

Множитель  $1/3$  появляется в результате геометрического усреднения по трем направлениям, так как нас интересует только компонента  $\mathbf{u}$  вдоль направления  $\mathbf{G}$ . Мы можем ограничиться выражением (2.69) для того, чтобы выяснить физический смысл рассматриваемого явления, но полезно заметить, что функция

$$\exp\left[-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2\right] = 1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \dots \quad (2.71)$$

для первых двух членов имеет то же самое разложение в ряд, как и (2.69). Для гармонического осциллятора фактически все члены в рядах (2.69) и (2.71), как можно показать, одинаковы. Таким образом, интенсивность рассеянной волны, равная квадрату амплитуды, есть

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2\right], \quad (2.72)$$

где  $I_0$  — ранее полученная нами интенсивность излучения, рассеянного неподвижной решеткой. Экспоненциальный множитель называется *множителем Дебая — Уоллера*.

---

<sup>1)</sup> Это эйнштейновская модель твердого тела; такая модель не очень хороша при низких температурах, однако хорошо описывает поведение твердого тела при высоких температурах. Для того, что нам требуется сейчас, она приводит к достаточно простым результатам. Расчеты для реальных случаев, учитывающих рассеяние на термических флуктуациях, см. в гл. 20 книги [12].

Здесь  $\langle u^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение атома. Среднее значение потенциальной энергии  $\langle U \rangle$  классического гармонического осциллятора в трех измерениях при тепловом равновесии равно  $3/2 k_B T$ , откуда

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (2.73)$$

где  $C$  — силовая постоянная,  $M$  — масса атома и  $\omega$  — частота осциллятора. Мы использовали здесь равенство  $\omega^2 = C/M$ . Таким образом, интенсивность рассеянного излучения равна

$$I(hkl) = I_0 \exp \left[ -\frac{k_B T G^2}{M \omega^2} \right], \quad (2.74)$$

где  $h, k, l$  — индексы в выражении  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ . Этот классический результат является хорошим приближением при высоких температурах.

Для квантовых осцилляторов  $\langle u^2 \rangle$  не равно нулю даже при  $T = 0$ , вследствие нулевых колебаний. Мы продолжаем использовать модель независимого гармонического осциллятора для характеристики движения (колебания) атома: при температуре абсолютного нуля это движение можно описать через нулевую энергию  $3/2 \hbar \omega$ . Это энергия трехмерного квантового гармонического осциллятора в его основном состоянии, отнесенная к величине классической энергии того же осциллятора, находящегося в покое. Половина энергии осциллятора есть потенциальная энергия, так что выражение (2.73) дает для средней потенциальной энергии в основном состоянии:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4} \hbar \omega, \quad (2.75)$$

или

$$\langle u^2 \rangle = 3\hbar/2M\omega, \quad (2.76)$$

откуда, используя (2.72), получаем при  $T = 0$ :

$$I = I_0 \exp \left[ -\frac{\hbar G^2}{2M\omega} \right]. \quad (2.77)$$

Если  $G = 10^9 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega = 10^{14} \text{ сек}^{-1}$  и  $M = 10^{-22} \text{ г}$ , то показатель экспоненты равен приблизительно 0,1, так что  $I/I_0 \approx 0,9$ . В этом случае при абсолютном нуле 90% пучка испытывает упругое рассеяние, а 10% — неупругое рассеяние. Энергия, потерянная при неупругом рассеянии рентгеновского пучка, переходит к атому, который переходит при этом в возбужденное излучательное состояние.

Из выражения (2.74) и из рис. 2.34 видно, что интенсивность дифракционной линии уменьшается (хотя и не очень резко) с ростом температуры. На отражениях, соответствующих малым

значениям  $G$ , это уменьшение менее заметно, чем на отражениях, которым соответствуют большие значения  $G$ . Мы рассчитали интенсивность рассеянных пучков при когерентной дифракции или при упругом рассеянии по строго определенным, полученным из условий Брэгга направлениям. Потеря части интенсивности лучей, дифрагированных по этим направлениям, по мере увеличения температуры обуславливается до некоторой степени появлением диффузного фона и вызвана неупругим рассеянием фотонов, которое обсуждается в гл. 5. При неупругом рассеянии кванта рентгеновского излучения создается или уничтожается квант колебаний решетки; при этом изменяется как направление, так и энергия падающего фотона.

При данной температуре множитель Дебая — Уоллера дифракционной линии уменьшается с увеличением величины вектора обратной решетки  $G$ , связанного с отражением. Чем больше  $|G|$ , тем слабее будет отражение при высоких температурах. Температурная зависимость интенсивности отраженного излучения для отражений  $(h00)$  в алюминии показана на рис. 2.35. Теория, разработанная нами здесь для описания отражения рентгеновских лучей, столь же применима для описания эффекта Мёссбауэра (см. гл. 20 книги [12]), который заключается в упругом испускании  $\gamma$ -квантов ( $\gamma$ -лучей) ядрами.

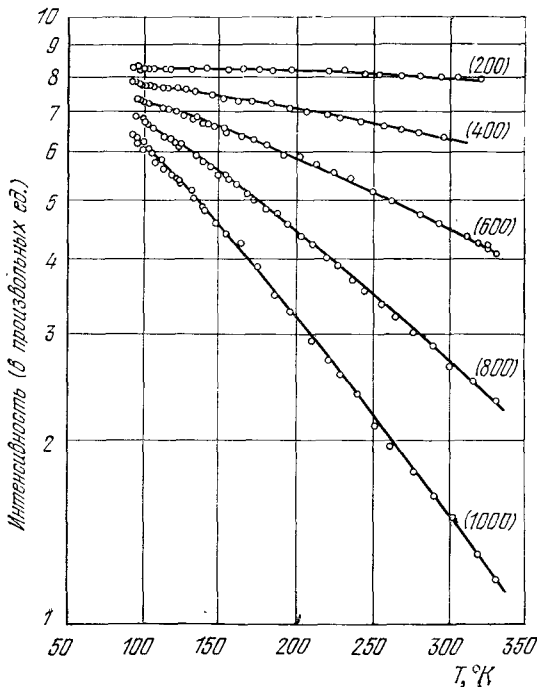


Рис. 2.35. Температурная зависимость интенсивности дифракционных максимумов  $(h00)$  для алюминия. Отражения  $(h00)$  с нечетными значениями  $h$  запрещены в ГЦК структуре [13].

атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Теория также применима для случая рассеяния нейтронов.

Рентгеновский луч также может быть поглощен в кристалле посредством неупругих процессов, связанных с фотоионизацией электронов атомов и с комптоновским рассеянием. При фотоэффекте квант рентгеновского излучения поглощается и электрон покидает атом. Эффект Комптона заключается в рассеянии электроном кванта рентгеновского излучения (рентгеновского фотона): фотон теряет энергию и электрон покидает атом. Глубина проникновения рентгеновского пучка (см. [14]) зависит от природы твердого тела и от энергии рентгеновского фотона, но, как правило, составляет примерно 1 см. Дифрагированный пучок при отражении Брэгга обычно будет образовываться на значительно меньшем расстоянии, возможно, на расстоянии от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  см в идеальном кристалле.

## РЕЗЮМЕ

Эта весьма длинная глава имеет большое значение. Будет полезно перечислить основные положения, на которые мы опирались, устанавливая соотношения между кристаллической структурой и относительной интенсивностью максимумов дифракционной картины, обусловленной этой структурой. Предположим, что мы «угадали» структуру. Теперь мы хотим предсказать дифракционную картину, создаваемую предполагаемой структурой, и проверить ее соответствие реально наблюдаемой. Для этого в нашем распоряжении есть наблюдаемая картина, имеющая вид карты в пространстве обратной решетки, что дает нам возможность найти те величины  $\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ , для которых обнаруживаются дифрагированные пучки.

*Первый шаг.* Выберем тройку векторов трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  предполагаемой структуры, причем не обязательно, чтобы эти векторы были векторами примитивных трансляций. Исходя из векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , образуем векторы  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  — основные векторы обратной решетки. Строим ее узлы:  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ , где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — целые числа. Часть из них или все узлы должны совпасть с полученными на экспериментальной карте точками  $\Delta\mathbf{k}$ . Если совпадающих точек нет, то, по всей вероятности, мы неверно выбрали векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Можно подбирать  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и, соответственно,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  до тех пор, пока часть узлов  $\mathbf{G}$  не совпадет с экспериментально наблюдаемыми точками  $\Delta\mathbf{k}$ . Полученные векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  будут определять кристаллическую решетку.

*Второй шаг.* Теперь каждая точка  $\Delta\mathbf{k}$  совпадает с каким-либо узлом  $\mathbf{G}$ ; однако если структурный фактор  $\mathcal{P}$  для этих значений  $\mathbf{G}$  равен нулю, то эти узлы  $\mathbf{G}$  не будут совпадать с наблюдаемыми точками  $\Delta\mathbf{k}$ . Находим  $\mathcal{P}$  для предполагаемого базиса нашей структуры с векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и смотрим, всегда

ли нулевое значение  $\mathcal{P}$  соответствует узлу  $\mathbf{G}$ , для которого нет дифрагированного луча. Подбираем координаты атомов  $x_j, y_j, z_j$  в предполагаемом базисе до тех пор, пока нулевые значения  $\mathcal{P}$  не совпадут с положением «отсутствующих» отражений. Соответствующие атомные координаты  $x_j, y_j, z_j$  определяют базис, связанный с кристаллической решеткой.

*Третий шаг.* Значения форм-фактора  $f$  для атомов и интересующие нас величины  $G$  можно найти в International tables for x-ray crystallography, т. III, стр. 201—227. Точные индексы, соответствующие нулевым значениям  $\mathcal{P}$ , обычно можно найти, не уточняя выражений для  $f$ . Следует сравнить, хотя бы качественно, теоретически предсказанные и наблюдаемые значения относительных интенсивностей в дифрагированных пучках. Для того, чтобы произвести это сравнение, используем значение величины  $f$  при расчете  $|\mathcal{P}(hkl)|^2$ . Затем умножаем эту величину на температурный множитель Дебая—Уоллера [см. формулу (2.72)] и получаем в весьма приближенном виде ожидаемую относительную интенсивность. Уменьшение интенсивности дифракционной линии означает перераспределение исходного значения интенсивности между этой линией и появляющимися в ее окрестности протяженными «крыльями» малой интенсивности.

Еще раз повторим основные положения этой главы:

1. Закон Брэгга можно сформулировать различными способами. Эти формулировки могут быть записаны так:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}; \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2.$$

2. Уравнения дифракции Лауэ имеют следующий вид:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h, \quad \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi k, \quad \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l.$$

3. Векторы примитивных трансляций обратной решетки равны

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}.$$

Здесь  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  — векторы примитивных трансляций кристаллической решетки.

4. Вектор обратной решетки имеет вид

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C},$$

где  $h, k, l$  — целые числа или нули.

5. Амплитуда рассеяния в направлении  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ :

$$\mathcal{A} = \mathcal{P}_G \times \left( \sum_{mnp} \exp(-i\varphi_{mnp} \cdot \mathbf{G}) \right).$$

6. Геометрический структурный фактор:

$$\mathcal{P}_G \equiv \sum_{j=1}^N f_j \exp(-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}) = \sum f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)],$$

где индекс  $j$  изменяется от 1 до  $N$ ,  $N$  — число атомов базиса и  $f_j$  — атомный форм-фактор (2.65)  $j$ -го атома базиса. Выражение в правой части написано для отражения  $(hkl)$ , для которого  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ .

7. Произвольная функция, которая инвариантна относительно операции решеточной трансляции, может быть разложена в ряд Фурье следующего вида:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}).$$

8. Первая зона Бриллюэна является примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца обратной решетки. Любая волна с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , проведенным из начала координат и заканчивающимся на поверхности зоны Бриллюэна, будет дифрагирована кристаллом.

9.

Кристаллическая решетка	Первая зона Бриллюэна
Простая кубическая	Куб
Объемноцентрированная кубическая	Ромбододекаэдр (рис. 2.26)
Гранецентрированная кубическая	Усеченный октаэдр (рис. 2.28)

10. Тепловое движение атомов не уширяет дифракционную линию (не делает ее менее резкой), а только уменьшает ее интенсивность. Уменьшение интенсивности дифракционной линии означает перераспределение исходного значения интенсивности между этой линией и появляющимися в ее окрестности «крыльями» малой интенсивности.

## ЗАДАЧИ

2.1. Зона Бриллюэна ромбической решетки. Пусть ромбическая решетка имеет три примитивных осевых вектора

$$\mathbf{a} = 5\hat{x}, \quad \mathbf{b} = 2\hat{y}, \quad \mathbf{c} = \hat{z},$$

длины которых выражаются в  $\text{Å}$ . Определить размеры и форму первой зоны Бриллюэна.

2.2. Гексагональная пространственная решетка. Векторы примитивных трансляций гексагональной пространственной решетки можно выбрать следующим образом:

$$\mathbf{a} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \quad \mathbf{b} = -\frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}, \quad \mathbf{c} = c\hat{z}.$$

а) Показать, используя формулу  $V = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$ , что объем примитивной ячейки равен  $(\sqrt{3}/2)a^2c$ .

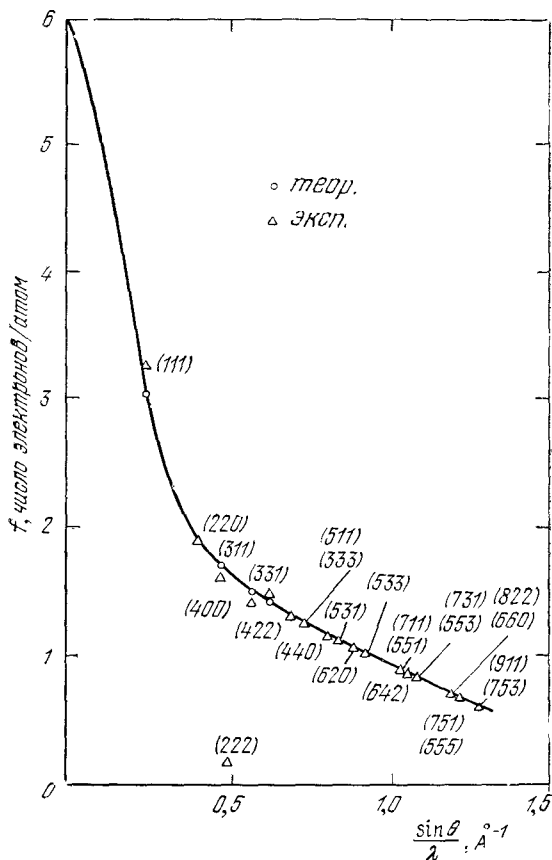


Рис. 2.36. Экспериментальные и теоретические атомные форм-факторы для рентгеновских отражений в кристалле алмаза [15]. Теоретические форм-факторы определены для решетки атомов, имеющих сферическую симметрию в распределении заряда. Расчет проводился методом Хартри. Наличие запрещенного отражения (222) указывает на избыточную концентрацию электронов (порядка 0,4 электрона), участвующих в связи между соседними атомами; величина этой концентрации выше той, которая может быть найдена с учетом простого перекрытия двух сферических распределений заряда.



б) Показать, что векторы примитивных трансляций обратной решетки равны

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \\ \mathbf{B} &= -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y}, \\ \mathbf{C} &= \frac{2\pi}{c} \hat{z}. \end{aligned}$$

так что решетка есть ее собственная обратная, но с поворотом осей.

в) Описать и начертить первую зону Бриллюэна гексагональной пространственной решетки.

**2.3. Форм-фактор однородной сферы.** Найти атомный форм-фактор  $f$  для однородного распределения  $Z$  электронов внутри сферы радиуса  $R$ . Указание: В формулу (2.65) подставить  $\epsilon(r) = c$ ; тогда

$$f = (4\pi c/G^3) \int_0^{GR} x \sin x \, dx;$$

теперь вычислить интеграл. Для  $GR \gg 1$

$$f \sim G^{-2} \cos GR.$$

так что амплитуда рассеянной волны уменьшается с возрастанием  $G$ .

**2.4. Структурный фактор алмаза.** Кристаллическая структура алмаза описана в гл. 1. Если элементарной ячейкой является обычный куб, то базис содержит восемь атомов.

а) Найти структурный фактор этого базиса.

б) Найти нулевые значения  $\mathcal{P}$  и показать, что индексы разрешенных для структуры алмаза отражений удовлетворяют равенству  $h + k + l = 4n$ , где все индексы являются четными целыми числами, а  $n$  — произвольное целое число. Однако дифракционная картина будет содержать запрещенное отражение с индексами (222), если посередине между двумя ближайшими соседними атомами углерода имеется избыточная концентрация электронов (см. рис. 2.36).

**2.5. Ширина дифракционного максимума.** Предположим, что линейный кристалл имеет одинаковые точечные центры рассеяния в каждом узле решетки  $\mathbf{r}_m = m\mathbf{a}$ , где  $m$  — целое число. По аналогии с (2.19) полная амплитуда рассеянного излучения в точке  $\mathbf{R}$  будет

$$\mathcal{A} = \sum \exp(-i m \mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k}).$$

Сумма по  $M$  узлам решетки имеет величину

$$\mathcal{A} = \frac{1 - \exp[-iM(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})]}{1 - \exp[-i(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})]}.$$

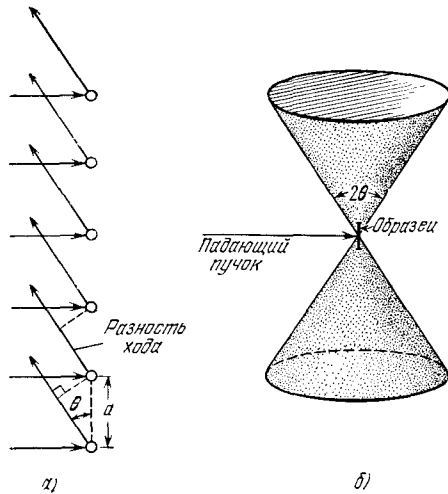


Рис. 2.37. Дифракционная картина, получаемая от одномерной решетки с межатомным расстоянием  $a$  с помощью монохроматического рентгеновского пучка, перпендикулярного к решетке. а) Интерференция с усилением имеет место, если  $a \cos \theta = n\lambda$ , где  $n$  — целое число. б) Для данного  $n$  дифрагированные лучи лежат на поверхности конуса.

Она получена с использованием ряда

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \frac{1 - x^M}{1 - x}.$$

а) Интенсивность рассеянного излучения пропорциональна  $|\mathcal{A}|^2$ . Показать, что

$$|\mathcal{A}|^2 \equiv \mathcal{A}^* \mathcal{A} = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M (\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})}.$$

б) Мы знаем, что дифракционный максимум возникает, когда  $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h$ , где  $h$  — целое число. Мы немного изменяем  $\Delta \mathbf{k}$  и определяем  $\varepsilon$  в  $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h + \varepsilon$  так, что  $\varepsilon$  дает положение первого нуля в  $\sin \frac{1}{2} M (\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})$ . Показать, что  $\varepsilon = 2\pi/M$ , так что ширина дифракционного максимума пропорциональна  $1/M$  и он может быть крайне узким для макроскопических величин  $M$ . Такой же результат справедлив для трехмерного кристалла.

**2.6. Дифракция от одномерной (линейной) и квадратной (плоской) решетки.** Получение дифракционной картины от одномерной решетки с постоянной решетки  $a$  показано на рис. 2.37<sup>1)</sup>. Структуры, до некоторой степени похожие

<sup>1)</sup> Полезно также взглянуть на это и по-другому: для линейной решетки дифракционная картина описывается одним уравнением Лауэ  $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi q$ , где  $q$  — целое число. Для этой решетки не существует решеточных сумм, которые приводят к другим уравнениям Лауэ. Уравнение  $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = \text{const}$  является

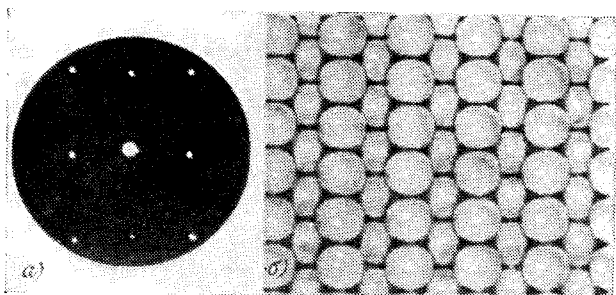


Рис. 2.38. а) Картина обратного рассеянных электронов с энергией 76 эВ, падающих перпендикулярно к грани (110) кристалла никеля. б) Модель поверхности. (А. У. MacRae.)

на одномерные, играют важную роль в молекулярной биологии: ДНК и многие белки являются линейными спиралями<sup>1)</sup>.

а) Для получения дифракционной картины, показанной на рис. 2.37, б, используется цилиндрическая пленка; ось цилиндра совпадает с осью образца (линейной структуры или волокна). Описать вид дифракционной картины на пленке.

б) Плоская фотопластинка размещается за нитью перпендикулярно к падающему пучку. Начертить схематично вид дифракционной картины на пластинке.

в) Единичная плоскость атомов образует квадратную решетку с постоянной решетки  $a$ . Плоскость перпендикулярна к падающему рентгеновскому пучку. Начертить схематично вид дифракционной картины на фотопластинке (см. [19]).

*Указание:* О дифракции от плоскости атомов можно сделать заключение по картинам от двух взаимно перпендикулярных линий атомов.

г) На рис. 2.38 показана картина дифракции электронов в обратном направлении от плоскости (110) атомов никеля в кристалле никеля. Объяснить ориентировку дифракционной картины и связать ее с позициями атомов на поверхности, показанной на модели. Предполагаем, что только атомы, расположенные на поверхности, являются эффективными в отношении отражения электронов с низкими значениями энергии.

уравнением плоскости; таким образом, обратная решетка представляет собой систему параллельных плоскостей, перпендикулярных к линии атомов. Какова обратная решетка для отдельной атомной плоскости? (В данном случае имеются два уравнения Лауэ.) При рассмотрении одномерных и двумерных структур понятием узлов обратной решетки нужно пользоваться осторожно, поскольку узел обратной решетки превращается в линию узлов обратной решетки для плоских структур и становится плоскостью обратной решетки для линейных структур.

<sup>1)</sup> Дифракционная картина, полученная от спирали, обсуждается в работах [16, 17]. Простое описание дано в [18].

**2.7. Двухатомная одномерная цепочка.** Рассмотреть цепочку атомов  $ABAB \dots AB$ , у которой длина связи  $A - B$  равна  $a/2$ . Форм-факторы равны  $f_A$  и  $f_B$  для атомов  $A$  и  $B$  соответственно. Падающий пучок рентгеновских лучей перпендикулярен к линии атомов.

а) Показать, что условием интерференции является соотношение

$$n\lambda = a \cos \theta,$$

где  $\theta$  — угол между дифрагированным пучком и цепочкой атомов.

б) Показать, что интенсивность дифрагированного пучка пропорциональна  $|f_A - f_B|^2$  для  $n$  нечетных и  $|f_A + f_B|^2$  для  $n$  четных.

в) Объяснить, что произойдет, если  $f_A = f_B$ .

**2.8. Обратная решетка и разрешенные отражения.** а) Объяснить, почему, если элементарная ячейка кристаллической решетки является примитивной, то в данном объеме фурье-пространства содержится меньше узлов обратной решетки  $G$ , чем в случае непримитивной ячейки

б) С учетом (а) ответить на вопрос, каким образом разрешенные отражения для данной структуры могут быть независимы от выбора элементарной ячейки кристаллической решетки.