

Э. В. Суворов

ДИФРАКЦИОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по инженерно-техническим, естественнонаучным
направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

Автор:

Суворов Эрнест Витальевич — профессор, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института физики твердого тела РАН, профессор факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Рецензенты:

Шмытько И. М. — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории структурных исследований Института физики твердого тела РАН;

Страумал Б. В. — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией поверхности раздела в металлах Института физики твердого тела РАН.

Суворов, Э. В.

Дифракционный структурный анализ : учеб. пособие для академического бакалавриата / Э. В. Суворов. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 272 с. — (Серия : Бакалавр. Академический курс).

ISBN 978-5-534-09995-9

В пособии рассмотрены физические основы кристаллографии, основы теории дифракции на трехмерной решетке (подход Лауэ), методы получения рентгеновского излучения и его основные свойства, основные направления структурного анализа, физические основы динамической теории рассеяния, интегральные методы анализа формы дифракционной линии, методы рентгеновской топографии, рассеяние под малыми углами. В каждую главу включены примеры решения типовых задач по изучаемой теме. В конце каждой главы приводятся контрольные вопросы и задания, задачи для самостоятельной работы, а также рекомендуемая литература. В конце пособия помещен ряд приложений, в которых приведены сведения, необходимые для успешного овладения изучаемой дисциплиной.

Содержание учебного пособия соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по инженерно-техническим и естественнонаучным направлениям.

УДК
ББК



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

Оглавление

Предисловие	7
Введение	10
Условные обозначения	14
Глава 1. Основные понятия геометрической кристаллографии.....	16
1.1. Краткий экскурс в историю кристаллографии	16
1.2. Методы изображения и описания элементов кристаллической решетки.....	18
1.3. Индексы Миллера.....	21
1.4. Обратная решетка и ее свойства	22
1.5. Кристаллографическая зона	27
1.6. Кристаллографические проекции	28
1.7. Примеры решения типовых задач	31
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	38
<i>Задачи для самостоятельной работы</i>	38
<i>Рекомендуемая литература</i>	39
Глава 2. Симметрия кристаллической решетки: основные понятия	40
2.1. Понятие симметрии. Кристаллографические системы. Решетки Браве	40
2.2. Основные симметрические операции в кристаллической решетке.....	44
2.3. Точечные группы симметрии.....	45
2.4. Трансляционная симметрия	47
2.5. Кристаллографические обозначения элементов симметрии	50
2.6. Пространственные группы симметрии	51
2.7. Примеры решения типовых задач	56
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	62
<i>Задачи для самостоятельной работы</i>	63
<i>Рекомендуемая литература</i>	63
Глава 3. Введение в физику рассеяния рентгеновских волн веществом	64
3.1. Основы физики дифракции.....	64
3.2. Рентгеновские лучи.....	70
3.3. Рассеяние рентгеновских лучей на свободных электронах	76
3.4. Рассеяние рентгеновских лучей на трехмерной периодической кристаллической решетке (кинематическое приближение). Интерференционная функция Лауэ	80

3.5. Геометрическая интерпретация условий дифракции по Эвальду	85
3.6. Рассеяние на сложной решетке	88
3.7. Интерпретация явлений дифракции на основе понятий прямой и обратной решеток.....	91
3.8. Влияние температуры на амплитуду рассеяния рентгеновских волн	92
3.9. Рассеяние рентгеновских волн на объектах с неупорядоченной структурой	96
3.10. Атомный фактор рассеяния	102
3.11. Примеры решения типовых задач	111
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	125
<i>Задачи для самостоятельной работы</i>	126
<i>Рекомендуемая литература</i>	127
Глава 4. Физические основы динамической теории рассеяния... 128	
4.1. Основные уравнения динамической теории рассеяния	128
4.2. Анализ дисперсионных уравнений	131
4.3. Основные следствия динамической теории рассеяния	137
4.4. Уравнения Такаги — Топена	141
4.5. Примеры решения типовых задач	143
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	145
<i>Задачи для самостоятельной работы</i>	146
<i>Рекомендуемая литература</i>	146
Глава 5. Методы анализа дифракционной картины. Получение структурных параметров исследуемого материала147	
5.1. Основные сведения о структуре материалов	147
5.2. Анализ геометрии дифракционной картины	151
5.2.1. Наиболее распространенные фотометоды рентгеноструктурного анализа.....	151
5.2.2. Методы рентгеновской дифрактометрии	166
5.2.3. Влияние геометрических параметров эксперимента на величину измеренных интенсивностей дифракционных отражений	172
5.3. Анализ массивов интенсивностей дифракционных рефлексов	176
5.3.1. Роль фазы в структурном анализе	176
5.3.2. Основные методы решения фазовой проблемы	178
5.4. Исследование формы и тонкой структуры дифракционных рефлексов. Методы исследования реальной структуры кристаллов ...	184
5.4.1. Интегральные методы исследования реальной структуры кристаллов	185
5.4.2. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах	188
5.5. Примеры решения типовых задач	206
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	211
<i>Задачи для самостоятельной работы</i>	212
<i>Рекомендуемая литература</i>	212

Глава 6. Рассеяние под малыми углами. Введение в физику малоуглового рассеяния	214
6.1. К понятию «малоугловое рассеяние».....	214
6.2. Физические основы малоуглового рассеяния	215
6.3. Малоугловое рассеяние на жидкости со случайно распределенными частицами одинаковой формы	216
6.4. Области применения малоуглового рассеяния	219
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	220
<i>Рекомендуемая литература</i>	220
Заключение.....	221
Список литературы	222
Приложение 1. Краткий биографический справочник	224
Приложение 2. Основные структурные характеристики химических элементов таблицы Менделеева.....	244
Приложение 3. Некоторые мировые константы, массы химических элементов.....	245
Приложение 4. Основные единицы измерений	247
Приложение 5. Используемый в пособии математический аппарат.....	250
Приложение 6. Стереографические проекции кубического кристалла	254
Приложение 7. Теоремы и выводы формул структурной кристаллографии	258
Приложение 8. Длины волн излучений в структурном анализе.	267
Приложение 9. Основные закономерности и структурные характеристики кристаллов.....	269

Предисловие

Физическое материаловедение — одно из ведущих направлений научно-технического прогресса. Основу экспериментальных исследований в материаловедении составляют структурные исследования на атомном уровне. Одним из центральных методов таких исследований является дифракционный структурный анализ, поэтому изучение последнего является важнейшей составляющей инженерно-физического образования современных материаловедов.

В рамках данного научного направления в нашей стране издано много учебных пособий. Среди них следует особо отметить замечательные книги ряда авторов: это Г. С. Жданов¹, Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц², А. И. Китайгородский³, А. С. Илюшин⁴, Дж. Каули⁵. В отличие от учебных пособий названных выше авторов в предлагаемом пособии описание явлений физики дифракции дается на основе подхода Фурье и понятий обратного пространства, Фурье-образа объекта. Это позволяет обсуждать все дифракционные тонкости с единой точки зрения.

Цель настоящего учебного пособия — способствовать освоению теоретических и практических основ дифракционного структурного анализа.

Основные задачи — усвоение природы явлений, лежащих в основе физики дифракции, формирование навыков анализа и интерпретации дифракционного изображения объекта (Фурье-образ) и получения на этой основе структурных характеристик исследуемого объекта.

В главах 1 и 2 приведены теоретические сведения по кристаллографии, вводятся понятия прямого и обратного пространства. В главе 3 подробно освещены вопросы получения рентгеновского излучения и его основные свойства, детально описаны основы теории дифракции на трехмерной решетке (подход Лауэ), рассмотрены основные схемы и методы получения дифракционной картины, пути ее анализа и извлечения структурных характеристик вещества, а также основные направ-

¹ Жданов. Г. С. Основы рентгеноструктурного анализа. М. : Гостехиздат, 1940.

² Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М. : Изд-во МГУ, 1964.

³ Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950.

⁴ Илюшин А. С., Орешко А. П. Дифракционный структурный анализ : в 2 ч. : учеб. пособие для вузов. М. : Издательство Юрайт, 2017.

⁵ Каули, Дж. Физика дифракции / пер. с англ. А. С. Авилова, Л. И. Ман ; под ред. З. Г. Пинскера. М. : Мир, 1979.

ления структурного анализа. В главе 4 кратко представлены физические основы динамической теории рассеяния. В главе 5 рассмотрены интегральные методы анализа формы дифракционной линии и методы рентгеновской топографии. В главе 6 освещены основные вопросы физики малоуглового рассеяния. В конце каждой главы приведены примеры решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения (кроме главы 6), контрольные вопросы и задания, а также рекомендуемая литература. Пособие сопровождается приложениями, в которых приведен обширный справочный материал.

В результате освоения настоящего учебного пособия студент должен:

знать

- предмет, цели, задачи и возможности дифракционных методов исследования структуры материалов;
- физические основы теории рассеяния; особенности рассеяния рентгеновских лучей, электронов, тепловых нейтронов;
- методологические принципы дифракции; требования к исследуемым образцам и оборудованию; современные представления о Фурье-анализе;
- историю, современное состояние и тенденции развития дифракционных методов исследования;

уметь

- анализировать и интерпретировать результаты дифракционных экспериментов;
- обобщать и систематизировать параметры структурных исследований;
- разрабатывать и реализовывать схемы дифракционных исследований;
- решать задачи, связанные с анализом дифракционных изображений (лауэграмм, дебаеграмм, дифрактограмм и пр.);
- ориентироваться в современной дифрактометрической технике;
- выбирать необходимые методы, схемы, подходы для решения структурных задач;

владеть

- современными технологиями и методами структурных исследований материалов;
- навыками системного анализа полученных дифракционных данных;
- навыками поиска информации, необходимой для интерпретации результатов дифракционных исследований;
- навыками работы с учебной и научной литературой по структурным исследованиям, а также с электронными базами данных.

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям: профессорам *Г. С. Жданову, М. М. Уманскому и В. Л. Инденбому*, внесшим весомый вклад в развитие отечественной школы кристаллографии, дифракционной науки и физики дислокаций. Искреннюю признательность автор выражает рецензентам докторам физико-математических наук

И. М. Шмытько и Б. Б. Страумалу за ценные замечания к рукописи книги, позволившие заметно улучшить структуру пособия.

Автор надеется на то, что настоящее учебное пособие поможет студентам не только в освоении дифракционного структурного анализа, но и в их дальнейшей профессиональной деятельности.

Введение

Практически любое современное исследование новых материалов, монокристаллов, соединений, сплавов обычно начинается с определения структурных параметров. Понятие «структура материала» — это одна из важнейших характеристик вещества. Структурой материала определяются все физические свойства веществ: прочность и пластичность, электрические и магнитные характеристики, тепловые и термодинамические параметры, оптические свойства и др. Под *структурой* обычно понимают атомное устройство кристаллической решетки, элементарной ячейки: как упорядочены отдельные ячейки в веществе, какие дефекты (нарушения правильного расположения атомов) присутствуют в кристалле, сколько таких нарушений имеется и т. д.

Большинство применяемых в настоящее время экспериментальных методов исследования структуры материалов основано на их взаимодействии с излучениями разной природы и последующем анализе картин рассеяния используемого излучения. Условием для получения необходимых сведений о структуре вещества является достаточная величина разрешающей способности метода, которая, как известно, определяется длиной волны применяемого излучения. Поскольку межатомные расстояния в кристаллической решетке составляют величины порядка нескольких ангстрем, становится ясно, что необходимые длины волн для получения дифракционной картины должны быть порядка этой величины.

Как показывает практика, наиболее подходящими излучениями для целей исследования структуры вещества являются рентгеновское излучение и ускоренные до определенных энергий элементарные частицы: электроны и нейтроны (волны де Бройля).

Рентгеновское излучение длиной волны $\sim 0,1\text{—}10 \text{ \AA}$ имеет слабое поглощение, достаточно легко генерируется и регистрируется обычными способами (фотометод, нульмерные, одномерные или двумерные детекторы). Рассеяние рентгеновских квантов происходит на электронах вещества. Причем следует отметить, что взаимодействие квантов с электронным газом очень слабое.

Другим видом излучения, используемым для исследования структуры материалов, являются электроны. Пучки электронов, ускоренные до энергии E , имеют длину волны де Бройля (\AA)

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} = \frac{12,5}{\sqrt{U}},$$

где h — постоянная Планка; m_e — масса электрона; E — энергия электронов; U — ускоряющее напряжение, В.

Оценки показывают, что ускоряющему напряжению в несколько сотен вольт соответствует длина волны де Бройля порядка 1 \AA . Электроны с такими энергиями сильно поглощаются веществом, поэтому для экспериментов приходится либо использовать очень тонкие ($\sim 0,1\text{--}0,01 \text{ мкм}$) образцы (на просвет), либо изучать тонкие приповерхностные слои (на отражение). Рассеяние электронов происходит на электрических потенциалах, распределенных в пространстве между атомами, и энергия взаимодействия их существенно выше, чем для рентгеновских квантов. Для получения большей проникающей способности применяют высокие ускоряющие напряжения ($\sim 1 \text{ МВ}$ и выше), что серьезно усложняет экспериментальную технику.

Для тяжелых частиц, таких как нейтроны, необходимые в эксперименте длины волн получаются при значительно меньших энергиях. Так, нейтроны длиной волны $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ имеют энергию $E \sim 0,08 \text{ эВ}$, что соответствует температуре нейтронов около 600 К . Это так называемые *тепловые нейтроны*.

Взаимодействие нейтронов с атомами вещества существенно отличается по своей природе от взаимодействия с фотонами или заряженными частицами. Поэтому при облучении нейтронами дополнительно выявляются особенности атомного строения (положения легких атомов в решетке, магнитная структура и др.). Следует отметить, что поглощение нейтронов в веществе очень мало, и это позволяет исследовать массивные образцы (размерами порядка нескольких сантиметров).

Рассеянное веществом излучение необходимо тем или иным способом зарегистрировать, проанализировать и извлечь из параметров рассеяния структурные характеристики вещества. В принципе, возможно два пути исследования структуры материала. Во-первых, если это возможно, можно получить «увеличенное» изображение объекта и изучать по нему структуру (оптическая и электронная микроскопия). Однако для рентгеновского излучения фокусировка невозможна, так как коэффициент преломления рентгеновского излучения для всех веществ отличается от единицы на величину порядка 10^{-6} . В этом случае возможен другой путь — получить *дифракционную картину* (Фурье-образ объекта) и извлечь из нее всю возможную информацию о структуре исследуемого кристалла. Такой анализ позволяет определить симметрию кристалла, его точечную и пространственную группы симметрии, параметры элементарной ячейки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, получить распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке кристалла и, следовательно, определить координаты всех атомов, исследовать параметры тепловых колебаний атомов. Тонкая структура дифракционных рефлексов и их форма содержат информацию о реальной структуре кристалла, т. е. о дефектах кристаллической решетки: типе, количестве и распределении дефектов в объеме кристалла. Следует отметить, что и первый, и второй пути не всегда могут дать однозначную информа-

цию о структуре. Связано это в первую очередь с тем, что и двумерное микроскопическое изображение и двумерная дифракционная картина не всегда позволяют восстановить все характеристики трехмерного объекта. Существует еще и фазовая проблема структурного анализа.

Кратко рассмотрим взаимодействие плоской волны с атомами кристаллической решетки. Атомы решетки, а точнее электроны в атомах, попадая в поле действия падающей волны, сами становятся источниками вторичных волн (излучение Лармора). Суммарное рассеянное излучение является результатом интерференции всех вторичных волн и существенным образом зависит от природы взаимодействия первичной волны с атомами объекта, а также от их расположения в пространстве.

Методы описания процессов дифракции и многие дифракционные характеристики зависят от соотношения энергии рассеянного излучения и энергии падающего пучка. Если взаимодействие падающих квантов с веществом слабое (например, рентгеновское излучение), то энергия дифрагированных волн мала по сравнению с энергией падающего излучения (доля энергии, рассеянная одним электроном, составляет $\sim 10^{-24}$ от энергии падающей волны). В этом случае вклад от дифракции вторичных волн будет достаточно мал и суммарное результирующее волновое поле будет по существу представлено суперпозицией исходной и однократно рассеянных волн. В квантовой механике такой случай получил название *приближения однократного рассеяния* или *первого борновского приближения*, а в теории дифракции известен как *кинематическое рассеяние* или *кинематическое приближение*.

Большинство структурных задач хорошо описывается кинематическим приближением, так как объекты, с которыми приходится иметь дело, не достаточно совершенны и процессами многократного рассеяния можно пренебречь. Однако в некоторых случаях (совершенный кристалл, рассеяние электронов и др.) вероятность того, что вторичные волны продифрагируют на соседних атомах еще один и более раз, становится заметной. В этом случае интенсивность дифрагированной волны становится соизмерима с волной падающей, и кинематическое приближение перестает работать — возникает необходимость учитывать эффекты многократного рассеяния (количество атомов в 1 мм^3 составляет $\approx 4 \cdot 10^{19}$). Этот подход в теории рассеяния получил название *динамического приближения*.

Таким образом, падающая волна, проходя через кристалл, возбуждает атомы, лежащие на различной глубине, и вызывает появление дифрагированных волн, которые, в силу недостаточного совершенства кристалла (условие Брэгга для более глубоких слоев выполняется недостаточно точно), проходят оставшуюся часть кристалла без дифракционного взаимодействия. В случае высокосовершенного кристалла вторичные волны будут дифрагировать снова, так как соседняя область кристалла также ориентирована под правильным углом для брэгговского отражения.

В результате в кристалле за счет интерференции вторичных многократно дифрагированных волн формируется *самосогласованное волновое поле*. Структура и свойства этого поля коренным образом отличаются от дифрагированной волны в кинематическом случае. Для рентгеновских лучей коэффициент преломления отличается от единицы на величину порядка 10^{-6} (взаимодействие волны с веществом очень слабое). Поэтому на первый взгляд кажется, что учет многократного рассеяния будет столь же мал. Однако это не так. На совершенных кристаллах наблюдаются многочисленные тонкие, но весьма заметные динамические эффекты, такие как маятниковый эффект, эффект аномального прохождения, эффект углового усиления и др. Эти эффекты лежат в основе разнообразных методов исследования структурных характеристик кристаллов.

В случае рассеяния электронов их взаимодействие с веществом значительно сильнее, поэтому при расчетах картин рассеяния электронов, электронно-микроскопических изображений и в целом ряде других случаев необходимо пользоваться динамическим приближением теории рассеяния.

Условные обозначения

- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ — параметры элементарной ячейки
 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — базисные векторы, образующие элементарную ячейку
 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ — базисные векторы обратной решетки
 \mathbf{T} — вектор трансляции
 \mathbf{H} или \mathbf{H}_{hkl} — вектор обратной решетки (вектор дифракции)
 \mathbf{s}, \mathbf{s}_0 — единичные векторы, определяющие направления падающей и отраженной волн соответственно
 \mathbf{K}_0 — волновой вектор падающей волны
 \mathbf{K} или \mathbf{K}_H — волновой вектор дифрагированной волны
 $L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = L(\mathbf{H}) = L(hkl)$ — функция Лауэ
 k — волновое число
 \mathbf{R} — радиус-вектор текущей рабочей точки
 \mathbf{n} — единичный вектор нормали к плоскости
 \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля
 E — амплитуда электромагнитной волны
 $I = |\mathbf{E}|^2$ — интенсивность волны
 d или d_{hkl} — межплоскостное расстояние для плоскостей (hkl)
[[mnp]] — индексы точки
[mnp] — индексы узловой линии
 m, n, p — целые числа (например $a\mathbf{m} + b\mathbf{n} + c\mathbf{p}$)
 (hkl) — индексы Миллера, определяющие положение плоскости
 $\{hkl\}$ — плоскости выбранной системы
 λ — длина волны
 θ — дифракционный угол, угол Брэгга
 E — энергия
 U — приложенное ускоряющее напряжение
 m_e — масса электрона
 e — заряд электрона
 h — постоянная Планка
 Z — атомный номер элемента
 Å — ангстрем — единица длины ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$)
 x, y, z — текущие координаты точки в прямом пространстве
 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j$ — вектор, обозначающий текущие координаты точки x, y, z в прямом пространстве
 X^*, Y^*, Z^* или U, V, W — оси координат в обратном пространстве
 \mathbf{r}^*, u, v, w — текущие координаты точки в обратном пространстве
 \mathbb{F} — оператор, обозначающий преобразование Фурье

$\mathbb{F}\{f(x, y, z)\} = F(u, v, w)$ — Фурье-образ функции $f(x, y, z)$

$F(hkl) = F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)$ — структурная амплитуда

$\rho(x, y, z)$ — распределение электронной плотности

$f(x, y, z)$ — скалярная функция скалярного аргумента

$\frac{df(x)}{dx}$ — производная от функции $f(x)$

m — плоскость симметрии

K — Кельвин — температура по шкале Кельвина

°C — градус Цельсия — температура по шкале Цельсия

$i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

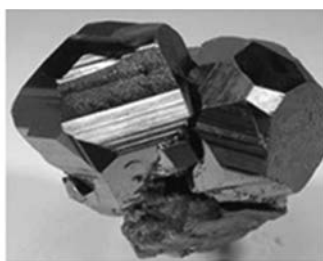
1.1. Краткий экскурс в историю кристаллографии и минералогии¹

Уже на ранних стадиях развития знаний о природе правильная геометрическая форма кристаллов привлекала пытливым ум наблюдательных людей и давала повод к поиску тех или иных гипотез о внутреннем строении кристаллов. Первые упоминания об этом относятся к I в. н. э. Примерно в 60-е гг. н. э. *Гай Плиний Секунд (Плиний Старший)**, римский философ, естествоиспытатель, автор 37-томного опуса «Естественная история», отмечал особую роль формы минералов.

По-видимому, исторически первым эмпирическим законом кристаллографии был закон о внешней форме кристаллов. Изучение внешней формы огромного числа различных кристаллов показывает, что гранями кристаллов всегда являются плоскости, а ребрами — прямые линии. Авторство этого закона неизвестно. Однако еще в I веке н. э. Гай Плиний Секунд отмечал правильную геометрическую форму минералов. На рис. 1.1 приведены фотографии трех кристаллов: кварца, гематита и кристаллов льда в виде снежинок.



Кварц



Гематит



Снежинка

Рис. 1.1. Примеры кристаллических структур

Гипотеза об атомистическом строении материи появилась еще в IV—V вв. до н. э. и связана с именем великого древнегреческого фило-

¹ Сведения об ученых, внесших большой вклад в становление и развитие кристаллографии, приведены в прил. 1. См. в тексте помету «астериск» (*).

софа *Демокрита** (ок. 460 до н. э. — ок. 370 до н. э.). В 1280 г. Альберт Магнус, выходец из рыцарского рода, немецкий ученый (*Doctor universalis*, член Ордена доминиканцев, г. Кёльн), обратил внимание на то, что все минералы характеризуются определенной формой — огранкой.

В 1611 г. Иоганн Кеплер, немецкий математик, астроном, оптик и астролог, попытался объяснить правильную форму снежинок. Роберт Гук (1667), английский естествоиспытатель, ученый-энциклопедист, строил модели кристаллов, используя мелкие шарики. *Нильс Стенон** (1669), датский естествоиспытатель, философ, внес огромный вклад в развитие геологии, кристаллографии. Он исследовал кристаллы кварца и показал, что углы между идентичными гранями кристалла не зависят от формы и размеров кристалла.

Жан Батист Луи Роме-де-Лиль, французский минералог и метролог, один из основателей кристаллографии, в 1772 г. в сочинении «Опыт кристаллографии» заложил основные принципы кристаллографии. Рене Жюст Гаюй (Аюй, 1784), французский минералог, сформулировал закон рациональности отношений параметров. Христиан Самуэль Вейс (1789), немецкий минералог и кристаллограф, описал закон зон, связь между положением граней и ребер кристаллов.

Иоганн Фридрих Христиан Гессель (1830), немецкий кристаллограф, минералог, показал, что существует всего 32 класса симметрии кристаллов. Огюст Браве (1848), французский физик, один из основателей современной кристаллографии, положил начало геометрической теории структуры кристаллов, нашел основные виды пространственных решеток (решетки Браве) и высказал гипотезу о том, что они построены из закономерно расположенных в пространстве точек. Евграф Степанович Федоров (1890), российский кристаллограф, сформулировал законы, управляющие расположением атомов в кристаллах, сформулировал основные законы пространственных групп. Артур Шёнфлис (1891), немецкий физик, кристаллограф, сформулировал законы симметрии в кристаллографии, показал, что существует всего 230 пространственных групп симметрии.

Нельзя не отметить и вклад в развитие кристаллографии Рене Декарта, французского философа, математика, механика, физика и физиолога, создателя аналитической геометрии и современной алгебраической символики, и *Леонарда Эйлера**, швейцарского, немецкого и российского математика и механика. В работах этих выдающихся ученых было установлено, что внешняя форма кристаллов описывается правилами многогранников. Одно из таких красивых правил было сформулировано Л. Эйлером (1750): *количество граней кристалла плюс количество вершин равно количеству ребер плюс 2*. То есть если V — число вершин простого многогранника, E — число ребер, F — число граней, тогда

$$V + F = 2 + E.$$

На рис. 1.2 приведены две фигуры: куб и пирамида. Легко убедиться, что правило Эйлера работает для любых многогранников.

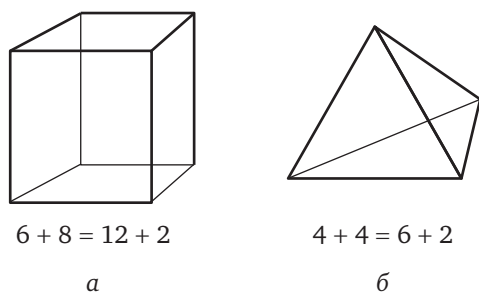


Рис. 1.2. Расчет числа ребер, вершин и граней куба (а) и пирамиды (б) в соответствии с соотношением Эйлера

Таким образом, основные правила эмпирической кристаллографии можно сформулировать следующим образом:

1. Гранями кристаллов всегда являются плоскости, а ребрами — прямые линии;
2. В кристаллах одного и того же вещества величина и форма граней, их взаимные расстояния и даже их число могут меняться, однако углы между соответствующими гранями и ребрами остаются при этом постоянными;
3. Отношения отрезков, отсекаемых какими-либо гранями кристалла на кристаллографических осях и измеренные в осевых единицах, всегда равны отношениям простых целых чисел;
4. Форма кристаллов описывается правилами многогранников: количество граней кристалла плюс количество вершин равно количеству ребер плюс 2.

1.2. Методы изображения и описания элементов кристаллической решетки

В кристаллографии для изображения элементов кристаллической решетки принята система координат, показанная на рис. 1.3, где a , b , c — масштабы по осям координат, являющиеся модулями базисных векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ; α , β , γ — углы между осями координат. В общем случае система координат не обязательно прямоугольная!

Положение любого узла решетки в этой системе координат определяется вектором

$$\mathbf{r}_j = t\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}. \quad (1.1)$$

Здесь t , n , p — целые числа. На рис. 1.4 приведен пример обозначения узлов плоской решетки. Индексы узла кристаллической решетки обычно заключаются в двойные квадратные скобки.

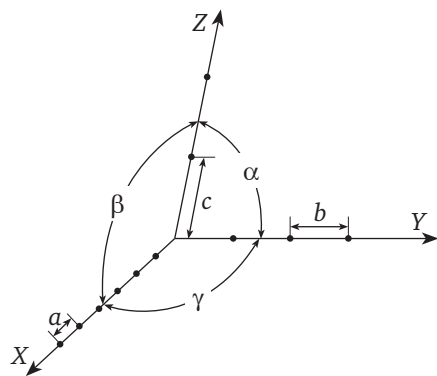


Рис. 1.3. Кристаллографическая система координат:

a, b, c — масштабы по осям координат; α, β, γ — углы между осями координат

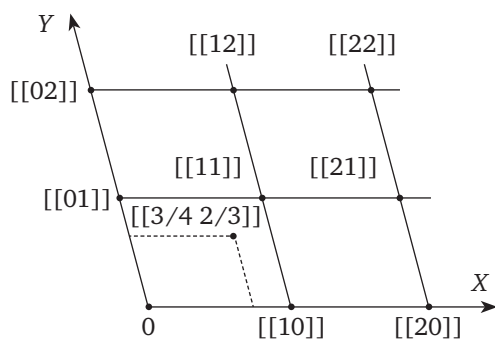


Рис. 1.4. Обозначения узлов на плоской решетке

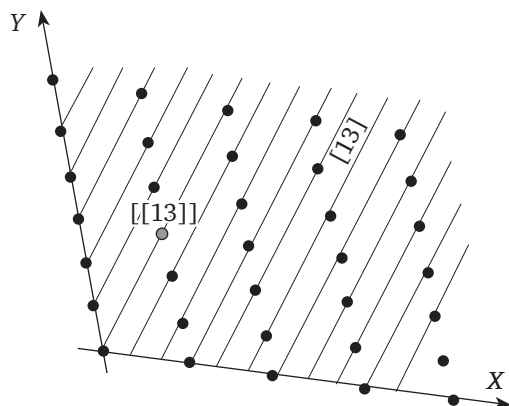


Рис. 1.5. Пример обозначения узловых рядов для плоской решетки

В кристаллографии часто используется понятие *узлового ряда*. Любую пространственную решетку можно представить как семейство параллельных узловых рядов или узловых плоскостей. Способов представ-

ления узловых рядов в решетке существует бесчисленное множество. Для графического обозначения узлового ряда необходимо выбрать ряд, проходящий через начало координат, и определить координаты узла, ближайшего к началу координат в этом ряду. Его координаты и будут координатами всех узловых рядов этого типа.

Индексы узловых рядов в кристаллографии называются *индексами Вейса*. Их принято обозначать цифрами в одинарных квадратных скобках. На рис. 1.5 показаны плоская кристаллическая решетка и возможности ее представления в виде системы узловых рядов. Узловой ряд, проходящий через начало координат, пересекает ближайший узел $[[13]]$, все узловые ряды, показанные на рис. 1.5, имеют координаты $[13]$.

Выше уже отмечалось, что правильную кристаллическую решетку можно представлять в виде бесконечного набора узловых рядов, узловых плоскостей или элементарных ячеек. Обычно элементарную ячейку определяют шесть параметров: три линейных параметра — векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} (базисные векторы) и три угловых — углы α , β , γ между векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} .

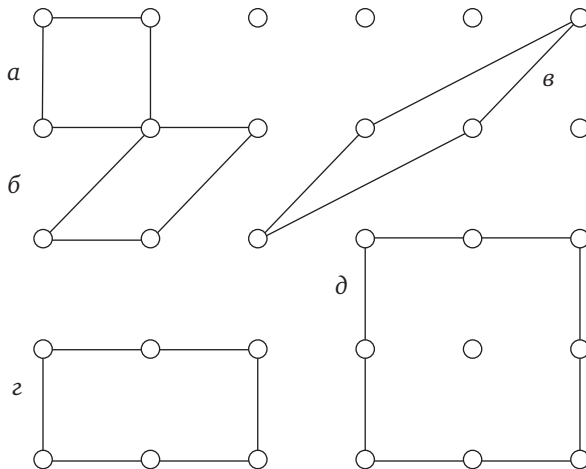


Рис. 1.6. Пять возможных элементарных ячеек в правильной плоской решетке

На рис. 1.6 продемонстрировано, что выбор элементарной ячейки в правильной решетке является неоднозначным. Поэтому в кристаллографии установлены следующие *правила выбора элементарной ячейки*.

1. Сингония (от греч. $\sigma\upsilon\nu$ — «согласно, вместе, рядом» + $\gamma\omega\nu\acute{\iota}\alpha$ — «угол»; букв. «сходноугольность»; равноугольность, подобие углов) (подробнее см. в главе 2) выбранной ячейки должна быть такая же, как и сингония всей решетки.

2. Число прямых углов между ребрами ячейки должно быть максимальным.

3. При соблюдении первых двух условий объем ячейки должен быть минимальным.

На рис. 1.6 представлено пять возможных элементарных ячеек в правильной плоской решетке. Согласно приведенным выше правилам выбора элементарной ячейки, таковой для данной решетки может быть только ячейка a .

1.3. Индексы Миллера

Индексы Миллера — одно из важнейших понятий в кристаллографии, теснейшим образом связанное с понятиями «обратная решетка», «обратное пространство», «физика дифракции». Они задают положения плоскостей в пространстве кристаллической решетки и формально вводятся следующим образом. Пусть какая-то кристаллографическая плоскость отсекает на осях координат отрезки x_1, x_2, x_3 . Запишем обратные величины этих отрезков $1/x_1, 1/x_2, 1/x_3$. Теперь умножим полученные дроби на такое целое число, чтобы получились минимальные целые числа:

$$N(1/x_1) = h, \quad N(1/x_2) = k, \quad N(1/x_3) = l.$$

Полученные числа h, k, l называются *индексами Миллера*. Обычно они записываются в круглых скобках (hkl) и полностью задают положение кристаллографической плоскости.

Индексы Миллера образуются следующим образом. Пусть $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — базисные векторы атомной решетки. Они описывают элементарную ячейку кристалла. Вся атомная решетка строится путем переноса элементарной ячейки на вектор

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \tag{1.2}$$

где \mathbf{T} — трансляционный вектор прямой решетки; m, n, p — целые числа.

Тогда положение любого узла атомной решетки будет описываться вектором (1.1)

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

Любую правильную кристаллическую решетку можно представить бесконечным набором узловых плоскостей. Индексы Миллера — это общепринятые обозначения плоскости в прямой решетке. Выберем в атомной решетке систему координат XYZ . Это необязательно должна быть прямоугольная решетка. Запишем уравнение любой плоскости в виде уравнения в отрезках x_1, y_1, z_1 , отсекаемых этой плоскостью на осях координат (рис. 1.7):

$$\frac{x}{x_1} + \frac{y}{y_1} + \frac{z}{z_1} = 1. \tag{1.3}$$

Уравнение (1.3) можно переписать, если все координаты задать в относительных единицах, через масштабы элементарной ячейки по осям координат a, b, c :

$$\frac{x/a}{x_1/a} + \frac{y/b}{y_1/b} + \frac{z/c}{z_1/c} = 1.$$

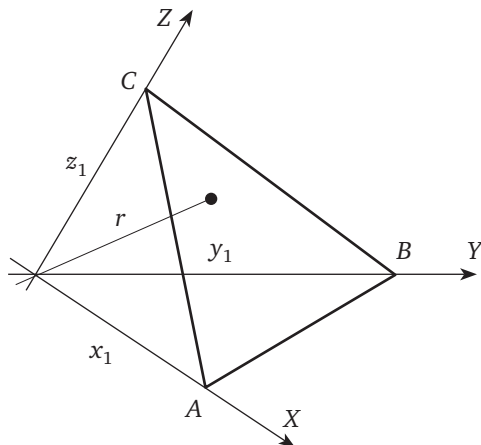


Рис. 1.7. Плоскость ABC отсекает на осях координат отрезки x_1, y_1, z_1

Введем следующие обозначения:

$$h = \frac{a}{x_1}r, \quad k = \frac{b}{y_1}r, \quad l = \frac{c}{z_1}r.$$

Тогда уравнение плоскости примет вид

$$\frac{x}{a}h + \frac{y}{b}k + \frac{z}{c}l = r.$$

Обозначим абсолютные координаты $(x/a, y/b, z/c)$ через (x', y', z') и перепишем уравнение плоскости в виде

$$x'h + y'k + z'l = r.$$

Набор индексов (h, k, l) полностью характеризует положение плоскости в пространстве системы координат XYZ. Если $r = 0$, плоскость проходит через начало координат; если $r = 1$, это ближайшая к началу координат плоскость.

1.4. Обратная решетка и ее свойства

Обратная решетка. Понятия «обратная решетка» и «обратное пространство» занимают особое место в физике дифракции, в кристалло-

графии и вообще в физике конденсированного состояния. Эти понятия в физике были введены американским физиком и математиком *Джозайей Уиллардом Гиббсом**. Рассмотрим вначале определение обратной решетки.

Выберем три базисных вектора \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , определяющие элементарную ячейку решетки в обычном пространстве кристалла (в прямом пространстве). Тогда вектор трансляции будет иметь вид (1.2)

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Здесь m , n , p — целые числа.

Введем новое пространство, в котором определим также три базисных вектора \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* и вектор трансляции, размножающий решетку:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{hkl} = \mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l. \quad (1.4)$$

Здесь h , k , l пока просто целые числа.

Если введенные в (1.4) векторы удовлетворяют тождествам

$$\begin{cases} (\mathbf{a}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{c}^*) = 1, \\ (\mathbf{a}, \mathbf{b}^*) = (\mathbf{a}, \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{c}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{b}^*) = 0, \end{cases} \quad (1.5)$$

то векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} называются *векторами прямой решетки*, а векторы \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* — *векторами обратной решетки в обратном пространстве*. Тогда целые числа h , k , l являются индексами Миллера плоскостей в прямой решетке.

Свойства обратной решетки. Векторы обратной решетки имеют два важных свойства (рис. 1.8).

1. Вектор обратной решетки \mathbf{H}_{hkl} всегда перпендикулярен плоскости прямой решетки с индексами (hkl) .

2. Модуль вектора обратной решетки \mathbf{H}_{hkl} всегда равен обратной величине межплоскостного расстояния для плоскостей в прямой решетке с индексами (hkl) , т. е.

$$|\mathbf{H}| = 1/d_{hkl}.$$

Первое свойство обратной решетки доказывается так. Если две любые прямые линии, лежащие в плоскости, перпендикулярны какому-либо вектору, не лежащему в этой плоскости, то этот вектор обязательно перпендикулярен выбранной плоскости.

Выберем три вектора \mathbf{AB} , \mathbf{CB} , \mathbf{CA} , лежащих в плоскости ABC , и определим их величины:

$$\begin{aligned} \mathbf{AB} &= \mathbf{OB} - \mathbf{OA} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}, \\ \mathbf{CB} &= \mathbf{OB} - \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l}, \\ \mathbf{CA} &= \mathbf{OA} - \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l}. \end{aligned}$$

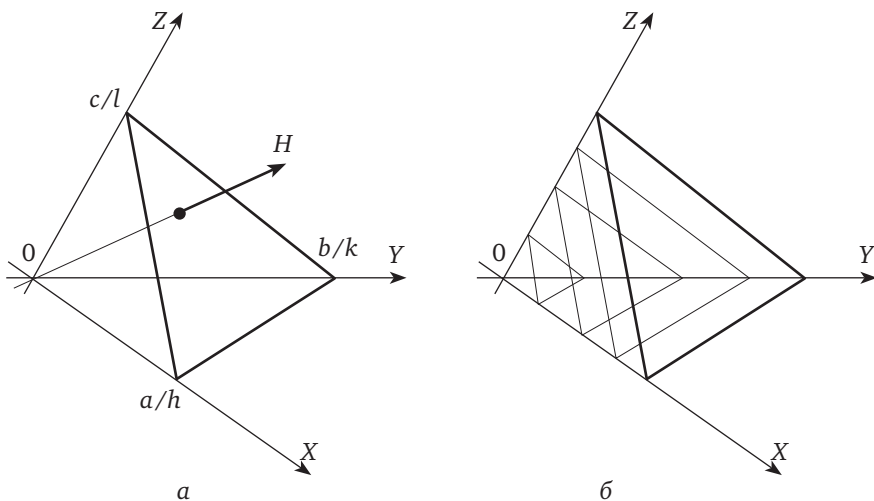


Рис. 1.8. Два свойства обратной решетки:

a — вектор обратной решетки с индексами hkl перпендикулярен плоскостям прямой решетки с индексами Миллера (hkl); $б$ — расстояния между плоскостями прямой решетки с индексами Миллера (hkl) равны модулю вектора обратной решетки $|\mathbf{H}| = 1/d_{hkl}$

Из векторной алгебры известно, что два вектора перпендикулярны друг другу, если их скалярное произведение равно нулю. Воспользовавшись определением векторов обратной решетки, можно записать

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{H}, \frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) &= \left(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = 1 - 1 = 0, \\ \left(\mathbf{H}, \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) &= \left(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \right) = 1 - 1 = 0, \\ \left(\mathbf{H}, \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) &= \left(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = 1 - 1 = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что вектор \mathbf{H} перпендикулярен плоскости прямой решетки с индексами (hkl). Рассмотренные свойства векторов обратной решетки делают понятным построение стереографической проекции, когда плоскости заменяются нормальми к плоскостям, т. е. векторами обратной решетки.

Второе свойство обратной решетки также легко доказывается. Выберем в пространстве кристалла любую плоскость ABC с индексами Миллера (hkl) (см. рис. 1.9) Пусть вектор \mathbf{n} — единичный вектор нормали к этой плоскости, а вектор \mathbf{R} — текущий радиус-вектор точки, лежащей на плоскости ABC . Пусть также σ — кратчайшее расстояние от начала координат до плоскости ABC .

Тогда уравнение такой плоскости можно записать в виде

$$(\mathbf{R}, \mathbf{n}) = \sigma, \tag{1.6}$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор нормали к плоскости;

$$\mathbf{n} = \mathbf{H} / |\mathbf{H}|;$$

σ — кратчайшее расстояние от начала координат до плоскости;

$$\sigma = sd,$$

где s — целое число (например, для плоскости, проходящей через начало координат, $s = 0$); d — межплоскостное расстояние для этой системы плоскостей.

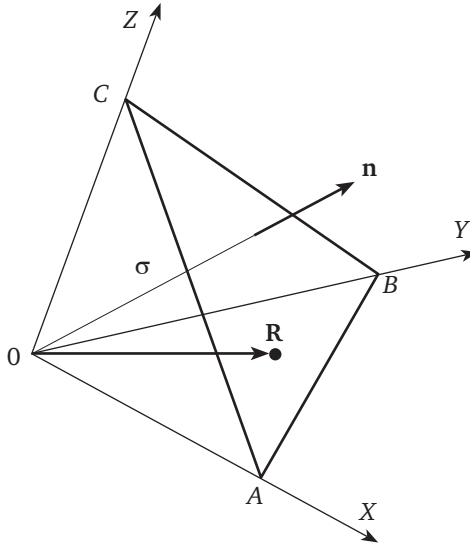


Рис. 1.9. К выводу второго свойства вектора обратной решетки \mathbf{H} :

A, B, C — точки пересечения плоскости с осями координат; \mathbf{R} — текущий радиус-вектор любой точки на плоскости; σ — расстояние от начала координат до плоскости

С учетом сделанных пояснений уравнение плоскости (1.6) представимо как

$$(\mathbf{R}, \mathbf{H} / |\mathbf{H}|) = sd. \quad (1.7)$$

Запишем текущий радиус-вектор любой точки плоскости ABC :

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Тогда уравнение плоскости (1.7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} sd &= \frac{1}{|\mathbf{H}|} (\mathbf{R}, \mathbf{H}) = \frac{1}{|\mathbf{H}|} (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \\ &= \frac{1}{|\mathbf{H}|} (mh + nk + pl). \end{aligned} \quad (1.8)$$

В уравнении плоскости (1.8) выражение

$$mh + nk + pl = s$$

есть уравнение плоскости ABC . Следовательно,

$$d = \frac{1}{|\mathbf{H}|}, \text{ или } |\mathbf{H}| = \frac{1}{d_{hkl}},$$

что и требовалось доказать.

Для кубической сингонии величина межплоскостного расстояния определяется соотношением

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (1.9)$$

где a — параметр решетки.

Для других сингоний формулы для межплоскостных расстояний приведены в прил. 9 (табл. П.9.10).

Обратное пространство является более общим понятием (в физике конденсированного состояния используются эквивалентные термины: «векторное пространство», « k -пространство», «пространство дисперсии»). В обратном пространстве разыгрываются все дифракционные явления. Математическим аппаратом, описывающим связь прямого и обратного пространства, является преобразование Фурье (рис. 1.10) — гармонический ряд или интегралы Фурье (более подробно об этом см. в главе 3):

$$f(x, y, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(u, v, w) \exp[-2\pi i(ux + vy + wz)] du dv dw. \quad (1.10)$$

$$F(u, v, w) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) \exp[2\pi i(ux + vy + wz)] dx dy dz, \quad (1.11)$$

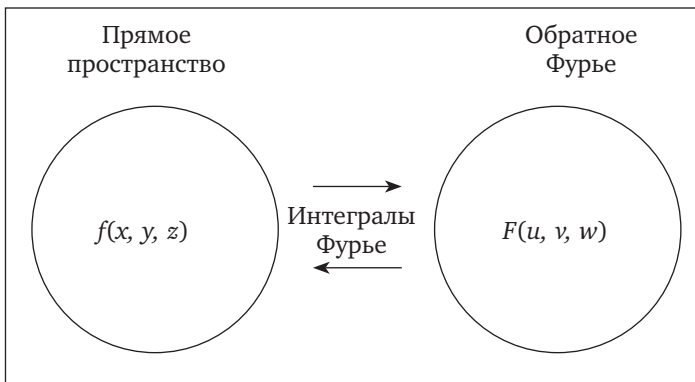


Рис. 1.10. Схематическое изображение связи прямого и обратного пространства

Понятие обратной решетки, введенное выше, — это частный случай обратного пространства. При первом знакомстве эта модель кажется очень абстрактной и сильно усложненным понятием. Однако это не просто удобный способ описания дифракционных явлений: именно в узлах обратной решетки располагаются дифракционные максимумы. Без такого понятия многие дифракционные явления довольно сложно описать. Понятия «обратная решетка», «обратное пространство» проходят красной нитью через всю физику твердого тела (зонная структура вещества, зоны Бриллюэна, Фурье-образ, k -пространство, дисперсионные зависимости и др.).

1.5. Кристаллографическая зона

Важнейшим понятием в кристаллографии является понятие кристаллографической зоны. *Кристаллографической зоной*, или *поясом*, называется совокупность плоскостей кристалла, параллельных одному направлению — оси зоны. На рис. 1.11 изображена кристаллографическая зона: плоскости P_1, P_2, P_3, P_4 пересекаются вдоль одной прямой OO' — оси зоны.

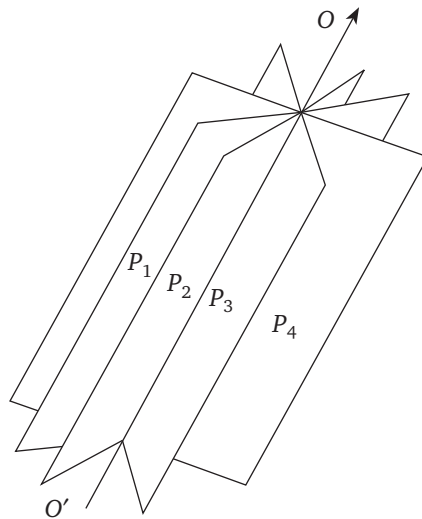


Рис. 1.11. Кристаллографическая зона

Если (hkl) — индексы какой-либо плоскости (вектор \mathbf{H}_{hkl} перпендикулярен этой плоскости), а $[mnp]$ — индексы оси зоны (вектор \mathbf{R}), то для любой плоскости зоны будет выполняться равенство

$$(\mathbf{H}, \mathbf{R}) = 0. \quad (1.12)$$

Это означает, что для любой плоскости зоны вектор \mathbf{H}_{hkl} всегда перпендикулярен вектору \mathbf{R} , который определяет ось зоны. Следовательно,

ось зоны всегда перпендикулярна к нормали любой плоскости зоны, и векторное равенство (1.12) можно переписать в виде

$$hm + kn + lp = 0. \quad (1.13)$$

Выражение (1.13) получило название *условия зональности*.

1.6. Кристаллографические проекции

Для изображения кристаллов существует множество способов. Наверное, самый наглядный из них — это изображение кристалла в виде рисунка, например в изометрии. Однако это не самый удобный для кристаллографии способ. Во-первых, такое изображение требует от наблюдателя хорошего пространственного воображения. Во-вторых, рисунок не дает правильного представления об угловых параметрах изображаемого кристалла. На рис. 1.12 в качестве примера приведено такое изображение кубического кристалла, где цифры на плоскостях — это индексы Миллера плоскостей; черточка над некоторыми индексами означает отрицательный знак индекса Миллера.

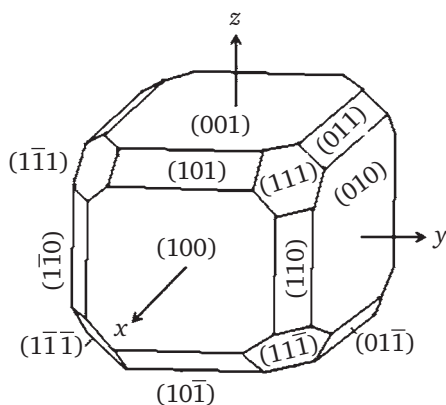


Рис. 1.12. Изображение монокристалла кубического класса

Гораздо чаще в кристаллографии используется метод кристаллографических проекций. Для построения проекции заменим все плоскости нормальными к ним. Если теперь сдвинуть все нормали так, чтобы они пересекались в одной точке внутри кристалла, получится этакий «ежик» нормалей. Эта совокупность нормалей называется *кристаллографическим комплексом*.

Вокруг точки, где сходятся все нормали, построим сферу. Совокупность точек пересечения нормалей со сферой называется *сферической проекцией* указанных выше плоскостей. Сферическая проекция — это «глобус», на котором можно измерять углы между плоскостями в кристалле. На рис. 1.13 показана сферическая поверхность, построенная вокруг точки пересечения всех нормалей — центра сферы. В центре сферы изображен

кристалл и нормали к видимым кристаллографическим плоскостям. Сферическая поверхность с совокупностью точек пересечения нормалей с поверхностью сферы называется *сферической проекцией кристалла*. Приведенные на сферической проекции (рис. 1.13) цифры — это индексы Миллера плоскостей и соответствующих нормалей к ним.

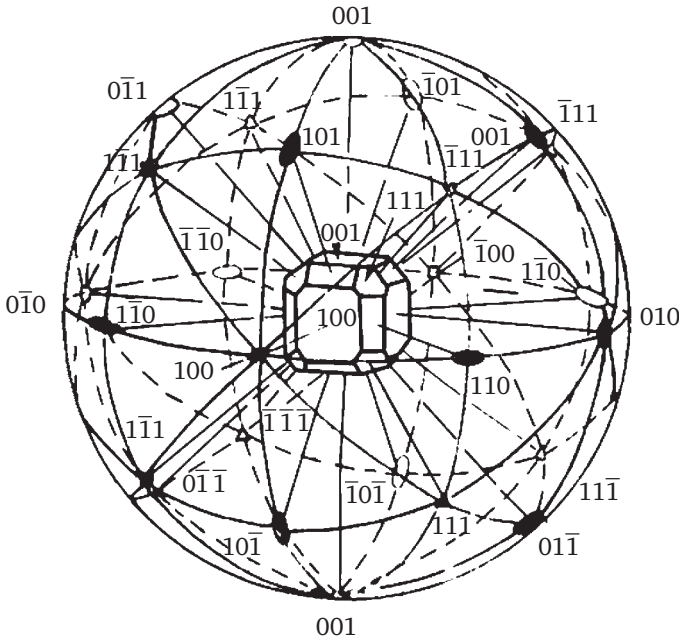


Рис. 1.13. Сферическая проекция кристаллографического комплекса, построенного для кубического многогранника, приведенного на рис. 1.12

Использовать в работе такой «глобус» (рис. 1.13) также не очень удобно. Поэтому обычно в кристаллографии используются проекции поверхности «глобуса» на плоскость. Известно множество таких проекций. На рис. 1.14 показаны примеры проекции географического глобуса на плоскость.

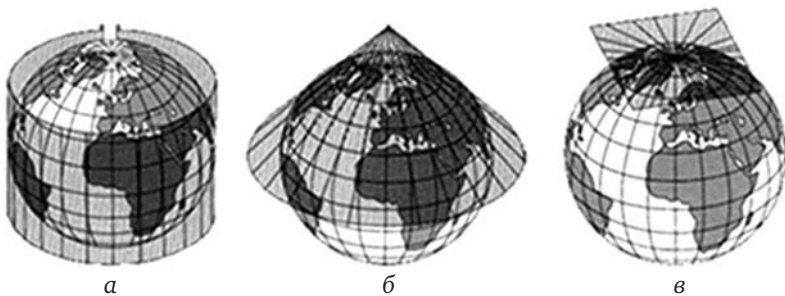


Рис. 1.14. Некоторые типы проекций глобуса на плоскость:

а — цилиндрическая проекция;
б — коническая проекция; *в* — азимутальная проекция

В кристаллографии применяется метод проектирования поверхности сферы на экваториальную плоскость. Такие проекции получили название *стереографических проекций*. На рис. 1.15 показано, как строится такая проекция плоскости. Точка пересечения нормали a (нормаль к кристаллографической плоскости с индексами (hkl)) с поверхностью сферы a' (сферическая проекция плоскости) переносится на экваториальную плоскость путем соединения одного из полюсов сферы (полюс S) с точкой a' .

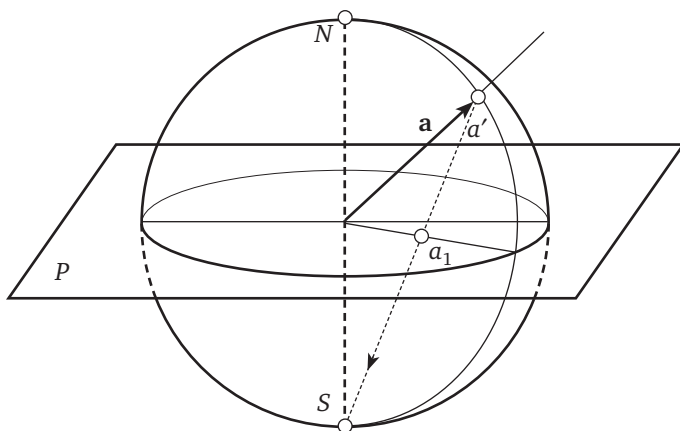


Рис. 1.15. Схема построения
стереографической проекции плоскости (hkl) :

- вектор a — нормаль к кристаллографической плоскости (hkl) ;
- точка a' — сферическая проекция плоскости (hkl) ;
- P — экваториальная плоскость; точки S, N — полюса проекции;
- точка a_1 — стереографическая проекция плоскости (hkl)

Точка на экваториальной поверхности a_1 называется *стереографической проекцией кристаллографической плоскости*. Метод проекций очень удобен для изображения кристаллических объектов, так как, с одной стороны, дает возможность непосредственных измерений угловых параметров кристаллической решетки, а с другой — позволяет видеть симметрию изображаемого кристалла.

Для угловых измерений на стереографических проекциях очень удобно использовать сетку Вульфа (см. прил. 6). *Сетка Вульфа* — это измерительный инструмент, являющийся стереографической проекцией параллелей и меридианов, проведенных на глобусе через 2° . Такая сетка обычно наносится на прозрачную пленку и может совмещаться с соответствующей стереографической проекцией кристалла.

На рис. 1.16 приведен пример измерения угла между плоскостями (001) и $(0\bar{1}1)$ с помощью сетки Вульфа. Угол между плоскостями (001) и $(0\bar{1}1)$, измеренный по сетке, составляет 45° . Цена деления на сетке составляет 2° . Выходы нормалей на стереографической проекции отмечены фигурной скобкой.

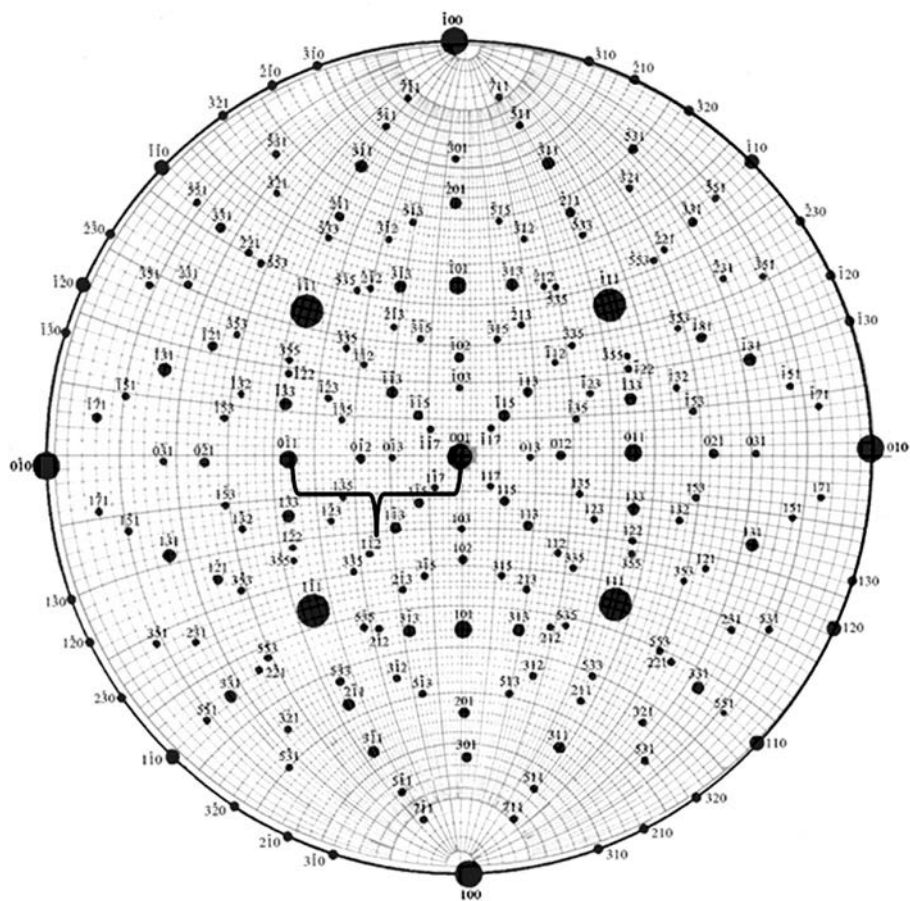


Рис. 1.16. Измерение угла с помощью сетки Вульфа

1.7. Примеры решения типовых задач

В данном параграфе рассмотрим решение типовых задач по теме «Основные понятия геометрической кристаллографии».

Задача 1.1

Найдите индексы узловых прямых, проходящих через узловые точки:

- $-1, 27$;
- $-10, 18$;
- $-20, 22$.

Решение

1.1а. Соединим узлы 1 и 27 линией (рис. 1.17, а). Эта линия проходит через начало координат, а узел 27 имеет индексы координаты $[[222]]$. Следовательно, узловой ряд имеет индексы $[111]$.

1.1б. Соединим узлы 10 и 18 линией (рис. 1.17, б). Полученная линия не проходит через начало координат. Для решения задачи обозначен-

ную линию необходимо перенести параллельно самой себе так, чтобы она проходила через начало координат системы (например, в положение 1). Теперь линия проходит через начало координат и второй ее конец (точка имеет координаты $[[220]]$). Следовательно, индексы узлового ряда будут $[110]$.

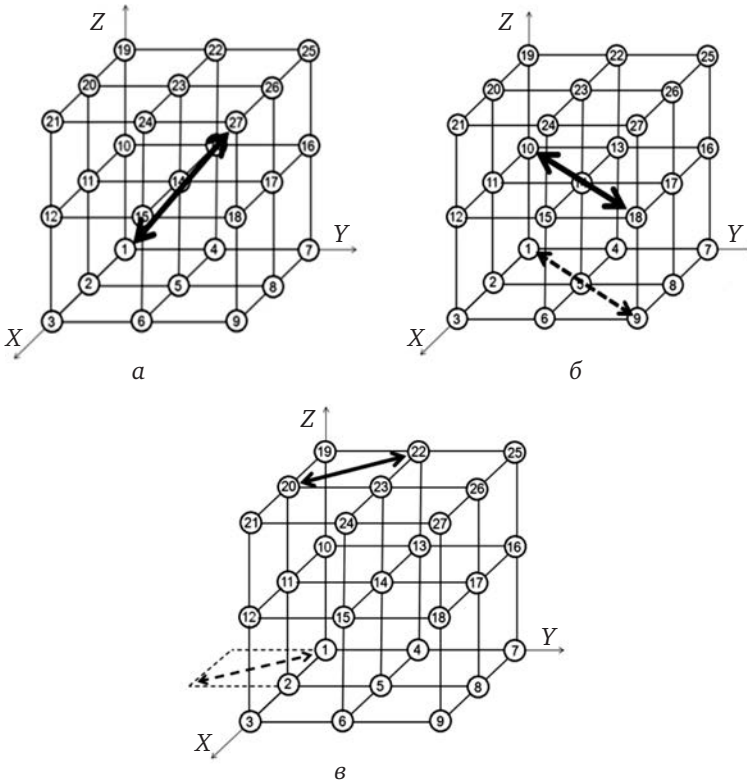


Рис. 1.17. К задаче 1.1

1.1б. Соединим узлы 10 линией (рис. 1.17, б). Полученная линия не проходит через начало координат. Для решения задачи обозначенную линию необходимо перенести параллельно самой себе так, чтобы она проходила через начало координат системы (например, в положение 1). Теперь линия проходит через начало координат и второй ее конец (точка имеет координаты $[[220]]$). Следовательно, индексы узлового ряда будут $[110]$.


1.1в. Соединим узлы 20 линией (рис. 1.17, в). Полученная линия не проходит через начало координат. Поэтому для решения задачи ее необходимо перенести параллельно самой себе так, чтобы она проходила через начало координат системы (например, в положение 1). Теперь линия проходит через начало координат и второй ее конец имеет координаты $[[1\bar{1}0]]$. Следовательно, индексы узлового ряда будут $[[1\bar{1}0]]$.

Задача 1.2

Определите индексы Миллера плоскостей, проходящих через узловые точки:

- а) 3, 7, 19;
- б) 1, 9, 19;
- в) 21, 14, 16.

Решение

1.2а. Плоскость, проходящая через узлы 3,  9 (рис. 1.18, а), отсекает на осях координат отрезки 2, 2, 2. Для определения индексов Миллера необходимо взять обратные величины этих отрезков и умножить их на некоторую величину, так чтобы получились минимальные целые числа:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \cdot 2 = 1, 1, 1.$$

Полученные три числа и есть индексы Миллера для плоскостей этого типа, т. е. (111).

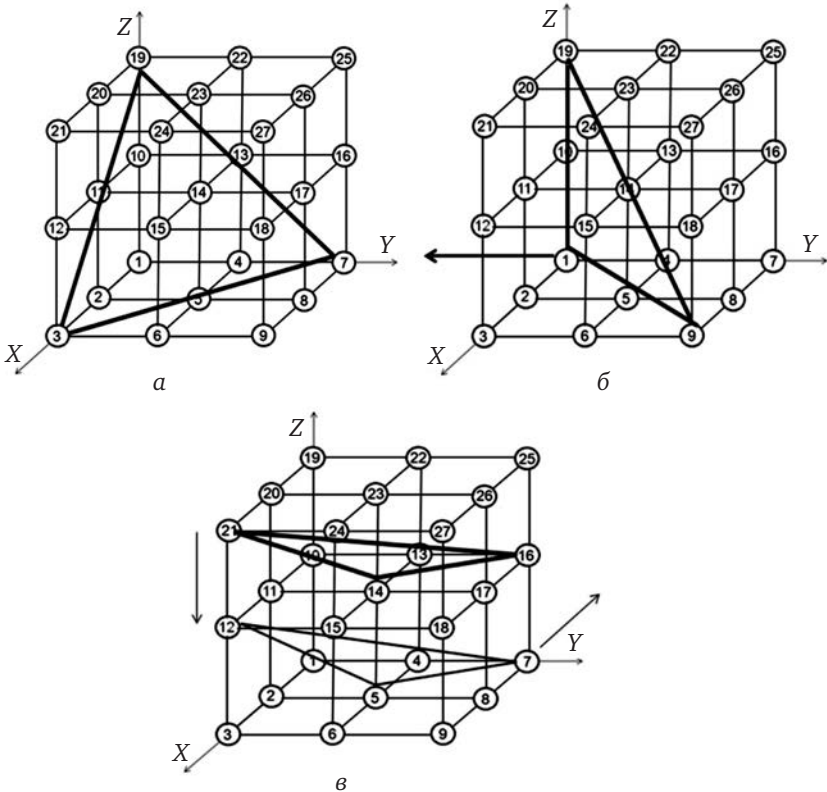



Рис. 1.18. К задаче 1.2

1.2б. Плоскость, проходящая через узлы 1,  9 (рис. 1.18, б), не пересекает оси координат. Поэтому ее необходимо перенести парал-

лельно самой себе, например, вдоль оси Y на две масштабные единицы в левую часть системы координат. Тогда плоскость будет пересекать оси координат в точках $2, 2, \infty$. Определим индексы Миллера:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{\infty}\right) \cdot 2 = 1, 1, 0.$$

Индексы Миллера для плоскостей этого типа будут (110) .

1.2в. Плоскость, проходящая через узлы $14, \overline{6}, 21$ (рис. 1.18, в), не пересекает оси координат. Поэтому ее необходимо перенести параллельно самой себе, например, вдоль оси Z на одну масштабную единицу вниз и вдоль оси Y на две масштабные единицы. Полученная плоскость будет пересекать оси координат в точках $x = -1; y = 2; z = 1$. Определим индексы Миллера:

$$\left(-\frac{1}{1}; \frac{1}{2}; \frac{1}{1}\right) \cdot 2 = (\overline{2}12).$$

Задача 1.3

Определите индексы Миллера для трех плоскостей, отсекающих на осях отрезки $1, 2, 3; 2, 4, 6; 3, 6, 9$.

Решение

Определяем индексы Миллера для заданных плоскостей, отсекающих на осях:

- отрезки $1, 2, 3$:

$$\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right) \cdot (1 \cdot 2 \cdot 3) = (632);$$

- отрезки $2, 4, 6$:

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{6}\right) \cdot (2 \cdot 4 \cdot 6) = (632);$$

- отрезки $3, 6, 9$:

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{9}\right) \cdot (3 \cdot 6 \cdot 9) = (632).$$

Все три плоскости имеют один и тот же набор индексов Миллера. Это означает, что все плоскости параллельные друг другу, с одинаковыми межплоскостными расстояниями d_{hkl} , имеют одинаковые индексы Миллера.

Задача 1.4

Чему в прямой решетке соответствует точка в обратной решетке?

Решение

На рис. 1.20 показаны системы координат обратного (рис. 1.20, а) и прямого (рис. 1.20, б) пространства. Точка в обратном пространстве соответствует бесконечному количеству плоскостей, параллельных

друг другу, имеющих одно межплоскостное расстояние d и перпендикулярных вектору \mathbf{H} .

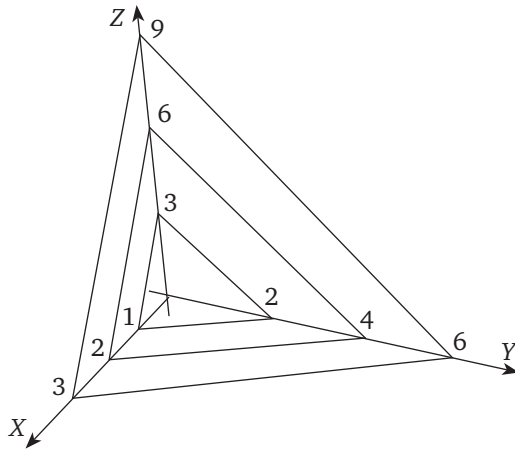


Рис. 1.19. К задаче 1.3

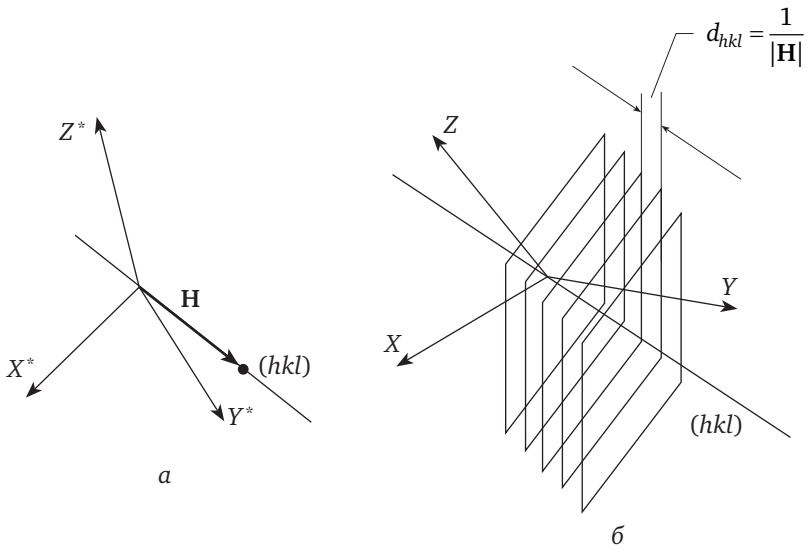


Рис. 1.20. К задаче 1.4

Задача 1.5

Определите индексы плоскости, параллельной осям Y и Z .

Решение

Индексы осей: Y — $[010]$, Z — $[001]$. Если какая-либо плоскость перпендикулярна какой-либо оси, можно записать зональное уравнение (1.13)

$$hm + kn + lp = 0.$$

Так как осей в условии задачи две, таких уравнений будет два:

$$\begin{cases} h \cdot 0 + k \cdot 1 + l \cdot 0 = 0, \\ h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 1 = 0. \end{cases}$$

Для решения этой системы запишем детерминант (определитель) этой системы

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Три минора этого детерминанта определяют индексы искомой плоскости:

$$h = 1 \cdot 1 - 0 \cdot 0 = 1;$$

$$k = 0 \cdot 0 - 0 \cdot 1 = 0;$$

$$l = 0 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = 0.$$

Следовательно, индексы этой плоскости будут (100).

Задача 1.6

Определите индексы плоскости, проходящей через две телесные диагонали куба.

Решение

Выберем две телесные диагонали куба $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (рис. 1.21, а). Запишем два зональных уравнения (см. формулу (1.13)) и определитель для них:

$$\begin{cases} h \cdot 1 + k \cdot 1 + l \cdot 1 = 0, \\ h \cdot 1 - k \cdot 1 + l \cdot 1 = 0; \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \end{vmatrix}.$$

Три минора этого детерминанта определяют индексы искомой плоскости:

$$h = 1 \cdot 1 - 1 \cdot (-1) = 2;$$

$$k = 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 = 0;$$

$$l = 1 \cdot (-1) - 1 \cdot 1 = -2.$$

Следовательно, индексы этой плоскости будут $(10\bar{2})$.

На рис. 1.21, б эта задача представлена на стереографической проекции.

Задача 1.7

Принадлежат ли плоскости $(1\bar{1}0)$, $(\bar{2}11)$, $(\bar{3}12)$, (113) кубического кристалла к одной зоне? Определите индексы зоны.

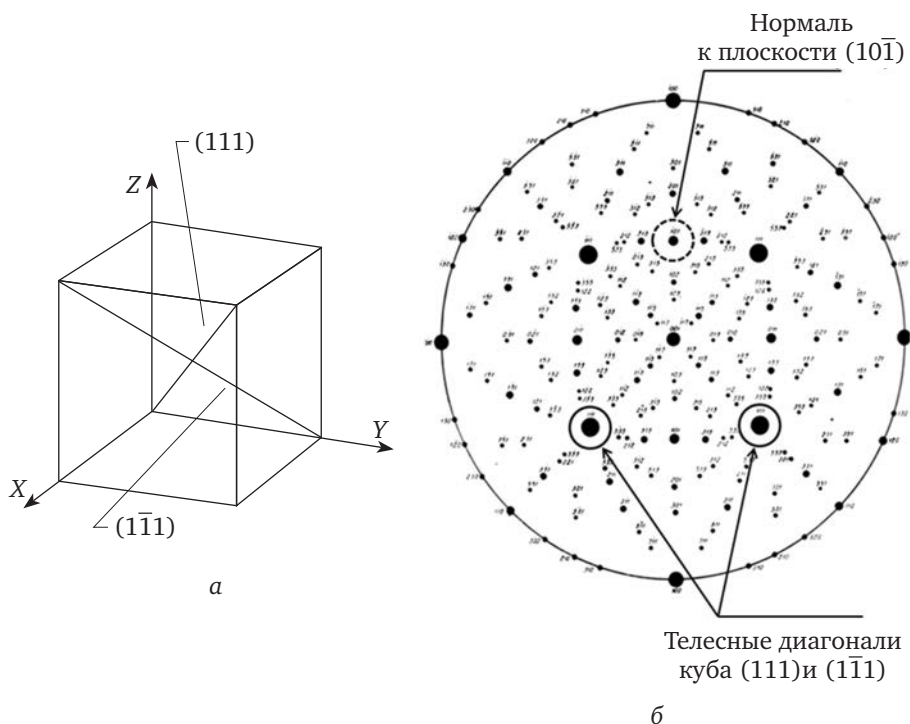


Рис. 1.21. К задаче 1.6

Решение

Для решения задачи выберем одну из плоскостей, например плоскость $(\bar{1}\bar{1}0)$, для сопоставления с другими плоскостями, составим определители и посчитаем миноры:

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{2} & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} m &= 1 \cdot 1 - 1 \cdot 0 = 1; \\ n &= 0 \cdot \bar{2} - 1 \cdot \bar{1} = 1; \\ p &= \bar{1} \cdot 1 - 1 \cdot \bar{2} = 1; \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 3 & 1 & 2 \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} m &= 1 \cdot 2 - 1 \cdot \bar{3} = 2; \\ n &= 0 \cdot \bar{3} - 2 \cdot \bar{1} = 2; \\ p &= \bar{1} \cdot 1 - 3 \cdot \bar{1} = 2; \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} m &= 1 \cdot 3 - 0 \cdot 1 = 3; \\ n &= 0 \cdot 1 - 3 \cdot \bar{1} = \bar{3}; \\ p &= \bar{1} \cdot 1 - 1 \cdot 1 = \bar{2}. \end{aligned}$$

Анализ полученных выражений показывает, что плоскости $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{2}\bar{1}1)$, $(\bar{3}\bar{1}2)$ принадлежат к одной зоне и ось этой зоны задается индексами $[111]$. Плоскость (113) к этой зоне не принадлежит.

Контрольные вопросы и задания

1. Поясните, в чем суть закона Стенона?
2. Как формулируется правило многогранников Эйлера?
3. Какой вид имеет система координат, принятая в кристаллографии?
4. Что обозначают символы $[[mnp]]$ и $[mnp]$?
5. Приведите правила выбора элементарной ячейки.
6. Дайте определение понятию «индексы Миллера». Что отображают индексы Миллера в прямом и обратном пространстве.
7. Что представляет собой обратная решетка? Какими тождествами она определяется?
8. Каковы основные свойства обратной решетки? Какова связь прямой и обратной решеток?
9. Дайте определение понятию «кристаллографическая зона».
10. Как связаны Фурье-анализ и обратное пространство? Что отображает Фурье-образ какого-либо объекта?
11. Дайте определение понятию «ось зоны».
12. Как строятся кристаллографические проекции?
13. Что такое стереографическая проекция?
14. Как выглядит зона на стереографической проекции? Приведите основные правила зон.
15. Схематично представьте вид стереографической проекции кубической структуры в направлении $[110]$.

Задачи для самостоятельной работы

- 1.1. Найдите индексы узловых прямых, проходящих через узловые точки:
 - а) $-12, 23$;
 - б) $-19, 5$;
 - в) $-8, 21$.
- 1.2. Определите индексы Миллера плоскостей, проходящих через узловые точки:
 - а) $3, 7, 10$;
 - б) $3, 13, 19$;
 - в) $3, 22, 24$.
- 1.3. Покажите на рисунке и на стереографической проекции, как расположены плоскости (110) , (121) , (111) .
- 1.4. В примитивной кубической решетке задана система плоскостей (111) . Определите межплоскостное расстояние для этой системы, если параметр решетки $a = 5,660 \text{ \AA}$.
- 1.5. Определите в кубической решетке угол между узловой прямой $[111]$ и плоскостью (111) .
- 1.6. Определите угол между плоскостью (110) и узловой прямой $[111]$ в кубической решетке.
- 1.7. Определите индексы Миллера плоскостей, содержащих узлы с индексами $[[100]]$, $[[010]]$, $[[001]]$.
- 1.8. Экспериментально определена величина межплоскостного расстояния $d = 1,5 \text{ \AA}$ для плоскостей (111) в кубической системе. Определите параметр элементарной ячейки этого кристалла.

Рекомендуемая литература

1. *Костов, И.* Кристаллография / И. Костов. — М. : Мир, 1965.
2. *Сиротин, Ю. И.* Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. — М. : Наука, 1975.
3. Кристаллография : лаб. практикум / под ред. Е. В. Чупурнова. — М. : Физматлит, 2005.

Глава 2

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

2.1. Понятие симметрии.

Кристаллографические системы. Решетки Браве

Симметрия геометрических фигур (в том числе кристаллов) — это свойство геометрических фигур совмещаться самими с собой (самосовмещение) при различных преобразованиях: при поворотах вокруг осей, отражениях в плоскостях или в точке (инверсия), параллельном переносе либо комбинации этих операций. Преобразования, приводящие к самосовмещению геометрической фигуры, называются *операциями симметрии*. На рис. 2.1 в качестве примеров показаны симметричные фигуры правильных многогранников.

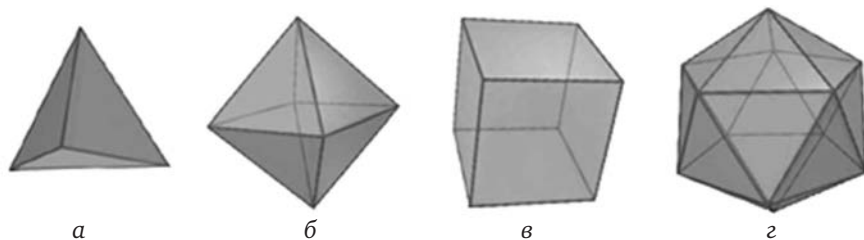


Рис. 2.1. Примеры симметричных геометрических фигур.

Правильные полиэдры:

a — тетраэдр; *б* — октаэдр; *в* — куб; *z* — икосаэдр

Важная особенность симметрических преобразований — в результате пространство не деформируется. После преобразования симметрии различные части или объект целиком самосовмещаются. В теории симметрии такие преобразования пространства называются *изометрическими* или *ортогональными*.

В наиболее общей формулировке *симметрия* — это инвариантность объектов при линейных преобразованиях системы координат, используемой для описания объекта. Если функция $f(x, y, z)$ описывает внешнюю форму кристалла или какое-то его свойство, а операция $\hat{G}(x, y, z) \rightarrow [X, Y, Z]$ осуществляет преобразование системы координат,

т. е. всех его точек, то $\hat{\mathbf{G}}$ является операцией симметрии, а $f(x, y, z)$ — функцией объекта, если выполняются условия:

$$\hat{\mathbf{G}}\{f(x, y, z)\} = f(X, Y, Z).$$

Оператор $\hat{\mathbf{G}}$ преобразует систему координат и может быть записан в более привычном виде в форме матрицы

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Следовательно, оператор $\hat{\mathbf{G}}$ имеет вид

$$\begin{aligned} X &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z, \\ Y &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z, \\ Z &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z. \end{aligned}$$

Например, оператор поворота вокруг оси z на угол $\alpha = 360^\circ/N$ можно записать в виде матрицы коэффициентов

$$\hat{\mathbf{G}} = \begin{vmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix},$$

а оператор отражения в плоскости m будет иметь вид

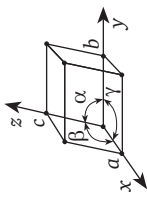

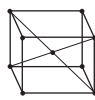

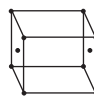
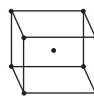
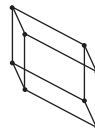
$$\hat{\mathbf{G}} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$


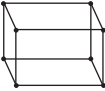
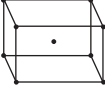



В таком представлении вся теория симметрии кристаллических форм становится абсолютно строгой, но достаточно громоздкой.

В кристаллографии принята очень четкая классификация кристаллических структур, определяемая симметрией кристаллов. В 1848 г. французский физик и математик *Огюст Браве** показал, что все кристаллические структуры в зависимости от набора элементов симметрии описываются 14 типами кристаллических решеток, позже получившими название *решеток Браве*. В кристаллографии эти 14 решеток принято распределять по семи системам (*сингониям*): триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной, тригональной, гексагональной и кубической, различающимся параметрами элементарной ячейки.

В табл. 2.1 приведены семь кристаллических систем и распределение решеток Браве по сингониям.

Кристаллические системы и решетки Браве

Кристаллическая система (сингония)	Параметры элементарной ячейки	Решетки Браве		
		простые (примитивные)	базоцентрированные	объемноцентрированные
Триклинная	Косоугольный параллелепипед: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$		[[000, 1/2 1/2 0]]	гранецентрированные [[000, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2]]
Моноклиная	Прямоугольная призма (в основании параллелограмм): $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$			
Ромбическая	Прямоугольный параллелепипед: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
Ромбоэдрическая (триклинная)	Ромбоэдр: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$			

Кристаллическая система (сингония)	Параметры элементарной ячейки	Решетки Браве			
		простые (примитивные)	базоцентрированные	сложные	
Гексагональная	Прямая призма (в основании ромб); $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$		базоцентрированные [[000, 1/2 1/2 0]]	сложные объемноцентрированные [[000, 1/2 1/2 1/2]]	гранцентрированные [[000, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2]]
Тетрагональная	Квадратная призма; $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Кубическая	Куб; $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

2.2. Основные симметрические операции в кристаллической решетке

Для симметрических преобразований многогранников, а значит и кристаллов, используются три элемента симметрии: поворотная ось, отражение в плоскости (зеркало) и отражение в точке (инверсия). На рис. 2.2 показаны действия этих операций симметрии.

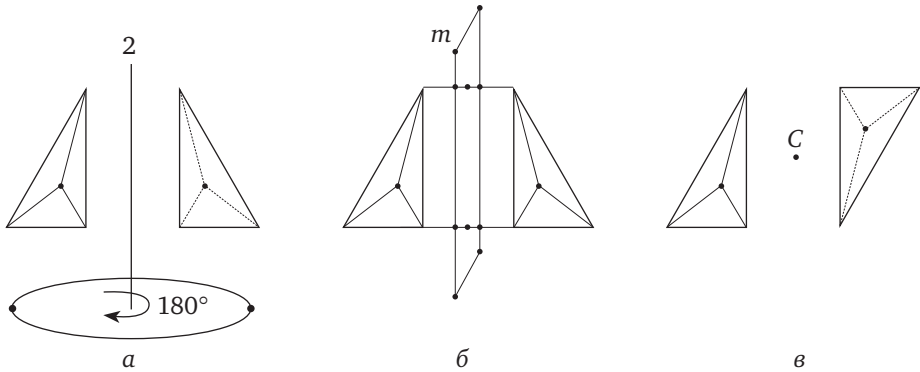


Рис. 2.2. Операции симметрии:

a — поворотная ось второго порядка; *б* — отражение в плоскости; *в* — отражение в точке; *C* — точка симметрии (центр инверсии)

На рис. 2.2, *a* показана поворотная ось симметрии с углом поворота на 180° . Такая ось называется *осью симметрии второго порядка*. Порядок оси симметрии n определяется соотношением

$$\alpha_n = \frac{2\pi}{n}, \quad (2.1)$$

где α_n — угол, на который необходимо повернуть кристалл для его самосовмещения.

К любому геометрическому многограннику (следовательно, и к кристаллу) может быть применена не одна, а несколько операций симметрии. На рис. 2.3 показана внешняя форма многогранника, описывающая кристалл кварца и возможные положения осей симметрии.

Таким образом, кристалл кварца совмещается с собой не только при повороте на 120° и на 240° вокруг оси третьего порядка (операция \mathbf{g}_1), но и при поворотах на 180° вокруг трех осей второго порядка (операции $\mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3, \mathbf{g}_4$). Каждой операции симметрии может быть сопоставлен геометрический образ — элемент симметрии (ось, плоскость или точка, относительно которой производится данная операция). Совокупность всех возможных операций симметрии $[\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_n]$ для данного кристалла образует группу симметрии \mathbf{G} .

Число операций, образующих группу \mathbf{G} , называется *порядком группы* (G_n). Совокупность операций симметрии, при которых остается неподвижной одна из точек кристалла, называются *точечными группами сим-*

метрии. В 1830 г. немецкий минералог Иоганн Гессель, а позднее О. Браве (1849) и А. Гадолин (1867), установили, что в кристаллографии для описания всех возможных симметрических преобразований существует только 32 точечные группы, названные также *кристаллографическими классами*. Точечные группы симметрии описывают внешнюю форму кристалла и разделяются на семь систем — *сингоний* (см. табл. 2.1).

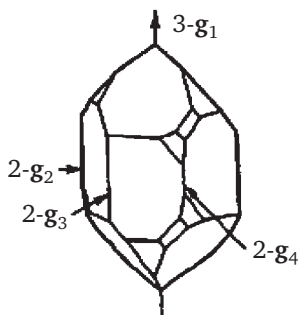


Рис. 2.3. Многогранник, соответствующий внешнему виду кристалла кварца:

$3-g_1$ — ось симметрии третьего порядка; $2-g_2, 2-g_3, 2-g_4$ — оси симметрии второго порядка; стрелками показаны положения осей симметрии

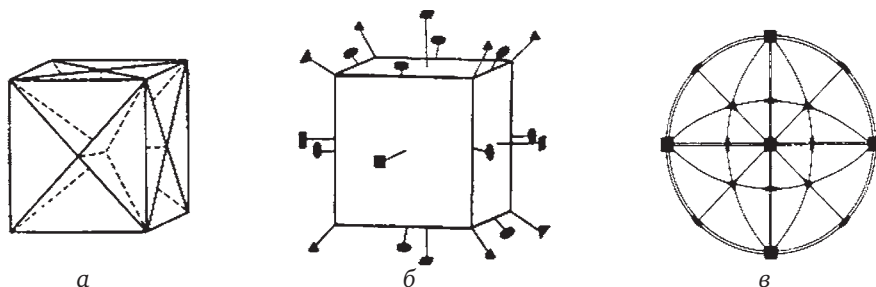


Рис. 2.4. Все элементы симметрии куба:

a — расположение плоскостей симметрии; *б* — расположение осей симметрии:
 ● второго порядка; ▲ третьего порядка; ■ четвертого порядка;
в — стереографическая проекция, показывающая все элементы симметрии куба

Пространственное расположение элементов симметрии кристаллов удобно представлять в виде стереографических проекций. На рис. 2.4 приведены все элементы симметрии куба: плоскости (рис. 2.4, *a*) и оси симметрии (рис. 2.4, *б*). На рис. 2.4, *в* представлено их расположение на стереографической проекции.

2.3. Точечные группы симметрии

В кристаллографии для описания и обозначения групп симметрии существует несколько методик: Браве, Шёнфлиса, Германа — Могена,

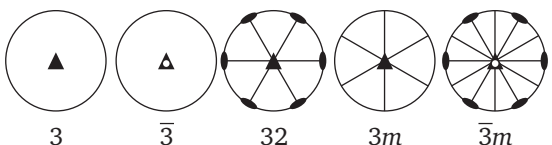
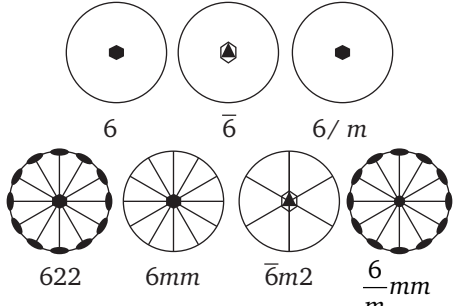
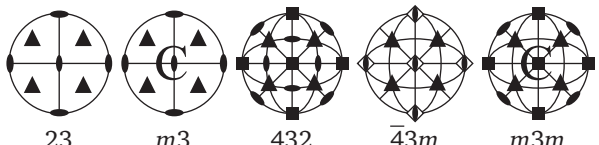
Шубникова и др. Однако наибольшее распространение получили две символика: Шёнфлиса и Германа — Могена. В дальнейшем мы будем использовать систему Германа — Могена. Это международная система обозначений. В этой системе для обозначения точечной группы используются три символа, соответствующие трем направлениям принятой системы координат XYZ . Ориентация элемента относительно координатных осей задается позицией элемента в символе группы. Направлением плоскости симметрии считается направление перпендикуляра к ней. Оси обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4, 6 (порядок оси симметрии n), плоскость симметрии обозначается символом m . Если направление оси симметрии совпадает с направлением плоскости, то они записываются на одной позиции в виде дробь, например

$$\frac{2}{m} \text{ или } 2/m.$$

Таблица 2.2

Кристаллографические системы (сингонии)

Система	Соотношение параметров ячейки	Стереографические изображения 32 классов точечной симметрии
Триклинная	$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Ромбическая	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Тетрагональная	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Система	Соотношение параметров ячейки	Стереорафические изображения 32 классов точечной симметрии
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	 3 $\bar{3}$ 32 3m $\bar{3}m$
Гексагональная	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	 6 $\bar{6}$ 6/m 622 6mm $\bar{6}m2$ $\frac{6}{m}mm$
Кубическая	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 23 m3 432 $\bar{4}3m$ m3m

Операцию инверсии или центр инверсии в международной системе обозначают символом «минус единица» ($\bar{1}$). В табл. 2.2 приведены названия кристаллических систем (сингоний), их параметры и стереорафические изображения элементов симметрии для всех 32 точечных групп симметрии.

2.4. Трансляционная симметрия

Операция трансляции. Для любого кристалла, решетка которого состоит из повторяющихся в пространстве элементарных ячеек, всегда есть еще один очень важный элемент симметрии — *трансляционная симметрия*.

Пусть \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — базисные векторы, определяющие элементарную ячейку. Тогда вектор трансляции (переноса) можно записать как (1.2)

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Здесь m , n , p — целые числа, и, следовательно, всю бесконечную кристаллическую решетку можно построить путем переноса одной элементарной ячейки при помощи этого вектора трансляции (рис. 2.5).

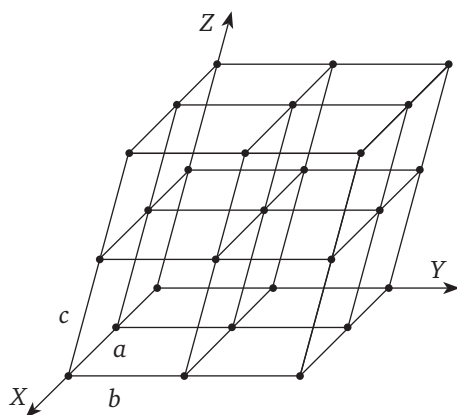


Рис. 2.5. Построение кристаллической решетки путем переноса элементарной ячейки на величину вектора трансляции

Добавление элемента трансляции к операциям симметрии (поворот, отражение в плоскости и в точке) приводит к очень важным следствиям:

1. Образуется запрет на поворотные оси пятого порядка. Поэтому в кристаллографии возможны только поворотные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

2. Сложение операции трансляции с операциями поворота, отражения в плоскости и в точке приводит к возникновению новых элементов симметрии: винтовых осей, инверсионных осей, плоскостей скользящего отражения.

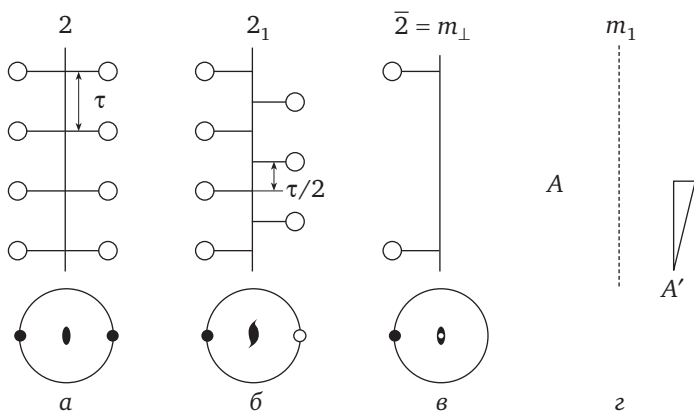


Рис. 2.6. Взаимодействие поворотной оси симметрии и зеркальной плоскости с трансляцией:

a — поворотная ось второго порядка; *b* — винтовая ось второго порядка; *v* — инверсионная ось; *z* — плоскость скользящего отражения; τ — период трансляции; m_{\perp} — плоскость симметрии, перпендикулярная инверсионной оси $\bar{2}$; m_{\parallel} — плоскость скользящего отражения A' — преобразование объекта A плоскостью скользящего отражения

В кристаллографии операция трансляции, как самостоятельная симметрическая операция, используется редко. Обычно используются винтовые оси, инверсионные оси, плоскости скольжения.

Запрет на существование оси симметрии пятого порядка в кристаллических решетках. Механизм образования запрета на существование оси симметрии пятого порядка в кристаллических решетках легко понять из следующего примера. Рассмотрим двумерную решетку, состоящую из узловых рядов A_1, A_2, A_3, A_4 . Период трансляции вдоль этого ряда — t (рис. 2.7).

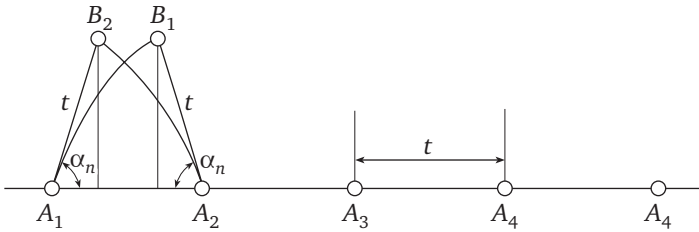


Рис. 2.7. Двумерная решетка:

$A_1—A_5$ — узловой ряд; t — период трансляции вдоль ряда

Предположим, что n -кратная ось симметрии проходит перпендикулярно плоскости рис. 2.7 в узловых точках ряда. Тогда точка A_1 должна повториться в точке B_1 , а точка A_2 — в точке B_2 . Угол поворота определяется кратностью оси симметрии (2.1):

$$\alpha_n = \frac{2\pi}{n}.$$

Точки B_1 и B_2 определяют ряд решетки, параллельный ряду $A_1—A_5$. Тогда расстояние между точками B_1 и B_2 должно быть кратно периоду t , т. е. отрезок $B_1B_2 = Nt$. Из вида трапеции можно записать

$$B_1B_2 = t - 2t \cos \alpha = Nt$$

или

$$\cos \alpha_n = \frac{1 - N}{2}. \quad (2.2)$$

Величина $\cos \alpha_n$ меняется в интервале $-1 \leq \cos \alpha_n \leq 1$. Анализ уравнения (2.2) можно представить в виде табл. 2.3.

Таблица 2.3

Анализ уравнения (2.2)

Параметр	Значение параметра				
	-1	0	1	2	3
N	-1	0	1	2	3
$\cos \alpha_n$	1	0,5	0	-0,5	-1

Параметр	Значение параметра				
	0°	60°	90°	120°	180°
α_n					
Порядок поворотной оси	1	6	4	3	2

Следовательно, разрешенные порядки поворотных осей симметрии в кристаллографии — оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

2.5. Кристаллографические обозначения элементов симметрии

Для обозначения элементов симметрии в кристаллографии используется множество символов и аналитических обозначений. На рис. 2.8. представлены графические изображения основных элементов симметрии и их аналитические описания. Инверсионная ось симметрии второго порядка не имеет графического обозначения, так как это просто зеркальная плоскость m , перпендикулярная оси симметрии. В правом нижнем индексе у номера порядка поворотных осей в квадратных скобках приведены направления, вдоль которых ориентированы оси. Справа от графических символов винтовых осей приведены значения трансляций в единицах идентичности вдоль оси.

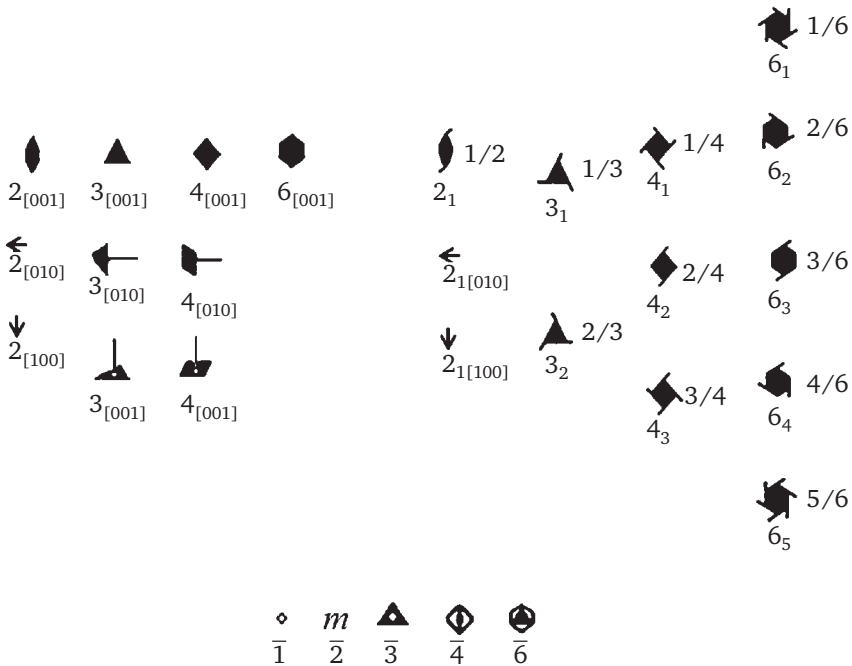


Рис. 2.8. Графическое изображение основных элементов симметрии

Система обозначения плоскостей симметрии

Графическое обозначение	Условное обозначение	Описание действия плоскостей симметрии
<i>Плоскости, перпендикулярные плоскости рисунка</i>		
—————	t	Плоскость зеркального отражения, компоненты скольжения нет
-----	a, b, c	Плоскость осевого скольжения, перенос на $1/2t$ вдоль плоскости рисунка
.....	a, b, c	Плоскость осевого скольжения, перенос на $1/2t$ перпендикулярно плоскости рисунка
- - - - -	n	Плоскость осевого скольжения, перенос на $1/2t$ вдоль плоскости рисунка и на $1/2t$ перпендикулярно плоскости рисунка
<i>Плоскости, параллельные плоскости рисунка</i>		
	t	Плоскость зеркального отражения, компоненты скольжения нет
	a, b, c	Плоскость зеркального отражения, перенос на $1/2t$ в направлении стрелки
	a, b, c	Плоскость зеркального отражения, перенос на $1/2t$ в направлении двух стрелок (используется только в центрированных ячейках)

В табл. 2.4 представлена система графических изображений и условных обозначения плоскостей симметрии с описанием действий последних.

2.6. Пространственные группы симметрии

Совокупность всех возможных симметрических преобразований кристаллических систем, включающих элементы симметрии точечных групп и операцию трансляции, получили название *пространственных групп*. В 1890—91 гг. немецкий математик Артур Шёнфлис и (независимо) российский кристаллограф, минералог и математик Евграф Степанович Фёдоров показали, что существует 230 пространственных групп симметрии, описывающих кристаллические системы.

Двумерные пространственные группы. Пространственные группы описывают не конкретные положения атомов в элементарной ячейке, а законы их взаимного расположения, т. е. симметрию внутреннего

строение кристалла. Очевидно, что элементы симметрии пространственной группы не могут располагаться в любых позициях элементарной ячейки. Это становится понятным из рассмотрения наиболее простых двумерных пространственных групп. Таких групп всего 17. Они представлены на рис. 2.9.

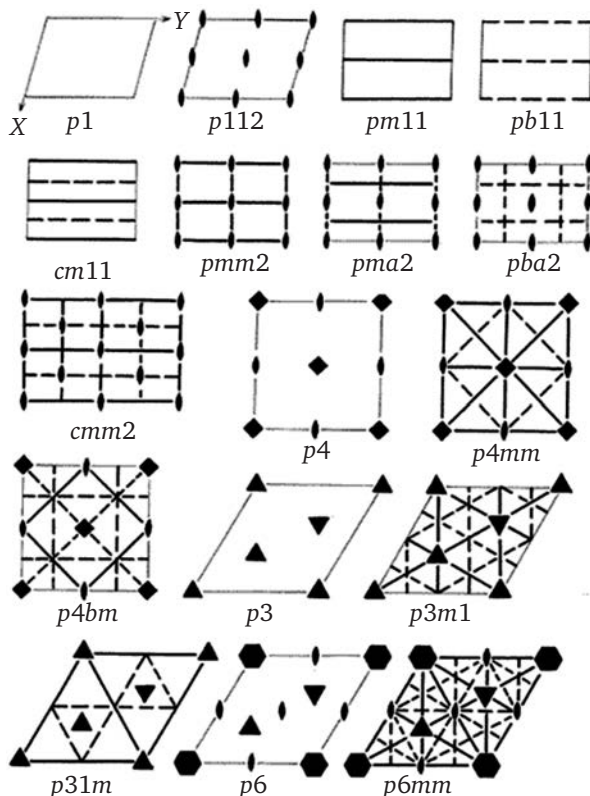


Рис. 2.9. Двумерные (плоские) пространственные группы

Из рис. 2.9 следует, что элементы симметрии могут располагаться только в узлах элементарной ячейки, в серединах ее ребер или на пересечениях биссектрис.

Элементы симметрии в элементарной ячейке располагаются в строго определенных местах. Позиции операций симметрии в элементарной ячейке жестко связаны с симметрией решетки, так как именно они определяют построение всей решетки. Рассмотрим, например, кристаллическую структуру поваренной соли NaCl. Строение кристаллической решетки NaCl приведено на рис. 2.10. Кристаллическая решетка поваренной соли состоит из двух кубических гранецентрированных подрешеток Na и Cl, сдвинутых друг относительно друга на половину периода по осям x , y и z . Анализ рис. 2.10 показывает, что симметрия такой решетки определяется набором зеркальных плоскостей и плоскостей

скольжения, сочетанием винтовых осей второго и четвертого порядков (рис. 2.10, б—в).

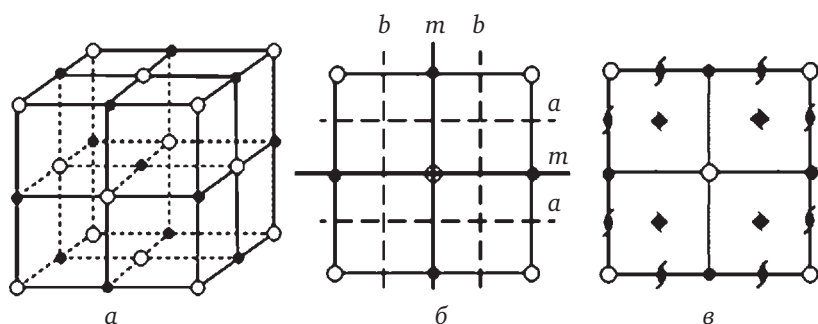


Рис. 2.10. Кристаллическая структура NaCl:

a — кристаллическая решетка NaCl; *б* — позиции элементов плоскости симметрии в элементарной ячейке; *в* — позиции элементов оси симметрии в элементарной ячейке; \circ ионы Cl; \bullet ионы Na

Расположение элементов симметрии в кристаллической решетке определяет пространственную группу структуры и записывается в международной классификации Германа — Могена. В этой системе обозначений полная формула пространственной группы состоит из четырех символов. Первый символ — это тип решетки Браве: *P* (примитивная), *I* (объемноцентрированная), *F* (гранецентрированная). Три следующих символа отображают основные элементы симметрии по трем координатным осям или телесной диагонали (для структур высокой симметрии). Например, для структуры NaCl, рассмотренной выше, пространственная группа имеет вид *Fm3m*.

Можно показать, что все положения атомов в элементарной ячейке определяются действием совокупности операций симметрии пространственной группы. Если задать координаты, определяющие положение одного атома (*базисную точку*) в элементарной ячейке, то путем умножения исходной точки в результате действия всех операций симметрии, имеющихся в данной пространственной группе, мы получим координаты всех других возможных положений атомов в структуре. Полученная совокупность координат атомов называется в кристаллографии *правильной системой точек*. В правильной системе точек различают общие и частные положения базисных точек. Если узлы кристаллической решетки не лежат на элементах симметрии (поворотная ось, зеркальная плоскость или плоскость скольжения, центр инверсии), то такие узлы находятся в *общем положении*, в противном случае это — *частное положение*.

Рассмотрим действие операций симметрии по формированию правильной системы точек для плоской пространственной группы *P2mm*. На рис. 2.11 изображен фрагмент элементарной ячейки с элементами симметрии группы *P2mm*. Из символов Германа — Могена простран-

ственной группы $P2mm$ понятно, что в структуре имеется две взаимно перпендикулярные зеркальные плоскости и, следовательно, на их пересечении — поворотная ось симметрии второго порядка. Возьмем любую точку i_1 . Ось симметрии образует симметричную точку i_2 . Плоскость m_1 рождает точку i_3 , а плоскость m_2 образует точку i_4 . Совокупность полученных точек и есть правильная система точек для пространственной группы $P2mm$. Из этого примера ясно, как образуется вся структура.

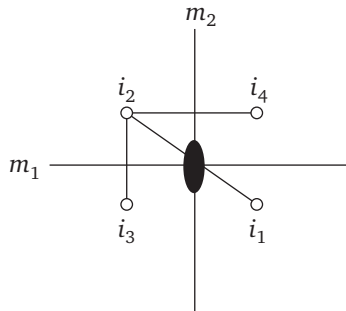


Рис. 2.11. Фрагмент элементарной ячейки пространственной группы $P2mm$

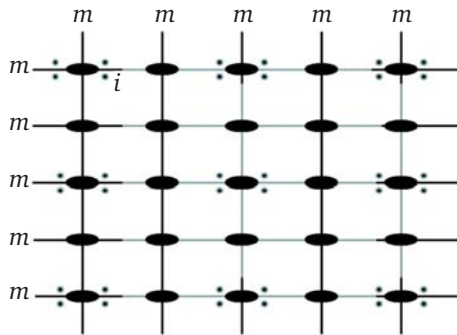


Рис. 2.12. Формирование правильной системы точек в структуре с пространственной группой $P2mm$. Образованные точки находятся в общих позициях

На рис. 2.11—2.12 показан механизм образования правильной системы точек в структуре кристаллической решетки. Все позиции в решетке (координаты атомов) образованы в результате размножения позиции одной-единственной точки i_1 элементами симметрии пространственной группы. Для количественной характеристики правильной системы точек используется понятие «кратность позиции». *Кратность позиции* — это число точек, образованное всеми симметрическими операциями в одной элементарной ячейке. Как следует из рис. 2.11—2.12, кратность позиции правильной системы точек

в случае пространственной группы $P2mm$ равна 4. Если вместо одной базисной точки взять структуру (какую-либо молекулу с множеством атомов), то в результате размножения положений всех атомов молекулы мы получим координаты всех атомов в элементарной ячейке кристалла.

Трехмерные пространственные группы имеют более сложную геометрию. Рассмотрим это на примере группы $Pmna$. На рис. 2.13 представлено пространственное расположение элементов симметрии и геометрия правильной системы точек в элементарной ячейке кристалла. На рисунках пространственную группу представляют в проекции на координатную плоскость XY . Здесь ось X направлена сверху вниз, а ось Y — слева направо.

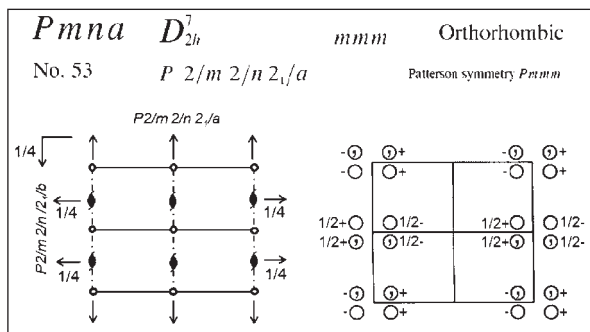


Рис. 2.13. Графическое изображение пространственной группы $Pmna$ по International Tables of X-ray Crystallography. Элементарная ячейка спроектирована на плоскость XY :

$Pmna$ — краткая формула международного обозначения группы (Германа — Могена); $P2/m2/n2_1/a$ — полная формула международного обозначения группы; D_{2h}^7 — обозначение группы по Шёнфлису

Графическое изображение пространственной группы $Pmna$ на рис. 2.13 приводится в виде, представленном в международных таблицах International Tables of X-ray Crystallography. Это орторомбическая сингония. В рассматриваемой группе имеются поворотные и винтовые оси второго порядка, зеркальные плоскости и плоскости скольжения, центры инверсии. Совокупное действие этих операций симметрии образует правильную систему точек, изображенную на правой части рис. 2.13.

Наряду с графическим изображением в международных таблицах даются координаты правильной системы точек в общих и частных позициях, а также правила определения кристаллографических плоскостей, которые дают нулевые интенсивности дифракционных отражений. В структурном анализе последние получили название «условия погасания рефлексов». Эти сведения обычно приводятся в таблицах пространственных групп, где указывают также координаты правильной системы точек в общих и частных позициях, кратность позиции, элементы симметрии, участвующие в образовании точки (рис. 2.14).

Generators selected (1); $t(100)$; $t(010)$; $t(001)$; (2); (3); (5)							
Positions							
Multiplicity, Wyecoff letter, Site symmetry							
Правильная система точек	Coordinates						
	8	i	1	(1) x, y, z	(2) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(4) x, \bar{y}, \bar{z}
				(5) x, y, \bar{z}	(6) $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(8) \bar{x}, \bar{y}, z
	4	h	$m \dots$	$0, y, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, y, \bar{z}$
	4	g	$2 \dots$	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$
	4	f	$2 \dots$	$x, \frac{1}{2}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, 0$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
	4	e	$2 \dots$	$x, 0, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, 0, 1$	$\bar{x}, 0, 0$	$x + \frac{1}{2}, 0, 1$
	2	d	$2/m \dots$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
	2	c	$2/m \dots$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
	2	b	$2/m \dots$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	
2	a	$2/m \dots$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		

Условия погасаний

Reflection condition

General

$h0l : h+l=2n$

$hk0 : h=2n$

$h00 : h=2n$

$00l : l=2n$

Special: as above, plus no extra conditions

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

$hkl : h+l=2n$

Рис. 2.14. Вид табличных данных для пространственной группы $Pmna$

Таким образом, пространственная группа симметрии не дает конкретных координат атомов в элементарной ячейке кристалла, она лишь определяет закономерность расположения атомов в элементарной ячейке. Эта закономерность регулируется элементами симметрии каждой группы.

2.7. Примеры решения типовых задач

В данном параграфе рассмотрим решение типовых задач по теме «Симметрия кристаллической решетки».

Задача 2.1

Имеется ось симметрии n -го порядка и плоскость симметрии, параллельная этой оси. Какие возникнут новые элементы симметрии (точечные группы) в результате взаимодействия названных элементов симметрии, если даны:

- а) ось симметрии второго порядка;
- б) ось симметрии третьего порядка?

Решение

2.1а. На рис. 2.15 показаны стереографические проекции взаимодействия элементов симметрии.

Плоскость симметрии m_1 отображает точку 1 (элемент фигуры) в точку 1' (рис. 2.15, а). Поворотная ось второго порядка отображает точки 1 и 1' в точки 1'' и 1' (рис. 2.15, б). Из рис. 2.15, в следует, что в данной геометрии имеется еще одна ось симметрии — m_2 , перпендикулярная оси m_1 и параллельная оси второго порядка. Эта геометрия соответствует точечной группе mm (элементы симметрии записываются в порядке их размещения по осям координат).

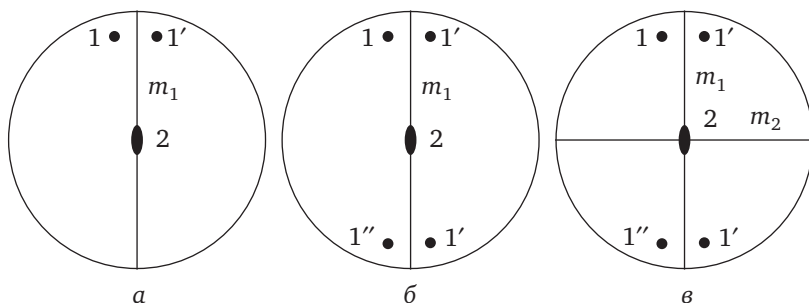


Рис. 2.15. К задаче 2.1а

2.16. Рассмотрим следующий случай — плоскость симметрии и поворотная ось третьего порядка (см. рис. 2.16). Как и в предыдущем случае, плоскость симметрии m_1 преобразует точку 1 в точку $1'$ (рис. 2.16, а). Поворотная ось симметрии третьего порядка образует еще пять пар точек (см. рис. 2.16, б). Из анализа стереографической проекции (рис. 2.16, в) становится понятно, что поворотная ось симметрии рождает еще две плоскости симметрии: m_2 и m_3 . Эта геометрия соответствует точечной группе $3m\bar{1}$.

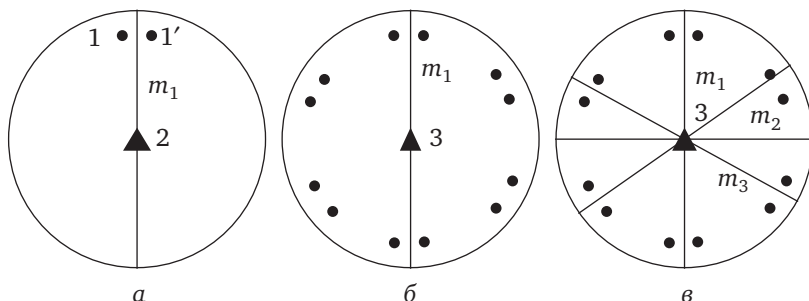


Рис. 2.16. К задаче 2.16

Резюмируя сказанное выше, можно утверждать, что взаимодействие плоскости симметрии с осью n -го порядка рождает n плоскостей, параллельных поворотной оси.

Задача 2.2

В кристалле имеются три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Определить полный набор элементов симметрии, кристаллическую систему, класс симметрии.

Решение

Пересечение каждой пары плоскостей симметрии порождает ось второго порядка. В геометрии, приведенной на рис. 2.17, таких пар плоскостей три. Следовательно, появляется три оси симметрии второго порядка, перпендикулярные друг к другу. Точка пересечения оси четного порядка и плоскости симметрии всегда рождает центр инверсии, т. е. $2/m \rightarrow \bar{1}$.

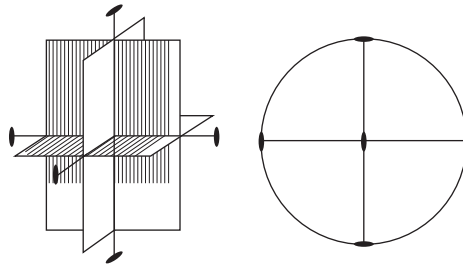


Рис. 2.17. К задаче 2.2

Три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии приводят к возникновению трех взаимно перпендикулярных осей симметрии второго порядка и центра инверсии на их пересечении, т. е. $m, m, m \rightarrow 2, 2, 2, 1$. Эта геометрия соответствует точечной группе 222.

Задача 2.3

В кристалле имеется одна ось четвертого порядка и плоскости симметрии, перпендикулярные и параллельные этой оси (рис. 2.18, а). Определите весь набор элементов симметрии, систему и класс симметрии. Покажите эти элементы симметрии на стереографической проекции.

Решение

Две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии образуют ось второго порядка (рис. 2.18, б). Ось четвертого порядка, параллельная плоскости симметрии, создает еще одну плоскость симметрии, параллельную оси четвертого порядка и перпендикулярную другим плоскостям. Эта конфигурация создает еще одну ось симметрии второго порядка, перпендикулярную первой (рис. 2.18, в).

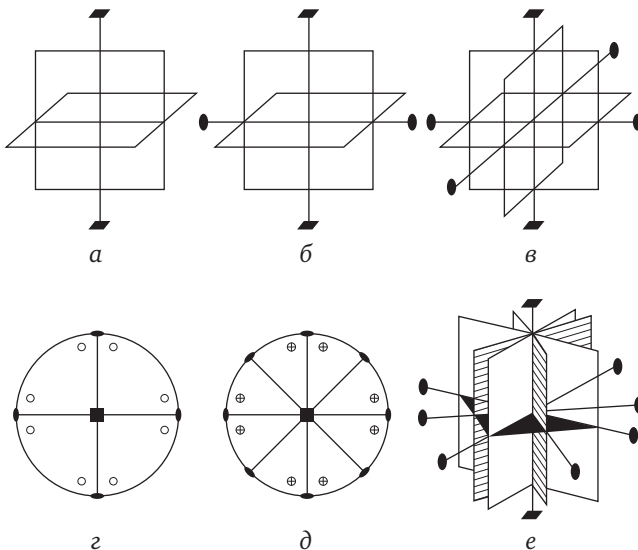


Рис. 2.18. К задаче 2.3

Сtereографическая проекция всех перечисленных выше элементов симметрии представлена на рис. 2.18, з, из которого следует, что образованная система плоскостей и осей приводит к рождению еще двух плоскостей симметрии, параллельных оси четвертого порядка (рис. 2.18, д, е). В результате получается точечная группа симметрии $\frac{4}{m}m$.

Задача 2.4

Даны две плоскости зеркального отражения, параллельные друг другу и расположенные на расстоянии a . Какая симметрическая операция получится в результате взаимодействия этих двух плоскостей?

Решение

Изобразим на рисунке действие этих двух плоскостей (рис. 2.19).

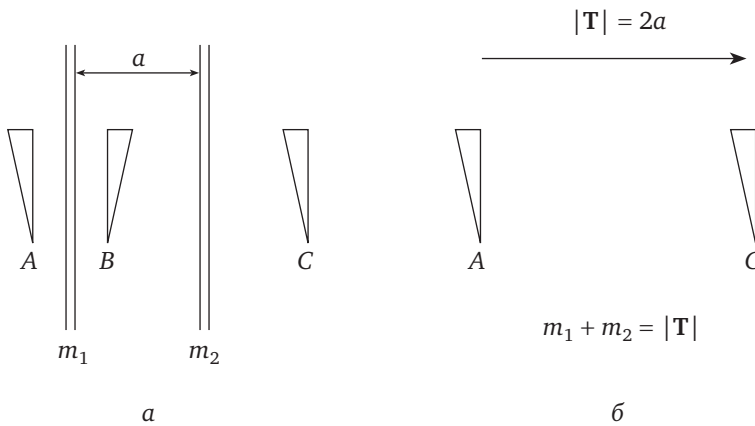


Рис. 2.19. К задаче 2.4

Первая плоскость m_1 зеркально отображает объект A в объект B (рис. 2.19, а). Вторая плоскость m_2 отображает объект B в объект C . Следовательно, объект A просто переносится параллельно самому себе на величину $2a$. Таким образом, действие двух зеркальных плоскостей сводится к трансляции на вектор $m_1 + m_2 = |T| = 2a$ (рис. 2.19, б).

Задача 2.5

Задана зеркальная плоскость симметрии и перпендикулярный к ней трансляционный перенос на вектор T . Определите новые элементы симметрии, получающиеся в результате взаимодействия отражения от плоскости и трансляции.

Решение

На рис. 2.20 представлено действие указанных элементов симметрии.

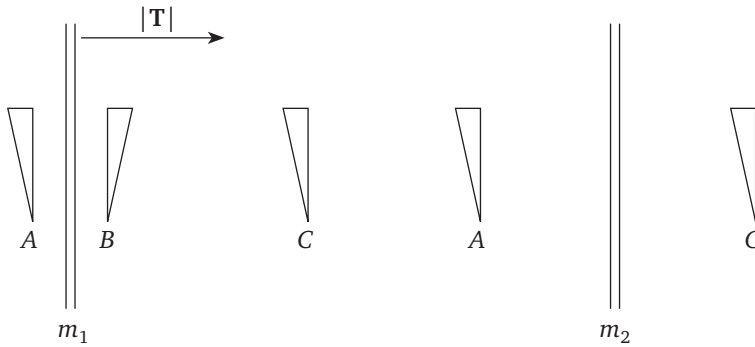


Рис. 2.20. К задаче 2.5

Из рис. 2.20 следует, что плоскость симметрии и перпендикулярная к ней трансляция порождают одноименную вставленную зеркальную плоскость m_2 , т. е. $m_1 + \mathbf{T} = m_2$.

Задача 2.6

Определите тип обратной решетки Браве, если прямая решетка — гранецентрированная кубическая решетка.

Решение

1. Искомая обратная решетка будет прямоугольная, т. е. кубическая, так как по определению

$$\begin{cases} (\mathbf{a}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{c}^*) = 1, \\ (\mathbf{a}, \mathbf{b}^*) = (\mathbf{a}, \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{c}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{b}^*) = 0. \end{cases}$$

Следовательно:

- вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен плоскости, в которой лежат векторы \mathbf{b} и \mathbf{c} , так как $(\mathbf{b}, \mathbf{a}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{a}^*) = 0$;
- вектор \mathbf{b}^* перпендикулярен плоскости, в которой лежат векторы \mathbf{a} и \mathbf{c} , так как $(\mathbf{a}, \mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}, \mathbf{b}^*) = 0$;
- вектор \mathbf{c}^* перпендикулярен плоскости, в которой лежат векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} , так как $(\mathbf{a}, \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b}, \mathbf{c}^*) = 0$.

2. Для определения типа этой кубической решетки необходимо определить величины нескольких межплоскостных расстояний. Рассмотрим несколько характерных типов плоскостей в прямой решетке. Определим для них межплоскостные расстояния и найдем векторы обратной решетки для этих систем плоскостей.

2.1. Рассмотрим плоскости типа (100), (010), (001) (рис. 2.21, а). Межплоскостные расстояния определяются по формуле (1.9)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

и соответственно равны:

$$d_{100} = d_{010} = d_{001} = a / 2.$$

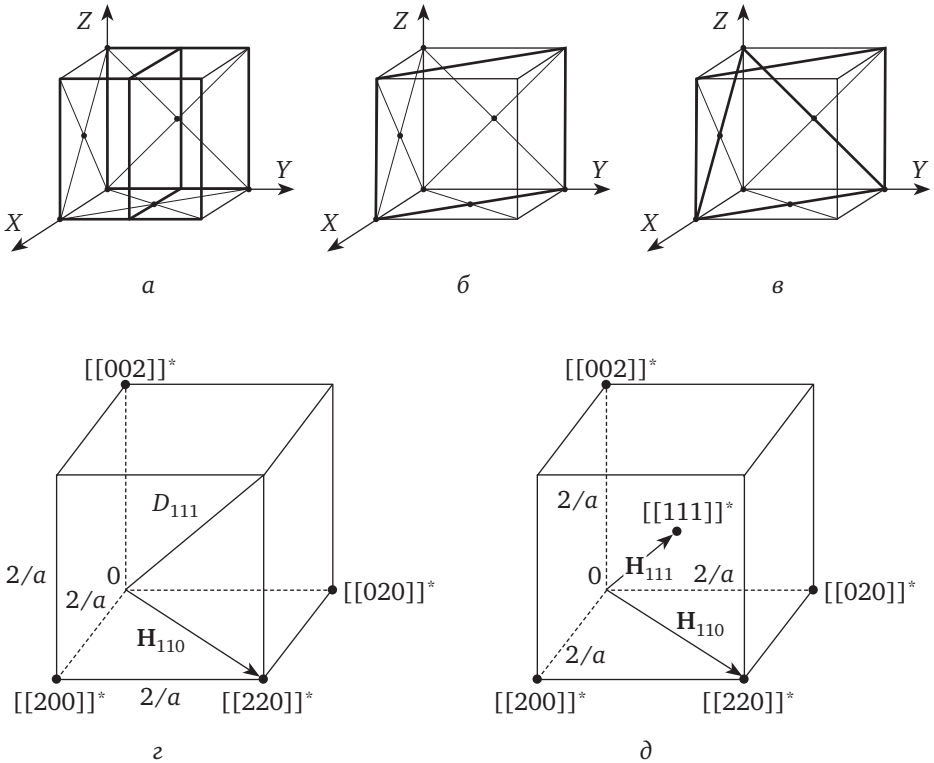


Рис. 2.21. К задаче 2.6

Модуль вектора обратной решетки для плоскостей этого типа будет

$$|\mathbf{H}_{100}| = |\mathbf{H}_{010}| = |\mathbf{H}_{001}| = 2/a.$$

Следовательно, базисные векторы обратной решетки

$$|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = |\mathbf{c}^*| = 2/a.$$

2.2. Рассмотрим далее совокупности плоскостей¹ типа $\{110\}$ (см. рис. 2.21, б). Межплоскостное расстояние для них определяется по формуле (1.9)

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Вектор обратной решетки \mathbf{H}_{110} ориентирован вдоль диагонали основания элементарной ячейки обратной решетки:

$$|\mathbf{H}_{110}| = 2\sqrt{2}/a.$$

¹ В кристаллографии принято обозначать всю совокупность однотипных плоскостей индексами Миллера в фигурных скобках.

2.3. Рассмотрим совокупность плоскостей типа $\{111\}$ (см. рис. 2.21, в). Межплоскостные расстояния определяются по формуле (1.9)

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Следовательно, модуль вектора обратной решетки

$$|\mathbf{H}_{111}| = \sqrt{3} / a.$$

Этот вектор перпендикулярен плоскостям типа $\{111\}$ и направлен вдоль телесной диагонали элементарной ячейки обратной решетки.

3. Длину пространственной диагонали D_{111} элементарной ячейки обратной решетки определить легко, если известны длины базисных векторов (см. рис. 2.21, з):

$$D_{111} = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\sqrt{2}}{a}\right)^2} = \frac{2\sqrt{3}}{a}.$$

Однако длина вектора обратной решетки $|\mathbf{H}_{111}|$, найденная выше, составляет половину телесной диагонали D_{111} (см. рис. 2.21, д). Это означает, что обратная решетка для гранецентрированной решетки будет объемноцентрированная решетка.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «симметрия кристаллов».
2. Что вам известно об основных операциях симметрии?
3. Что обозначает порядок оси симметрии?
4. Приведите примеры взаимодействия операций симметрии.
5. Дайте определение понятия «группы симметрии».
6. Что представляют собой точечные группы симметрии?
7. Что описывают точечные группы симметрии в кристаллах?
8. Дайте определение понятия «трансляционная симметрия».
9. Что представляют собой пространственные группы симметрии и что они отображают в кристаллах?
10. Как трактуются понятия «класс симметрии», «сингония», «решетка Браве»?
11. Приведите изображения точечных групп симметрии на стереографической проекции (на примере кубической симметрии).
12. Что обозначают символы групп симметрии mmm , 322 , $2/m$, $4/mmm$?
13. Как выглядят на стереографической проекции группы симметрии mmm , 322 , $2/m$, $4/mmm$?
14. Как формируется символьная запись пространственных групп в международной системе?
15. Какая информация содержится в международных таблицах пространственных групп симметрии?

Задачи для самостоятельной работы

2.1. Имеется ось симметрии n -го порядка и плоскость симметрии, параллельная этой оси. Какие возникнут новые элементы симметрии (точечные группы) в результате взаимодействия названных элементов симметрии, если даны:

- а) ось симметрии четвертого порядка;
- б) ось симметрии шестого порядка?

2.2. В кристалле имеется две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Определите новые элементы симметрии, образовавшиеся в результате взаимодействия двух плоскостей симметрии.

2.3. Определите все элементы симметрии куба и изобразите их на стереографической проекции.

2.4. Определите тип обратной решетки, если прямая решетка — объемно-центрированная кубическая решетка.

2.5. Задана плоскость симметрии m и вектор трансляции T , составляющий с плоскостью угол α . Определите новые элементы симметрии, возникающие в результате действия названных выше элементов.

Рекомендуемая литература

1. Костов, И. Кристаллография / И. Костов. — М. : Мир, 1965.
2. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. — М. : Наука, 1975.
3. *Schwarzenbach, D. Cristallographie* / D. Schwarzenbach. — Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
4. Най, Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. — М. : Мир, 1967.

Глава 3

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН ВЕЩЕСТВОМ

3.1. Основы физики дифракции

Дифракция волн — это явление огибания волнами препятствий, т. е. распространение в область геометрической тени. Такие явления часто встречаются в природе, например: дифракция волн на поверхности воды, дифракция света на разнообразных препятствиях, дифракция звуковых волн, радиоволн и пр.

Для возникновения дифракции необходимо, чтобы длина волны λ была соизмерима с размерами препятствия (отверстия). Если λ заметно больше размеров препятствий, волна с ним может не взаимодействовать. Например, во время шторма волны не проходят в бухту с узким проливом. Именно поэтому морские и океанские порты размещаются в бухтах. Так, закрывают океанские пляжи от больших волн волнорезами. Когда размеры препятствий больше λ , волновой фронт не проникает за препятствие, создавая область тени (световая тень, звуковая тень, ограничения при передаче телевизионного сигнала и пр.). В случае препятствий в виде отверстий, размеры которых больше λ , волны проходят, образуя своеобразный волновой луч (световой зайчик на стене затемненной комнаты).

Различают два типа дифракции: *дифракцию Фраунгофера*, когда с препятствием взаимодействуют плоские волны, и дифракцию Френеля, когда к препятствию подходит сферическая волна.

Наиболее наглядно дифракция наблюдается на примере световых волн.

Явление дифракции света впервые наблюдалось и было описано итальянским физиком и астрономом *Франческо Гримальди** в конце XVII в. Физическая сущность этого явления была объяснена значительно позже, а именно в начале XIX в. в работах британского ученого-энциклопедиста *Томаса Юнга** и французского физика *Огюстена Френеля**. Дифракция волн является непосредственным следствием *принципа Гюйгенса — Френеля*: каждая точка волнового фронта волны является источником новых вторичных сферических волн, сложением которых и определяется волновое поле в любой точке пространства.

Вначале необходимо пояснить, как формировались представления о природе света. Что же такое свет и дифракция света? Самые ранние представления о природе света начали складываться еще в Древнем Египте до нашей эры. В XVII в. существовало две конкурирующие теории. *Исаак Ньютон** считал, что свет — это поток частиц (корпускул), движение которых подчиняется законам механики. Это так называемая *корпускулярная теория*. Английский естествоиспытатель и изобретатель *Роберт Гук* и нидерландский механик, физик, математик и астроном *Христиан Гюйгенс** полагали, что свет — это волны, аналогичные механическим волнам, распространяющиеся в некоторой среде — мировом эфире (*волновая теория*). В XIX в. Д. К. Максвелл, М. Фарадей, Г. Герц, Д. Э. Хьюз доказали, что свет — это электромагнитные волны длиной волны в вакууме 380—780 нм (790—385 ТГц).

Дифракция света на круглом отверстии и щели. Важной особенностью дифракции является зависимость наблюдаемой картины от соотношения размеров препятствия и длины волны света. На рис. 3.1 продемонстрировано это явление. Сферическая электромагнитная световая волна, определяемая как

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} \exp[i(\omega t + \varphi)],$$

где \mathbf{E} — амплитуда волны, дошедшая до щели; \mathbf{E}_0 — амплитуда волны, излучаемая источником; R — расстояние от источника до щели; ω — частота волнового поля;

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda},$$

где λ — длина волны; t — текущее время; φ — фаза волны) от точечного источника I проходит через отверстие диаметром Δ в экране A и регистрируется на фотопластинке B .

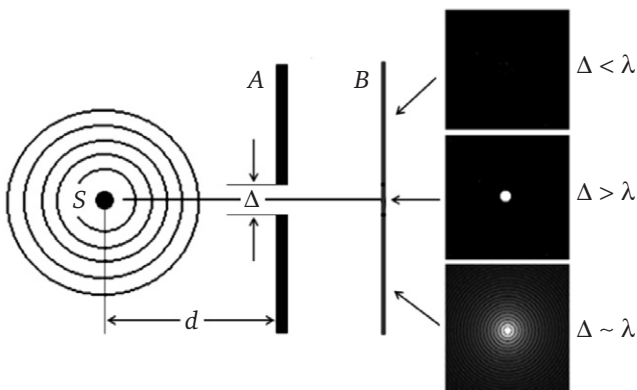


Рис. 3.1. Дифракция света на круглом отверстии:

S — источник излучения; A — экран с круглым отверстием диаметром Δ ;
 B — детектор, регистрирующий дифракционную картину; λ — длина волны;
 d — расстояние от источника излучения до экрана

Если длина волны сильно отличается от размеров отверстия, свет проходит через отверстие по законам геометрической оптики и на фотопластинке регистрируется светлое пятно, соответствующее форме и размерам отверстия, говоря проще, наблюдается световой зайчик.

В случае когда длина волны λ соизмерима с размерами отверстия, все поле фотопластинки засвечивается светлыми и темными кольцами, т. е. свет как бы огибает края препятствия и заходит далеко за поле отверстия.

Преобразования Фурье. Как уже отмечалось в главе 1, наиболее полно явления дифракции и интерференции описываются при помощи аппарата Фурье* (ряды и интегралы Фурье). Если функция $f(\mathbf{r})$ описывает структуру какого-либо объекта в *прямом пространстве* (x, y, z) , то *трансформанта Фурье*, или *Фурье-образ* (дифракционная картина объекта в обратном пространстве) $F(\mathbf{r}^*)$, имеет вид

$$\mathbb{F}\{f(\mathbf{r})\} = F(\mathbf{r}^*) = F(u, v, w) = \iiint_r f(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{r}^*, \mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.1)$$

Здесь \mathbf{r} — вектор, задающий текущие координаты точки (x, y, z) в прямом пространстве; \mathbf{r}^* — текущие координаты точки (u, v, w) в Фурье-пространстве или в *обратном пространстве*; \mathbb{F} — оператор, обозначающий преобразование Фурье.

Таким образом, если на пути волны в прямом пространстве имеется препятствие, форма которого описывается функцией $f(x, y)$, дифракционная картина будет описываться интегралом Фурье от этой функции $f(x, y)$, т. е. функцией $F(u, v)$ в обратном пространстве. В этом легко убедиться, выполнив такое преобразование для любой формы препятствий (прямоугольная щель, набор щелей — дифракционная решетка, круглое отверстие и пр.). Так, например, дифракционная картина на круглом отверстии (опустим строгое решение этой задачи), описывается функцией

$$F(u) = \frac{J_1(\pi\Delta u)}{(\pi\Delta u)},$$

где $F(u)$ — Фурье-образ круглого отверстия; J_1 — функция Бесселя первого порядка; Δ — диаметр отверстия; u — текущая координата в обратном пространстве.

На рис. 3.2, *a* показан вид аналогичной функции при дифракции на линейной щели:

$$F(u) = \frac{\sin(\pi a u)}{\pi a u},$$

где a — ширина щели.

Интенсивность дифракционной картины и интерференция волн. Следует особо подчеркнуть, что в эксперименте всегда регистрируется

интенсивность (яркость) дифракционной картины, т. е. квадрат функции $F(u)$ (рис. 3.2, б). При этом утрачивается фаза волны!

Интенсивность волны — это средняя плотность потока энергии, проходящего за единицу времени через единицу площади. Для электромагнитного излучения интенсивность равна усредненному за период колебаний значению модуля вектора Пойнтинга, т. е. пропорциональна квадрату амплитуды волны.

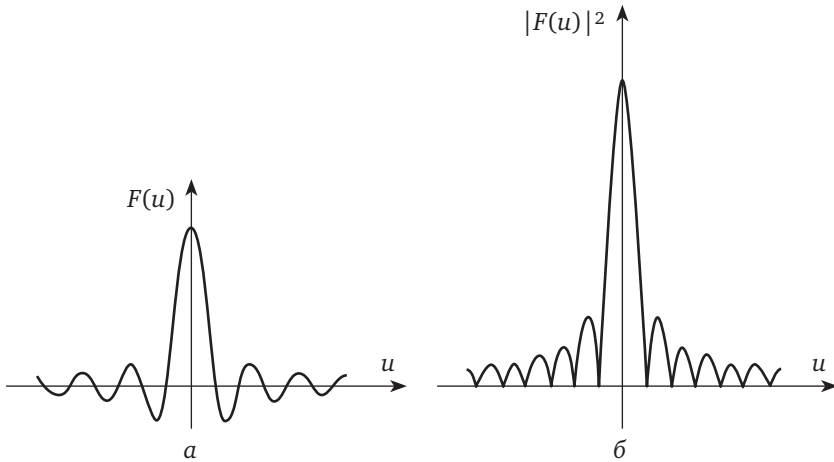


Рис. 3.2. Вид функции, описывающей дифракцию на линейной щели: а — образ Фурье линейной щели; б — интенсивность дифракционной картины, образующейся на линейной щели (квадрат образа Фурье) и регистрируемой на детекторе

Для интенсивности рентгеновского излучения принято использовать величину

$$I = |\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*|,$$

где \mathbf{E} и \mathbf{E}^* — векторы амплитуды волны и ее сопряженное значение соответственно.

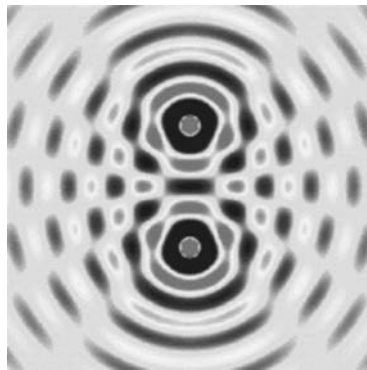


Рис. 3.3. Картина интерференции волн от двух когерентных источников

При помощи аппарата Фурье описывается также интерференция волн — еще одно важное физическое явление, тесно связанное с явлением дифракции. *Интерференция волн* — это сложение волн, т. е. взаимное увеличение или уменьшение результирующей амплитуды двух или нескольких когерентных волн, одновременно распространяющихся в пространстве (рис. 3.3). Результатом интерференции является сложная картина с чередованием максимумов и минимумов интенсивности волны в пространстве.

Интерференционная картина зависит от разности фаз накладываемых волн. Волны и возбуждающие их источники называются *когерентными*, если разность фаз волн не зависит от времени, т. е.

$$\varphi_1 - \varphi_2 \neq f(t),$$

где φ_1, φ_2 — фазы взаимодействующих волн; t — время.

На рис. 3.3 представлена картина интерференции волн от двух когерентных источников. На фотографии видны направления максимумов и минимумов при сложении волн. Это, например, типичная картина сложения двух волн на поверхности воды.

Примеры дифракции на различных препятствиях приведены на рис. 3.4. Дифракционные изображения получены с использованием программы Image Plus 6.0.

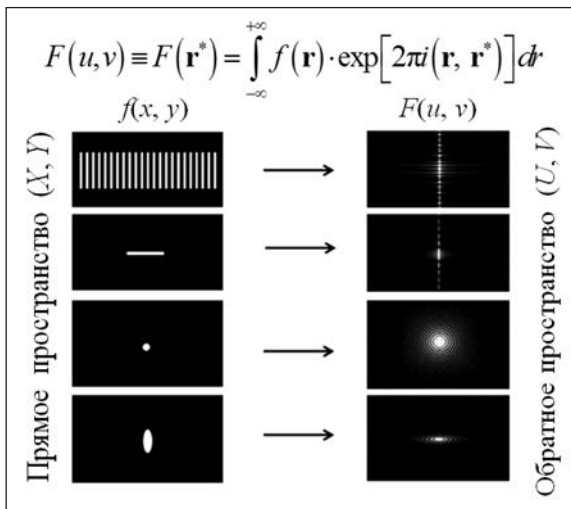


Рис. 3.4. Примеры дифракции на различных препятствиях

Геометрические фигуры и их Фурье-трансформанты (образы) в обратном пространстве. Рассмотрим несколько примеров геометрических объектов в прямом пространстве и их Фурье-образы в обратном пространстве. На рис. 3.5 показаны три примера таких фигур: бесконечный круглый стержень, прямолинейный периодический набор геометрических точек, правильная двумерная решетка — и их Фурье-образы.

Фурье-образом геометрической трехмерной периодической решетки в обратном пространстве будет обычная *обратная решетка* (рис. 3.5, в). Реальная кристаллическая решетка может быть сложной, т. е. в элементарной ячейке кристалла может находиться несколько атомов разной природы. В этом случае в зависимости от соотношения координат атомов определенные узлы обратной решетки (рефлексы дифракционной картины) могут иметь разную яркость и даже нулевую интенсивность.

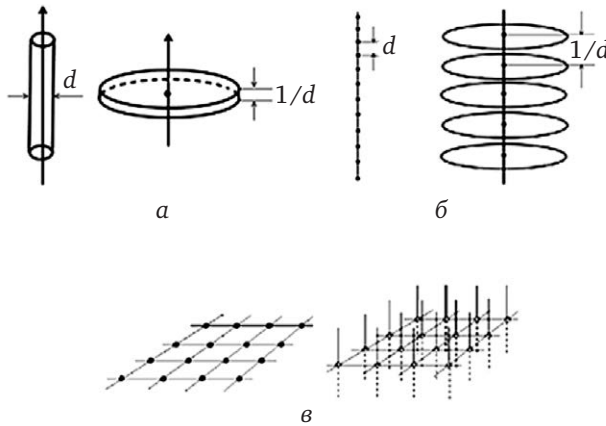


Рис. 3.5. Геометрические фигуры и их Фурье-трансформанты (образы) в обратном пространстве:

a — стержень; *б* — узловой ряд; *в* — узловая плоскость

Здесь уместно ввести понятие «вес» для узлов обратной решетки. В узлах реальной кристаллической решетки могут находиться атомы разной природы. Каждый атом имеет свою определенную электронную структуру, поэтому в более общем случае следует рассматривать распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке и строить ее Фурье-образ:

$$\rho(x, y, z) \equiv \rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} F(\mathbf{H}_{(hkl)}) \cdot \exp\{-i(\mathbf{H}_{(hkl)}, \mathbf{r})\}. \quad (3.2)$$

где $\mathbf{H}_{(hkl)} \equiv \mathbf{H}$ — вектор обратной решетки (вектор дифракции); $F(\mathbf{H}_{(hkl)}) \equiv F(\mathbf{H}) \equiv F(hkl)$ — амплитуды рефлексов, образовавшихся при отражении от системы плоскостей (hkl) (структурные амплитуды) или *веса узлов обратной решетки*.

На первый взгляд кажется, что, зная веса узлов обратной решетки, легко получить распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке, т. е. определить координаты атомов в элементарной ячейке. Однако реальная ситуация значительно сложнее. Дело в том, что экспериментально измеряются не амплитуды рефлексов, а их интенсивности $\{I(h, k, l)\}$, т. е. квадраты модулей структурных амплитуд $|F(hkl)|^2$. При этом все рефлексы (узлы обратной решетки) имеют

еще и фазу $\alpha(hkl)$, но эта фаза в результате измерений интенсивностей безвозвратно теряется:

$$I(hkl) = |F(hkl)\exp\{i\alpha(hkl)\} \cdot F(hkl)\exp\{-i\alpha(hkl)\}| = |F(hkl)|^2. \quad (3.3)$$

В зависимости от сложности атомной структуры (числа атомов в элементарной ячейке) количество измеряемых интенсивностей может составлять от единиц до десятков и даже многих тысяч отражений! Поэтому восстановить распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ непосредственно путем Фурье-преобразования невозможно. Эта сложность в структурном анализе получила название *фазовой проблемы*. В настоящее время разработано много способов для преодоления этой трудности. Ниже мы рассмотрим некоторые пути решения этой проблемы.

Этапы структурного анализа материала. Структурный анализ материала сводится к следующему. На кристалл направляют пучок рентгеновского излучения. Кристалл рассеивает это излучение, в результате чего возникает дифракционная картина. Далее выполняют анализ дифракционной картины (Фурье-образа), который включает три этапа:

1) исследование геометрии дифракционной картины объекта в целях получения сведений о симметрии решетки, типе решетки Браве, параметрах элементарной ячейки (дифракция электронов);

2) измерение массива интенсивностей дифракционных рефлексов для построения распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла и определения координат атомов в ячейке, т. е. для определения структуры кристалла;

3) анализ тонкой структуры дифракционных рефлексов с целью получить сведения о реальной структуре кристалла, т. е. узнать его дефектную структуру.

3.2. Рентгеновские лучи

Краткий экскурс в историю вопроса. В 1896 г. *Вильгельм Конрад Рентген** совершенно случайно обнаружил неизвестное ранее излучение с очень небольшим коэффициентом поглощения. В. К. Рентген занимался изучением газового разряда и катодных лучей, которые возникают при приложении электрического напряжения к разреженному газу. Однажды уже поздно вечером, уходя из лаборатории, он заметил свечение люминесцентного экрана на столе. Оказалось, что трубка Крукса (рис. 3.6), с которой он экспериментировал, испускает при подключении к ней высокого напряжения какие-то невидимые глазом лучи, которые позже он назвал *X-лучами*. В последующих исследованиях это излучение получило название «рентгеновские лучи». Данная работа В. К. Рентгена была высоко оценена ученым сообществом, и в 1901 г. он получил первую в истории науки Нобелевскую премию по физике за открытие X-излучения.

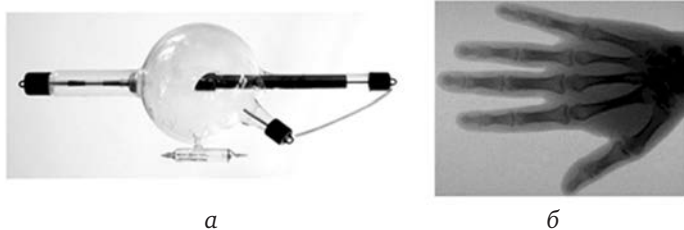


Рис. 3.6. Трубка Крукса (а) и один из первых опубликованных снимков В. К. Рентгена (б)

В 1912 г. Макс Теодор Феликс фон Лауэ* со своими студентами П. Книппингом и В. Фридрихом установили, что X-лучи — это электромагнитные волны длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). На рис. 3.7 приведена схема эксперимента М. Лауэ, в котором использовались кристаллы сульфата меди CuSO_4 , каменной соли KCl , цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS .

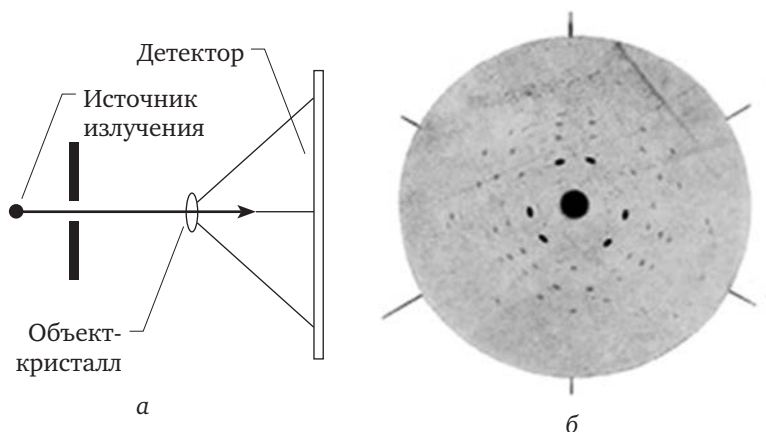


Рис. 3.7. Схема эксперимента М. Лауэ (а) и наблюдаемая дифракционная картина (б)

На детекторе (фотографической пленке) регистрировалась картина в виде отдельных ярких пятен. Это указывает на то, что происходит дифракция волн на кристаллической решетке. Этими экспериментами было установлено, что X-лучи, рассеиваясь на кристаллической решетке, образуют дифракционную картину. Это значит, что они являются волнами длиной волны, имеющей один порядок с параметрами элементарной ячейки кристалла. Параметры элементарных ячеек используемых кристаллов к тому времени были уже известны и составляли величину порядка 1 \AA . Следовательно, длина волны рентгеновских лучей должна быть такого же порядка.

Было также установлено, что это волны электромагнитной природы. Работа М. Лауэ, П. Книппинга и В. Фридриха была удостоена в 1914 г.

Нобелевской премии по физике «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

На рис. 3.8 приведена диаграмма известного в настоящее время диапазона электромагнитных волн. Рентгеновская область (выделена серым цветом) занимает лишь небольшую часть в районе длин волн порядка 1 \AA .

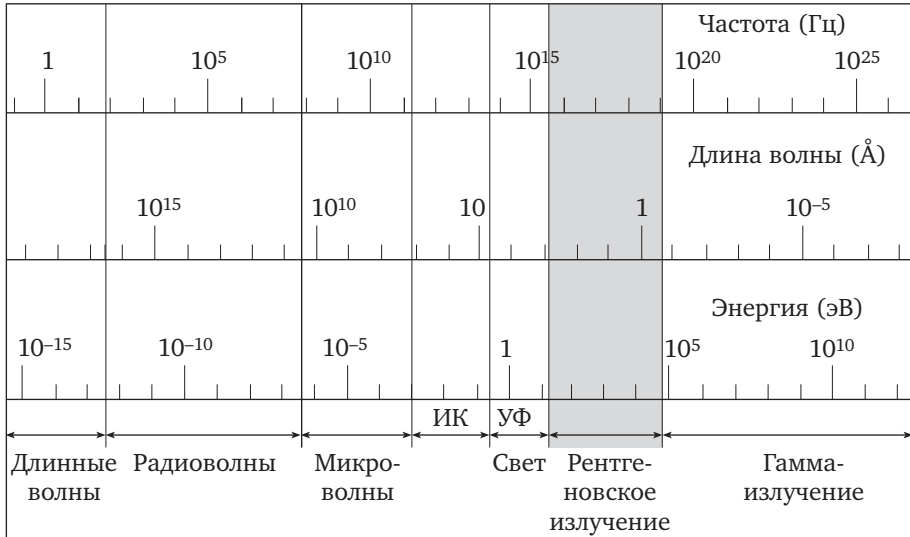


Рис. 3.8. Диаграмма спектра электромагнитных волн

Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения в настоящее время является *рентгеновская трубка* — вакуумный диод, состоящий из катода и анода. Давление в такой трубке составляет $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. (10^{-5} тор). На рис. 3.9 схематично представлено устройство этого прибора. Катод представляет собой вольфрамовую нить, разогреваемую током за счет приложенного напряжения U_k . Между анодом и катодом прикладывается напряжение порядка нескольких десятков киловольт U_a — напряжение на аноде. Между катодом и анодом располагается изолятор (обычно это стекло или специальная керамика). Ускоренные электроны бомбардируют анод, и в результате их взаимодействия с материалом анода возникает рентгеновское излучение.

Тормозное и характеристическое излучения. Исследования природы рентгеновского излучения, выполненные в последующие годы, показали, что спектр излучения состоит из двух компонент: тормозного и характеристического излучений. *Тормозное излучение* возникает при торможении электронов в материале анода, ускоренных разностью потенциалов U_a .

Согласно электромагнитной теории Максвелла, любая заряженная частица, движущаяся с ускорением, становится источником электромагнитного излучения (ларморовское излучение). Это излучение имеет непрерывный (белый) спектр, показанный на рис. 3.10, а.

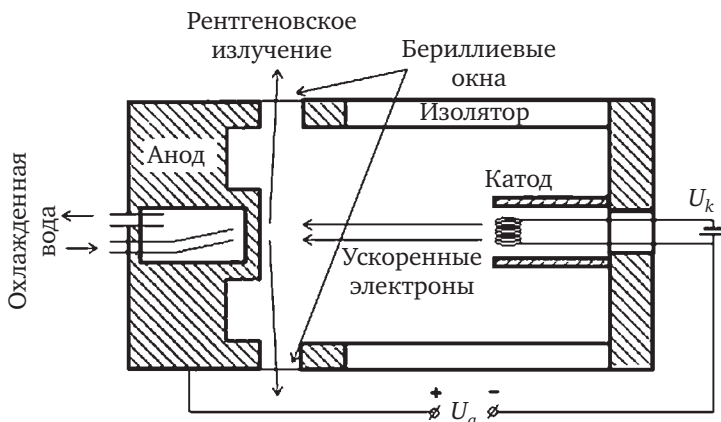


Рис. 3.9. Схема рентгеновской трубки

В коротковолновой области спектр ограничен коротковолновой границей, получившей название *границы Дуана — Ханта*. Происхождение этой границы следующее: вся энергия ускоренного электрона уходит на рождение рентгеновского кванта, т. е. $eU = h\nu$. Отсюда следует, что длина волны коротковолновой границы будет определяться соотношением

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,395}{U}, \quad (3.4)$$

где e — заряд электрона; U — величина ускоряющего напряжения, В; h — постоянная Планка; ν — частота электромагнитной волны; c — скорость света (значения указанных констант приведены в прил. 3).

Яркость белого спектра в максимуме зависит от материала анода, величины электронного тока, приложенного напряжения и определяется приближенным соотношением

$$I_{\text{white}} \approx iZU^2, \quad (3.5)$$

где i — ток трубки; Z — атомный номер химического элемента анода; U — величина ускоряющего напряжения, В.

Механизм образования *характеристического спектра* связан с переходами в электронной структуре атома. Ускоренные электроны, взаимодействуя с электронными оболочками атомов, могут выбивать электроны с внутренних оболочек атомов. Образовавшиеся вакансии будут заполняться электронами с более высоких электронных оболочек. В результате этого процесса атомы излучают рентгеновские или оптические кванты с энергией, соответствующей разности энергий уровней перехода. На рис. 3.10, в показан дублет K_α, K_β для анода Мо. На рис. 3.11 приведена схема образования характеристического рентгеновского излучения.

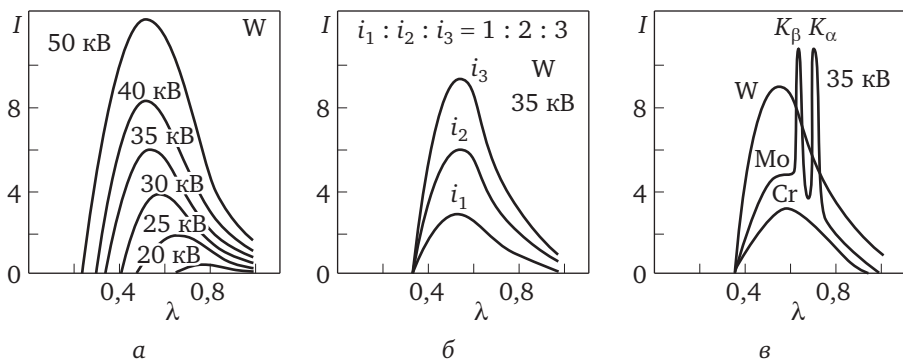


Рис. 3.10. Вид спектра рентгеновского излучения:

- a* — тормозной спектр и характер его изменений с ростом ускоряющего напряжения; *б* — вид спектра для нескольких значений тока зонда; *в* — вид характеристического спектра (линии K_α и K_β) для излучения молибдена (Mo) — анода (материал мишени); катод — вольфрамовая (W) нить; Mo, Cr, W — аноды: молибден, хром, вольфрам

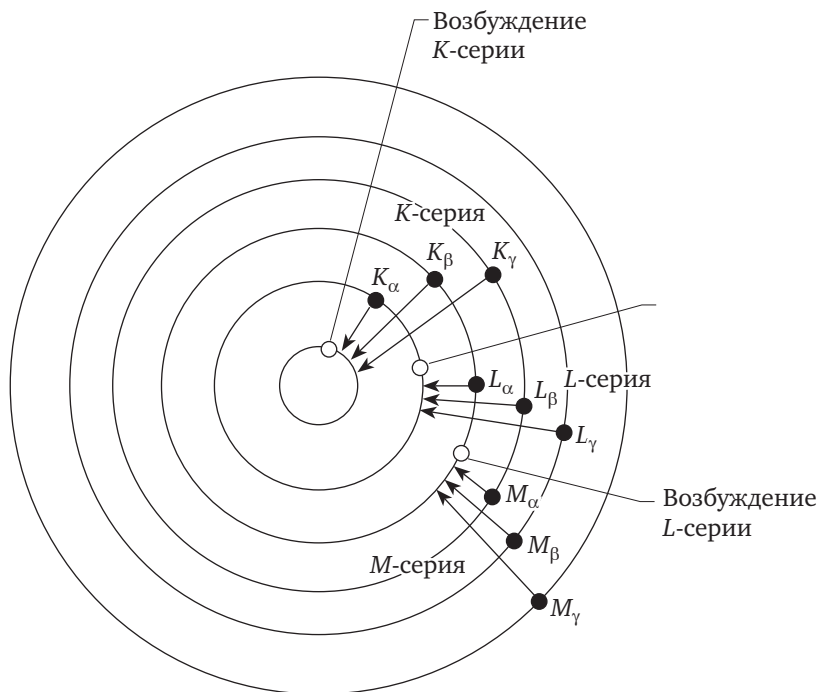


Рис. 3.11. Схема энергетических уровней атома, иллюстрирующая возбуждение K-, L- и M-оболочек

Интенсивность характеристических линий I_c описывается приближенным соотношением

$$I_c \approx i_z (E_z - E_i)^n, \quad (3.6)$$

где i_z — ток электронного зонда; E_z — энергия электронов зонда; E_i — энергия соответствующего электронного уровня в атоме; $n \approx 1,6 \div 2$.

Ослабление рентгеновского излучения. Как и любые электромагнитные волны, рентгеновское излучение ослабляется при прохождении через вещество, но достаточно слабо. Такое ослабление обычно описывается экспоненциальным законом:

$$dI = -\tau I dx;$$

$$I = I_0 \exp(-\tau I); \quad (3.7)$$

$$\tau = -\frac{dI / dx}{I}.$$

Здесь τ — коэффициент ослабления излучения; I_0 — интенсивность падающей волны; x — толщина слоя вещества, пройденная рентгеновским излучением.

При взаимодействии с веществом амплитуда рентгеновской волны уменьшается, что обусловлено, с одной стороны, рассеянием излучения σ_m , а с другой — поглощением излучения в веществе μ . При описании явления ослабления различают *линейный, массовый* (индекс m) и *атомный* (индекс a) коэффициенты ослабления:

$$\tau = \sigma + \mu, \quad \tau_m = \sigma_m + \mu_m, \quad \tau_a = \sigma_a + \mu_a. \quad (3.8)$$

Эти три коэффициента связаны между собой соотношением

$$\mu_a = \mu_m \frac{M}{A} = \mu \frac{M}{\rho A}, \quad (3.9)$$

где M — атомный или молекулярный вес вещества; ρ — плотность вещества; A — число Авагадро, $A = 6,02214129 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

В табл. 3.1 приведены значения массовых коэффициентов поглощения μ_m и коэффициентов рассеяния σ_m для некоторых веществ. Из табл. 3.1 следует, что для диапазона длин волн (0,56—2,29 Å), используемого в структурном анализе, коэффициент рассеяния σ_m мал по сравнению с величиной коэффициента поглощения μ_m , поэтому в расчетах обычно учитывают только коэффициент поглощения.

Таблица 3.1

Коэффициенты поглощения и рассеяния рентгеновского излучения для некоторых веществ

Химический элемент	Атомный номер химического элемента	$\lambda = 0,12 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,71 \text{ \AA}$	
		μ_m	σ_m	μ_m	σ_m
C	6	0,15	0,14	0,63	0,18
Al	13	0,18	0,14	5,35	0,20
Cu	29	0,45	0,18	52,0	0,3

Химический элемент	Атомный номер химического элемента	$\lambda = 0,12 \text{ \AA}$		$\lambda = 0,71 \text{ \AA}$	
		μ_m	σ_m	μ_m	σ_m
Ag	47	1,53	0,35	26,8	0,5
Pb	82	5,17	0,67	140,0	0,8

Коэффициент поглощения для любого вещества немонотонно зависит от длины волны излучения. Он меняется скачком вблизи краев поглощения, положения которых определяются электронной структурой атомов. На рис. 3.12 приведена типичная зависимость коэффициента поглощения от длины волны. На графике видны края поглощения K - и L -линий.

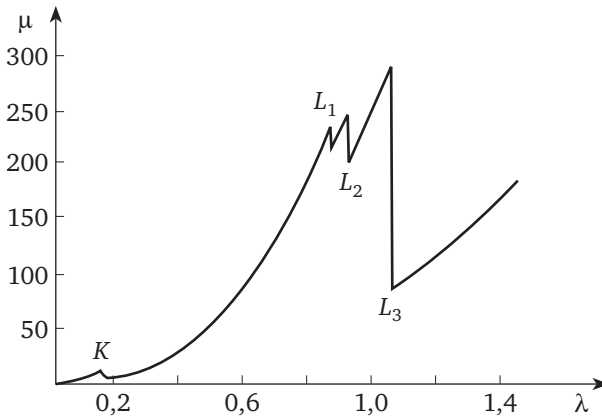


Рис. 3.12. Спектр поглощения для Al

3.3. Рассеяние рентгеновских лучей на свободных электронах

Рассеяние на одном свободном электроне. Наиболее интенсивное рассеяние рентгеновского излучения происходит на электронной подсистеме вещества. Электроны — наиболее легкие заряженные частицы, способные двигаться под действием электрического поля электромагнитной волны. Рассмотрим, как происходит рассеяние на одном свободном электроне. Пусть рентгеновская плоская волна, поляризованная в плоскости рисунка (рис. 3.13), взаимодействует с одним свободным электроном e :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (3.10)$$

где \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля; \mathbf{E}_0 — вектор амплитуды падающей волны; i — мнимая единица $i = \sqrt{-1}$; ω — частота волны; t — текущее время.

Электрон под действием периодического электрического поля волны начинает двигаться вверх и вниз по закону *Ньютона**:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = eE, \quad (3.11)$$

где m_e — масса электрона; e — заряд электрона.

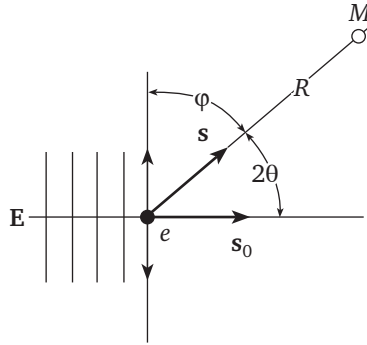


Рис. 3.13. Взаимодействие плоской электромагнитной волны со свободным электроном:

E — вектор напряженности электрического поля, $\uparrow\downarrow$ — направление изменений вектора электрического поля волны (поперечная волна); s_0 , s — единичные векторы определяющие направления падающей и рассеянной волн; e — электрон; φ и θ — углы рассеяния; R — расстояние от электрона до точки наблюдения; M — точка наблюдения

Согласно электромагнитной теории, заряженная частица, движущаяся с ускорением, сама становится источником электромагнитной сферической волны с амплитудой в точке M , равной

$$|E^M| = \ddot{x} \frac{e}{c^2 R} \sin \varphi \quad (3.12)$$

(ларморовское излучение). Здесь \ddot{x} — ускорение электрона, $\ddot{x} = d^2x/dt^2$; e — заряд электрона; c — скорость света в вакууме; R — расстояние от электрона до точки наблюдения; φ — угол между направлением падающей волны и направлением на точку наблюдения M (рис. 3.13).

После подстановки ускорения из формулы (3.11) в соотношение Лармора (3.12) получим

$$|E^M| = |E_0| \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sin \varphi}{R}, \quad (3.13)$$

где $|E^M|$ — амплитуда рассеянной волны в точке M .

Интенсивность рассеянной волны в точке M определяется как

$$I(\varphi) = |E \times E^*| = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \varphi}{R^2}. \quad (3.14)$$

Формулу (3.14) удобнее записать через угол рассеяния 2θ , используемый обычно в теории рассеяния:

$$I_{\pi}(\varphi) = |\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*| = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{\cos^2 2\theta}{R^2}. \quad (3.15)$$

Если падающая волна не поляризована, то для получения результирующей рассеянной волны следует находить среднее значение интенсивности для двух взаимно перпендикулярных поляризаций. В теории рассеяния приняты следующие обозначения:

- π -поляризация, когда вектор электрического поля лежит в плоскости рисунка, т. е.

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - 2\theta;$$

- σ -поляризация, вектор электрического поля перпендикулярен плоскости рисунка, т. е. $\varphi = 90^\circ$.

Тогда для σ -поляризации можно записать

$$I_{\sigma} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{1}{R^2}. \quad (3.16)$$

Следовательно, среднее значение интенсивности рассеянной волны будет иметь вид

$$\bar{I} = \frac{I_{\pi} + I_{\sigma}}{2} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (3.17)$$

Множитель $(1 + \cos^2 2\theta)/2 = C$ получил название *поляризационного множителя*. Величина $e^2/(m_e c^2) \approx 10^{-12}$ см называется *классическим радиусом электрона*.

Интересно оценить, какую долю потока падающей волны рассеивает в окружающее пространство один электрон. Для этого окружим этот единственный электрон сферой и проинтегрируем весь излучаемый поток по сфере:

$$P = P_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \int_s \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} ds = P_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{8\pi}{3}. \quad (3.18)$$

Таким образом, доля энергии, рассеянной одним электроном, составляет величину $\sim 10^{-24}$. Это очень маленькая величина. Однако в реальной ситуации в рассеянии принимает участие множество электронов. Обычный размер исследуемого образца в структурном анализе может составлять $\sim 10^{-3}$ см³. Число атомов в таком объеме $\approx 4 \cdot 10^{19}$. Следовательно, доля рассеянной энергии будет составлять $\approx 4 \cdot 10^{-5} \cdot Z$, где Z — атомный номер элемента. Это уже заметная величина.

В случае учета всех электронов в атоме следует величину потока P умножить на функцию $f(\theta, \lambda)$, учитывающую рассеяние на электрон-

ных оболочках атома. В структурном анализе она называется «*атомный фактор рассеяния*». Эта функция может быть вычислена и задается обычно в виде таблиц $f[(\sin \theta)/\lambda]$. Ниже она будет рассмотрена более подробно.

Две модели рассеяния рентгеновского излучения на кристаллах. При описании рассеяния рентгеновских лучей на кристаллической решетке возможно два пути, т. е. две модели, построения теории рассеяния. Первая модель состоит в учете только однократных актов рассеяния. Она была названа *кинематическим рассеянием*, в квантовой механике — это *первое борновское приближение*. Итак, это приближение строится на однократных актах рассеяния, т. е. падающая волна рассеивается на рассеивающих центрах, а все рассеянные волны в дальнейшем не принимают участия в процессах рассеяния и распространяются по кристаллу без учета других рассеивающих центров (рис. 3.14, а). Такой подход вполне оправдан, если вспомнить, что доля энергии, рассеянная на одном электроны, составляет величину порядка 10^{-24} .

Вторая модель построения теории рассеяния учитывает многократные акты рассеяния, когда рассеянная волна рассеивается вновь на каждом рассеивающем центре, встречающемся на ее пути (рис. 3.14, б). Этот способ описания рассеяния получил название *динамической теории рассеяния*.

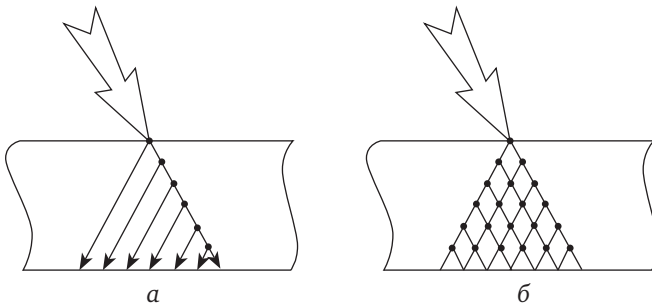


Рис. 3.14. Две модели рассеяния рентгеновского излучения на кристаллах:
 а — модель кинематического рассеяния, однократные акты рассеяния;
 б — модель динамического рассеяния, многократные акты рассеяния

В обеих моделях рассеяния из кристалла выходят две волны — проходящая и дифрагированная. Первая модель наиболее простая при проведении расчетов и более наглядная. Вторая модель достаточно сложная в математическом плане и применяется для описания рассеяния в достаточно совершенных кристаллах.

Кинематическая теория рассеяния была разработана *Максом фон Лауэ** в 1913 г. В 1922—1931 гг. *Пауль Петер Эвальд** и *М. Лауэ* создали более совершенную и существенно более сложную динамическую теорию рассеяния рентгеновских лучей. Динамическая теория предсказывала принципиально новые и неизвестные в то время эффекты в рассеянии рентгеновских лучей (маятниковый эффект, эффект Бормана

и пр.). Однако в те годы у экспериментаторов отсутствовали кристаллы столь высокого совершенства, чтобы экспериментально проверить предсказания теории. Поэтому М. Лауэ как-то пошутил: «...существующие в природе кристаллы не достойны такой стройной теории, как динамическая...»¹.

3.4. Рассеяние рентгеновских лучей на трехмерной периодической кристаллической решетке (кинематическое приближение). Интерференционная функция Лауэ

Рассеяние рентгеновских лучей на трехмерной периодической решетке (кинематическое приближение). Рассмотрим трехмерную периодическую решетку с векторами элементарной ячейки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Тогда координаты всех других атомов решетки будут описываться вектором (1.1)

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{a}m + \mathbf{b}n + \mathbf{c}p,$$

где m , n , p — целые числа.

На рис. 3.15 для упрощения рассуждений представлена схема двумерной решетки для расчета интенсивности в точке M . Здесь рассеяние рентгеновских лучей будем рассматривать в кинематическом приближении, т. е. будем учитывать только акты однократного рассеяния.

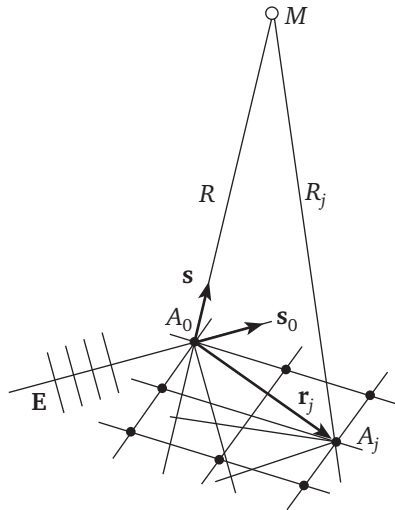


Рис. 3.15. Схема эксперимента:

A_j — текущий узел решетки; R и R_j — расстояния от точки наблюдения M до узлов решетки A_0 , A_j (R и R_j много больше размеров кристалла); \mathbf{r}_j — вектор, определяющий положение точки A_j

¹ Laue M. Röntgenstrahlinterferenzen. Frankfurt am Main, 1960.

Падающая волна при взаимодействии с рассеивающим центром вызывает появление вторичной рассеянной волны. В кинематическом приближении считается, что рассеяние вторичных волн мало по величине, и поэтому им можно пренебречь.

Для простоты рассуждений будем полагать, что в каждом узле предполагается по одному электрону. Выберем узел решетки A_0 за начало координат. Пусть на решетку падает *плоская волна* в направлении единичного вектора \mathbf{s}_0 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \varphi)}. \quad (3.19)$$

Положим, что в точке A_0 фаза волны равна нулю, т. е. $\varphi_0 = 0$. Тогда в точку A_j волна придет с фазой $\varphi_j = (\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)$. Следовательно, падающая плоская волна в узле A_j имеет вид

$$\mathbf{E}_{A_j} = \mathbf{E}_0 e^{i[\omega t - k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)]}. \quad (3.20)$$

Так как расстояния R и R_j до точки наблюдения много больше размеров кристалла, выражение для волны, рассеянной узлом A_j (3.20), в точке наблюдения M можно записать как

$$\mathbf{E}_j^M = \frac{\mathbf{E}_0}{|\mathbf{R}_j|} \exp[\omega t - k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j) - kR_j], \quad (3.21)$$

где R_j — расстояние от точки A_j до точки M ;

$$R_j = R - (\mathbf{s}, \mathbf{r}_j),$$

где R — расстояние от точки A_0 до точки M ; \mathbf{s} — единичный вектор, определяющий направление рассеянной волны; k — волновое число, модуль волнового вектора \mathbf{K} ;

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = |\mathbf{K}|.$$

Так как $R \gg |\mathbf{r}_j|$ и расстояния от точек A_0 и A_j до точки M приблизительно равны $R_j \approx R$, то выражение для волны в точке M (3.21) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_j^M &= \frac{\mathbf{E}_0}{R} \exp\{i[\omega t - k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j) - kR + k(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)]\} = \\ &= \frac{\mathbf{E}_0}{R} \exp\{i[\omega t - kR) - k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)]\}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Результирующая волна в точке наблюдения M , являющаяся суммой всех волн, рассеянных узлами j решетки, будет иметь вид

$$\mathbf{E}_\Sigma^M = \frac{\mathbf{E}_0}{R} e^{i(\omega t - kR)} \sum_j e^{ik(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)}. \quad (3.23)$$

Подставив введенное ранее значение $\mathbf{r}_j = \mathbf{a}m + \mathbf{b}n + \mathbf{c}p$ (1.1) в формулу (3.23), последнее можно переписать в виде

$$E_{\Sigma}^M = \mathbf{E}(t) \sum_{m=0}^N \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^N \exp\{ik[(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), (\mathbf{a}m + \mathbf{b}n + \mathbf{c}p)]\} = \mathbf{E}(t) \cdot L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \quad (3.24)$$

где N — число рассеивающих центров.

Функция Лауэ. Функция $L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$, содержащая произведение трех сумм (3.24), получила в литературе название *функции Лауэ*:

$$L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \sum_{m=0}^N \exp \left\{ ikm \left[(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \begin{array}{l} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{array} \right] \right\}. \quad (3.25)$$

Для удобства дальнейших преобразований введем новые переменные:

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \frac{k}{2} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}]; \\ \Psi_b &= \frac{k}{2} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}]; \\ \Psi_c &= \frac{k}{2} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Тогда функция Лауэ примет простой вид

$$L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \sum_{m=0}^N \exp \left\{ ikm \left[(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \begin{array}{l} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{array} \right] \right\} = \sum_{m=0}^N \exp \left\{ 2im \begin{array}{l} \Psi_a \\ \Psi_b \\ \Psi_c \end{array} \right\}. \quad (3.27)$$

Легко видеть, что под знаком суммы стоит обыкновенная геометрическая прогрессия. В результате несложных преобразований интенсивность волнового поля, наблюдаемого в точке M , в результате суммирования волн, рассеянных на всех узлах j кристаллической решетки, будет иметь вид (см. прил. 7)

$$I_{\Sigma}^M = \left(\frac{E}{R} \right)^2 \prod_{a,b,c} \frac{\sin^2(N\Psi_{a,b,c})}{\sin^2(\Psi_{a,b,c})}. \quad (3.28)$$

Анализ функции (3.28) показывает, что это периодическая функция с главными и побочными максимумами. Положения главных максимумов определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] = \pi h; \\ \Psi_b &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k; \\ \Psi_c &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] = \pi l. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Здесь индексы h, k, l — индексы Миллера плоскостей, которые определяют данный максимум.

Амплитуды главных максимумов определяются как

$$I_{\max} = \left(\frac{E}{R}\right)^2 (N^3)^2. \quad (3.30)$$

Между главными максимумами наблюдаются многочисленные более мелкие побочные линии. На рис. 3.16 показан вид одномерной функции такого типа для нескольких значений N . Ширина максимумов определяется количеством рассеивающих центров: по мере роста N ширина максимумов уменьшается, а амплитуда растет. Амплитуды побочных пиков при этом уменьшаются. Положения побочных максимумов задаются точками $\psi_1 = h \pm 3N/2, h \pm 5N/2, \dots$

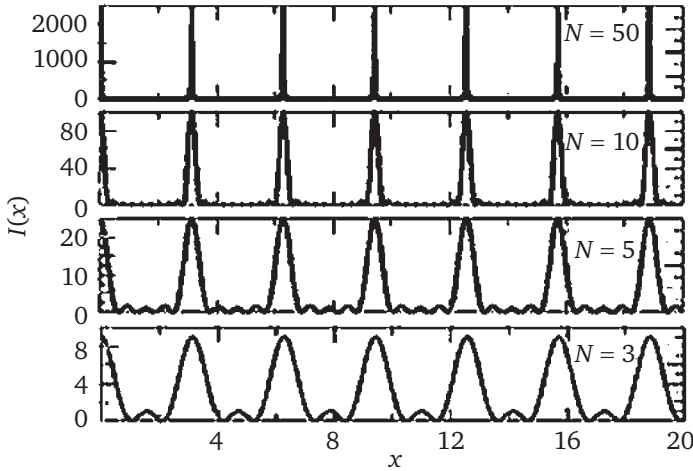


Рис. 3.16. Вид одномерной функции Лауэ для четырех значений числа рассеивающих центров

Условия главных максимумов функции Лауэ (3.29) можно записать в векторном виде (см. прил. 7), учитывая, что $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{r}$, $\mathbf{K} = 2\pi\mathbf{s}/\lambda$, а \mathbf{H} — вектор обратной решетки:

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}, \text{ или } \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}, \text{ или } \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}, \quad (3.31)$$

где \mathbf{K}_0, \mathbf{K} — волновые векторы падающей и дифрагированной волн соответственно.

Векторное равенство (3.31) в литературе иногда встречается в виде

$$\mathbf{K}_{hkl} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}_{hkl},$$

чтобы подчеркнуть, что векторы \mathbf{K} и \mathbf{H} жестко связаны с определенной плоскостью с индексами (hkl) .

В структурном анализе

$$\mathbf{K} \equiv \mathbf{K}_H \equiv \mathbf{K}_{(hkl)}$$

обычно один и тот же вектор — волновой вектор отраженной волны от плоскостей (hkl) . Вектор \mathbf{H} в обратном пространстве определяет точку с индексами (hkl) , а в прямом пространстве это бесконечный набор плоскостей с индексами (hkl) и межплоскостным расстоянием

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}.$$

Поэтому векторы $\mathbf{H} \equiv \mathbf{H}_{hkl}$ имеют один и тот же смысл.

Условия Вульфа — Брэгга. Другой более наглядный подход в описании дифракции рентгеновских лучей предложили в 1913 г. английские физики Уильям Генри Брэгг* и Уильям Лоренс Брэгг (отец и сын, лауреаты Нобелевской премии по физике (1915) за создание метода рентгеноструктурного анализа материалов) и независимо от них российский кристаллограф Георгий Викторович Вульф*. Они исследовали отражение рентгеновских лучей от поверхностей кристаллов.

Рассмотрим поведение волны, падающей на кристаллографические плоскости (рис. 3.17). Волны, отраженные от первой и второй плоскостей кристалла, будут отличаться разностью хода $AC + CB$. Если эта разность хода равна целому числу длин волн $AC + CB = n\lambda$, волны будут складываться в фазе. В противном случае они будут гасить друг друга.

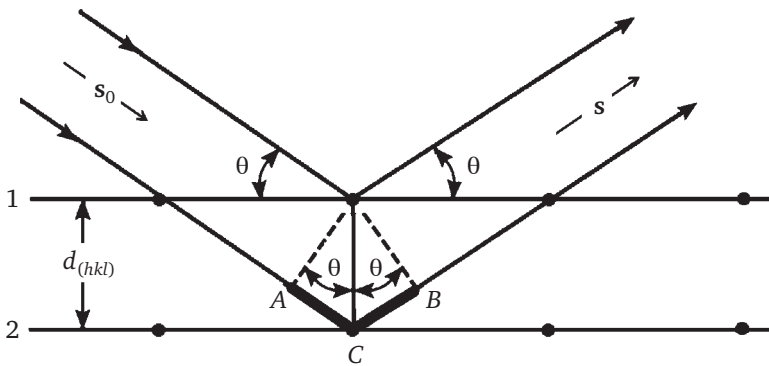


Рис. 3.17. Геометрия отражения волн от кристаллографических плоскостей по Брэггу

Из геометрии рис. 3.17 получается $AC = CB = d \sin \theta$. Таким образом, отражение будет возникать только в том случае, если выполняется условие

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (3.32)$$

где d — межплоскостное расстояние.

Уравнение (3.32) в зарубежной литературе носит название уравнения Брэгга, а в отечественной — *уравнения Вульфа — Брэгга*.

Таким образом, функция Лауэ (или уравнение Вульфа — Брэгга) определяют геометрию дифракционной картины, т. е. определяют положения каждого дифракционного рефлекса на дифракционной картине.

В России широкое применение рентгеноструктурного анализа связано с именем Г. В. Курдюмова, исследовавшего структуру сплавов железа и обнаружившего структурные переходы мартенситного типа (1926).

3.5. Геометрическая интерпретация условий дифракции по Эвальду

Очень наглядная и полезная в практическом плане интерпретация дифракции на трехмерной решетке была предложена немецким физиком *Паулем Питером Эвальдом**. В основе этого подхода лежат условия максимумов функции Лауэ в векторной форме (3.31)

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}.$$

Уравнение (3.31) означает, что три вектора: волновые векторы падающей (\mathbf{K}_0) и дифрагированной (\mathbf{K}) волн и вектор обратной решетки кристалла (\mathbf{H}), перпендикулярный плоскостям прямой решетки с индексами (hkl), — жестко связаны между собой в виде треугольника, показанного на рис. 3.18.

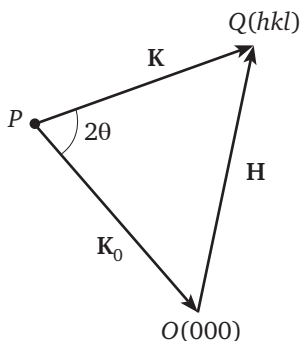


Рис. 3.18. Векторное условие образования максимумов функции Лауэ

Сфера Эвальда. Рассмотрим гипотетическую обратную решетку, приведенную на рис. 3.19. Из любой ее точки P проведем волновой вектор падающей волны \mathbf{K}_0 (направление падающего на кристалл рентгеновского луча) в любой узел обратной решетки, который в дальнейшем будем называть *нулевым узлом обратной решетки* $O(000)$.

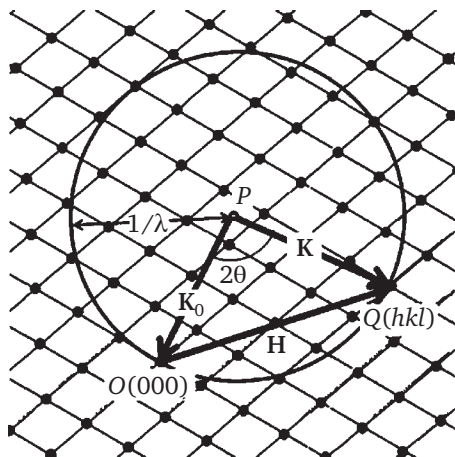


Рис. 3.19. Геометрическая интерпретация условий дифракции на трехмерной решетке

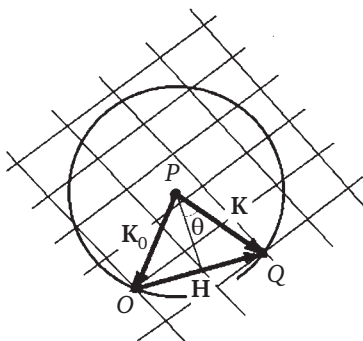


Рис. 3.20. Связь условий Лауэ и Вульфа — Брэгга

Здесь необходимо напомнить, что каждый узел обратной решетки — это система параллельных плоскостей в прямой решетке с индексами (hkl) и расстоянием между плоскостями $d = 1/|\mathbf{H}|$. Вокруг точки P проведем сферическую поверхность радиусом $|\mathbf{K}_0| = 1/\lambda$. Эта сферическая поверхность получила название *сферы Эвальда*. Для наглядности и простоты изображения (без ограничения общности) будем рисовать картинку двумерной. Будем поворачивать обратную решетку вокруг точки нулевого узла обратной решетки $O(000)$ так, чтобы на ее поверхность попадали различные узлы обратной решетки, например узел $Q(hkl)$. Тогда при пересечении сферы Эвальда с любым узлом образуется треугольник из трех векторов \mathbf{K} , \mathbf{K}_0 , \mathbf{H} . Это означает, что в направлении вектора \mathbf{K} (направление дифрагированной волны) возник дифракционный максимум, т. е. для системы плоскостей с индексами (hkl) выполнено условие дифракции.

Геометрическая интерпретация условий дифракции делает наглядной глубокую связь между условиями Лауэ и формулой Вульфа — Брэгга. Рассмотрим геометрию Эвальда на рис. 3.20. Опустим нормаль

из точки P на вектор обратной решетки \mathbf{H} . Тогда из образовавшегося прямоугольного треугольника непосредственно следует

$$\frac{|\mathbf{H}|/2}{|\mathbf{K}|} = \sin \theta = \frac{1/2d_{hkl}}{1/\lambda} \quad (3.33)$$

или формула Вульфа — Брэгга (3.32).

Таким образом, векторная запись условий максимумов функции Лауэ и формула Вульфа — Брэгга — разные формы записи (векторная и аналитическая) одного и того же закона дифракции на трехмерной кристаллической решетке.

Сфера ограничения. Наряду со сферой Эвальда в структурном анализе вводится понятие *сферы ограничения*. Эта сфера имеет радиус $R_2 = 2/\lambda$. Она строится из точки $O(000)$. Физический смысл такой конструкции состоит в том, что все узлы обратной решетки, попадающие внутрь сферы ограничения, обязательно принимают участие в формировании дифракционной картины для данной длины волны λ . На рис. 3.21 показана геометрия сферы Эвальда и сферы ограничения.

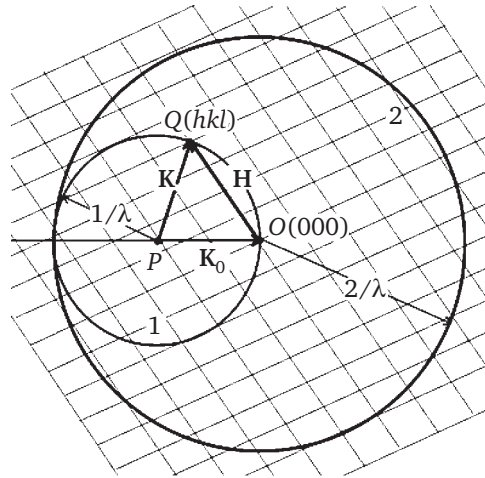


Рис. 3.21. Геометрия сферы Эвальда и сферы ограничения

Для упрощения рассуждений при выводе формулы Лауэ было сделано предположение, что в узлах кристаллической решетки находится по одному электрону и именно они рассеивают рентгеновское излучение. Реально в узлах решетки размещаются атомы, в оболочках которых имеется Z электронов. Ядра атомов имеют большую массу, и поэтому доля рассеяния рентгеновских квантов на них мала. Амплитуда рассеяния на одном электроне пропорциональна классическому радиусу электрона

$$E^e = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{E_0}{R}, \quad (3.34)$$

где $(e^2/mc^2) = 10^{-12}$ см.

В случае учета всех электронов в атоме следует эту величину умножить на соответствующую функцию, учитывающую рассеяние на электронной оболочке атома:

$$E^e = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{E_0}{R} f(\theta, \lambda). \quad (3.35)$$

Функция $f(\theta, \lambda)$ в структурном анализе получила название «*атомный фактор рассеяния*». Эта функция может быть вычислена и задается обычно в виде таблиц $f[(\sin \theta)/\lambda]$. В следующей главе она будет рассмотрена более подробно.

3.6. Рассеяние на сложной решетке

В общем случае структура может иметь не один атом в элементарной ячейке. Кристаллическая решетка, в которой в элементарной ячейке имеется всего один атом, называется в кристаллографии *примитивной решеткой*. Если в элементарной ячейке имеется больше одного атома, решетка называется *сложной* или *решеткой с базисом*. На рис. 3.22 приведены примеры нескольких таких решеток.

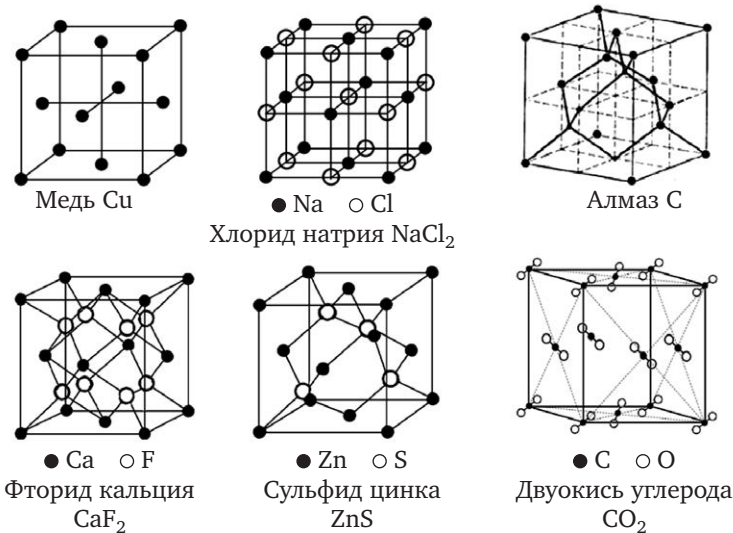


Рис. 3.22. Структуры шести простейших химических соединений

Из рис. 3.22 становится ясно, что в элементарной ячейке кристаллической структуры может находиться много атомов, причем разных сортов.

Если решетка примитивная, координаты атомов будут описываться обычным вектором трансляции для данной структуры (1.1)

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

В случае сложной решетки следует учитывать координаты всех атомов, имеющих внутри элементарной ячейки, т. е.

$$\mathbf{r}_{jp} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_p, \quad (3.36)$$

где \mathbf{r}_p — вектор, определяющий координаты атомов, занимающих позиции внутри элементарной ячейки;

$$\mathbf{r}_p = a\mathbf{u}_p + b\mathbf{v}_p + c\mathbf{w}_p. \quad (3.37)$$

Здесь u_p, v_p, w_p — дробные числа в отличие от m, n, p для вектора трансляции. Числа p изменяются от 1 до M ; u, v, w — правильные дроби, определяющие координаты атомов базиса, причем при $j = 1$ вектор $\mathbf{r}_p = 0$, что соответствует атомам примитивной решетки. На рис. 3.23 показана такая сложная решетка, где векторы $(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \mathbf{r}_{jp})$ — базис решетки.

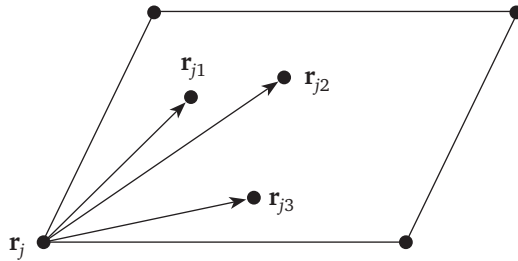


Рис. 3.23. Пример сложной кристаллической ячейки

Теперь легко рассчитать амплитуды рассеянных (дифрагированных) волн:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{\mathbf{E}_0}{R} \sum_{p,j} f_{pj} e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_{jp})} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} \sum_{p,j} f_{pj} e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_p)} = \\ &= \frac{\mathbf{E}_0}{R} \sum_j f_j e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \sum_p f_p e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_p)}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Очевидно, что первая сумма в выражении (3.38) — это просто функция Лауэ, т. е. $L(\mathbf{H})$, вторая сумма описывает рассеяние на атомах базиса. Поэтому амплитуду дифрагированных волн, рассеянных на сложной решетке, можно переписать в более общем виде

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} \cdot L(\mathbf{H}) \cdot F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_p) = \frac{\mathbf{E}_0}{R} \cdot L(\mathbf{H}) \cdot F(hkl). \quad (3.39)$$

Третий множитель в произведении (3.39), т. е. $F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_p)$, в структурном анализе получил название *структурной амплитуды*.

В структурном анализе используются три формы обозначений структурной амплитуды

$$F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_p) \equiv F[hkl], \quad u_p, v_p, w_p \equiv F(hkl).$$

Вектор \mathbf{r}_p представляет здесь координаты атомов, расположенных внутри элементарной ячейки. Для упрощения записи в дальнейшем будем опускать \mathbf{r}_p в обозначении структурной амплитуды и использовать запись $F(hkl)$:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{p=1}^M f_p e^{ik(s-s_0, \mathbf{r}_p)} = \sum_{p=1}^M f_p e^{2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_p)} = \\ &= \sum_{p=1}^M f_p \exp[2\pi i(u_p h + v_p k + w_p l)]. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Квадрат структурной амплитуды $|F(hkl)|^2$ называется *структурным множителем*. Как следует из формулы (3.40), структурная амплитуда зависит не только от индексов отражающей плоскости, но и от координат атомов базиса структуры. Поэтому в литературе встречается обозначение структурной амплитуды $F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_p)$.

Анализ функции Лауэ, приведенный выше, показывает, что все максимумы имеют одинаковую амплитуду $[L(\mathbf{H})]_{\max} \sim N^3$ и пропорциональны количеству рассеивающих центров в образце. Поэтому амплитуды максимумов удобно пронормировать на величину N^3 . Тогда амплитуды рефлексов, отраженных от каждой кристаллографической плоскости, будут пропорциональны величине $F(hkl)$, т. е. величине структурной амплитуды, а интенсивность пропорциональна квадрату структурной амплитуды, т. е.

$$I_{hkl} \sim |F(hkl)|^2 = \left| \sum_{p=1}^M f_p \exp[2\pi i(u_p h + v_p k + w_p l)] \right|^2. \quad (3.41)$$

Здесь параметр f_p — рассеивающая способность каждого атома, принимающего участие в дифракции. Координаты атомов u_p, v_p, w_p заданы в единицах параметров элементарной ячейки $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и являются дробными числами. Это *базис сложной кристаллической структуры*.

В структурном анализе принято записывать базис решетки в двойных квадратных скобках. Например, базис гранецентрированной кубической решетки принято записывать в виде

$$\left[\left[000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right].$$

Первые три цифры — координаты атома, расположенного в начале координат элементарной ячейки. В базис включаются только атомы, располагающиеся в трех координатных плоскостях. Остальные рассеивающие центры принадлежат соседним элементарным ячейкам и в базис не включаются.

Таким образом, функция Лауэ описывает геометрию дифракционной картины, т. е. определяет положения дифракционных рефлексов. Структурная амплитуда определяет интенсивности дифракционных рефлексов. Интенсивности некоторых рефлексов могут равняться

нулю, т. е. быть погашены. Причиной этого являются фазовые соотношения волн, рассеянных атомами, расположенными в элементарной ячейке. При определенных геометрических расположениях атомов в элементарной ячейке волны могут иметь противоположные фазы, и, следовательно, будут гасить друг друга. Это означает, что структурная амплитуда вводит ограничения, правила запрета, для существования определенных рефлексов в данной структуре. Такие правила получили в структурном анализе название *законов погашения*.

3.7. Интерпретация явлений дифракции на основе понятий прямой и обратной решеток

В параграфе 3.5 рассмотрено геометрическое описание дифракции, предложенное Эвальдом, где условия образования максимумов дифракционной картины задаются в векторной форме (3.31):

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H},$$

Как уже говорилось выше, в литературе встречаются и другие записи условия (3.31):

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}_{hkl} \text{ или } \mathbf{K}_{hkl} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}_{hkl}.$$

Смысл этих соотношений заключается в том, что все дифракционные максимумы (рефлексы) расположены в узлах обратной решетки.

Рассмотрим двумерную обратную решетку, в узлах которой поместим дифракционные рефлексы, интенсивности которых, согласно функции Лауэ, одинаковы (см. рис. 3.24).

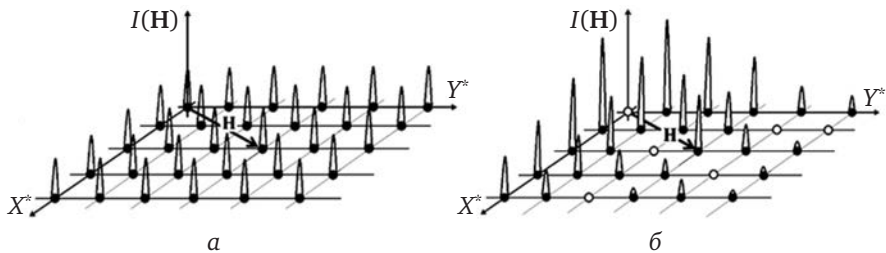


Рис. 3.24. Двумерная дифракционная картина в обратном пространстве: а — примитивная решетка; б — решетка с базисом

Положение каждого максимума определяется вектором обратной решетки \mathbf{H} . С другой стороны, вектор \mathbf{H} определяет ориентации плоскостей прямой решетки с индексами (hkl) (два свойства вектора обратной решетки).

Все рефлексы имеют одинаковую яркость $I_{\max} = N^3$, так как при выводе формулы Лауэ (для упрощения вывода, см. прил. 7) атомный фак-

тор рассеяния всех узлов (атомов) прямой решетки положен равным единице и не зависит от угла рассеяния. Здесь N — число рассеивающих центров в кристалле. Интенсивность рефлексов определяется формулой Лауэ

$$I \sim I^2 = \frac{\sin^2(Nx^*)}{\sin^2(x^*)} \frac{\sin^2(Ny^*)}{\sin^2(y^*)}. \quad (3.42)$$

Если кристаллическая решетка имеет базис (внутри элементарной ячейки имеются дополнительные атомы разных сортов), все рефлексы будут иметь разные яркости, причем с ростом угла рассеяния (с ростом модуля вектора обратной решетки) *амплитуды рефлексов будут убывать!* Эта ситуация представлена на рис. 3.24, б.

Величины амплитуд рефлексов определяются двумя факторами:

1) согласно выражению (3.40) структурная амплитуда для разных рефлексов (hkl) будет иметь разные значения, а часть рефлексов может иметь нулевые значения: $F(hkl) = 0$;

2) атомный фактор рассеяния $f[(\sin \theta)/\lambda]$ убывает с ростом аргумента (см. параграф 3.10). Таким образом, с ростом величины модуля вектора обратной решетки $|\mathbf{H}|$ интенсивность рефлексов убывает.

В зависимости от типа кристаллической структуры некоторые рефлексы могут быть погашены (т. е. $F(hkl) = 0$ и, следовательно, их интенсивности будут равны нулю), что показано на рис. 3.24, б.

3.8. Влияние температуры на амплитуду рассеяния рентгеновских волн

Тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки. В предыдущих параграфах рассматривалась упрощенная картина рассеяния для случая, когда атомы в кристаллической решетке неподвижны и зафиксированы в своих позициях. Реальная картина значительно сложнее: атомы совершают тепловые колебания вблизи своих равновесных положений. Естественно, что эти тепловые движения будут влиять на амплитуду и интенсивность дифрагированных волн. Впервые в 1913 г. этот вопрос рассмотрел нидерландский физик и физикохимик *Петер Йозеф Вильгельм Дебай**. Несколько позже, в 1923 г., задача была уточнена шведским физиком *Иваром Валлером*.

Рассмотрим плоскую (для простоты изображения) решетку, в которой атомы могут колебаться около своих равновесных позиций. На рис. 3.25 приведена такая решетка.

Положения атомов в неподвижной решетке описываются трансляционным вектором (1.1)

$$\mathbf{r}_j = a\mathbf{m} + b\mathbf{n} + c\mathbf{p},$$

где m, n, p — целые числа. Если допустить, что атомы могут колебаться вблизи положений равновесия, к написанному вектору трансляций сле-

дует добавить еще одно слагаемое, учитывающее амплитуду этих колебаний:

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j. \quad (3.43)$$

Здесь \mathbf{u}_j — мгновенные значения смещений атомов.

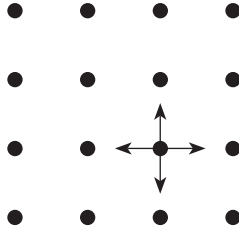


Рис. 3.25. Колебания атомов вблизи равновесных положений

Фактор Дебая — Валлера. Для упрощения рассуждений будем полагать, что:

- 1) колебания всех атомов изотропны в пространстве;
- 2) колебания всех атомов независимы друг от друга.

Эти два предположения получили название *приближения Дебая*.

Следует также учесть, что:

а) частоты тепловых колебаний атомов решетки ($\sim 10^{12}$) намного меньше частоты колебаний падающей электромагнитной волны ($\sim 10^{18}$), и поэтому в каждом акте рассеяния можно считать атомы неподвижными (т. е. эффект Доплера можно не учитывать);

б) время эксперимента много больше периода колебаний атомов, следовательно, усреднять интенсивность рассеяния можно не по времени, а по всем возможным конфигурациям атомов с разными значениями смещений \mathbf{u}_j , т. е. по всему статистическому ансамблю (идея Дебая).

С учетом сделанных допущений амплитуду рассеянной волны на колеблющихся атомах решетки можно записать в обычном виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \sum_j f_j e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)}. \quad (3.44)$$

Мгновенные значения смещений \mathbf{u}_j мы не знаем, поэтому следует искать только их среднее значение. Запишем интенсивность волны, рассеянной на колеблющихся атомах решетки:

$$\begin{aligned} I = |\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*| &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j)} e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{u}_{j'})} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Первый экспоненциальный множитель под знаком двойной суммы в формуле (3.45) есть не что иное, как функция Лауэ. Чтобы опреде-

лить среднее значение интенсивности, необходимо усреднить второй экспоненциальный множитель. Учитывая сказанное, запишем среднее значение интенсивности на колеблющихся атомах решетки:

$$\bar{I} = \left(\frac{E_0}{R}\right) \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \overline{e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}} = \left(\frac{E_0}{R}\right) \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \overline{e^{-i\varphi_{jj'}}}. \quad (3.46)$$

Окончательный вид усредненной интенсивности на кристаллической структуре, атомы которой совершают колебательные движения вблизи равновесных позиций, примет вид (подробный вывод формулы Дебая — Валлера см. в прил. 7)

$$\begin{aligned} \bar{I} &= \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}\right]^2 \overline{2u_s^2}\right\} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot \exp\left\{-16\pi^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \overline{u_s^2}\right\}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Введем обозначение для показателя степени экспоненты:

$$8\pi^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \overline{u_s^2} = 8\pi^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \overline{u_s^2} = M.$$

Тогда выражение для среднего значения интенсивности примет вид

$$\bar{I} = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot e^{-2M}. \quad (3.48)$$

Параметр M в теории рассеяния называется *температурным фактором* или *фактором Дебая — Валлера*.

Диффузное рассеяние. Для придания выражению (3.48) более понятного физического смысла преобразуем его:

$$\begin{aligned} \bar{I} &= \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{-2M} = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \left[N + e^{-2M} \sum_{j \neq j'} \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \right] = \\ &= \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \left[N + e^{-2M} \cdot L(\mathbf{H}) \right]. \end{aligned}$$

Добавляя член Ne^{-2M} к полученному в квадратных скобках выражению, а затем вычитая из него Ne^{-2M} , получаем

$$\bar{I}(\mathbf{H}) = \left(\frac{E_0}{R}\right)^2 \left[e^{-2M} \cdot L^2(\mathbf{H}) + N(1 - e^{-2M}) \right]. \quad (3.49)$$

Первое слагаемое в квадратных скобках (3.49) описывает значения интенсивности дифракционных пиков, ослабленных за счет тепловых колебаний. Второе слагаемое пропорционально числу рассеивающих атомов и монотонно возрастает с увеличением угла рассеяния. Это *диффузное рассеяние*. Его рост с углом θ не соответствует эксперимен-

тальным фактам и связан с упрощающим предположением, сделанным в начале данного параграфа, о независимости тепловых колебаний атомов друг от друга и их изотропности (приближение Дебая).

На рис. 3.26 хорошо видно диффузное рассеяние в виде широких «хвостов» между рефлексами. Иногда интенсивность диффузных пятен сопоставима с интенсивностью основных рефлексов.

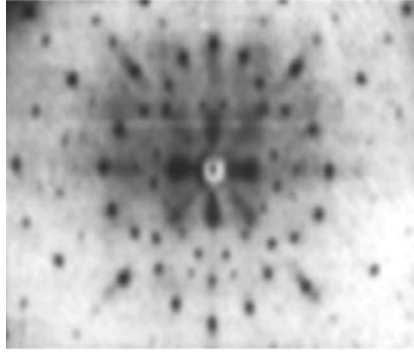


Рис. 3.26. Рентгенограмма кристалла KCl, полученная на излучении MoK_{α}

На рис. 3.27 приведены изолинии теплового диффузного рассеяния в окрестности двух дифракционных рефлексов. Как уже упоминалось выше, эксперимент показывает, что диффузное рассеяние убывает с ростом дифракционного угла θ . С другой стороны, приближенное рассмотрение, описанное выше, дает противоположный и ошибочный результат.

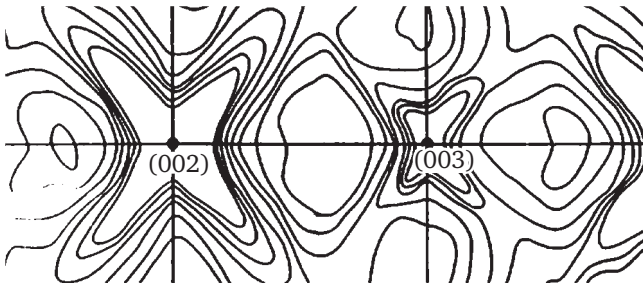


Рис. 3.27. Два дифракционных рефлекса (002) и (003) монокристалла β -AuZn в окружении диффузного рассеяния

Более строгий расчет, выполненный Дебаем, показал, что, если упрощающие условия, принятые в начале данного параграфа, не принимать в расчет (тепловые колебания всех атомов изотропны в пространстве и независимы), получается более сложное выражение для среднеквадратичных значений тепловых колебаний атомов:

$$\overline{u_s^2} = \frac{3h^2T}{mk\Theta_D^2} \left[\Phi\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + \frac{\Theta_D}{4T} \right] \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2. \quad (3.50)$$

Здесь h — постоянная Планка, $h = 6,626070040 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; T — абсолютная температура; m — масса атомов в решетке; k — постоянная Больцмана, $k = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; Θ_D — характеристическая температура Дебая; $\Phi(\Theta_D/T)$ — функция Дебая, определяемая соотношением

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y dy}{e^y - 1}, \quad (3.51)$$

где $x = \Theta_D/T$; y — переменная интегрирования.

Таким образом, тепловые колебания атомов в узлах кристаллической решетки уменьшают интенсивность рефлексов и вызывают появление диффузного рассеяния между дифракционными рефлексами, яркость которого убывает с ростом угла рассеяния.

3.9. Рассеяние рентгеновских волн на объектах с неупорядоченной структурой

Рассеяние на случайном скоплении рассеивающих центров. Рассмотрим объект, состоящий из N свободных частиц, перемещающихся в объеме случайным образом. Пусть мгновенные значения координат частиц будут $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N$. Так как частицы свободны и движутся случайным образом, их положения в каждый следующий момент времени нельзя описать какими-либо соотношениями, например как в кристаллической решетке. Положим, что в этой системе все атомы имеют атомные факторы рассеяния $f_1, f_2, f_j, \dots, f_N$. Направим на эту систему плоскую рентгеновскую волну (3.19)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \varphi)}.$$

На рис. 3.28 изображена схема для расчета рассеяния на центрах со случайным распределением мгновенных координат. Векторы \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 — единичные векторы, определяющие направления падающего и рассеянного лучей соответственно. Тогда суммарная мгновенная амплитуда волны в точке M от всех атомов будет определяться формулой

$$\mathbf{E}^M = \frac{\mathbf{E}_0}{R} \sum_{j=1}^N f_j e^{ik(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)}. \quad (3.52)$$

Запишем мгновенное значение интенсивности рассеяния в точке M . Чтобы не потерять и не удвоить атомы с одинаковыми индексами, перемножаемые суммы обычно записывают с разными индексами

$$\begin{aligned} I(\mathbf{S}) &= |\mathbf{E}_j| \cdot |\mathbf{E}_j^*| = I(\mathbf{S}) = \frac{E_0^2}{R} \sum_j^N \sum_{j'}^N f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_j)} e^{-i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{j'})} = \\ &= \frac{E_0^2}{R} \sum_j^N \sum_{j'}^N f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} = \frac{E_0^2}{R} \sum_j^N \sum_{j'}^N f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})}. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Здесь $\mathbf{r}_{jj'} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}$.

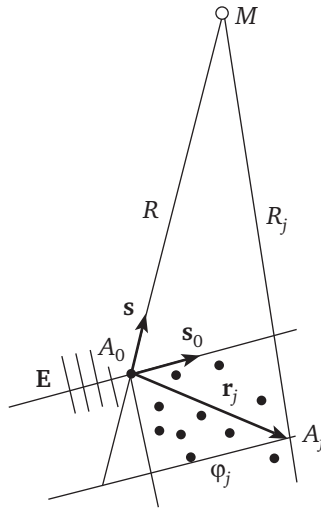


Рис. 3.28. Схема рассеяния на случайном скоплении рассеивающих центров

Так как в общем случае мы не знаем мгновенные значения координат всех рассеивающих центров, эта величина не имеет особого смысла. Реально можно определить лишь среднее значение интенсивности рассеяния. Выделим из полученной суммы члены, описывающие рассеяние на частицах с одинаковыми индексами. Тогда выражение для интенсивности может быть записано в виде

$$I(\mathbf{S}) = \frac{E_0^2}{R} \left[\sum_{j=j'} f_j^2 + \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \right]. \quad (3.54)$$

Для получения среднего значения интенсивности рассеяния усреднить придется экспоненциальный множитель, т. е.

$$\overline{I(\mathbf{S})} = \frac{E_0^2}{R} \left[\sum_{j=j'} f_j^2 + \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} e^{i(\mathbf{S}, \overline{\mathbf{r}_{jj'}})} \right]. \quad (3.55)$$

Средняя величина $e^{i(\mathbf{S}, \overline{\mathbf{r}_{jj'}})}$ легко находится, если известна функция распределения межатомных расстояний $W(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) = W(\mathbf{r}_{jj'})$:

$$e^{i(\mathbf{S}, \overline{\mathbf{r}_{jj'}})} = \frac{1}{V} \int_V e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} W(\mathbf{r}_{jj'}) d\mathbf{r}_{jj'}, \quad (3.56)$$

где V — объем пространства, по которому происходит усреднение.

Функция $W(\mathbf{r}_{jj'})$ определяет вероятность распределения значений вектора $\mathbf{r}_{jj'}$ или, другими словами, вероятность распределения межатомных расстояний в рассматриваемой системе. Для неупорядоченных структур это одна из важнейших характеристик состояния системы.

Функция распределения межатомных расстояний. Рассмотрим подробнее физический смысл функции $W(\mathbf{r}_{jj'})$. Допустим, что в неко-

тором объема V имеется N частиц j_1, j_2, \dots, j_N , которые могут перемещаться по пространству V . Рассмотрим два элемента объема в этом пространстве dV_j и $dV_{j'}$, представленных на рис. 3.29.

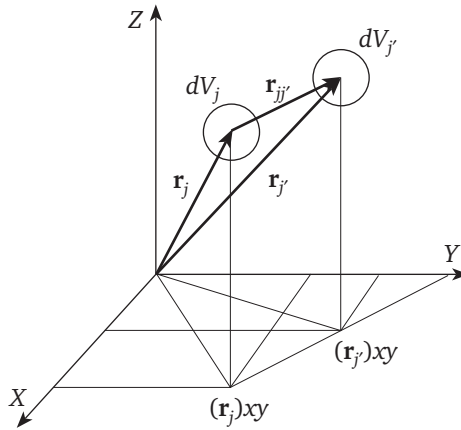


Рис. 3.29. Схема некоторого пространства с двумя выделенными объемами dV_j и $dV_{j'}$

Если частицы независимы и не взаимодействуют, вероятность того, что в какой-то момент времени частица с индексом j попадает в элемент объема dV_j , а частица с индексом j' попадает в элемент объема $dV_{j'}$, можно записать в виде

$$dP(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}) = \frac{dV_j}{V} \frac{dV_{j'}}{V}. \quad (3.57)$$

В случае если частицы взаимодействуют друг с другом, картина усложняется, и величина вероятности принимает вид

$$dP(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}) = W(\mathbf{r}_{jj'}) \frac{dV_j}{V} \frac{dV_{j'}}{V}, \quad (3.58)$$

где $W(\mathbf{r}_{jj'})$ — функция распределения межатомных расстояний.

Функция $W(\mathbf{r}_{jj'})$ определяет структуру системы.

Введем обозначение

$$(\mathbf{r}_{jj'}) = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) = (\mathbf{r}).$$

Тогда функцию $W(\mathbf{r}_{jj'})$ можно переписать в виде

$$W(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}) = W(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) = W(\mathbf{r}).$$

Согласно введенному выше обозначению вектор $\mathbf{r}_{jj'} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}) = \mathbf{r}$ — это вектор межатомных расстояний. Так как главную роль во всех дальнейших рассуждениях играет только величина этого вектора $|\mathbf{r}|$, а не его ориентация в пространстве, введем обозначение $|\mathbf{r}| = r$.

Выражение для вероятности $dP(\mathbf{r}_{jj'})$ можно представить в другом, более понятном, виде. Поместим один из элементов объема, например dV_j , в начало координат. Тогда вероятность обнаружить частицу в сферическом слое dr , будет иметь вид

$$dP(r) = W(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}.$$

На рис. 3.30 показана такая ситуация.

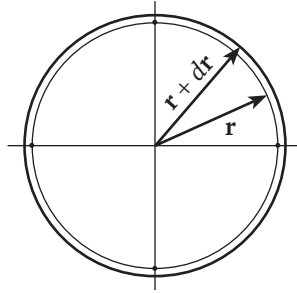


Рис. 3.30. Схема к расчету вероятности попадания частицы в объем dV между двумя сферами

Написанное выше выражение можно пронормировать по объему. При интегрировании по всему пространству вероятность $P(r)$ будет равна единице:


$$\int_0^{\infty} dP(r) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} W(r) \cdot 4\pi r^2 dr = 1. \quad (3.59)$$

В самом деле, вероятность нахождения данной частицы на всех возможных расстояниях от фиксированной в начале координат частицы должна быть равна единице. Если в этом сферическом слое находится dN частиц, тогда их плотность будет определяться формулой

$$\rho(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr}, \quad (3.60)$$

причем плотность частиц в слое зависит от радиуса слоя и представляет собой среднее значение за время наблюдения. Следовательно, число частиц в сферическом слое будет

$$dN = \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr. \quad (3.61)$$

С учетом  что полное число частиц в объеме V равно $N - 1$ (так как одна частица находится в начале координат), можно записать условие нормировки

$$\int_0^{\infty} \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N. \quad (3.62)$$

Сравнивая выражение (3.63) с условием нормировки для вероятности $dP(r)$, получим

$$W(r) = \frac{V}{N} \cdot \rho(r). \quad (3.63)$$

Таким образом, функция распределения межатомных расстояний пропорциональна распределению плотности частиц в объеме. Это очень наглядная и понятная физическая интерпретация функции $W(r)$.

На рис. 3.31 схематически представлен вид радиальной функции распределения межатомных расстояний $W(r)$ для простейших случаев: для невзаимодействующих частиц, имеющих нулевой объем (рис. 3.31, а); несжимаемых частиц радиусом r , причем взаимодействие между ними отсутствует, частицы не могут приблизиться к началу координат ближе, чем на расстояние $2r$ (рис. 3.31, б); сжимаемых частиц, граница в области $2r$ размывается (рис. 3.31, в); жидкостей (рис. 3.31, г); кристаллов (рис. 3.31, д).

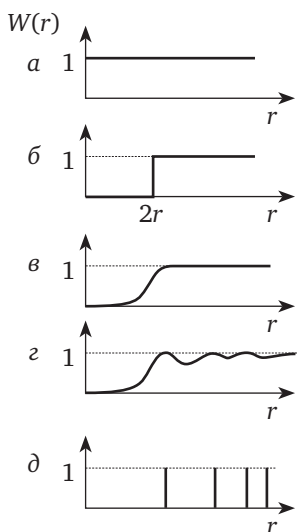


Рис. 3.31. **Общий вид нормированной функции распределения межатомных расстояний**

Рассеяние на молекулах разреженного газа. Уравнение Дебая. Рассмотрим газ, содержащий N одинаковых молекул, каждая из которых состоит из n атомов различного сорта. Рассуждения останутся справедливыми и для большого количества маленьких кристаллов, случайным образом ориентированных в пространстве (идеальный порошок). Если давление газа мало и взаимодействием между молекулами можно пренебречь, то за конечный промежуток времени все ориентации молекул будут встречаться одинаково часто. Такие системы получили название *идеально неупорядоченных*. Поэтому, чтобы получить полную интенсив-

ность рассеяния в таком газе, необходимо определить среднее значение интенсивности рассеяния одной молекулой и затем умножить его на число молекул N в объеме.

Положим, что молекула имеет вид, изображенный на рис. 3.32. Для вычисления среднего значения $I(\mathbf{S})$ по всем возможным ориентациям этой молекулы рассмотрим два ее атома с индексами j и j' и соединим их вектором $\mathbf{r}_{jj'}$. Введем полярные пространственные координаты r, α, φ , как показано на рис. 3.33, причем пусть частица n_j располагается в начале координат. Тогда вероятность того, что частица, имеющая номер $n_{j'}$, т. е. конец вектора $\mathbf{r}_{jj'}$, попадет на элемент поверхности $d\sigma$, будет

$$W(\mathbf{r}_{jj'}) = \frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{r_{jj'} \sin \alpha dr_{jj'} d\alpha d\varphi}{4\pi r_{jj'}^2}. \quad (3.64)$$

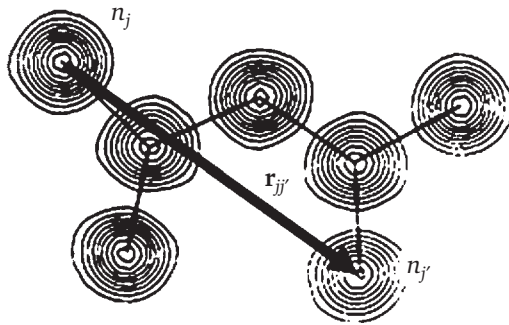


Рис. 3.32. Схематический вид рассматриваемой молекулы

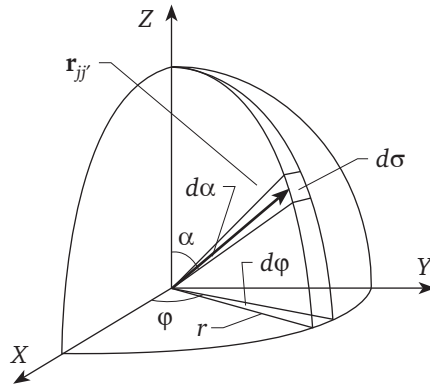


Рис. 3.33. Схема пространства вокруг частицы n_j в полярных координатах

Следовательно, можно записать среднее значение интенсивности рассеяния молекулами такого газа как

$$\overline{I(\mathbf{S})} = \sum_j^n \sum_{j'}^n f_j f_{j'} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \frac{\sin \alpha d\alpha d\varphi}{4\pi}. \quad (3.65)$$

Интегралы типа $\int e^{ia \cos x} \sin x dx$ часто встречаются в теории дифракции. Решение интегралов подобного типа приведено в прил. 7. В результате интегрирования полученное выражение имеет вид

$$\int e^{ia \cos x} \sin x dx \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \frac{\sin \alpha d\alpha}{4\pi} = \frac{\sin(Sr_{jj'})}{Sr_{jj'}}. \quad (3.66)$$

Тогда среднее значение интенсивности рассеяния на молекулах такого газа можно записать в виде

$$\overline{I(\mathbf{S})} = N \sum_j^n \sum_{j'}^n f_j f_{j'} \frac{\sin(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})}{(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})}. \quad (3.67)$$

Выражение (3.67) получило в литературе название *уравнение Дебая* (по имени автора). Оно описывает распределение интенсивности рассеяния свободными (невзаимодействующими) молекулами газа. Полученное уравнение было применено Дебаем для мелкокристаллических порошков (поликристаллов), каждая частичка которых является маленьким кристаллом и все их ориентации в пространстве равновероятны. Ясно, что приведенные выше рассуждения в этом случае также останутся в силе. Можно показать, что уравнение Дебая после несложных преобразований переходит в обычную функцию Лауэ.

В заключение следует подчеркнуть, что основным параметром, который можно определить из эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей в неупорядоченных структурах, является функция распределения межатомных расстояний. Это и есть главная структурная характеристика неупорядоченных структур.

3.10. Атомный фактор рассеяния

Формальное описание дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов практически одинаково, однако физическая природа взаимодействия их с веществом различна: рентгеновские лучи рассеиваются электронами внутренних оболочек атомов; электроны — электрическим полем, создаваемым электронными оболочками и ядрами атомов; нейтроны — атомными ядрами. Это приводит к специфическим особенностям применения каждого дифракционного метода.

Для возникновения дифракции необходимо, чтобы длина волны де Бройля дифрагирующих частиц была соизмерима с периодом кристаллической решетки. Этому условию удовлетворяют рентгеновские фотоны при энергии $E = 5 \div 20$ кэВ (рентгеновское излучение), электроны при $E = 10 \div 100$ кэВ и нейтроны при $E = 0,01 \div 0,1$ кэВ (тепловые нейтроны). Именно поэтому три типа названных выше частиц наиболее часто используются в дифракционных исследованиях кристаллов.

Рассеяние рентгеновских лучей на электронах атомных оболочек. Выше было установлено, что амплитуда рентгеновской волны, рассеянной на одном электроне, описывается соотношением (3.34). Если

рассеяние происходит на атомах, необходимо учитывать рассеяние на всех электронах атомной оболочки. Это осуществляется введением функции атомного рассеяния $f(\theta, \lambda)$ в формуле (3.35).

Найдем вид этой функции. Для простоты расчетов будем считать распределение электронов в атоме $\rho(r)$ сферически симметричной функцией. На рис. 3.34 в виде круга приведена проекция облака электронов атома на плоскость рассеяния, т. е. плоскость, в которой лежат векторы \mathbf{s}_0 и \mathbf{s} . Если проинтегрировать функцию распределения электронной плотности в атоме $\rho(r)$ по всему пространству, получится полное (суммарное) количество электронов в атоме, т. е. атомный номер Z . Это важное условие нормировки, которое можно записать в виде

$$Z = \int_0^\infty \rho(r) dr.$$

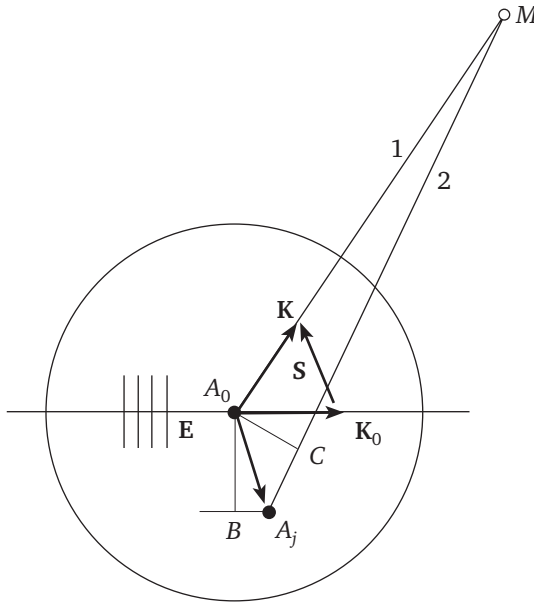


Рис. 3.34. Проекция электронного облака атома на плоскость рисунка

Направим на атом рентгеновскую плоскую волну $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \psi)}$ с волновым вектором \mathbf{K}_0 . Пусть рассеянная волна имеет волновой вектор \mathbf{K} . По аналогии с рассеянием на трехмерной решетке соединим концы векторов новым вектором \mathbf{S} . Так как в данном случае решетки нет, будет просто вектор обратного пространства

$$\mathbf{S} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0),$$

где \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 — единичные векторы, направленные вдоль векторов \mathbf{K} и \mathbf{K}_0 .

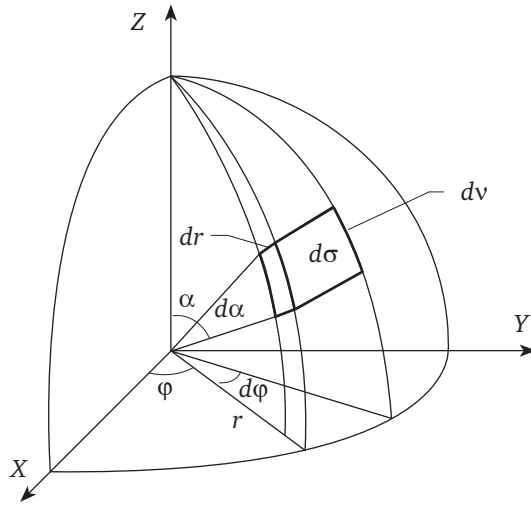


Рис. 3.35. Элемент объема в сферической системе координат

Положим, что в начале координат, т. е. в точке A_0 , фаза волны $\psi_0 = 0$. Каждая точка атома (т. е. каждый электрон) под действием волны \mathbf{E} начинает излучать сферическую волну. Электрон, находящийся в точке A_0 , излучает волну

$$\mathbf{E}_{A_0} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} e^{i(\omega t)}.$$

Здесь R — расстояние от точки A_0 до точки наблюдения M в направлении вектора \mathbf{S} (линии 1 и 2 на рис. 3.34).

Первичная плоская волна достигнет точки A_j , имея фазу $\psi_j = k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)$. Тогда вторичная сферическая волна, излучаемая электроном, находящимся в точке A_j , будет иметь вид

$$\mathbf{E}_{A_j} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} e^{i[\omega t - k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)]}.$$

Волна 2 дойдет до точки наблюдения M с дополнительной фазой $k(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)$ за счет дополнительного пути (отрезка пути $A_j C = (\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)$). Следовательно, полную фазу волны 2 в точке M можно записать в виде

$$\Delta\psi = k(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) - k(\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j) = (\mathbf{K}\mathbf{r}_j) - (\mathbf{K}_0\mathbf{r}_j) = ((\mathbf{K} - \mathbf{K}_0), \mathbf{r}_j) = (\mathbf{S}, \mathbf{r}_j).$$

Волна 2 в точке M может быть записана в виде

$$\mathbf{E}_{A_j}^M = \frac{\mathbf{E}_0}{R} e^{i[\omega t + k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)]} = \frac{\mathbf{E}_0}{R} e^{i\omega t} e^{i(\mathbf{S}\mathbf{r}_j)}. \quad (3.68)$$

Будем считать, что рассмотренный выше атом в первом приближении имеет сферически симметричное и непрерывное распределение заряда. Выделим в объеме атома элемент объема dv на расстоянии r

от центра атома (см. рис. 3.35), который в сферической системе координат записывается как

$$dv = d\sigma dr = r d\varphi r \sin \alpha d\alpha dr. \quad (3.69)$$

Распределение электронной плотности в этой точке обозначим через $\rho(r)$. Поскольку атом сферически симметричен, вектор \mathbf{r} можно заменить его модулем $\mathbf{r} = |\mathbf{r}| = r$. Падающий рентгеновский пучок направим вдоль оси x . Тогда амплитуду рентгеновской волны, рассеянной элементом объема dv , можно записать в виде

$$d\mathbf{E} = \mathbf{E}_e \cdot \rho(r) \cdot e^{ik(s-s_0, \mathbf{r})} dv = \mathbf{E}_e \cdot \rho(r) \cdot e^{ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv. \quad (3.70)$$

Подставив в (3.70) выражение объема элемента dv в явном виде (3.69), получим

$$d\mathbf{E} = \mathbf{E}_e \cdot \rho(r) \cdot e^{ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv = \mathbf{E}_e \cdot \rho(r) \cdot e^{ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} r d\varphi r \sin \alpha d\alpha dr. \quad (3.71)$$

Чтобы теперь найти суммарную амплитуду волны, рассеянной всеми электронами атома, необходимо проинтегрировать амплитуду $d\mathbf{E}$ по всему объему:

$$|\mathbf{E}(\mathbf{S})| = |\mathbf{E}_e(\mathbf{S})| \cdot \int_V \rho(r) \cdot e^{iSr \cos \alpha} dv = |\mathbf{E}_e| \cdot \int_{\varphi} d\varphi \int_r \rho(r) \cdot r^2 dr \int_{\alpha} e^{iS r \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha. \quad (3.72)$$

Согласно определению атомного фактора рассеяния, приведенному выше (см. формулу (3.35)), можно записать

$$f(\mathbf{S}) = f(\theta, \lambda) = \frac{|\mathbf{E}(\mathbf{S})|}{|\mathbf{E}_e(\mathbf{S})|}. \quad (3.73)$$

Подставив значение $|\mathbf{E}(\mathbf{S})|$ из формулы (3.72) в формулу (3.73), получим общее выражение для атомного фактора рассеяния:

$$f(\mathbf{S}) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho(r) \cdot r^2 dr \int_0^{\pi} e^{iS r \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha. \quad (3.74)$$

Интеграл типа $\int e^{ia \cos x} \sin x dx$ нам уже знаком (см. прил. 7), а интегрирование по α и φ приводит к выражению

$$f[(\sin \theta) / \lambda] = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \rho(r) \cdot \frac{\sin(Sr)}{Sr} dr. \quad (3.75)$$

Выражение (3.75) и есть соотношение, определяющее атомный фактор рассеяния. Он зависит от распределения электронной плотности $\rho(r)$ внутри атома. Функция $\rho(r)$ достаточно сложна и вычисляется методами квантовой механики. Однако, даже не имея явного вида распределения электронной плотности внутри атомной оболочки, мы можем исследовать поведение функции $f[(\sin \theta) / \lambda]$ в зависимости от угла рассеяния.

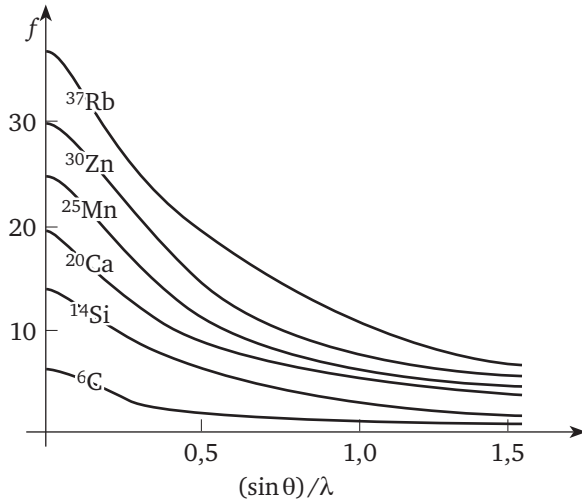


Рис. 3.36. Атомные факторы рассеяния для атомов ${}^6\text{C}$, ${}^{14}\text{Si}$, ${}^{20}\text{Ca}$, ${}^{25}\text{Mn}$, ${}^{30}\text{Zn}$, ${}^{37}\text{Rb}$

Так, если аргумент функции стремится к нулю, дробь, стоящая под интегралом, стремится к единице и, следовательно, $f(S)$ приближается к величине атомного номера Z элемента, на котором происходит рассеяние рентгеновской волны. В самом деле, если $S \rightarrow 0$, $(\sin(Sr))/Sr \rightarrow 1$, тогда $f[(\sin \theta)/\lambda] \rightarrow Z$.

Рассмотрим другой крайний случай. Если аргумент функции $f(S)$ растет, величина атомного фактора рассеяния убывает: действительно, если $S = 4\pi (\sin \theta)/\lambda \rightarrow \infty$, $(\sin(Sr))/Sr \rightarrow 0$, тогда $f[(\sin \theta)/\lambda] \rightarrow 0$.

На рис. 3.36 приведен вид атомных факторов рассеяния для нейтральных атомов C, Si, Ca, Mn, Zn ($Z = 40$), Rb в зависимости от $(\sin \theta)/\lambda$. Оценки, сделанные выше, выполнены при условии, что электроны в атоме практически не связаны друг с другом, т. е. свободны. Следовательно, уравнение движения каждого электрона имеет вид

$$m\ddot{\mathbf{r}} = e\mathbf{E}.$$

Реальная ситуация существенно сложнее: электроны в атомах движутся по своим орбитам и имеют собственные частоты колебаний. Следовательно, необходимо рассматривать задачу движения связанного электрона под действием внешней периодической возмущающей силы, т. е.

$$m\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2\mathbf{r} = e\mathbf{E}.$$

И это еще не все. Необходимо также учесть затухание при движении электронов. Тогда полное уравнение движения будет иметь вид

$$m\ddot{\mathbf{r}} - k\dot{\mathbf{r}} + \omega_0^2\mathbf{r} = e\mathbf{E}.$$

В этом случае амплитуда волны, рассеянной на одном связанном электроне, может быть записана в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - ik\omega}. \quad (3.76)$$

Тогда амплитуда волны, рассеянной на всех электронах атома, будет иметь вид

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^e \sum_n \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{0n}^2 - ik\omega}. \quad (3.77)$$

Из соотношения (3.77) следует, что амплитуда рассеяния является комплексной величиной и, значит:

а) появляется дополнительное поглощение вблизи собственных резонансных частот колебаний электронов в атоме;

б) амплитуда сильно зависит от частоты падающей волны, т. е. имеется дисперсия. Численные значения дисперсионных поправок приведены в таблицах [10, 11].

Если длина волны падающего излучения достаточно далека от края полосы поглощения, атомный фактор попросту равен величине рассеяния, полученной нами выше в предположении свободных электронов в атоме (3.75). Однако при приближении длины волны падающего излучения к краю полосы поглощения атомный фактор становится комплексной величиной и его следует записать в виде

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'',$$

где f_0 — атомная функция рассеяния, полученная в предположении свободных электронов атома; $\Delta f'$ — дисперсионная поправка, учитывающая дополнительное рассеяние для случая связанных электронов; $\Delta f''$ — дисперсионная поправка, учитывающая дополнительное поглощение вблизи собственных частот колебаний электронов в атоме.

Дисперсионные поправки зависят от длины волны и практически не зависят от $\sin \theta$. А так как f_0 уменьшается с ростом угла рассеяния, дисперсионные поправки начинают играть существенную роль при больших углах рассеяния.

Функции атомного рассеяния f_0 для случая свободных электронов в атоме в зависимости от величины $(\sin \theta)/\lambda$ и соответствующие дисперсионные поправки в зависимости от длины волны для всех элементов таблицы Менделеева приводятся обычно в справочниках в виде таблиц. Наиболее точные значения этих величин даны в интернациональных таблицах International Tables for X-Ray Crystallography (Vol. 1—4. Birmingham : IDC, 1980).

Атомный фактор рассеяния для электронов. Электроны имеют заряд и взаимодействуют с электрическими полями, создаваемыми электронными оболочками и ядрами в атомах. В дифракционных экспе-

риментах наряду с рентгеновским излучением используются электроны с энергией от десятков до сотен килоэлектронвольт (электроны с энергией 50 кэВ имеют длину волны 0,037 Å). Путем несложных выкладок можно показать, что амплитуда атомного рассеяния для электронов f_e связана с амплитудой атомного рассеяния рентгеновских лучей f_x следующим выражением:

$$f_e(\sin \theta / \lambda) = \frac{z - f_x(\sin \theta / \lambda)}{\pi(\sin \theta / \lambda)^2}.$$

$$f_e[(\sin \theta) / \lambda] = \frac{Z - f_x[(\sin \theta) / \lambda]}{\pi[(\sin \theta) / \lambda]^2}. \quad (3.78)$$

где f_x — атомный фактор рассеяния для рентгеновского излучения.

Из формулы (3.78) следует, что с ростом угла рассеяния θ величина $f_e[(\sin \theta) / \lambda]$ уменьшается, а при малых углах растет и становится больше Z .

В электронографии и электронной микроскопии обычно используется величина, кратная амплитуде атомного рассеяния и входящая в первое борновское приближение теории рассеяния электронов, а именно

$$f_{eB} = \frac{2\pi m e}{h^2} \cdot f_e[(\sin \theta) / \lambda] \quad (3.79)$$

Вид функций атомного рассеяния атома водорода для рентгеновских лучей и электронов, рассчитанный в первом борновском приближении, показан на рис. 3.37.

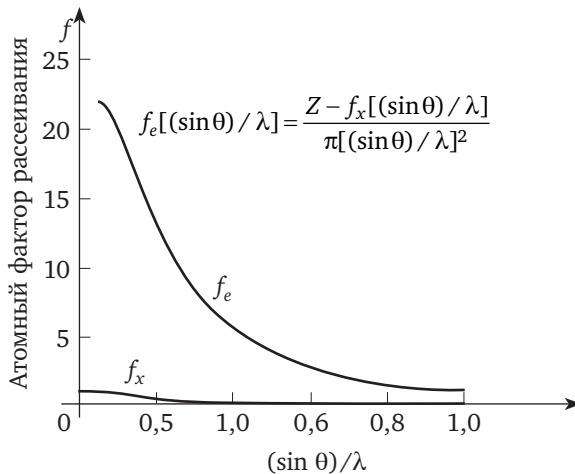


Рис. 3.37. Вид функций f_x и f_e атома водорода в первом борновском приближении

Оценки амплитуд атомного рассеяния электронов, сделанные выше, приводят к важным особенностям рассеяния электронов по сравнению

с рентгеновскими лучами. С одной стороны, более высокая амплитуда рассеяния электронов (на два-три порядка) заметно повышает светосилу дифракционной картины и наряду с возможностью фокусировки пучка падающих электронов позволяет исследовать весьма мелкие кристаллы в поликристаллических системах. С другой стороны, заметное поглощение электронов с энергией порядка нескольких десятков килоэлектронвольт открывает возможность изучения структуры тонких поверхностных слоев толщиной в 10^{-6} — 10^{-7} см. Для сравнения: в рентгенографии при оптимальных условиях регистрируется слой образца толщиной около 10^{-2} — 10^{-4} см.

Более слабая зависимость атомной амплитуды рассеяния электронов от атомного номера по сравнению с рентгеновскими лучами позволяет проводить структурные исследования для легких атомов. Наличие у электронов спина и магнитного момента открывает дополнительные возможности для изучения магнитной структуры материалов.

Амплитуда атомного рассеяния для нейтронов. Рассеяние нейтронов происходит на атомных ядрах. Этот процесс аналогичен взаимодействию бильярдных шаров. Основные принципы в области нейтронографии сформулировали Э. Ферми, Э. Уоллан и К. Шалл (1948). Для дифракционных экспериментов используются тепловые нейтроны с энергией 0,025 кэВ, что соответствует длине волны около $1,5 \text{ \AA}$. Оставляя в стороне вопросы, связанные с получением и регистрацией нейтронов, остановимся лишь на некоторых особенностях рассеяния нейтронов.

В отличие от рентгеновских лучей и электронов нейтроны не взаимодействуют с электронами атомов, так как нейтроны не имеют электрического заряда. Основное взаимодействие происходит с атомными ядрами (аналогично рассеянию бильярдных шаров). Нейтроны слабо поглощаются веществом (примерно в 10—100 раз меньше, чем рентгеновское излучение). Так как размеры атомных ядер существенно меньше длины волны тепловых нейтронов, амплитуда атомного рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния. Величина атомной амплитуды рассеяния примерно на один-два порядка меньше по сравнению с рентгеновскими лучами.

Рассеяние нейтронов принято описывать сечением взаимодействия

$$\sigma = 4\pi b^2,$$

где b — длина рассеяния. В общем случае параметр b является комплексной величиной. Следует, однако, отметить, что мнимая часть становится заметной величиной лишь для нескольких ядер таблицы элементов (например, изотопы бора и кадмия), которые сильно поглощают тепловые нейтроны. Особый характер взаимодействия нейтронов с ядрами приводит к тому, что атомная амплитуда рассеяния нейтронов f_n (сечение рассеяния σ) для различных элементов (в отличие от f_x рентгеновских лучей) немонотонным образом зависит от атомного номера Z

элемента. Для целого ряда ядер длина рассеяния b является величиной отрицательной, причем даже для соседних изотопов параметр b_n может иметь разный знак и существенно отличаться по величине. Поэтому изучение атомной структуры соединений легких атомов с тяжелыми, а также соседних атомов в таблице Менделеева является важной областью применения нейтронографического анализа. Это, например, исследование соединений разных изотопов данного элемента, которые рентгенографически абсолютно неразличимы, а для нейтронного рассеяния различаются так же, как разные элементы. Амплитуда ядерного рассеяния нейтронов b_n имеет порядок размера ядра 10^{-12} см. Из-за существенно меньшего по сравнению с длиной волны размера рассеивающего центра (размеры ядер) эта амплитуда практически не зависит от $(\sin \theta)/\lambda$, нет и определенной зависимости b_n от Z . Более того, изотопы одного и того же элемента обладают различными значениями b_n . Так, например, для изотопов никеля ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{62}Ni значения амплитуд ядерного рассеяния составляют $1,44 \cdot 10^{-12}$; $0,28 \cdot 10^{-12}$; $0,87 \cdot 10^{-12}$ см соответственно, а элементы со значительно различающимся атомным номером имеют близкие значения амплитуд ядерного рассеяния: например, ^6C и ^{73}Ta — $0,66 \cdot 10^{-12}$ и $0,70 \cdot 10^{-12}$ см соответственно [11].

Нейтроны имеют собственный магнитный момент $\mu_n = 1,9131$ ядерных магнетонов. Поэтому параметр рассеяния b наряду с ядерным рассеянием b_n будет содержать член, описывающий магнитное рассеяние

$$b = b_n + b_m.$$

Нейтроннография — это единственный прямой метод исследования взаимной ориентации спинов в антиферромагнетиках. Нейтроны испытывают магнитное рассеяние на магнитных моментах атомов. Именно нейтронографическими методами было установлено, что структуры FeO , FeS , MnF_2 , $\alpha\text{-Mn}$ являются типичными антиферромагнетиками.

Рассмотренные выше особенности в рассеянии нейтронов веществом показывают, что метод нейтронографии дополняет рентгенографию и электронографию, а в целом ряде случаев оказывается даже более эффективным, поскольку:

1) дифракция нейтронов является по существу единственным методом определения положения атомов водорода и других легких элементов в кристаллической решетке;

2) дифракция нейтронов позволяет определять положения атомов в решетке в случае, когда они занимают соседние места в таблице элементов Менделеева (иногда ввиду существенного различия параметров b_n);

3) исследование рассеяния поляризованных нейтронных пучков дает информацию о структуре магнитных подрешеток (ферриты, антиферромагнетики);

4) неупругое рассеяние нейтронов позволяет экспериментально изучать фононный спектр кристаллов.

Основные параметры рассеяния рентгеновских лучей, электронов, нейтронов

Параметр рассеяния	Рентгеновские лучи	Электроны ($U = 100$ кВ)	Тепловые нейтроны
Амплитуда рассеяния, см	10^{-10} — 10^{-11}	10^{-8}	10^{-12}
Глубина проникновения, см	$(1 \div 5) \cdot 10^{-2}$	$(2 \div 5) \cdot 10^{-5}$	1—2
Минимальная толщина слоя анализа, см	10^{-4} — 10^{-5}	10^{-6} — 10^{-7}	10^{-1} — 10^{-2}
Относительная интенсивность	1	10^4 — 10^6	10^{-2} — 10^{-3}

На рис. 3.38 приведены сравнительные характеристики рассеяния рентгеновского излучения, электронов и нейтронов. В табл. 3.2 приведены численные параметры, характеризующие рассеяние рентгеновских лучей, электронов и нейтронов.

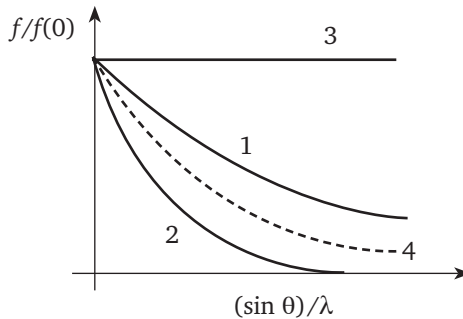


Рис. 3.38. Вид относительной атомной функции рассеяния:

1 — рентгеновских лучей; 2 — быстрых электронов; 3 — ядерного рассеяния нейтронов; 4 — магнитного рассеяния нейтронов

3.11. Примеры решения типовых задач

В данном параграфе рассмотрим решение типовых задач по теме «Введение в физику рассеяния рентгеновских волн веществом».

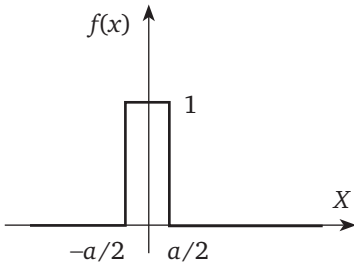
Задача 3.1

На узкую щель шириной a падает плоская волна. Рассчитайте распределение излучения (дифракционную картину) за этой щелью.

Решение

Дифракционная картина — это Фурье-образ объекта. Если объект описывается функцией $f(x)$, то Фурье-образ объекта (дифракционная картина) определяется интегралом Фурье (см. формулу (3.1)) от этой функции, т. е.

$$\mathbb{F}\{f(x)\} = F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot e^{2\pi i u x} dx. \quad (3.80)$$



Щель — это функция типа

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } |x| < a/2; \\ 1, & \text{если } |x| \geq a/2. \end{cases}$$

Фурье-образ такой функции будет описываться интегралом:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot e^{2\delta i u x} dx = \int_{-a/2}^{a/2} e^{2\delta i u x} dx. \quad (3.81)$$

Это табличный интеграл типа

$$\int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax}.$$

Тогда Фурье-образ щели можно записать в виде

$$\int_{-a/2}^{+a/2} e^{2\pi i u x} dx = \frac{1}{2\pi i u} \left[\exp\left(2\pi i u \frac{a}{2}\right) - \exp\left(-2\pi i u \frac{a}{2}\right) \right]. \quad (3.82)$$

Используя формулы Эйлера (см. прил. 5, табл. П.5.3), преобразуем интеграл (3.82) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i u} [\cos(\pi u a) + i \sin(\pi u a) - \cos(\pi u a) + i \sin(\pi u a)] = \\ = \frac{1}{2\pi i u} [2i \sin(\pi u a)] = \frac{\sin(\pi u a)}{(\pi u)}. \end{aligned}$$

Таким образом, дифракционная картина от щели (Фурье-образ) будет иметь вид, приведенный на рис. 3.39.

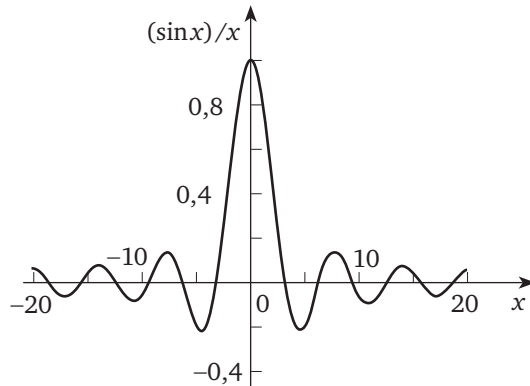
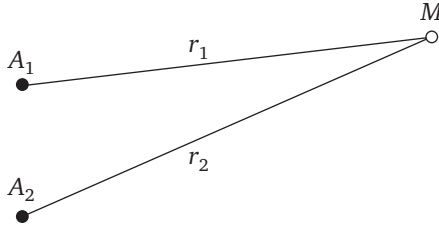


Рис. 3.39. К задаче 3.1

Задача 3.2

Рассчитайте результирующее волновое поле, формируемое в точке M в результате сложения двух сферических когерентных волн, распространяющихся из точек A_1 и A_2 .



Решение

Положим, что амплитуды рассеянных волн, распространяющихся из точек A_1 и A_2 , имеют вид соответственно

$$E_1 = \frac{E_{01}}{r_1} \sin(\omega t - kr_1),$$

$$E_2 = \frac{E_{02}}{r_2} \sin(\omega t - kr_2).$$

Здесь E_{01} и E_{02} — амплитуды падающих волн; r_1 и r_2 — расстояния от точек A_1 и A_2 до точки M ; ω — частота волн; t — текущее время; $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число.

Если волны когерентны, то разность фаз волн в точке M будет

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = -k(r_2 - r_1). \quad (3.83)$$

Сумму двух волн в точке M можно записать в виде

$$E = E_1 + E_2 = \frac{E}{r} \sin \varphi, \quad (3.84)$$

где

$$\frac{E}{r} = \sqrt{\left(\frac{E_{01}}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{E_{02}}{r_2}\right)^2 + 2\frac{E_{01}}{r_1}\frac{E_{02}}{r_2}\cos(\varphi_2 - \varphi_1)}; \quad (3.85)$$

$$\psi = \arctg \frac{\frac{E_{01}}{r_1} \sin \varphi_1 + \frac{E_{02}}{r_2} \sin \varphi_2}{\frac{E_{01}}{r_1} \cos \varphi_1 + \frac{E_{02}}{r_2} \cos \varphi_2}.$$

Подставив значение φ из формулы (3.83) в выражение (3.85), получим

$$\frac{E}{r} = \sqrt{\left(\frac{E_{01}}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{E_{02}}{r_2}\right)^2 + 2\frac{E_{01}E_{02}}{r_1r_2}\cos k(r_2 - r_1)}.$$

Амплитуда результирующей волны E будет максимальна во всех точках M при $\cos k(r_2 - r_1) = 1$, если

$$k(r_2 - r_1) = 2m\pi,$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

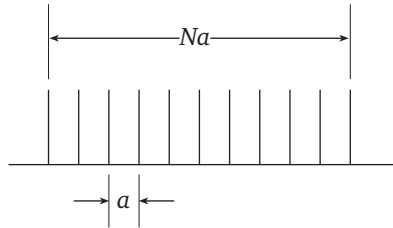
Минимальная амплитуда волны будет во всех точках M , если

$$k(r_2 - r_1) = (2m + 1)\pi,$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Задача 3.3

Определите вид волнового поля, образованного в результате дифракции плоской волны на бесконечной дифракционной решетке.



Решение

Для получения простого и понятного решения несколько упростим условие задачи. Будем считать, что амплитуда щелей дифракционной решетки имеет бесконечную величину при бесконечно малой ширине щелей. Тогда такая дифракционная решетка будет описываться функцией

$$f(x) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \delta(x - na),$$

где N — число щелей решетки; a — расстояние между соседними щелями.

Мы знаем, что Фурье-образ функции $\delta(x - a)$ равняется $\exp(2\pi iua)$. Поэтому функция, описывающая дифракционную картину на такой решетке, будет иметь вид

$$F(u) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp(2\pi iuna). \quad (3.86)$$

Суммирование этого ряда проще проводить, если ряд начинается с нулевого члена. В этом случае сумма ряда определяется соотношением

$$\sum_{n=-N}^{+N} \exp(nx) = \exp(-Nx) \sum_0^{2N} \exp(nx). \quad (3.87)$$

После подстановки в (3.87) значения показателя экспоненты из (3.86) последнее принимает вид

$$F(u) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp(2\pi iuna) = \exp[-\pi iu(N-1)a] \sum_0^{N-1} \exp(2\pi iuna). \quad (3.88)$$

Формула (3.88) — обычная геометрическая прогрессия, где первый член $a_1 = 1$, знаменатель прогрессии $q = \exp(2\pi iua)$, сумма

$$S_n = \frac{a_1(q^n - 1)}{q - 1}.$$

В результате суммирования членов геометрической прогрессии получим

$$\sum_0^{N-1} \exp(2\pi i u n a) = \frac{\exp[i(2\pi u N a)] - 1}{\exp[i(2\pi u a)] - 1}.$$

Тогда Фурье-образ дифракционной решетки (дифракционная картина) (3.88) примет вид

$$F(u) = \exp[-\pi i u (N-1)a] \frac{\exp(2\pi i u N a) - 1}{\exp(2\pi i u a) - 1}. \quad (3.89)$$

После несложных преобразований выражение (3.89) примет вид

$$F(u) = \exp[-\pi i u (N-1)a] \frac{\exp(2\pi i u N a) - 1}{\exp(2\pi i u a) - 1} \frac{\exp(-\pi i u a)}{\exp(-\pi i u a)}.$$

В окончательном виде выражение (3.89) волнового поля после дифракционной решетки записывается как

$$F(u) = \frac{\exp(\pi i u N a) - \exp(-\pi i u N a)}{\exp(\pi i u a) - \exp(-\pi i u a)} = \frac{\sin(\pi N u a)}{\sin(\pi u a)},$$

т. е.

$$F(u) = \frac{\sin(\pi N u a)}{\sin(\pi u a)}. \quad (3.90)$$

Выражение (3.90) — это известная функция Лауэ для дифракции на одномерной решетке. На рис. 3.16 приведены четыре графика функции Лауэ для четырех значений количества щелей N дифракционной решетки. Из рис. 3.16 следует, что с увеличением количества щелей дифракционные рефлекссы сужаются, амплитуда их возрастает, величина побочных максимумов уменьшается.

Задача 3.4

Какая решетка получится, если в кубической решетке центрировать грани решетки и объем?

Решение

Рассмотрим две кубические решетки: решетку со всеми центрированными гранями (рис. 3.40, а) и решетку с центрированным объемом (рис. 3.40, б).

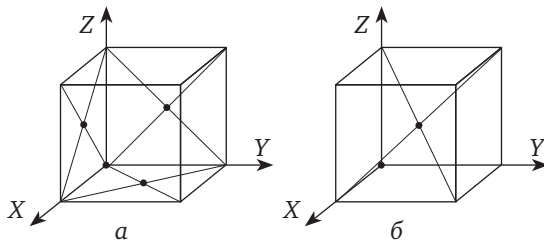


Рис. 3.40. К задаче 3.4

Так как расстояние от узла, находящегося в центре куба, до узла, находящегося в центре граней, равно $a/2$, где a — сторона куба, период идентичности уменьшается вдвое и в результате мы приходим к примитивной решетке с периодом $a/2$.

Задача 3.5

Определите плотность кристалла меди, имеющего кубическую решетку с базисом $[[000, 1/2 \ 1/2 \ 0; 1/2 \ 0 \ 1/2; 0 \ 1/2 \ 1/2]]$. Параметр элементарной ячейки кристалла меди $a = 3,61 \text{ \AA}$, масса атома меди $m_{\text{Cu}} = Am_{\text{H}} = 63,57 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ (здесь A — атомный вес¹ меди, m_{H} — масса атома водорода).

Решение

По определению плотность вещества

$$\rho = \frac{M}{V}, \quad (3.91)$$

где M — масса вещества; V — занимаемый объем.

Применяя формулу (3.91) к элементарной ячейке, получаем

$$\rho = \frac{NP}{V}. \quad (3.92)$$

Здесь N — число атомов в элементарной ячейке; P — масса атома; V — объем ячейки.

Для кристалла меди получаем

$$\rho = \frac{4P}{a^3} = \frac{4 \cdot 63,57 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{(3,61)^3 \cdot 10^{-24}} = 8,9 \text{ (г/см}^3\text{)},$$

что совпадает с табличным значением плотности меди, определяемым обычным методом взвешивания.

Задача 3.6

Определите число атомов в элементарной ячейке железа, кристаллизующегося в кубической системе. Ребро куба $a = 2,87 \text{ \AA}$; атомный вес железа — 55,84 а. е. м.; плотность железа $\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$;

Решение

Применяя формулу плотности (3.92) к элементарной ячейке, находим

$$N = \frac{\rho a^3}{Am_{\text{H}}},$$

где A — атомный вес; m_{H} — масса атома водорода;

$$N = \frac{7,8 \cdot (2,87)^3 \cdot 10^{-24}}{55,84 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \approx 2.$$

¹ *Атомный вес* (атомная масса) — это число, показывающее, во сколько раз масса атома данного химического элемента больше международной единицы атомной массы (а. е. м.), т. е. 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C (1 а. е. м. = $1,6605402(10) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ = $1,6605402(10) \cdot 10^{-24} \text{ г}$), находящегося в основном состоянии.

Таким образом, на элементарную ячейку приходится два атома. Это означает, что рассматриваемая кубическая решетка является объемно-центрированной.

Задача 3.7

Определите коротковолновую границу тормозного спектра рентгеновского излучения для ускоряющего напряжения 20, 40 и 60 кВ.

Решение

Коротковолновая граница рентгеновского тормозного спектра возникает, когда энергия ускоренного электрона полностью переходит за счет торможения в мишени анода в энергию рентгеновского кванта. Это означает, что (см. формулу (3.4))

$$eU = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = h\nu_{\max}, \quad (3.93)$$

где e — заряд электрона; U — ускоряющее напряжение, В; h — постоянная Планка; c — скорость света; λ_{\min} — длина волны, Å; ν_{\max} — частота электромагнитной волны.

Подставив в выражение (3.93) все необходимые константы, получим

$$\lambda_{\min} = \frac{12,395}{U}. \quad (3.94)$$

Расчеты дают следующие величины коротковолновой границы (рис. 3.41):

при $U = 20$ кВ $\lambda = 0,620$ Å;

при $U = 40$ кВ $\lambda = 0,309$ Å;

при $U = 60$ кВ $\lambda = 0,206$ Å.

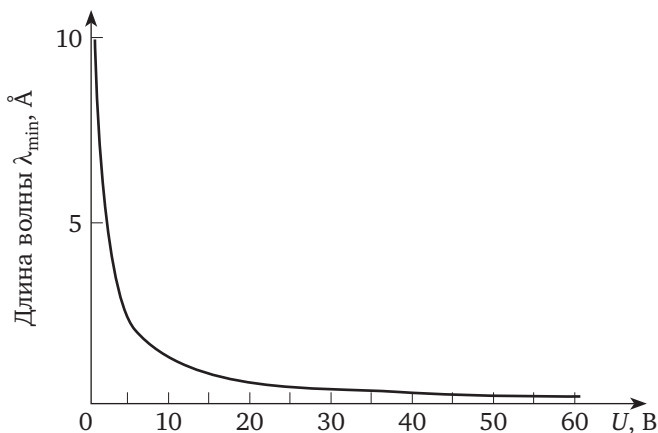


Рис. 3.41. К задаче 3.7

Задача 3.8

Определите величину ускоряющего напряжения, начиная с которого разница длин волн с учетом и без учета релятивистской поправки будет составлять 15 %.

Решение

Запишем формулы, определяющие классическую и релятивистскую длины волн в зависимости от ускоряющего напряжения:

$$\lambda_e^{\text{кл}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}; \lambda_e^{\text{рел}} = \frac{h}{\sqrt{2meU(1+(eU/2mc^2))}}$$

После подстановки численных значений констант h , m , e , c , получим

$$\lambda_e^{\text{кл}} = \frac{12,5}{\sqrt{U}}; \lambda_e^{\text{рел}} = \frac{12,26}{\sqrt{U(1+0,9788 \cdot 10^{-6} U)}}$$

Найдем разницу этих длин волн в процентах:

$$\Delta = \frac{\lambda - \lambda_{\text{рел}}}{\lambda} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{1+0,978 \cdot 10^{-6} \cdot U} \right) \cdot 100.$$

Разница длин волн будет составлять 15 % при ускоряющем напряжении 180 кВ (расчет опускаем).

График полученной зависимости приведен на рис. 3.42.

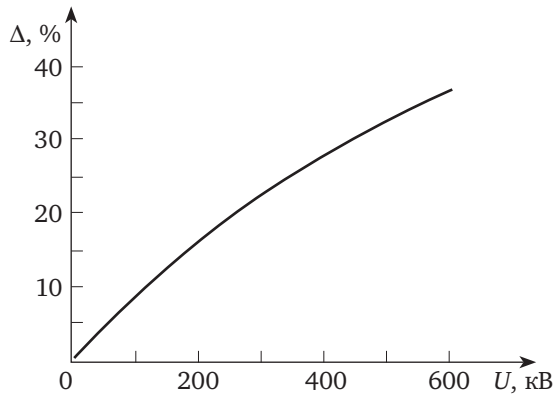
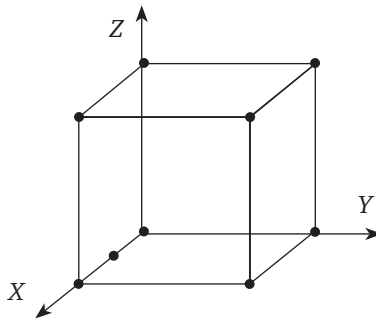


Рис. 3.42. К задаче 3.8

Задача 3.9

Определите структурную амплитуду для кубической решетки, центрированной по одному ребру.



Решение

Базис такой решетки — $[[000, 1/200]]$. Структурная амплитуда в общем случае имеет вид (3.40)

$$F(hkl) = \sum_{m=1}^M f_m \exp[2\pi i(u_m h + v_m k + w_m l)].$$

Воспользовавшись формулами Эйлера (см. табл. П.5.3), выражение (3.40) можно записать в виде

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] + i \sum_j f_j \cdot \sin[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)]. \quad (3.95)$$

Вся мнимая часть суммы равна нулю, так как

$$\sin \pi h = 0 \begin{cases} h = 2n, \\ h = 2n + 1. \end{cases}$$

Поэтому выражение (3.95) примет вид

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)]. \quad (3.96)$$

Подставляя координаты базиса в формулу (3.96) и полагая, что все атомы в решетке одинаковы, т. е. $f = f_1 = f_2$, получаем

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] = f(1 + \cos \pi h). \quad (3.97)$$

Так как

$$\cos \pi h = \begin{cases} -1, & \text{если } h = 2n + 1, \\ 1, & \text{если } h = 2n, \end{cases}$$

структурная амплитуда для такой решетки определяется выражением

$$F = \begin{cases} 0, & \text{если } h \text{ нечетно,} \\ 2f, & \text{если } h \text{ четно.} \end{cases}$$

Правила погасаний рефлексов представлены в табл. 3.3.

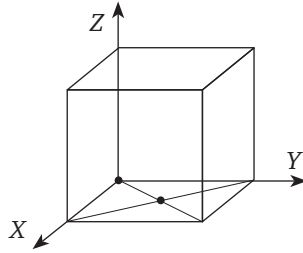
Таблица 3.3

Правила погасаний рефлексов (к задаче 3.9)

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	I	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	I
1	100	0	6	211	$2f$
2	110	0	7	—	—
3	111	0	8	220	$2f$
4	200	$2f$	9	300, 221	0, $2f$
5	210	$2f$	10	310	0

Задача 3.10

Определите структурную амплитуду для кубической решетки, центрированной по одной грани. Базис такой решетки — $[[000, 1/2 \ 1/2 \ 0]]$.



Решение

Формулу для структурной амплитуды запишем в виде (3.95)

$$F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] + i \sum_j f_j \cdot \sin[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)]. \quad (3.98)$$

Мнимая часть сумм для базиса рассматриваемой решетки равна нулю, так как

$$\sin \pi h = 0 \begin{cases} h = 2n, \\ h = 2n + 1. \end{cases}$$

Базис состоит из двух атомов, следовательно, сумма в структурной амплитуде будет иметь два слагаемых. Положим, что все атомы одинаковые, т. е. $f_1 = f_2 = f$. Тогда выражение для структурной амплитуды (3.98) примет вид

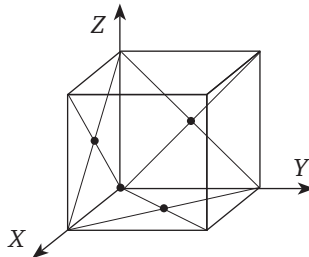
$$F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) = f[1 + \cos \pi(h + k)]. \quad (3.99)$$

Анализ выражения (3.99) дает следующие правила погасаний:

$$F = \begin{cases} 0, & \text{если } h + k = 2m + 1, \\ 2f, & \text{если } h + k = 2m. \end{cases}$$

Задача 3.11

Определите структурную амплитуду гранецентрированной кубической решетки. Базис решетки — $[[000, 1/2 \ 1/2 \ 0, 1/2 \ 0 \ 1/2, 0 \ 1/2 \ 1/2]]$.



Решение

Формулу для структурной амплитуды запишем в виде (3.95)

$$F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] + i \sum_j f_j \cdot \sin[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)].$$

Если считать, что все атомы в решетке одинаковые и воспользоваться формулами Эйлера, тогда для ГЦК-решетки выражение для структурной амплитуды (3.95) примет вид

$$F = f \left[\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \cos 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \cos 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right] + if \left[\sin 2\pi(0) + \sin 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \sin 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \sin 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right]. \quad (3.100)$$

Мнимая часть равна нулю, так как

$$\sin 2\pi \frac{(h+k+l)}{2} = 0 \begin{cases} h+k+l = 2n, \\ h+k+l = 2n+1. \end{cases}$$

Тогда выражение (3.100) можно переписать как

$$F = f \left[\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \cos 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \cos 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right] = f [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)]. \quad (3.101)$$

Анализ формулы (3.101) показывает, что

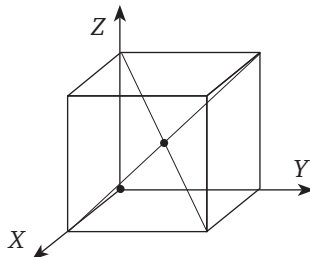
$$\cos \pi(h+k) = \begin{cases} 1, & \text{если } h+k = 2n, \\ -1, & \text{если } h+k = 2n+1. \end{cases}$$

Следовательно, правило погасаний для ГЦК-решетки будет иметь вид

$$F = \begin{cases} 4f, & \text{если } h, k, l — 2n+1 \text{ или } 2n, \\ 0, & \text{если } hkl \text{ смешанной четности.} \end{cases}$$

Задача 3.12

Определите структурную амплитуду для объемно-центрированной кубической решетки. Базис ОЦК-решетки содержит два атома и имеет вид $[[000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$.



Решение

Формулу для структурной амплитуды запишем в виде (3.95)

$$F(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) = \sum_j f_j \cdot \cos[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)] + i \sum_j f_j \cdot \sin[2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)].$$

Мнимые члены суммы будут отсутствовать, так как

$$\sin \pi(h+k+l) = 0 \begin{cases} h+k+l = 2n, \\ h+k+l = 2n+1. \end{cases}$$

Следовательно, окончательное выражение для структурной амплитуды ОЦК-решетки имеет вид

$$F = f[1 + \cos \pi(h+k+l)]. \quad (3.102)$$

Анализ выражения (3.102) показывает, что

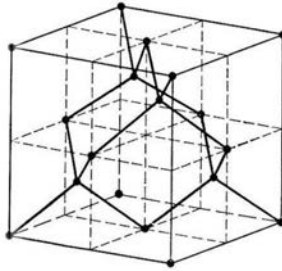
$$\cos \pi(h+k+l) = \begin{cases} -1, & \text{если } h+k+l = 2n+1, \\ 1, & \text{если } h+k+l = 2n. \end{cases}$$

Следовательно, структурная амплитуда для ОЦК-решетки будет иметь только два значения:

$$F = \begin{cases} 0, & \text{если } h+k+l = 2n+1, \\ 2f, & \text{если } h+k+l = 2n. \end{cases}$$

Задача 3.13

Рассчитайте структурную амплитуду, структурный фактор и определите законы погасаний для решетки алмаза.



Решение

Решетка алмаза — это две гранецентрированные решетки, сдвинутые по телесной диагонали на $1/4$ ее длины. Пространственная группа имеет вид $Fd\bar{3}m$.

Базис решетки алмаза (координаты атомов внутри элементарной ячейки) $[[000; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4; 3/4, 1/4, 3/4; 1/4, 3/4, 3/4]]$ содержит восемь атомов в элементарной ячейке.

Формулу для структурной амплитуды запишем в виде (3.40)

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)].$$

Воспользуемся формулами Эйлера (см. прил. 5, табл. П.5.3) и преобразуем это выражение к виду

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cos(u_j h + v_j k + w_j l) + i \sum_j f_j \sin(u_j h + v_j k + w_j l). \quad (3.103)$$

Структурная амплитуда будет иметь по восемь слагаемых в каждой сумме. Непосредственный расчет структурной амплитуды по формуле (3.103) довольно громоздок.

Для структур, состоящих из двух одинаковых элементарных ячеек, вставленных одна в другую с некоторым сдвигом, в структурном анализе доказывается теорема

$$F(hkl) = F_1(hkl) + F_1(hkl) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r})}, \quad (3.104)$$

где $F_1(hkl)$ — структурная амплитуда исходной решетки; $\exp[2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r})]$ — фазовый сдвиг между решетками.

Преобразуем выражение (3.104) к виду

$$F(hkl) = F_1 + F_1 e^{2\pi i(\mathbf{r}, \mathbf{H})} = F_1(1 + e^{2\pi i(\mathbf{r}, \mathbf{H})}) = F_1 F_2. \quad (3.105)$$

Здесь F_1 — структурная амплитуда исходной решетки; F_2 — формула, учитывающая фазовый сдвиг между решетками на $1/4$ телесной диагонали.

Подставив в выражение (3.105) численные значения координат атомов базиса и величину сдвига $r = 1/4$, получим

$$F_{Si}(hkl) = f_{Si} [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}] \left[1 + \exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] \right]. \quad (3.106)$$

Преобразуем выражение (3.106), используя формулы Эйлера (см. прил. 5, табл. П.5.3):

$$F_1 = f \left[1 + \cos 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \cos 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \cos 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right] + \\ + if \left[1 + \sin 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \sin 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \sin 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right].$$

Мнимая часть слагаемых будет равна нулю, так как

$$\sin \pi(h+k) = 0 \begin{cases} h+k = 2n, \\ h+k = 2n+1; \end{cases}$$

$$\sin \pi(k+l) = 0 \begin{cases} k+l = 2n, \\ k+l = 2n+1; \end{cases}$$

$$\sin \pi(l+h) = 0 \begin{cases} l+h = 2n, \\ l+h = 2n+1, \end{cases}$$

т. е.

$$f \left[1 + \sin 2\pi \frac{(h+k)}{2} + \sin 2\pi \frac{(k+l)}{2} + \sin 2\pi \frac{(l+h)}{2} \right] \equiv 0.$$

Оставшаяся часть слагаемых структурной амплитуды для гранецентрированной решетки будет равна нулю, если индексы плоскости (hkl) смешанной четности:

$$\begin{aligned}\cos \pi(h+k) &= \begin{cases} 1, & \text{если } h+k=2n, \\ -1, & \text{если } h+k=2n+1; \end{cases} \\ \cos \pi(k+l) &= \begin{cases} 1, & \text{если } k+l=2n, \\ -1, & \text{если } k+l=2n+1; \end{cases} \\ \cos \pi(l+h) &= \begin{cases} 1, & \text{если } l+h=2n, \\ -1, & \text{если } l+h=2n+1. \end{cases}\end{aligned}$$

Поэтому правило погасаний множителя F_1 можно записать в виде

$$F_1 = \begin{cases} 4f, & \text{если } h, k, l \text{ — все четные или все нечетные;} \\ 0, & \text{если } h, k, l \text{ смешанной четности.} \end{cases}$$

Далее необходимо исследовать поведение функции F_2 , отвечающей за сдвиг решеток:

$$F_2 = 1 + \exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right].$$

Если $h+k+l = 2 \cdot (2n+1)$, то

$$\exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] = -1$$

и, соответственно, $F_2 = 0$.

Если $h+k+l = 2n+1$, то

$$\exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] = 0$$

и, следовательно, $F_2 = 1$.

Наконец, если $h+k+l = 2n$, то

$$\exp \left[i \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] = 1$$

и $F_2 = 2$.

Поэтому для решетки алмаза обнуление структурной амплитуды (правила погасаний рефлексов) будут определяться двумя условиями, а именно структурная амплитуда будет равна нулю:

- 1) если индексы плоскости (hkl) смешанной четности;
- 2) если

$$F = 0 \begin{cases} \text{если } h+k+l = 2n+1 \text{ (} hkl \text{);} \\ h+k = 4n \text{ (} hk0 \text{); } h = 4n \text{ (} h00 \text{); } h, l = 2n+1 \text{ (} hhl \text{).} \end{cases}$$

Таким образом, структурная амплитуда решетки алмаза $F(hkl) = F_1 F_2 = 0$, если:

1) h, k, l смешанной четности;

2) $h + k + l = 4n + 2$,

т.е. для рефлексов (100); (110); (210); (410); (600) и т. д. Следовательно, на рентгенограмме для структуры алмаза будут присутствовать рефлексы типа (111); (220); (311); (400); (331); (422); (511); (440); (531); (620); (533) и т. д.

Задача 3.14

Найдите связь между линейным, атомным и массовым коэффициентами поглощения для рентгеновского излучения.

Решение

Рассмотрим столбик вещества, через который проходит рентгеновский пучок. Этот столбик имеет сечение $s = 1 \text{ см}^2$ и длину x (см). Пусть N — количество атомов вещества, лежащего на пути пучка, а P — количество граммов вещества. Следовательно, можно написать

$$\mu x = \mu_m P = \mu_a \rho x s, \quad (3.107)$$

где ρ — плотность вещества. Тогда из равенства (3.107) следует

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}.$$

Запишем соотношение (3.107) в виде

$$\mu x = \mu_m P = \mu_a N, \quad (3.108)$$

где N — число атомов на пути рентгеновского пучка в столбике $x s$ — равно числу молей в нем, умноженному на число атомов в 1 моле (т. е. на число Авагадро $N_A = 6,02214129(27) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

Если M — атомный или молекулярный вес, то можно записать

$$N = \frac{P}{M} N_A.$$

Тогда из равенства (3.108) получим

$$\mu_a = \mu_m \frac{M}{N_A} = \mu \frac{M}{\rho N_A}.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определения понятиям «дифракция» и «интерференция».
2. Какова связь между явлениями дифракции и преобразованиями Фурье?
3. Что подразумевается под прямым и обратным пространствами?
4. Что представляют собой рентгеновские лучи? Каковы механизмы образования и способы получения рентгеновских лучей?

5. Как было доказано, что рентгеновские лучи — это электромагнитные волны?
6. Каков спектр рентгеновских волн?
7. Что называется границей Дуана — Ханта? Объясните физические причины ее образования.
8. Поясните явление поглощения рентгеновского излучения. Какие коэффициенты поглощения приняты?
9. Какова связь между дифракцией и обратной решеткой?
10. Что такое кинематическое и динамическое приближения в теории рассеяния?
 11. Как происходит рассеяние рентгеновских волн на свободном электроны?
 12. Дайте определение понятию «фактор поляризации».
 13. Каков механизм дифракции на трехмерной периодической решетке?
 14. Поясните физический смысл интерференционной функции Лауэ. Какова связь этой функции с обратной решеткой?
 15. В чем состоит особенность описания дифракции на кристаллической решетке в схеме, предложенной Брэггом?
 16. Что понимается под геометрической интерпретацией дифракции по Эвальду? Приведите векторную и аналитическую запись положений максимумов функции Лауэ.
 17. Как трактуются термины «сложная решетка с базисом», «структурная амплитуда» и «структурный фактор»?
 18. Как происходит рассеяние излучений в неупорядоченных средах? Какую информацию о системе можно получить, анализируя спектры рассеяния в неупорядоченных средах? Поясните термин «функция вероятности распределения межатомных расстояний».
 19. В чем состоит отличие в рассеянии рентгеновских лучей, электронов и нейтронов? Каковы области применения рентгенографии, электронографии и нейтронографии?
 20. В чем проявляется влияние температуры на интенсивность рассеяния? Объясните физический смысл фактора Дебая — Валлера.

Задачи для самостоятельной работы

3.1. Определите структурную амплитуду для структуры поваренной соли NaCl, представляющей собой две гранецентрированные решетки, одна из которых состоит из атомов натрия Na, другая — из атомов хлора Cl, и эти решетки сдвинуты по телесной диагонали на половину ее длины.

3.2. Рассчитайте структурную амплитуду для решетки магния Mg (гексагональная плотная упаковка). Базис решетки — $[000, 1/3, 2/3, 1/2]$.

3.3. Определите законы погасания для структуры CaF_2 . Данная структура кубическая с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Базис структуры

$$\left. \begin{array}{l} 4 \text{ Ca } [000] \\ 8 \text{ F } [1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4] \end{array} \right\} \times [000; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 0].$$

Точки базиса размножаются по правилам гранецентрированной решетки.

3.4. Рутил — одна из форм соединения TiO_2 . Пространственная группа — $R42/mmm$. Базис решетки:

$$\text{Ti } [[000; 1/2, 1/2, 1/2]], \text{ O } [[0,33, 0,33, 0; -0,33, -0,33, 0; 1/2 + 0,33, 1/2 - 0,33, 1/2 - 0,33, 1/2; 1/2 - 0,33, 1/2 + 0,33, 1/2 + 0,33, 1/2]].$$

Определите законы погасания.

Рекомендуемая литература

1. *Каули, Дж.* Физика дифракции / Дж. Каули. — М. : Мир, 1976.
2. *Харкевич, А. А.* Спектры и анализ / А. А. Харкевич. — М. : Физматгиз, 1962.
3. *Пейн, Г.* Физика колебаний и волн / Г. Пейн. — М. : Мир, 1979.
4. *Жданов, Г. С.* Основы рентгеноструктурного анализа / Г. С. Жданов. — М. : Гостехиздат, 1940.
5. *Бокий, Г. Б.* Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий, М. А. ПорайКошиц. — М. : Изд-во МГУ, 1963.
6. *Гинье, М.* Рентгенография кристаллов / М. Гинье. — М. : Физматгиз, 1961.
7. *Уманский, Я. С.* Рентгенография металлов / Я. С. Уманский. — М. : Металлургия, 1967.
8. *Скрышевский, А. Ф.* Структурный анализ жидкостей / А. Ф. Скрышевский. — М. : Мир, 1976.
9. *Калитеевский, Н. И.* Волновая оптика / Н. И. Калитеевский. — М. : Наука, 1971.
10. *Миркин, Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
11. *International Tables for X-Ray Crystallography.* — Birmingham : IDC, 1980. — Vol. 1—4.

Глава 4

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

4.1. Основные уравнения динамической теории рассеяния

В главе 3 мы познакомились с физикой рассеяния рентгеновского излучения на трехмерной решетке. Все расчеты и оценки параметров рассеяния были проведены для случая однократного рассеяния, т. е. в кинематическом приближении (первое борновское приближение). Это приближение вполне обосновано, учитывая, что доля рассеянной энергии на одном электроны составляет величину $\sim 10^{-24}$ от падающего потока энергии. Однако, если учитывать, что обычно рассеяние происходит на образцах, содержащих большое количество атомов ($\sim 10^{19}$), а в электронной оболочке атомов имеется несколько десятков электронов, величина рассеянной энергии будет оцениваться уже более значительной величиной ($\sim 10^{-5}$).

На рис. 3.14, б показана схема многократных актов рассеяния на узлах кристаллической решетки. В треугольнике рассеяния происходят многократные акты рассеяния. Следует подчеркнуть, что в рассеянии участвуют как первичная падающая волна, так и вторичные волны. В результате каждого акта рассеяния рождаются проходящие и дифрагированные волны. Все распространяющиеся волны когерентны и, следовательно, образуют два новых волновых поля: поле проходящей волны и поле дифрагированной волны.

Впервые учет эффектов многократного рассеяния был выполнен в 1914 г. британским физиком-теоретиком и математиком Чарльзом Галтоном Дарвиным (внуком знаменитого английского натуралиста Чарльза Роберта Дарвина) на основе модели Брэгга (отражение от кристаллических плоскостей). В 1917 г. П. Эвальд показал, что при учете актов многократного рассеяния, суммарная волна, распространяющаяся в кристалле, является самосогласованным волновым полем. Это поле является результатом сложения всех волн, рассеянных на атомах внутри кристалла. В 1931 г. М. Лауэ предложил принципиально новый подход. Он рассмотрел общую электродинамическую задачу распространения волнового поля при условии, что поляризуемость в кристалле является непрерывной периодической функцией.

Поляризуемость вещества — это свойство среды приобретать электрический дипольный момент (поляризацию) во внешнем электрическом поле. Любое диэлектрическое вещество под действием электрического поля \mathbf{E} становится электрическим диполем и будет характеризоваться вектором поляризации \mathbf{P} :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \chi \mathbf{E}. \quad (4.1)$$

Параметр χ описывает степень поляризации среды и называется коэффициентом поляризации (диэлектрической восприимчивостью). Электрическое поле в среде описывается вектором электрической индукции \mathbf{D} , который связан с внешним электрическим полем \mathbf{E} и поляризацией вещества соотношением:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E}, \quad (4.2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Из электродинамики и соотношений (4.1) и (4.2) следует, что

$$\epsilon = \frac{1}{c^2} = 1 + \chi = n^2,$$

или

$$n = \sqrt{1 + \chi} \approx 1 + \frac{\chi}{2}, \quad (4.3)$$

где c — скорость света в вакууме; n — коэффициент преломления для электромагнитных волн в веществе.

В 1880 г. датский физик *Людвиг Валентин Лоренц* и голландский физик *Хендрик Антон Лорентц* независимо друг от друга нашли связь показателя преломления с частотой падающего излучения и частотой собственных колебаний электронов в атомах:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (4.4)$$

где N — количество частиц в единице объема; e — заряд электрона; m — масса электрона; ω_0 — собственная частота колебаний электронов; ω — частота электромагнитных колебаний. Формула (4.4) получила название *формулы Лоренца — Лорентца*.

Согласно формуле (4.4) показатель преломления для рентгеновского диапазона длин волн всегда меньше единицы в отличие, например, от оптики видимого света. Дело в том, что частоты электромагнитных колебаний для рентгеновских волн (10^{19} Гц) значительно больше частот собственных колебаний электронов в атомах (10^{14} Гц) и, следовательно, в формуле (4.4) (без учета затухания) можно пренебречь

собственной частотой колебаний электронов ω_0 . Тогда соотношение Лоренца — Лорентца примет вид

$$n^2 \approx 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2}. \quad (4.5)$$

Таким образом, можно сформулировать парадоксальное утверждение: *вакуум для рентгеновского излучения (длина волны $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$) является более плотной средой, чем любое вещество!* Так как ω^2 велико ($\omega \sim 10^{19}$ Гц), отличие коэффициента преломления рентгеновских лучей для любого вещества от единицы очень незначительно. Как показывают оценки, это различие составляет величину порядка 10^{-6} .

Величина поляризуемости среды связана с распределением электронной плотности в элементарной ячейке:

$$\chi(r) = -\frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2} \rho(r). \quad (4.6)$$

Если допустить, что $\rho(r)$ есть непрерывная периодическая функция среды, то функция $\chi(r)$ также будет непрерывной периодической функцией в пространстве кристаллической решетки. Поэтому электромагнитная волна, распространяющаяся в кристалле (например, рентгеновская волна), в общем случае должна описываться уравнениями Максвелла

$$\begin{cases} [\nabla \mathbf{E}] = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ [\nabla \mathbf{H}] = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + 4\pi \mathbf{J}; \end{cases} \quad \begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi \rho(r), \\ \operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \end{cases} \quad (4.7)$$

где \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля; c — скорость света в вакууме; \mathbf{B} — вектор магнитной индукции; t — текущее время; \mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля; \mathbf{D} — вектор электрической индукции; \mathbf{J} — ток смещения.

Волна в кристалле, описываемая уравнениями (4.7), является суперпозицией всех волн, рассеянных каждым узлом кристаллической решетки. Тогда результирующее волновое поле можно записать в виде суммы всех рассеянных волн:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \mathbf{D}_j \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_j, \mathbf{r})]}. \quad (4.8)$$

Если подставить выражение (4.8) в уравнения Максвелла (4.7), то после несложных преобразований можно получить неоднородное волновое уравнение для электрической индукции, описывающее самосогласованное волновое поле в кристалле для динамического случая рассеяния (с учетом многократных актов рассеяния):

$$\Delta \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} + 4\pi \operatorname{rot}(\operatorname{rot} \chi \mathbf{D}) = 0. \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) в общем случае имеет бесчисленное множество решений. К настоящему времени наибольшее распространение получили два подхода в описании динамических эффектов рассеяния рентгеновских лучей. Первый подход связан с именами П. Эвальда и М. Лауэ (1926—1931). Он основан на анализе дисперсионных соотношений, получаемых при решении волнового уравнения (4.9) в случае двухволнового приближения. Этот подход используется в основном для исследования волновых полей в идеальных кристаллах.

Второй подход был предложен японским теоретиком С. Такаги (1962) и (независимо) французским физиком Д. Топеном (1964). Предложенное С. Такаги и Д. Топеном направление более универсально, так как позволяет исследовать образование дифракционных изображений дефектов в кристаллах. Этот подход основан на решении системы дифференциальных уравнений, описывающих распространение самосогласованного волнового поля в кристаллической решетке, имеющей локальные искажения, связанные с дефектами. Эти уравнения получили название *уравнений Такаги — Топена*.

4.2. Анализ дисперсионных уравнений

Дисперсионные поверхности. Вначале рассмотрим интерпретацию анализа самосогласованного волнового поля в кристаллической решетке, предложенную П. Эвальдом и М. Лауэ. Для описания и анализа результатов, полученных при учете актов многократного рассеяния, был предложен наглядный подход, основанный на системе дисперсионных уравнений. Для простоты рассмотрим двухволновой случай, т. е. когда на сферу Эвальда попадают только два узла обратной решетки. В этом случае решение волнового уравнения (4.9) следует искать в виде суммы двух волн — проходящей и дифрагированной:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{D}_0 e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_0, \mathbf{r})]} + \mathbf{D}_1 e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_1, \mathbf{r})]}. \quad (4.10)$$

В результате довольно громоздких преобразований можно найти связь между амплитудами волновых полей \mathbf{D}_0 и \mathbf{D}_1 и волновыми векторами \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_1 . Решение сводится к анализу системы двух алгебраических уравнений, которые определяют форму дисперсионной поверхности в двухволновом случае:

$$\begin{cases} \frac{\mathbf{K}_0^2 - \mathbf{k}^2}{\mathbf{K}_0^2} \mathbf{D}_0 = \chi_0 \mathbf{D}_0 + C \chi_{-1} \mathbf{D}_1, \\ \frac{\mathbf{K}_1^2 - \mathbf{k}^2}{\mathbf{K}_1^2} \mathbf{D}_1 = \chi_1 \mathbf{D}_0 + C \chi_0 \mathbf{D}_1, \end{cases} \quad (4.11)$$

где \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_1 — волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в среде; \mathbf{k} — волновой вектор в вакууме; \mathbf{D}_0 и \mathbf{D}_1 — векторы электрической индукции проходящей и дифрагированной волн; $\chi_0, \chi_1, \chi_{-1}$ —

Фурье-компоненты коэффициента поляризации среды (поляризуемость среды χ раскладывается в ряд Фурье по векторам обратной решетки); согласно соотношению (3.17) $C = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ — поляризационный множитель;

$$\bar{I} = \frac{I_\pi + I_\sigma}{2} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{R^2} = I_0 \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} C.$$

Линейная система уравнений (4.11) будет иметь нетривиальное решение при условии, что ее детерминант тождественно равен нулю, т. е.

$$\left(\frac{K_0^2 - k^2}{K_0^2} - \chi_0 \right) \left(\frac{K_1^2 - k^2}{K_1^2} - \chi_0 \right) = C^2 \chi_{-1} \chi_1. \quad (4.12)$$

Анализ уравнения (4.12) показывает, что оно описывает двулиственную поверхность вращения типа гиперболического цилиндра с осью вращения, совпадающей с вектором обратной решетки \mathbf{H} (называемым *вектором дифракции* или *вектором отражения* для выбранной системы плоскостей с индексами (hkl)). Выражение (4.12) носит название *дисперсионного уравнения*.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим самый простой случай, приведенный на рис. 4.1, а именно когда на сферу Эвальда 1 попадает только один узел обратной решетки, например узел O , т. е. *дифракции нет*.

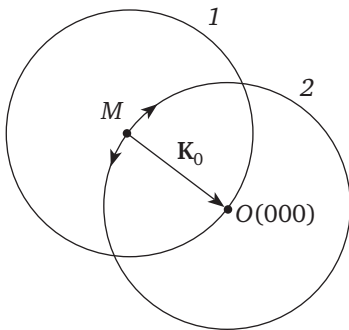


Рис. 4.1. Один узел обратной решетки на сфере Эвальда:
 K_0 — волновой вектор падающей рентгеновской волны; M — точка распространения; 1 — сфера Эвальда; 2 — дисперсионная поверхности

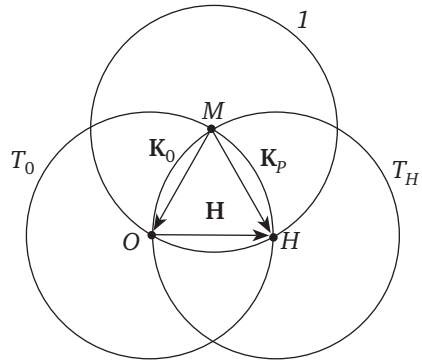


Рис. 4.2. Сечение плоскостью дифракции сферы Эвальда и двух сфер дисперсионных поверхностей в кинематическом случае:
 1 — сфера Эвальда; K_0, K_H — волновые векторы падающей и дифрагированной волн; \mathbf{H} — вектор дифракции; M — точка распространения (центр сферы Эвальда); H — узел; T_0, T_H — сечения сфер дисперсионных поверхностей плоскостью дифракции

Начало вектора \mathbf{K}_0 (точка M называется *точкой распространения*) может перемещаться по сфере 2 радиусом \mathbf{K}_0 вокруг точки $O(000)$, т. е. может занимать в пространстве любые ориентации (в определенных пределах, пока на сферу Эвальда не придет еще один узел обратной решетки и не возникнет дифракция). Эта сфера получила название *дисперсионной поверхности*.

В случае если на сферу Эвальда попадает еще один узел, например H , то возникает дифракция. Тогда в кинематическом приближении между падающей и отраженной волнами возникает жесткая связь (между узлами обратной решетки), описываемая условием дифракции (3.31) (см. рис. 4.2)

$$\mathbf{K}_H - \mathbf{K}_0 \equiv \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}.$$

Так как в этом случае возникают две волны: падающая и отраженная с волновыми векторами \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_H (по аналогии с предыдущим случаем (см. рис. 4.1), образуются две дисперсионные поверхности (две сферы) T_0 и T_H . Точка M будет лежать на пересечении этих поверхностей. Однако рабочая точка M не может одновременно перемещаться по двум разным поверхностям (кинематическое приближение): она связана условием (3.31). Это означает, что ширина дифракционного отражения должна быть равна нулю. Однако эксперименты показывают, что ширина дифракционного пика никогда не равняется нулю (даже в случае идеального кристалла)! Это противоречие устраняется в динамическом приближении путем образования в окрестности точки M двухлистной поверхности, как представлено на рис. 4.3. Вместо одной точки M возникают две точки Q_1 и Q_2 , которые могут перемещаться по двум листам дисперсионной поверхности (рис. 4.3). Это означает, что величины волновых векторов \mathbf{K}_H и \mathbf{K}_0 могут меняться в небольших пределах внутри брэгговского отражения. Поэтому условие образования максимумов функции Лауэ (3.31) перестает быть жестким.

Так как коэффициент преломления для рентгеновского излучения отличается от единицы на величину порядка 10^{-6} , для правильной передачи пропорций, область вблизи точки M на рис. 4.2 должна быть увеличена примерно во столько же раз. В этом случае участки окружностей, представляющие дисперсионные поверхности T_0 и T_H (следы дисперсионных сфер в кинематическом приближении), к которым приближаются ветви дисперсионной поверхности в окрестности точного условия брэгговского отражения, вырождаются в отрезки прямых (см. рис. 4.3), а дисперсионная поверхность согласно уравнению (4.12) расщепляется на две ветви 1 и 2 . Эта область в окрестности точки M очень мала и в угловом пространстве составляет всего несколько угловых секунд (см. уравнение (4.12)). Точка M (концы волновых векторов \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_H) может перемещаться только по ветвям дисперсионных поверхностей T_0 и T_H .

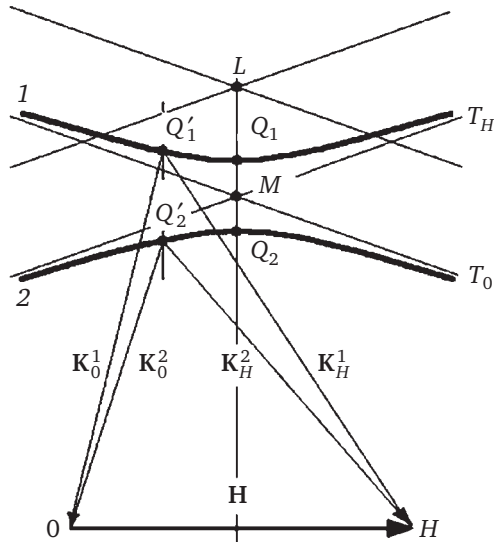


Рис. 4.3. Сечение дисперсионной поверхности плоскостью рассеяния для двухволнового случая динамического рассеяния:

- 1, 2 — кривые, соответствующие двум листам дисперсионной поверхности;
- Q_1, Q_2 — связанные точки возбуждения в точном брэгговском положении;
- Q'_1, Q'_2 — рабочие точки, перемещающиеся в пределах брэгговского отражения;
- T_0, T_H — следы дисперсионных поверхностей в кинематическом приближении;
- L — точка Лауэ для случая распространения волн в вакууме;
- M — точка распространения (центр сферы Эвальда); H — узел обратной решетки;
- H — вектор дифракции (вектор обратной решетки);
- $K_0^1, K_0^2, K_H^1, K_H^2$ — волновые векторы проходящих и дифрагированных волн;
- O — нулевой узел обратной решетки

Волны в периодических средах. Явление расщепления дисперсионных поверхностей для волн, распространяющихся в периодических средах (кристаллическая решетка), носит общий фундаментальный характер. Так, например, волны де Бройля для электронов, распространяющиеся в периодическом поле кристаллической решетки вблизи условия Брэгга для выбранной системы плоскостей, отражаются при выполнении условия Вульфа — Брэгга. В результате как бы возникнет стоячая волна с групповой скоростью, равной нулю, т. е. волн с таким волновым вектором просто нет. Это и приводит к образованию интервала запрещенных значений волновых векторов, появлению запрещенных интервалов энергий в зонной структуре.

Двум листам дисперсионной поверхности соответствуют два типа блоховских волн (квазичастиц), различающихся знаком эффективной массы и величиной фазовой скорости. Разница в скоростях блоховских волн определяется величиной расщепления дисперсионной поверхности Δk_{\min} . Для точного брэгговского положения расщепление минимально и соответственно равно расстоянию между вершинами гипербол $Q_1 Q_2$ (рис. 4.3):

$$\Delta k_{\min} = |K_0^1 - K_0^2| = |K_H^1 - K_H^2| = |\Delta K|_{\min} \approx kC \sqrt{\chi_H \chi_{\bar{H}}} \cdot \sec \theta. \quad (4.13)$$

Если $k \approx 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, а $\chi \approx 10^{-5}$, то величина расщепления оказывается порядка $\Delta k_{\min} \approx 10^{-13} \text{ см}^{-1}$. Аналогичные явления возникают и для волн, связанных с движением квазичастиц в кристаллической решетке (фононы, электроны проводимости, плазмоны, поляроны, экситоны, магноны).

Образование двух ветвей дисперсионной поверхности в окрестности точного брэгговского отражения приводит к серьезным последствиям. Эти явления будут рассмотрены в параграфе 4.3.

Обсудим более подробно, как распространяются волны в периодической структуре, например в кристаллической решетке. При выполнении условия Вульфа — Брэгга (3.32)

$$2d \sin \theta = \lambda$$

происходит отражение волны от плоскостей с индексами (hkl) . Любую волну удобно характеризовать волновым вектором (волновым числом) (см. параграф 3.4)

$$|\mathbf{K}| = k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

т. е. описывать явление дифракции в обратном пространстве (в физике твердого тела часто используют термины « k -пространство» или «пространство волновых векторов»). В этом случае условие дифракции Вульфа — Брэгга (3.32) примет вид

$$k = \frac{\pi}{d_{hkl} \sin \theta}. \quad (4.14)$$

Рассмотрим для наглядности рассуждений примитивную кубическую структуру с параметром решетки a . На рис. 4.4 изображена проекция такой решетки на плоскость YZ . Пусть в этой решетке рентгеновская волна отражается от плоскостей с индексами (001) . Это означает, что выполняется условие Вульфа — Брэгга (4.14) и

$$k = \frac{\pi}{a \sin \theta}.$$

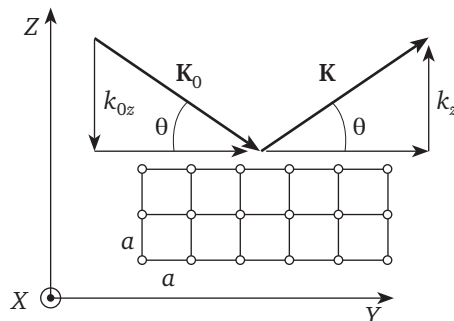


Рис. 4.4. Схема рассеяния на примитивной кубической решетке. Проекция решетки на плоскость YZ

Рассмотрим проекцию волнового вектора \mathbf{K}_0 на ось Z . Для этой составляющей условие Брэгга (4.14) выполняется при

$$k_{0z} = \frac{\pi}{a},$$

а возникшая составляющая отраженной волны k_z будет распространяться в направлении противоположном падающей волне.

Аналогичная ситуация будет наблюдаться и для других координатных плоскостей (010) и (100). В результате взаимодействия падающей и отраженной волн образуется стоячая волна с групповой скоростью, равной нулю, т. е. волны в этих направлениях распространяться не смогут (волны гасят друг друга).

Таким образом, возникает очень интересная ситуация: волны с проекциями волновых чисел k_x, k_y, k_z меньше π/a могут распространяться в решетке в любых направлениях совершенно свободно, но как только выполняется условие $k = \pi/a$ (для одного из направлений X, Y, Z), волны исчезают. Это особая точка в k -пространстве. В этой точке на дисперсионной поверхности возникает разрыв (см. рис. 4.3 и формулу (4.13)). Величина этого разрыва связана с параметрами поляризуемости вещества и составляет величину $\Delta k_{\min} \approx 10^{-13} \text{ см}^{-1}$. При увеличении волнового числа, т. е. при $k > \pi/a$, область пространства, где волны могут распространяться в любых направлениях без дифракции, быстро уменьшается. Область k -пространства (обратного пространства), где волны с волновым числом $k < \pi/a$ могут распространяться без дифракции, получила название *первой зоны Бриллюэна*.

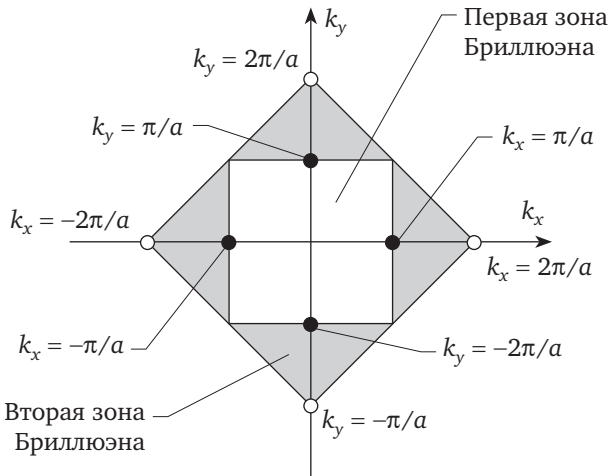


Рис. 4.5. Первая и вторая зоны Бриллюэна для примитивной кубической кристаллической решетки, изображенной на рис. 4.4

Сказанное выше позволяет утверждать, что первая зона Бриллюэна определяет свойства и особенности поведения всех волн в кристалли-

ческой решетке (электромагнитных, рентгеновских, дебройлевских, тепловых), в то время как устройство элементарной ячейки в кристаллической структуре определяет все физические свойства кристаллов.

Правила построения зон Бриллюэна. Строятся зоны Бриллюэна следующим образом. Каждые два ближайших узла обратной решетки соединяются прямой линией, и в середине этого отрезка перпендикулярно к нему проводится плоскость. Образовавшийся в результате пересечения плоскостей многогранник и есть первая зона Бриллюэна. Далее точно так же строятся вторая, третья и т. д. зоны. Эта процедура аналогична построению ячейки Вигнера — Зейтца в прямой решетке. На рис. 4.5 в качестве примера представлены первая и вторая зоны Бриллюэна для примитивной кубической решетки, изображенной на рис. 4.4.

4.3. Основные следствия динамической теории рассеяния

Основные следствия динамической теории таковы:

- во-первых, образуются две проходящие и две дифрагированные волны. Причем волновые векторы этих волн различаются на величину расщепления листов дисперсионной поверхности. Концы волновых векторов Q_1 и Q_2 могут перемещаться только по листам дисперсионной поверхности (см. рис. 4.3), пространство между которыми является запрещенной областью для концов волновых векторов;
- во-вторых, эти волны связаны между собой и образуют единое волновое поле. Из классической механики известно, что связанные волны взаимодействуют между собой, т. е. возникает передача энергии от одной волны в другую и обратно. Эта ситуация очень похожа на случай двух связанных маятников в механике.

Маятниковый эффект. Рассмотрим в качестве примера систему двух связанных маятников. Выведем из положения равновесия маятник 1. Он начнет колебаться, и по системе связи (пружина) будет передавать энергию маятнику 2. Амплитуда колебаний маятника 2 постепенно будет увеличиваться, амплитуда маятника 1 — уменьшаться. В некоторый момент времени маятник 1 на мгновение остановится, а маятник 2 будет иметь максимальную амплитуду. В следующее мгновение начнется обратный процесс передачи энергии от маятника 2 маятнику 1. Если считать, что затухание отсутствует, то процесс будет продолжаться бесконечно. Это явление при колебаниях двух связанных маятников в механике получило название *маятникового эффекта* (рис. 4.6).

Это явление становится более понятным, если численно промоделировать волновое поле внутри треугольника рассеяния при помощи уравнений Такаги — Топена (см. об этом в параграфе 4.4). На рис. 4.7 показан результат такого моделирования. Так как в кристалле распространяются две проходящие и две дифрагированные волны за счет двух ветвей дисперсионной поверхности с различающимися волновыми

векторами, суммарное поле внутри кристалла промоделировано по глубине с периодом, равным экстинкционной длине. Этот эффект и наблюдается на расчетных картинках — это и есть маятниковый эффект.

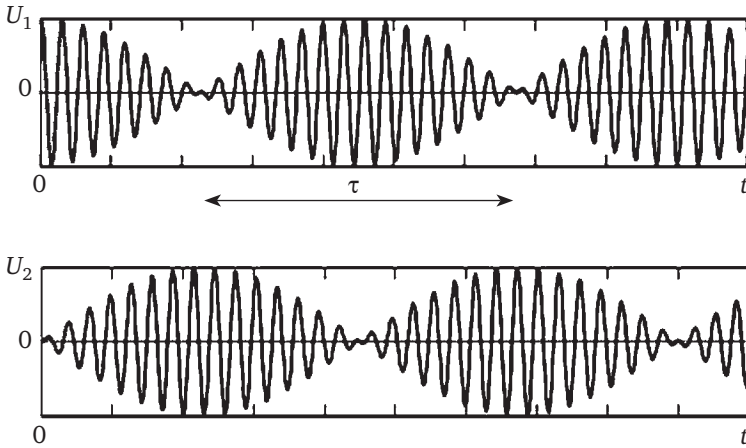


Рис. 4.6. Изменения энергии в системе двух связанных маятников: U_1, U_2 — амплитуды колебаний первого и второго маятников; τ — период колебаний; t — текущее время

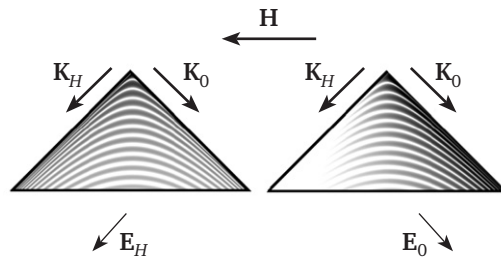


Рис. 4.7. Численное моделирование волнового поля в кристалле в плоскости рассеяния (поверхность кристалла (111), отражающие плоскости (224), излучение MoK_{α}):

K_0 — волновой вектор падающей волны; K_H — волновой вектор дифрагированной волны; E_0 — проходящая волна; E_H — дифрагированная волна; H — вектор дифракции (перпендикулярен системе отражающих плоскостей, дифракция в геометрии Лауэ)

Это явление наблюдается на экспериментальных рентгеновских топограммах. На рис. 4.8 приведена рентгеновская топограмма клиновидного монокристалла кремния, полученная по схеме А. Р. Ланга [7]. На краю клина наблюдаются маятниковые полосы, параллельные краю клина, связанные с передачей энергии от одной волны к другой и обратно.

Глубина по толщине кристалла, на которой происходит полная перекачка энергии из одной волны в другую, получила название *экстинк-*

ционной длины. Это один из важнейших параметров динамической теории рассеяния рентгеновских лучей.

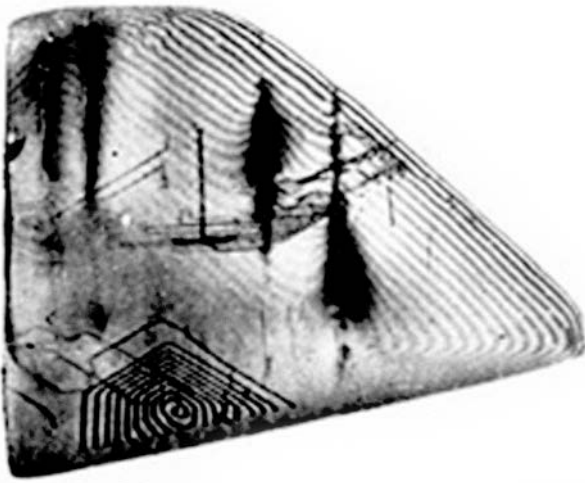


Рис. 4.8. Рентгеновская топограмма клиновидного монокристалла кремния, полученная по схеме А. Р. Ланга [7]

Экстинкционная длина обозначается через Λ и определяется формулой

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\Delta K|} = \frac{\lambda \cos \theta}{C \sqrt{\chi_H \chi_{\bar{H}}}}. \quad (4.15)$$

Здесь $|\Delta K|$ — расстояние между вершинами гипербол листов дисперсионных поверхностей Q_1 и Q_2 (рис. 4.3). Это расстояние в точном брэгговском положении.

Эффект Бормана. Расчеты, сделанные М. Лауэ (1931), показали, что волны, связанные с первым и вторым листами дисперсионной поверхности, имеют разные коэффициенты поглощения в кристаллической решетке:

$$\mu_{1,2} = \frac{\mu_0}{\cos \theta} \left(1 \pm C \frac{\chi_H''}{\chi_0''} \right). \quad (4.16)$$

Здесь μ_0 — фотоэлектрический коэффициент поглощения;

$$\mu_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \chi_0'',$$

где χ_0'' и χ_H'' — мнимые части Фурье-компонент поляризуемости ($\chi_H = \chi_H' + i\chi_H''$) имеют порядок 10^{-5} .

Оценки величины второго слагаемого в формуле (4.16) дают величину, близкую к единице $\chi_0'' \approx \chi_H'' \sim 10^{-6}$. Отсюда следует, что коэффици-

ент поглощения для волны, связанной с верхним листом дисперсионной поверхности, оценивается как

$$\mu_1 \sim \frac{0,3\mu_0}{\cos\theta}.$$

Соответственно, для нижнего листа

$$\mu_2 \sim \frac{2\mu_0}{\cos\theta}.$$

Волну с индексом 1 называют *аномальной*, или *бормановской*, *волной*, а волну с индексом 2 — *нормальной волной*. Следствием этого различия¹ нормальной и аномальной волн является эффект, открытый Х. Борманом в 1941 г. На рис. 4.9 показан результат экспериментов Х. Бормана: приведены три топограммы кристалла кремния, полученные в расходящемся пучке. В ходе эксперимента толщина кристалла t уменьшалась путем механической и химической полировки [8].

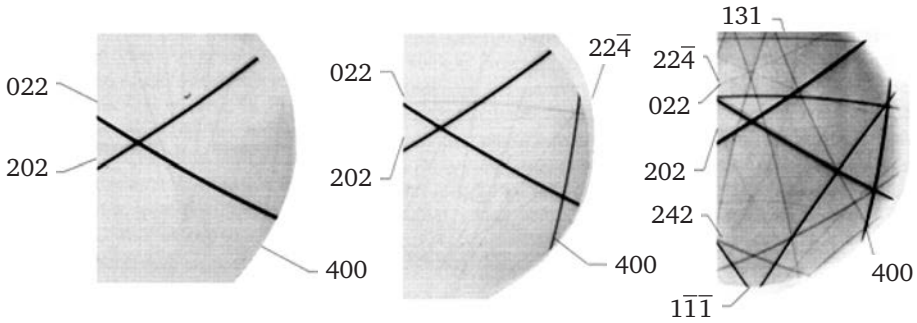


Рис. 4.9. Топограммы для трех толщин монокристалла кремния.

Поверхность кристалла (110), излучение Cu анода:

$a - t = 1,2$ мм; $\mu_0 t = 42$; $b - t = 0,5$ мм; $\mu_0 t = 17,5$; $c - t = 0,23$ мм; $\mu_0 t = 8$ [8]

Рассмотрим изображения на рис. 4.9, переходя от тонкого кристалла к толстому. На топограмме рис. 4.9, c (толщина кристалла $t = 0,23$ мм) наблюдается множество дифракционных линий, полученных отражением от разных плоскостей. По мере увеличения толщины кристалла (от $t = 0,5$ мм до $t = 1,2$ мм) на рис. 4.9, b и рис. 4.9, a яркости линий уменьшаются и, наконец, на рис. 4.9, a остаются только отражения от плоскостей (022) и (202), перпендикулярных поверхности кристалла (симметричный случай дифракции). Причем яркость этих линий меняется практически

¹ В 1930-е гг. М. Лауэ не придавал особого значения этому интересному факту, так как в то время практически отсутствовали кристаллы высокого совершенства, на которых это явление можно было бы проверить экспериментально. Природные кристаллы, как правило, имеют множество дефектов (дислокаций, точечных дефектов, границ зерен, кластеров и пр.), и динамическое приближение рассеяния в таких кристаллах работать не будет, а значит, и экспериментально проверить этот эффект тогда было невозможно. Искусственно выращенные кристаллы высокого совершенства (например, кремний) появились значительно позже.

мало. Для этих линий на первый взгляд нарушается закон поглощения. Однако это не так: при учете динамического рассеяния в кристалле распространяются две волны (нормальная и аномальная), имеющие разные коэффициенты поглощения. Это и есть эффект аномального прохождения рентгеновских волн, получивший название «*эффект Бормана*».

4.4. Уравнения Такаги — Топена

Проведенный выше анализ дисперсионных соотношений достаточно сложно обобщить на случай, если в кристалле имеются локальные области, отклоняющиеся от точной брэгговской ориентации (локальные микродеформации). С. Такаги (1962) [9] и, независимо, Д. Топен (1964) [10] получили систему дифференциальных уравнений, описывающих самосогласованное волновое поле в кристалле, содержащем локальные области микродеформаций.

Для описания микроискажений кристалла вводится поле смещения $\mathbf{U}(\mathbf{r})$, связанное с каким-либо дефектом. Учитывая, что основной характеристикой среды является поляризуемость, естественно ввести локальную деформацию среды в поляризуемость. Будем также полагать, что это поле смещений достаточно медленно меняется в пространстве, т. е. на расстояниях порядка экстинкционной длины, тогда вместо координаты \mathbf{r} необходимо записать $\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r})$, т. е.

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{hkl} \chi_{hkl} \cdot e^{i(\mathbf{H}, (\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r})))} = \sum_{hkl} \chi_{hkl} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r})} e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{U}(\mathbf{r}))}. \quad (4.17)$$

Если искажения достаточно слабо меняются на расстоянии экстинкционной длины, т. е.

$$\left| \frac{\partial |\mathbf{U}(\mathbf{r})|}{\partial \mathbf{r}} \right| \ll 1,$$

то после несложных, но достаточно громоздких преобразований уравнение (4.9) для случая двухволнового рассеяния, когда на сферу Эвальда попадает только два узла обратной решетки, примет вид

$$\begin{cases} 2i \left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathbf{D}_0 = \chi_{-1} \mathbf{C} \mathbf{D}_1, \\ 2i \left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathbf{D}_1 = \chi_1 \mathbf{C} \mathbf{D}_0 - \alpha(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{D}_1. \end{cases} \quad (4.18)$$

Функция

$$\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_0 - 2 \left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} \right) (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{U}(\mathbf{r}))$$

описывает локальные разориентации решетки, связанные с полем $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ дефекта.

Система уравнений (4.18) носит название *уравнений Такаги — Топена*. Эти уравнения являются основой для расчетов изображения дефектов любого вида. Для большинства случаев дефектов кристаллической решетки решение этих уравнений может быть проведено лишь численно.

Для расчета дифракционного изображения какого-либо дефекта необходимо найти значения амплитуд поля \mathbf{D}_0 и \mathbf{D}_1 в узлах сетки (x_i, y_i) , на которую разбивается все поле дифракционной топограммы (рис. 4.10, а). Распределение интенсивности дифрагированной волны на выходной поверхности кристалла для случая неполяризованного излучения будет определяться сложением интенсивностей для двух поляризаций:

$$I(x, y) = \frac{1}{2} [|D(x, y)|_o^2 + |D(x, y)|_n^2]. \quad (4.19)$$

Для решения уравнений подобного типа обычно используется метод конечных разностей. Задача считается в точках сетки (x_i, y_i) для каждого фиксированного y_j , для двух значений поляризации, т. е. в каждом сечении, образованном дифракционными векторами $\mathbf{K}_0, \mathbf{K}_1$ (так называемого *треугольника Бормана*). На рис. 4.10, б показаны схемы разбиения дифракционного изображения на элементы для численного расчета методом конечных разностей. Вся поверхность кристалла, для которого проводится моделирование, разбивается на сетку (см. рис. 4.10, а). Для каждого узла сетки решаются уравнения Такаги — Топена. В результате получается матрица чисел вычисленных интенсивностей, которые отображаются на сетке в виде точек соответствующей яркости (см рис. 4.10, б). Изображение каждой нижней строки рис. 4.10, б переносится на сетку рис. 4.10, а, в результате получается численная рентгеновская топограмма дефекта, для которого проводилось моделирование.

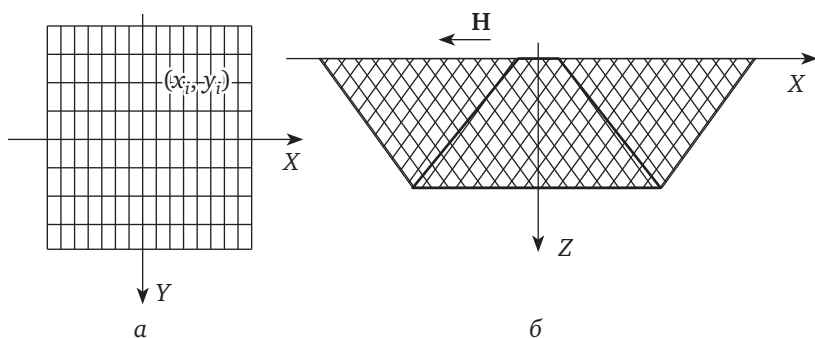


Рис. 4.10. Схемы разбиения дифракционного изображения на сетку, в узлах которой решаются уравнения Такаги — Топена:

а — сетка, в узлах которой вычисляется интенсивность на рентгеновской топограмме; б — сетка для вычислений по методу конечных разностей в плоскости рассеяния

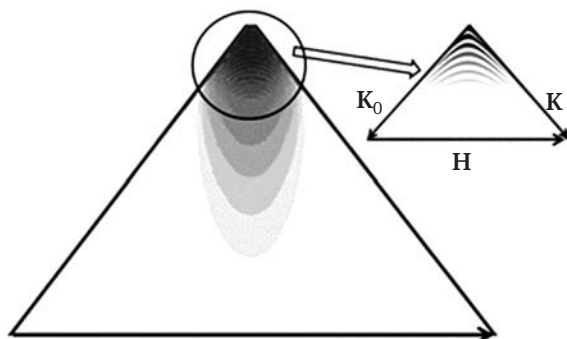


Рис. 4.11. Результат численного моделирования волнового поля дифрагированной волны в треугольнике рассеяния

На рис. 4.11 представлен результат численного моделирования волнового поля дифрагированной волны внутри треугольника рассеяния, выполненного путем решения уравнений Такаги — Топена для идеального кристалла кремния. В вершине треугольника рассеяния и особенно на врезке хорошо видны осцилляции (интерференция — маятниковый эффект) волнового поля (нормальной и аномальной волн) в виде характерных гипербол. Дисперсионная поверхность в окрестности точного брэгговского положения расщепляется на два листа, в треугольнике рассеяния распространяются две дифрагированные волны, которые интерферируют, и в результате образуется наблюдаемая картина осцилляций. По мере продвижения волнового поля по толщине кристалла нормальная волна ослабляется за счет более интенсивного поглощения и постепенно совсем исчезает. Далее в глубь кристалла распространяется только одна аномальная (бормановская) волна. Это и есть численно смоделированный эффект Бормана. Из рис. 4.11 следует, что аномально проходящая волна стягивается к центру треугольника рассеяния.

4.5. Примеры решения типовых задач

В данном параграфе рассмотрим решение двух типовых задач по теме «Физические основы динамической теории рассеяния».

Задача 4.1

Определите экстинкционную длину для отражения (220) монокристалла кремния (для излучений MoK_{α_1} и CuK_{α_1}).

Параметр решетки для кремния $a = 5,4306 \text{ \AA}$, длины волн соответствующих излучений — $\lambda_{\text{MoK}_{\alpha_1}} = 0,70926 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha_1}} = 1,54051 \text{ \AA}$. Фурье-компонента поляризуемости для плоскостей типа (220):

- для MoK_{α} -излучения $\chi_{(220)} = (2,04 + i0,017) \cdot 10^{-6}$;
- для CuK_{α} -излучения $\chi_{(220)} = (9,74 + i0,340) \cdot 10^{-6}$.

Решение

Экстинкционная длина — это толщина кристалла, на которой происходит полная передача энергии от нормальной волны к аномальной

и обратно за счет маятникового эффекта. Величина экстинкционной длины определяется соотношением (4.15)

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\Delta\mathbf{K}|} = \frac{\lambda \cos\theta}{C\sqrt{\chi_H\chi_{\bar{H}}}}.$$

Здесь величина $|\Delta\mathbf{K}|$ — минимальное расстояние между ветвями дисперсионной поверхности в точном положении Брэгга. Параметры χ_H и $\chi_{\bar{H}}$ — Фурье-компоненты поляризуемости монокристалла для плоскостей (hkl) и соответствующего излучения. Если кристалл центросимметричный, то $\chi_H = \chi_{\bar{H}}$. Параметр C — фактор поляризации.

Положим для простоты расчетов $C = 1$. Для кубического кристалла межплоскостное расстояние d определяется квадратичной формой (1.9)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Таким образом, для вычисления экстинкционной длины необходимо определить величину $\cos\theta$ для отражения от плоскостей с индексами (hkl) :

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \sin^2\theta} = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{4d^2}} = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}}.$$

Для MoK_α -излучения

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \frac{0,711^2 \cdot 8}{4 \cdot 5,4306}} = 0,902$$

и, следовательно, экстинкционная длина

$$\Lambda = 0,711 \cdot \frac{0,902}{2,04 \cdot 10^{-6}} = 3,144 \cdot 10^5 \text{ \AA} = 3,144 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 31,44 \text{ мкм}.$$

Для CuK_α -излучения

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \frac{1,54^2 \cdot 8}{4 \cdot 5,4306}} = 0,355$$

и, соответственно, экстинкционная длина

$$\Lambda = 1,54 \cdot \frac{0,355}{9,74 \cdot 10^{-6}} = 5,615 \cdot 10^3 \text{ \AA} = 5,615 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,5615 \text{ мкм}.$$

Задача 4.2

Определите количество экстинкционных полос, которое будет наблюдаться на топограмме кристалла кремния с клиновидным срезом на краю (рис. 4.12). Толщина кристалла — 450 мкм, поверхность кристалла перпендикулярна вектору $[111]$, топограмма снята на отражении (220) , перпендикулярном поверхности кристалла на излуче-

нии MoK_{α_1} ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$). Фурье-компонента поляризуемости кристалла для этого случая $\chi_{(\bar{2}20)} = (2,04 + i0,017) \cdot 10^{-6}$. Параметр решетки для кремния $a = 5,4306 \text{ \AA}$.

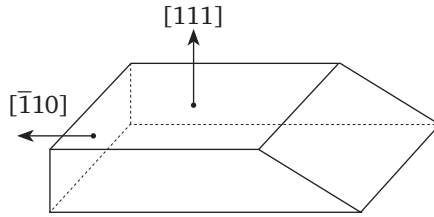


Рис. 4.12. Геометрия кристалла

Решение

Количество экстинкционных полос определяется отношением толщины кристалла t к величине экстинкционной длины Λ :

$$n = \frac{t}{\Lambda}.$$

Экстинкционная длина определяется по формуле (4.15)

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\Delta\mathbf{K}|} = \frac{\lambda \cos\theta}{C\sqrt{\chi_H\chi_{\bar{H}}}}.$$

Подставляя в формулу (4.15) соответствующие константы, получаем

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \frac{0,711^2 \cdot 8}{4 \cdot 5,4306}} = 0,902;$$

$$\Lambda = 0,711 \cdot \frac{0,902}{2,04 \cdot 10^{-6}} = 3,144 \cdot 10^5 \text{ \AA} = 3,144 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 31,44 \text{ мкм};$$

$$n = \frac{450}{31,44} = 14,3.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Как трактуется термин «поляризуемость вещества»?
2. Почему коэффициент поглощения любого вещества для рентгеновского излучения меньше единицы?
3. Что понимается под динамическим приближением теории рассеяния?
4. Охарактеризуйте волновое поле в идеальном кристалле.
5. Что обозначает понятие «дисперсионная поверхность»?
6. Какой физический смысл имеет понятие «экстинкционной длины»?
7. Почему возникает расщепление дисперсионных поверхностей вблизи границы зоны Бриллюэна?
8. В чем суть двухволнового приближения в совершенном кристалле?
9. Какой физический смысл имеют дисперсионные уравнения? Какие параметры волнового поля они связывают?

10. Каковы важнейшие следствия динамической теории рассеяния?
11. В чем состоит физический смысл явления «маятниковый эффект»?
12. Объясните физический смысл эффекта Бормана. Как данный эффект проявляется в эксперименте?
13. Охарактеризуйте волновое поле в кристалле с искажениями.
14. Какие уравнения являются основой для расчетов изображения дефектов любого вида?
15. Что обозначает термин «локальные искажения кристаллической решетки»? Из чего складываются такие искажения?

Задачи для самостоятельной работы

- 4.1. Определите, на какой глубине в монокристалле кремния при отражении от системы плоскостей (220) интенсивность нормальной и аномальной волн для излучения $\text{MoK}_{\alpha 1}$ будут различаться в 10 раз. Поверхность кристалла параллельна плоскостям (111).
- 4.2. Изобразите на рисунке, как строятся вторая и третья зоны Бриллюэна.
- 4.3. Определите величину расщепления дисперсионной поверхности Δk в точном брэгговском положении для отражения от плоскостей (220) кристалла кремния в геометрии, соответствующей рис. 4.12.

Рекомендуемая литература

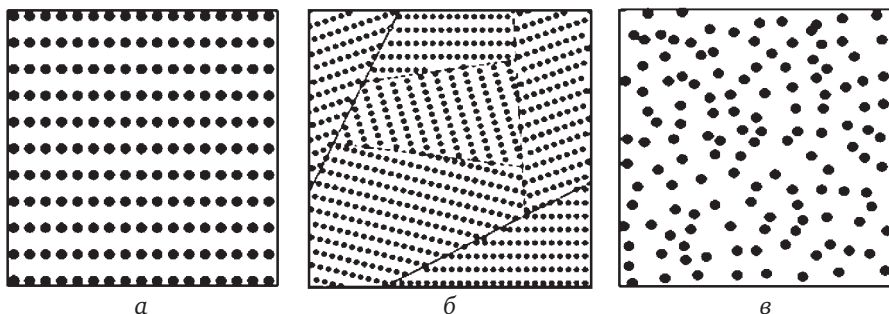
1. Каули, Дж. Физика дифракции / Дж. Каули. — М. : Мир, 1976.
2. Харкевич, А. А. Спектры и анализ / А. А. Харкевич. — М. : Физматгиз, 1962.
3. Пейн, Г. Физика колебаний и волн / Г. Пейн. — М. : Мир, 1979.
4. Иверонова, В. И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М. : МГУ, 1978.
5. Пинскер, З. Г. Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер. — М. : Наука, 1982.
6. Инденбом, В. Л. Проблема изображения в рентгеновской оптике / В. Л. Инденбом, Ф. Н. Чуковский // Успехи физических наук. — 1972. — Т. 107. — № 2. — С. 229—2265.
7. Authier, A. Three dimensional X-ray topographic studies of internal deformations sources in silicon / A. Authier, A. R. Lang // J. Appl. Phys. — 1964. — Vol. 35. — P. 1956—1959.
8. Borrmann, G. Über Extinktionsdiagramme der Röntgenstrahlen von Quarz / G. Borrmann // Z. Phys. — 1941. — Vol. 42. — P. 157—162.
9. Takagi, S. Dynamical Theory of Diffraction Application to Crystals with Any Kind of Small Distortion / S. Takagi // Acta Cryst. — 1962. — Vol. 15. — P. 1311—1312.
10. Taupen, D. Theorie Dynamique de la Diffraction des Rayons X par les Cristaux Deformes / D. Taupen // Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. — 1964. — Vol. 87. — P. 469—511.

Глава 5

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИССЛЕДУЕМОГО МАТЕРИАЛА

5.1. Основные сведения о структуре материалов

Характерные типы твердых веществ. Вначале кратко рассмотрим, что представляет собой структура современных материалов. Мы привыкли считать, что любое вещество может находиться в трех состояниях: в газообразном, жидком и конденсированном (твердом), а в твердом состоянии возможны три модификации: кристаллическая, поликристаллическая и аморфная. На рис. 5.1 схематически проиллюстрирована эта ситуация.



**Рис. 5.1. Схемы трех состояний
твердого конденсированного вещества:**

а — кристаллического; *б* — поликристаллического;
в — аморфного

Однако новейшие исследования показывают, что это очень упрощенный подход. Даже «простая» вода имеет несколько структурных модификаций (фаз). Твердые вещества имеют около десятка типов структурных состояний. В настоящее время принято классифицировать объекты по соотношению параметров ближнего и дальнего порядка:

- *ближний порядок* — закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов или молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц;

- *дальний порядок* — закономерное расположение частиц вещества в пространстве на неограниченно больших расстояниях.

Согласно этому подходу можно выделить некоторые наиболее характерные типы твердых веществ: аморфные вещества; поликристаллы, монокристаллы, квазикристаллы, модулированные кристаллы, паракристаллы, низкоразмерные системы, нанокристаллы¹.

Аморфные вещества характеризуются наличием только ближнего порядка. Важнейшей структурной характеристикой аморфных веществ является функция вероятности распределения межатомных расстояний. Как правило, это несколько кратчайших межатомных расстояний в молекулах или в относительно жестких атомных группировках. Если сильно упростить ситуацию, то это замороженная жидкость, не успевшая закристаллизоваться.

Поликристаллическая модификация материалов состоит из большого количества маленьких кристаллов, ориентации которых в пространстве равновероятны. Дальний порядок в поликристаллах существует в каждом отдельном кристаллике. Это означает, что модель поликристалла в обратном пространстве представляет собой бесчисленное множество концентрических сфер, радиусы которых равны модулям векторов обратной решетки, соответствующих плоскостям прямой решетки с индексами (hkl).

Монокристаллическая модификация вещества характеризуется дальним порядком, т. е. структура полностью описывается вектором трансляции на большие расстояния.

Квазикристалл — твердое тело, характеризующееся симметрией пятого порядка, запрещенной в классической кристаллографии, и одновременно наличием дальнего порядка (например, кристаллы $Al_{69,5}Pd_{21}Mn_{9,5}$).

Модулированные структуры характеризуются периодическим изменением параметров кристаллической структуры в пространстве или вдоль одного из направлений.

Паракристаллы характеризуются наличием *непериодических* «накапливаемых» смещений атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла. Накопление смещений атомов (микродоформаций кристаллической структуры) приводит к постепенной потере дальнего порядка на некоторых характерных расстояниях, определяющих размеры областей когерентного рассеяния.

Низкоразмерные системы представляют собой объекты (совокупность объектов), имеющие дальний порядок только в одном (нити) или двух (атомные плоскости) измерениях.

¹ Описание характеристик и основных типов твердого состояния вещества см.: Цыбуля С. В., Черепанов С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов : учеб. пособие. Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2009.

Наносистемы — системы, содержащие структурные элементы размером от 1 до 100 нм, определяющие их основные свойства и характеристики в целом. Важнейшая особенность таких структур — соизмеримость внутренней энергии кристаллитов и энергии границ зерен.

Два подхода к исследованию дифракционной картины. Выше было установлено, что анализ дифракционной картины любого вещества позволяет узнать, как устроено это вещество. Это значит, что дифракционная картина позволяет определить множество структурных характеристик вещества: симметрию кристалла; тип кристаллической решетки; параметры элементарной ячейки a , b , c , α , β , γ ; координаты атомов в элементарной ячейке; размеры и форму зерен; микронапряжения на границах зерен; типы дефектов кристаллической структуры, их количество и топографию.

В структурном анализе существует два подхода в исследовании дифракционной картины. Исторически первая группа методов — это методы, основанные на фотографической регистрации дифракционной картины, т. е. *фотометоды*. Дифракционная картина регистрируется на фотопленке и далее анализируется. Эти методы интенсивно развивались до середины XX в. Для экспериментальной реализации фотометодов используются специальные устройства — рентгеновские камеры. *Рентгеновская камера* — это прибор для регистрации рентгеновского излучения, рассеянного на изучаемом образце. Регистрация обычно осуществляется на специальной рентгеночувствительной фотопленке или фотопластинке. В конструкцию рентгеновской камеры обычно входят коллиматор рентгеновского излучения, устройство для установки и юстировки образца (гониометрическая головка), кассета, в которой располагается фотопленка, механизм поворотов образца, а в некоторых методиках и механизм движения кассеты, устройство для установки рентгеновской камеры на источнике рентгеновского излучения.

В середине прошлого столетия появилась новая группа методов структурного анализа — *рентгеновская дифрактометрия*, предполагающая использование дифрактометров. *Дифрактометры* — это приборы, состоящие из источника рентгеновского излучения, специального гониометрического устройства, позволяющего выполнять и регистрировать необходимую пространственную ориентацию исследуемого кристалла-образца; устанавливать и регистрировать дифракционный угол, а также пространственное положение детектора квантов рентгеновского излучения, т. е. прибора, измеряющего интенсивность дифрагированного луча.

В дифрактометрии каждая точка обратного пространства изучается последовательно. Это главное отличие дифрактометрического метода регистрации дифракционной картины от фотометодов. В дифрактометрии имеется возможность исследовать пространственную структуру каждого узла обратной решетки. При этом существенно повышается точность определения интенсивности, положения и формы дифракционных рефлексов (узлов обратной решетки).

В настоящей главе вначале будут рассмотрены несколько фотометодов, важных для понимания физики рентгеноструктурного анализа, а затем возможности и основные особенности рентгеновской дифрактометрии. Несмотря на то что фотометоды структурного анализа уходят в прошлое, такое построение изложения позволяет более наглядно объяснить сложные взаимосвязи пространства-объекта и дифракционной картины (Фурье-образа объекта).

Анализ дифракционной картины, кратко описанный в параграфе 3.1, обычно включает три основных этапа.

1. *Исследование геометрии дифракционной картины* дает информацию о симметрии кристаллической структуры, о классе (сингонии) симметрии, позволяет измерить параметры элементарной ячейки кристалла. Далее из анализа погашенных интенсивностей определяется пространственная группа кристалла.

Для решения этих задач обычно используются стандартные методы рентгеноструктурного анализа: метод Лауэ (лауэграммы), рентгенограммы вращения и качания, метод Дебая — Шеррера (дебаеграммы), дифрактометрия.

2. *Измерение интенсивностей дифракционных отражений* в конечном счете позволяет определить координаты атомов в элементарной ячейке кристалла.

На ранних этапах развития структурного анализа для этих целей использовались фотометоды, применялись рентгеновские гониометры Вайсенберга и схемы де Йонга — Боумана для регистрации неискаженных срезов обратной решетки. Интенсивности дифракционных рефлексов определялись методом фотометрирования рентгенограмм. В настоящее время такие исследования проводятся на автоматизированных рентгеновских дифрактометрах.

Следует отметить, что в решении этой задачи имеются определенные сложности. Дело в том, что в эксперименте мы можем измерить интенсивности дифракционных рефлексов и определить величины структурных амплитуд $|F(hkl)|$. А вот фазы дифракционных рефлексов $\alpha(hkl)$ практически недоступны для измерений.

3. *Исследование формы и тонкой структуры дифракционных рефлексов* (узлов обратной решетки) дает информацию о реальной структуре кристалла. Другими словами, получают сведения о размерах кристаллических зерен, о локальных микродеформациях на границах, о дефектах кристаллической решетки, их типе и количестве, об их распределении в объеме кристалла. Этот раздел рентгеноструктурного анализа получил название «рентгеновская топография» (иногда используют термин «рентгеновская микроскопия»).

Ниже будут рассмотрены некоторые методы анализа рентгеновской дифракционной картины с целью получения структурных характеристик исследуемых материалов.

5.2. Анализ геометрии дифракционной картины

5.2.1. Наиболее распространенные фотометоды рентгеноструктурного анализа

5.2.1.1. Метод Лауэ

Метод Лауэ — простейший метод получения дифракционной картины монокристалла — лауэграммы. Различают схемы получения лауэграмм на прохождение (на просвет) и на отражение (рис. 5.2).

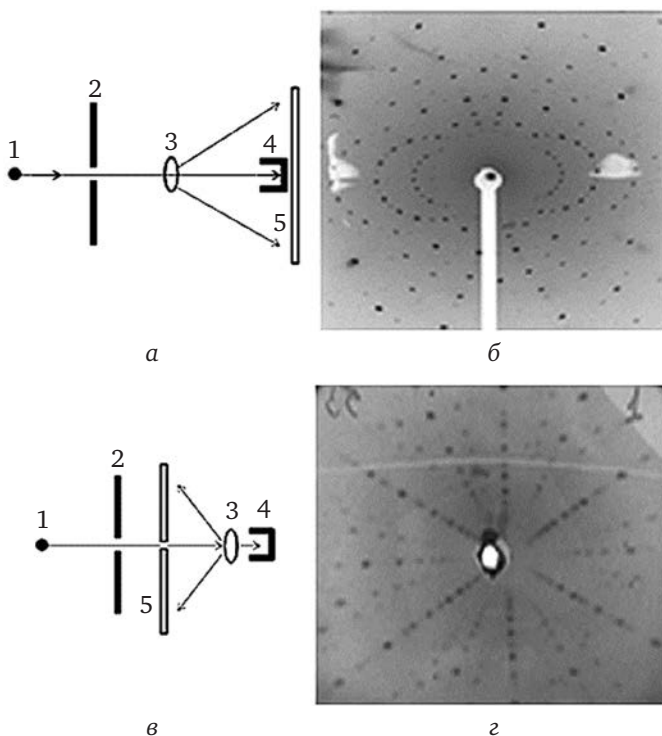


Рис. 5.2. Схемы получения лауэграмм:

- а — геометрия съемки на прохождение (метод передней съемки);
- б — лауэграмма; в — геометрия съемки на отражение (метод задней (обратной) съемки); г — эпиграмма; 1 — источник рентгеновского излучения;
- 2 — коллиматор; 3 — образец; 4 — ловушка рентгеновского пучка;
- 5 — фотопленка

Даже беглый взгляд на лауэграмму (рис. 5.2, б) приводит к выводу, что все рефлексы на рентгенограмме расположены вдоль каких-то линий, а их положения и форма подчиняются каким-то правилам. На рис. 5.3 показаны две лауэграммы одного и того же монокристалла берилла в двух различных ориентациях. На рис. 5.3, а в качестве примера выделены кривые 1 и 2, вдоль которых концентрируется часть рефлексов.

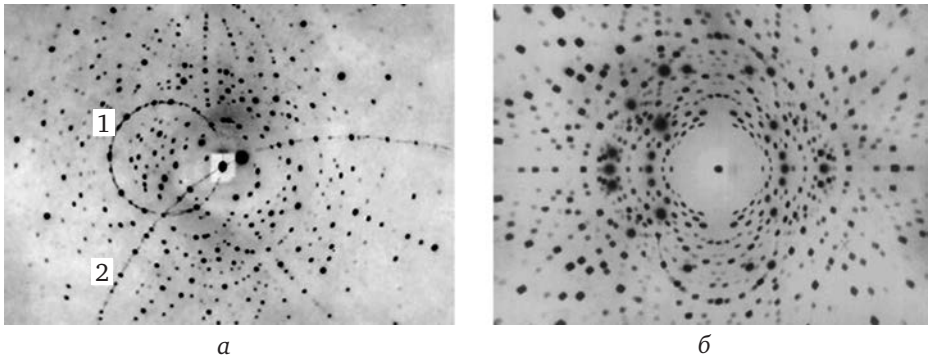


Рис. 5.3. Рентгенограммы монокристалла берилла в двух ориентациях:

- a* — рентгенограмма соответствует случайной ориентации;
- б* — на рентгенограмме наблюдается ось симметрии второго порядка, совпадающая с осью рентгеновского пучка и перпендикулярная плоскости рентгенограммы

Для того чтобы разобраться, как группируются дифракционные рефлексы в методе Лауэ, необходимо вспомнить очень важное понятие кристаллографической зоны, рассмотренное в главе 1 (см. параграф 1.5). *Кристаллографической зоной* (или *поясом*) называется совокупность плоскостей, параллельных одному направлению — оси зоны. Для того чтобы какая-либо плоскость принадлежала к зоне, необходимо, чтобы эта плоскость была параллельна оси зоны. Все плоскости зоны имеют разные межплоскостные расстояния, и поэтому дифракционные отражения от этих плоскостей будут происходить под разными дифракционными углами, а в полихроматическом излучении отражаться будут разные длины волн.

На рис. 5.4 показаны три возможные ориентации оси кристаллографической зоны N_1N_2 относительно оси падающего рентгеновского пучка SS_0 . Если ось зоны параллельна оси пучка (рис. 5.4, *a*), дифракционные отражения не возникают, так как все плоскости параллельны падающему пучку рентгеновского излучения. В случае когда ось зоны перпендикулярна оси пучка (рис. 5.4, *б*), дифракционные рефлексы будут располагаться вдоль прямой линии S_i , перпендикулярной оси зоны и оси пучка. Наконец, когда ось зоны расположена под углом к падающему рентгеновскому пучку (рис. 5.4, *в*), рефлексы будут располагаться на линиях, определяемых сечениями конуса плоскостью детектора — фотопленки P . Это следует из того, что угол, под которым падает рентгеновский луч, для всех плоскостей зоны одинаковый и равен углу между осью зоны и осью пучка. Значит, дифрагированный луч должен отражаться от каждой плоскости зоны под таким же углом. Следовательно, все дифрагированные лучи, отраженные от плоскостей зоны, образуют коническую поверхность с осью, совпадающей с осью зоны. Поэтому в зависимости от угла между осью рентгеновского пучка и осью кристаллографической зоны на плоскости фотопленки будут

фиксироваться дифракционные рефлексы вдоль прямых линий, эллипсов, парабол или гипербол (сечения конуса плоскостью — сечения второго порядка). Эти линии в структурном анализе получили название *зональных кривых*.

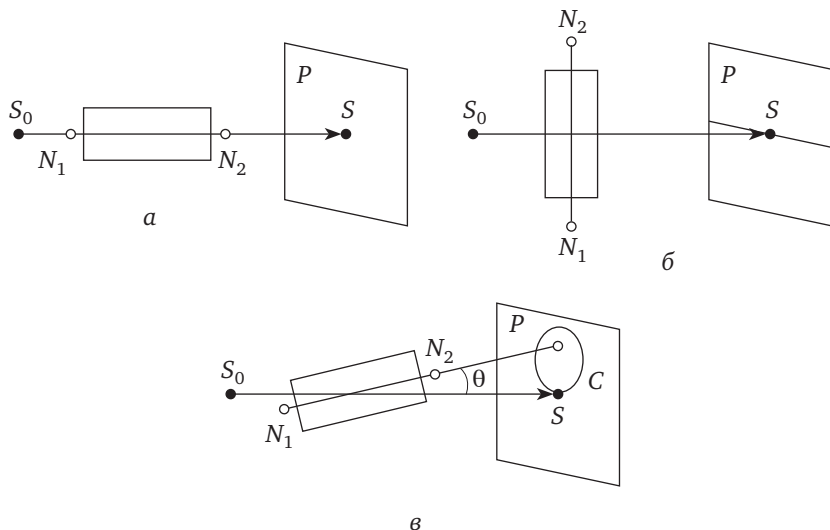


Рис. 5.4. Возможные ориентации оси кристаллографической зоны относительно падающего рентгеновского пучка в схемах получения лауэграмм:

a — ось кристаллографической зоны параллельна оси рентгеновского пучка; *б* — ось кристаллографической зоны перпендикулярна оси рентгеновского пучка; *в* — ось кристаллографической зоны расположена под углом к оси рентгеновского пучка; S_0S — ось рентгеновского пучка; N_1N_2 — ось кристаллографической зоны; P — детектор (фотопленка); C — линия, вдоль которой располагаются дифракционные рефлексы; θ — угол между осью рентгеновского пучка и осью зоны.

Для получения лауэграмм используется полихроматический спектр излучения. Это и тормозной спектр (непрерывный или белый спектр), и характеристические линии. Допустим, что используемый спектр ограничивается интервалом длин волн от λ_1 до λ_2 , как показано на рис. 5.5, *a*.

Опишем эту ситуацию в схеме Эвальда. Обратная решетка нашего кристалла изображена на рис. 5.5, *б*. Выберем начальный узел обратной решетки O — и, следовательно, пучок рентгеновского излучения падает в эту точку. Построим две сферы Эвальда радиусами R_1 и R_2 , соответствующими двум крайним длинам волн λ_1 и λ_2 выбранного интервала спектра. Так как кристалл в схеме Лауэ неподвижен, в отражающее положение попадают все узлы обратной решетки (т. е. плоскости кристалла), лежащие внутри пространства между сферами Эвальда 1 и 2, имеющими радиусы $R_1 = 1/\lambda_1$ и $R_2 = 1/\lambda_2$ соответственно. Пространство между этими сферами выделено серым цветом. Так как спектр излу-

ния непрерывен, все узлы обратной решетки, лежащие между этими сферами, будут отражать каждый свою длину волны. Поэтому все рефлекссы на лауэграмме будут цветными, т. е. условие дифракции будет выполняться для каждого узла обратной решетки (плоскости прямой решетки) на своей длине волны, удовлетворяющей условию Вульфа — Брэгга. На рис. 5.5, б в качестве примера пунктиром проведена одна из бесконечного множества таких промежуточных сфер Эвальда.

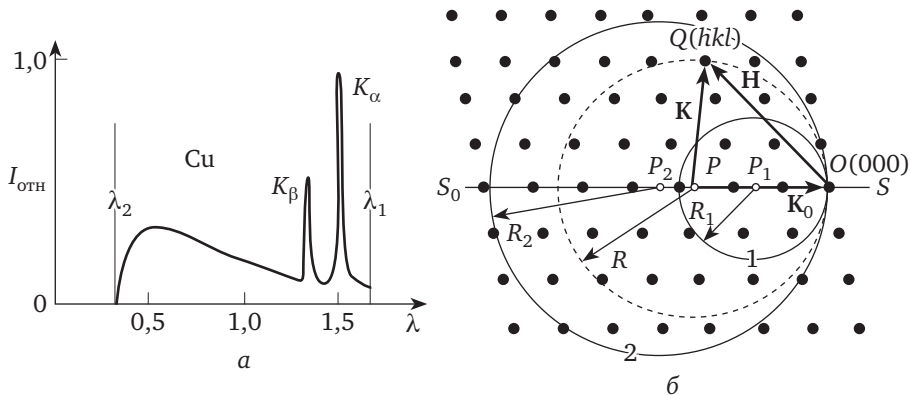


Рис. 5.5. Схема, иллюстрирующая образование лауэграммы.

a — рентгеновский спектр, участвующий в дифракции, ограниченный интервалом длин волн λ_1 — λ_2 ; *б* — геометрия Эвальда;
 1 и 2 — сферы Эвальда, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 ;
 P, P_1, P_2 — центры сфер Эвальда; S_0S — ось рентгеновского пучка;
 — одна из сфер, соответствующая длине волны, лежащей в интервале λ_1 — λ_2

Таким образом, исследуя положения рефлекссов на лауэграмме, сложно определить, отражением от какой плоскости кристалла возникло то или иное дифракционное отражение. Рефлекссы на лауэграмме цветные, т. е. получены отражением разных длин волн. Лауэграмма дает возможность определять лишь положения выходов осей кристаллографических зон, что, в свою очередь, позволяет находить основные элементы симметрии кристалла (оси симметрии, зеркальные плоскости).

Анализ лауэграммы позволяет определить:

- состояние образца (качество монокристалла: блоки, поликристаллы, аморфное состояние и т. п.);
- симметрию кристалла, принадлежность к одной из 11 лауэвских групп симметрии;
- пространственную ориентировку кристалла;
- отношение параметров элементарной ячейки.

На рис. 5.6 показана широко распространенная в нашей стране рентгеновская камера типа РКСО для получения лауэграмм. Кристалл располагается на гониометрической головке. Рентгеновский пучок формируется при помощи специального коллиматора. Эта камера разработана на физическом факультете Московского государственного

университета им. М. В. Ломоносова (МГУ) в 1949—1950 гг. и предназначена для ориентировки монокристаллов¹.

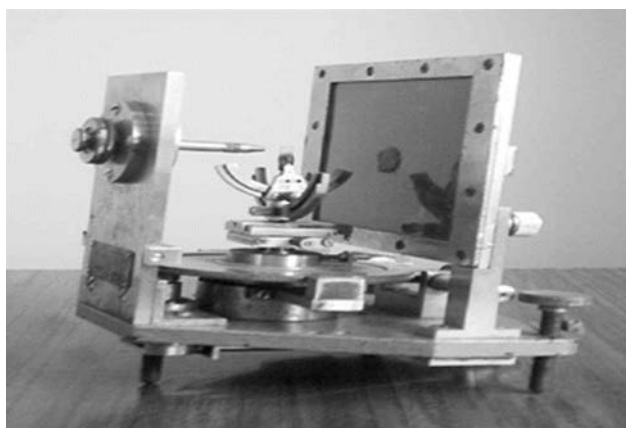


Рис. 5.6. Рентгеновская камера РКСО для ориентировки монокристаллов методом Лауэ

5.2.1.2. Рентгенограммы вращения

На рис. 5.7 представлена типичная схема для получения рентгенограмм вращения.

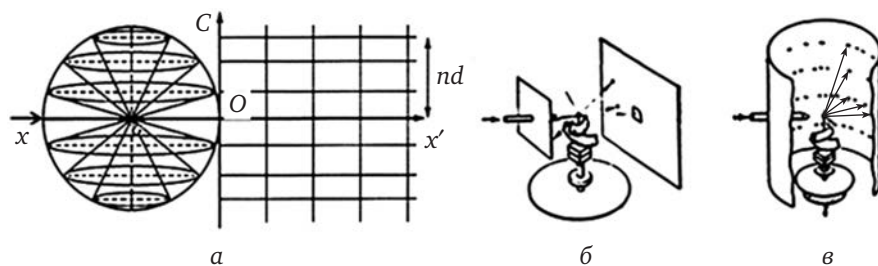


Рис. 5.7. Схема образования рентгенограмм вращения:

- a* — схема в обратном пространстве; *б* — схема регистрации с плоской кассетой;
- в* — схема регистрации с круглой кассетой; xx' — направление рентгеновского луча; *O* — нулевой узел обратной решетки на поверхности сферы Эвальда;
- d* — межплоскостное расстояние вдоль направления *C* в обратной решетке;
- n* — номер слоевой плоскости в обратной решетке

Первоначально кристалл фиксируется на гониометрической головке и ориентируется вдоль одного из важных направлений в кристалле так, чтобы этому направлению были перпендикулярны узловые слоевые плоскости обратной решетки (см. параграф 1.2). Тогда при повороте

¹ Рентгеновская аппаратура, созданная в МГУ, была разработана сотрудниками кафедры физики твердого тела профессором М. М. Уманским, доцентами В. В. Зубенко и С. С. Квитка под руководством профессора Г. С. Жданова. См.: М. М. Уманский. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М. : Физматгиз, 1960. 348 с.

сферы Эвальда вокруг оси OC узлы обратной решетки будут поочередно пересекать сферу Эвальда, радиус которой равен $1/\lambda$. Яркость характеристических линий K_α используемого излучения на один-два порядка выше интенсивности тормозного спектра. Поэтому даже при использовании полихроматического спектра дифракционные отражения от кристаллографических плоскостей решетки, регистрируемые на фотопленке, будут соответствовать характеристическим длинам волн.

На рис. 5.8 представлена камера вращения РКВ-86. Рентгеновская пленка, регистрирующая картину дифракции, обычно располагается в виде кругового цилиндра вокруг кристалла.

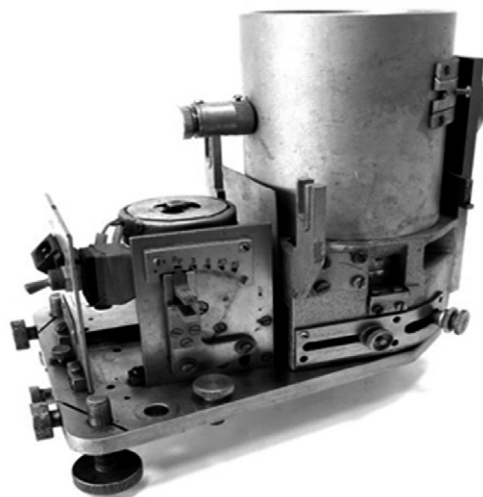


Рис. 5.8. Камера вращения РКВ-86

На рис. 5.9 приведена типичная рентгенограмма вращения монокристалла кварца (ось вращения совпадает с осью третьего порядка кристалла). Дифракционные рефлексы каждой слоевой плоскости обратной решетки располагаются вдоль прямых линий, параллельных друг другу.

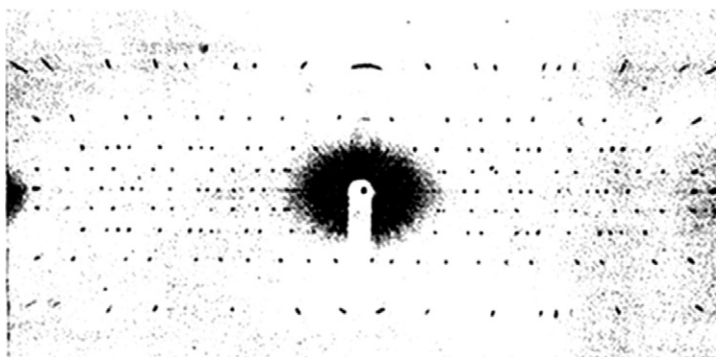


Рис. 5.9. Рентгенограмма вращения монокристалла кварца на Fe-излучении, полученная на камере РКВ-86

Измеряя положения рефлексов, можно получить дифракционные углы, определить межплоскостные расстояния и, значит, определить тип отражающих плоскостей, т. е. определить индексы плоскостей (hkl). Рентгенограммы этого типа позволяют очень просто определять *период идентичности* I^* — расстояния между узловыми плоскостями обратной решетки вдоль оси вращения. Если R — радиус цилиндрической кассеты камеры, nI^* — расстояние между нулевой и n -й узловой плоскостью обратной решетки, то, как следует из рис. 5.7,

$$\frac{nI^*}{R} = \operatorname{tg} 2\theta, \quad (5.1)$$

где I^* — период идентичности узловых слоевых плоскостей обратной решетки **перпендикулярных оси вращения** — угол Брэгга для соответствующих плоскостей (hkl) прямой решетки.

Основным недостатком метода вращения является невозможность определить положение отражающей плоскости в координатах кристалла в момент возникновения дифракционного отражения. Два узла обратной решетки, расположенные на одинаковых расстояниях от нулевого узла на сфере Эвальда, будут приводить к дифракционным отражениям в одном и том же направлении и, значит, будут регистрироваться на цилиндрической пленке, образуя один дифракционный рефлекс, т. е. рефлексы будут накладываться. Эта проблема частично снимается за счет ограничения угла поворота кристалла (метод качания) и практически полностью снимается в методах рентгеновского гониометра.

До появления дифрактометров эти методики часто использовались для измерений периодов идентичности, при исследовании законов погасания рефлексов и определении пространственных групп и даже для оценочных измерений интенсивностей рефлексов. Для этого пленка фотометрировалась на специальных микроденситометрах. В настоящее время все эти задачи решаются существенно проще на дифрактометрах, а рассмотренные выше фотометоды используются только в специальных случаях.

5.2.1.3. Методы рентгеновского гониометра

Все методы, включающие возможности вращения кристалла-образца и синхронного движения кассеты с фотопленкой, в рентгенографии называются *методами рентгеновского гониометра*.

Рентгеновский гониометр — это прибор для одновременной регистрации направления дифрагированного на исследуемом кристалле рентгеновского излучения и положения образца в момент возникновения дифракции. В первой половине XX в. было разработано несколько рентгенгонометрических схем. Рассмотрим две такие схемы: схему Вайсенберга (Weissenberg K., 1924) и схему де Йонга — Боумана (De Jong W. P., Bouman J., 1938).

Схема рентгеновского гониометра Вайсенберга является развитием метода вращения. В гониометре Вайсенберга синхронно с вращением монокристалла фотопленка движется возвратно-поступательно, развертывая дифракционные пятна одной слоевой линии на плоскости пленки. Так регистрируется искаженное изображение плоскости узлов обратной решетки. В 1930—1970-е гг. этот метод являлся экспериментальной основой рентгеноструктурного анализа.

На рис. 5.10 показана схема рентгеновского гониометра, предложенная К. Вайсенбергом. Зубчатые передачи W и W_1 обеспечивают синхронное движение исследуемого образца O и цилиндрической кассеты P с рентгеновской пленкой. Слоевая линия обратной решетки выделяется специальным цилиндрическим экраном с кольцевой щелью. Экран размещается коаксиально перед кассетой с фотопленкой. Типичная вайсенбергограмма приведена на рис. 5.11. На рентгенограмме видны три слоевые линии обратной решетки.

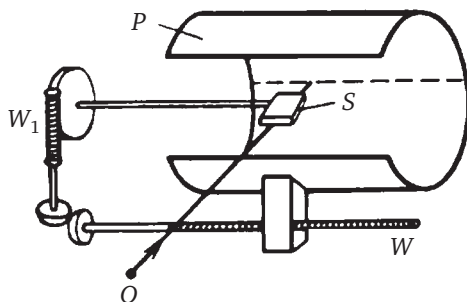


Рис. 5.10. Схема рентгеновского гониометра Вайсенберга:

P — цилиндрическая кассета; O — источник рентгеновского излучения;
 S — исследуемый образец; W и W_1 — червячные передачи движения кассеты и поворота образца

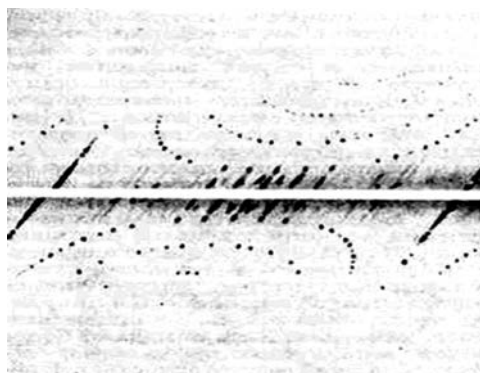


Рис. 5.11. Типичная вайсенбергограмма

В первоначальных вариантах камер Вайсенберга угол между осью вращения кристалла и осью рентгеновского пучка не менялся и состав-

для 90° . При этом при развертке n -й слоевой линии вблизи оси вращения обратной решетки образуется слепая область. Изменяя указанный угол, можно перемещать положение исследуемой плоскости в сфере отражения и изменять угол конуса отраженных лучей, образующих слоевую линию.

Метод де Йонга — Боумана. Для исследования и регистрации сечений обратной решетки в разные годы было разработано несколько методов, позволяющих регистрировать неискаженные срезы обратной решетки кристаллов, что и дает представление об обратном пространстве кристалла. В основе всех устройств для регистрации слоевых плоскостей обратной решетки лежит схема де Йонга — Боумана (рис. 5.12).

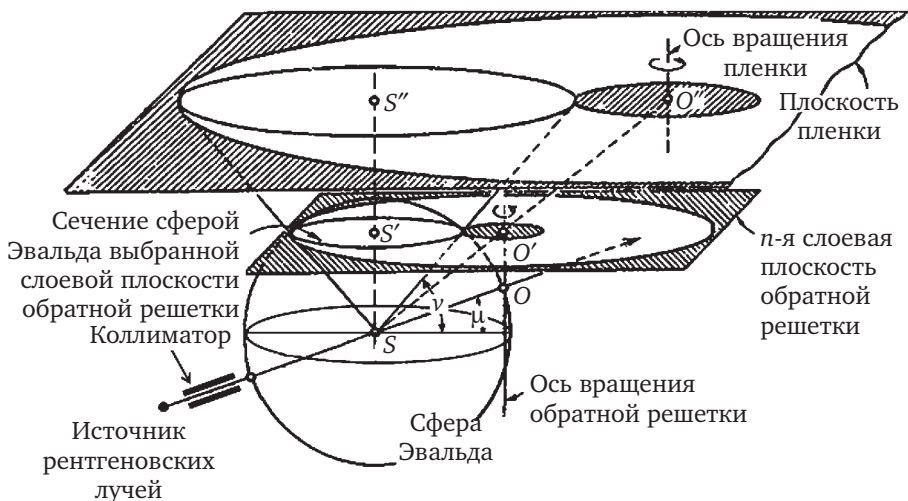


Рис. 5.12. Геометрия схемы де Йонга — Боумана

Чтобы зарегистрировать какую-либо слоевую плоскость обратной решетки, необходимо совместить эту плоскость в рентгеновской схеме (подбор установочных углов кристалла и положения оси рентгеновского пучка по отношению к оси вращения кристалла) с плоскостью диафрагмы, пропускающей дифрагированные пучки каждого узла выбранной плоскости обратной решетки. Детектор последовательно регистрирует узлы этой плоскости обратной решетки. Для того чтобы узлы узловой плоскости обратной решетки последовательно выходили в отражающее положение, кристалл поворачивается вокруг оси OO' . Для этого требуется синхронизация поворотов детектора и кристалла-образца. Идея схемы становится понятна из рис. 5.12.

Рентгеновская камера КФОР, предназначенная для регистрации неискаженных слоевых плоскостей обратной решетки, была разработана (1949) на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ (рис. 5.13). Позже эта камера выпускалась серийно на Ленинградском инструментальном заводе.

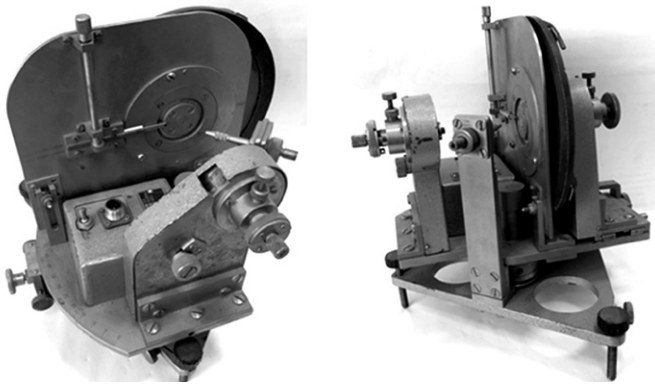


Рис. 5.13. Рентгеновая камера КФОР-4 для регистрации узловых слоев плоскостей обратной решетки

На рис. 5.14 приведена схема получения слоевой плоскости обратной решетки в камере КФОР, где P — кассета с пленкой; E — экран, выделяющий слоевую плоскость обратной решетки; O и O' — оси вращения пленки и кристалла; Δ — расстояние между осями вращения кристалла и пленки; ν — угол, определяющий размеры диафрагмы; μ — угол, определяющий положение рентгеновского пучка; C — оптический центр камеры, где располагается образец; D — расстояние между кристаллом и фотопленкой; G — гониометрическая головка; K — коллиматор; S — источник рентгеновского излучения.

Установочные параметры Δ , D , μ и ν связаны соотношением

$$\Delta = D \frac{\cos \mu}{\sin \nu} \quad (5.2)$$

и определяются параметрами кристалла.

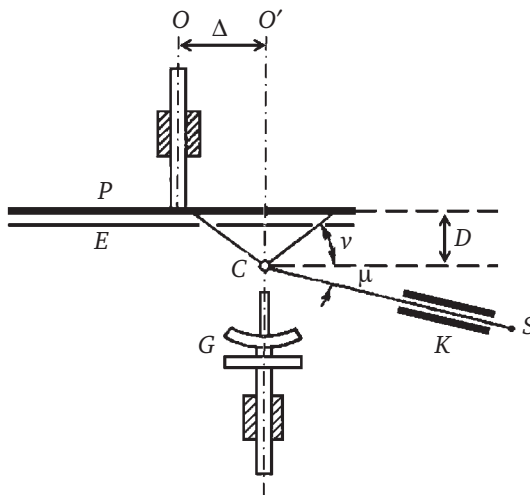


Рис. 5.14. Схема камеры КФОР

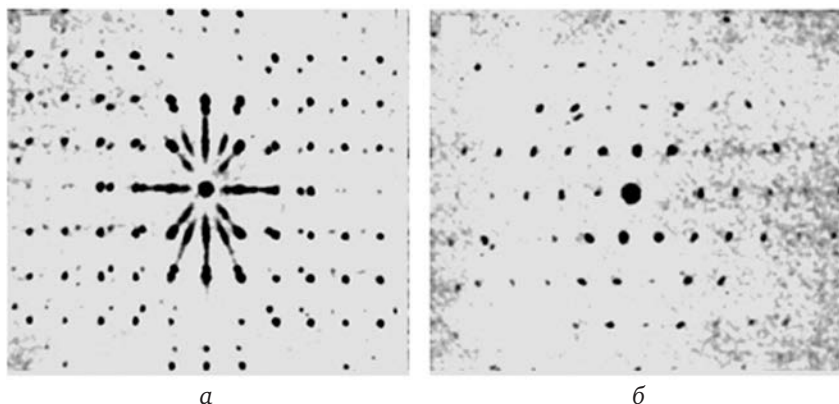


Рис. 5.15. Рентгенограммы КФОР, полученные на моноклинном монокристалле α, α' -дифторстильбена:

а — нулевая слоевая плоскость обратной решетки a^*b^* ;
б — первая слоевая плоскость a^*b^*

На рис. 5.15 в качестве иллюстрации приведены две рентгенограммы монокристалла α, α' -дифторстильбена¹.

Таким образом, методы регистрации неискаженной плоскости обратной решетки позволяют:

- исследовать сечения обратной решетки на предмет погасаний рефлексов;
- определять параметры элементарной ячейки;
- измерять интенсивности рефлексов методом фотометрирования;
- получать наглядное представление обратной решетки.

5.2.1.4. Методы исследования поликристаллических образцов

Наряду с монокристаллами в окружающем нас мире широко представлена поликристаллическая модификация вещества. Это в первую очередь порошки и сплавы. Поликристаллы состоят из большого количества маленьких кристаллов, ориентации которых в пространстве равновероятны. Если равновероятность ориентаций нарушена, то говорят, что материал имеет текстуру или текстурирован.

Метод Дебая — Шеррера. Механизмы рассеяния и дифракции рентгеновского излучения на поликристаллах удобно рассматривать в терминах обратного пространства. Поликристаллическое состояние вещества в обратном пространстве представляет собой набор бесчисленного количества концентрических сфер, радиусы которых равны модулям векторов обратной решетки, соответствующих межплоскостным расстояниям прямой решетки (см. формулу (3.4)):

$$R_{hkl} = |\mathbf{H}_{hkl}| = 1 / d_{hkl}.$$

¹ Суворов Э. В. Методика определения интегральных интенсивностей фотометодом с использованием интегрирующего микроденситометра // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Ленинград. 1970. Вып. 7. С. 29—35.

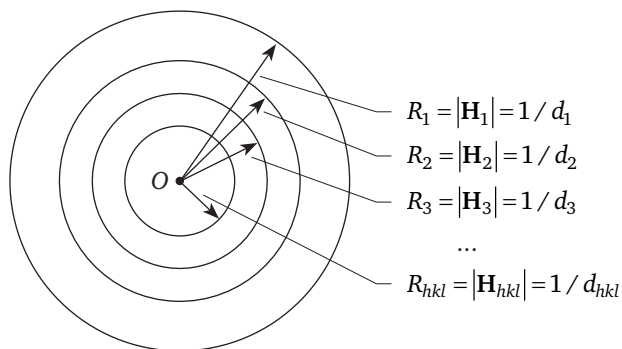


Рис. 5.16. Изображение поликристалла в обратном пространстве:

R_1, R_2, \dots, R_{hkl} — радиусы сфер;
 d_1, d_2, \dots, d_{hkl} — соответствующие межплоскостные расстояния

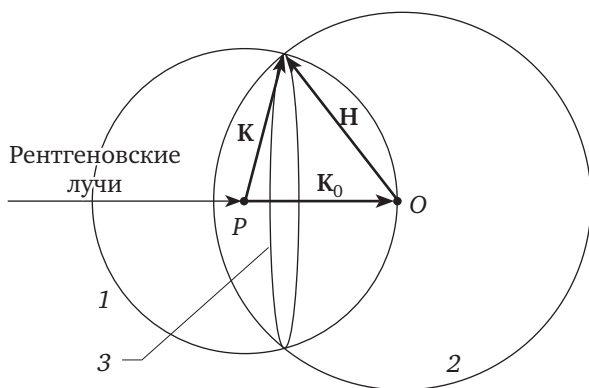


Рис. 5.17. Схема получения рентгенограмм по методу Дебая — Шеррера:

1 — сфера Эвальда; 2 — одна из сфер поликристалла; 3 — дифракционное кольцо поликристалла; \mathbf{H} — вектор обратной решетки; \mathbf{K} — волновой вектор отраженной волны; \mathbf{K}_0 — волновой вектор падающей волны; P — центр сферы Эвальда; O — центр сферы поликристалла

В самом деле, пусть все ориентации кристалликов, составляющих поликристалл, равновероятны. Тогда концы векторов обратной решетки для данной системы плоскостей прямой решетки (hkl) опишут в обратном пространстве сферу радиусом $|\mathbf{H}|$. Так как узловых плоскостей в прямой решетке с различными межплоскостными расстояниями бесчисленное множество, в обратном пространстве получается набор концентрических сфер (см. рис. 5.16).

Полученное таким образом (см. рис. 5.16) представление поликристалла в обратном пространстве позволяет построить геометрическую модель дифракции Эвальда на поликристалле (рис. 5.17). Пересечение сферы Эвальда с одной из сфер, образованных концами векторов \mathbf{H} поликристаллического образца, образует дифракционное кольцо 3, соответствующее межплоскостному расстоянию d_{hkl} .

Пересечение сферы Эвальда с концентрическими сферами, отображающими поликристалл в обратном пространстве, дает набор окружностей разных радиусов (см. рис. 5.16). Это и есть дифракционные отражения от поликристаллического материала. Каждой окружности соответствует угол дифракции θ . В эксперименте нет необходимости регистрировать эти окружности целиком. Достаточно измерять положения этих окружностей и определять дифракционные углы. По дифракционным углам при помощи формулы Вульфа — Брэгга (3.31) определяются межплоскостные расстояния, характеризующие данный поликристалл.

Рентгеновские камеры для получения дебаеграмм. Для измерения положений дифракционных линий и определения дифракционных углов обычно используются специальные рентгеновские камеры. Диаметр кассеты для фотопленки камер подбирается так, чтобы измерения положений линий на пленке давали значения дифракционного угла непосредственно в градусах.

Промышленно выпускались камеры двух типов: РКУ-114 и РКД-57 (рис. 5.18). Камеры имеют цилиндрическую форму. Рентгеночувствительная пленка укладывается по внутренней образующей цилиндра камеры.



Рис. 5.18. Рентгеновская камера типа РКД-57 для получения дебаеграмм

Образец размещается в центре цилиндра на специальном столике, который центрируется так, чтобы при вращении образца биения отсутствовали. В случае порошкообразного образца порошок либо насыпается в тонкий стеклянный капилляр, либо наклеивается на тонкую стеклянную нить. Обычные размеры образца: длина — 5—8 мм; толщина — ~0,5 мм.

На рис. 5.19 представлены образцы трех типичных дебаегрмм.

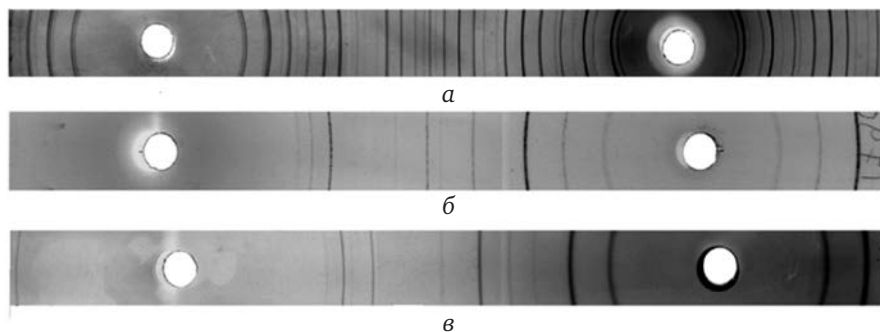


Рис. 5.19. Рентгенограммы трех типов кристаллических решеток:

а — примитивная кубическая решетка, поликристалл ReO_3 ; *б* —
объемноцентрированная кубическая решетка, поликристалл W ; *в* —
гранецентрированная кубическая решетка, поликристалл Ni

Из эксперимента определяют углы дифракционных линий и оценки яркости дифракционных рефлексов. Далее по формуле Вульфа — Брэгга (3.31)

$$2d\sin\theta = \lambda$$

находят межплоскостные расстояния. Набор межплоскостных расстояний (спектр d_{hkl}) является однозначной характеристикой вещества, как отпечатки пальцев или спектр радужной оболочки глаз человека.

Затем при помощи дифракционных баз данных определяется вещество, от которого получена данная дифракционная картина. Это могут быть обычные справочники¹ или компьютерные базы данных. Таких баз несколько. Одна из наиболее распространенных — это *Международный центр дифракционных данных* (International Centre for Diffraction Data (ICDD)). В настоящее время эта база данных содержит более 2 млн карточек различных веществ, соединений, сплавов. Для определения типа вещества, сплава или соединения необходимо ввести полученный набор межплоскостных расстояний и интенсивностей линий в поисковую программу ЭВМ, которая находит наиболее подходящее по параметрам вещество. В качестве примера на рис. 5.20 приведена карточка поликристалла кремния.

При индцировании дебаегрмм обычно используется следующее правило. Каждой линии на рентгенограмме в порядке увеличения угла дифракции присваивается номер N . Этот номер является суммой квадратов индексов Миллера, т. е.

$$N = h^2 + k^2 + l^2.$$

¹ См., например: Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.

Рассмотренные выше физические принципы образования порошковых рентгенограмм позволяют понять, какую информацию можно получить из анализа дебаеграмм:

- параметры элементарной ячейки a , b , c , α , β , γ и тип вещества;
- симметрию решетки, пространственную группу, тип решетки Браве, а в некоторых случаях и координаты атомов в элементарной ячейке (метод Ритвельда)¹;
- сведения о текстуре образца;
- фактор Дебая — Валлера.

27-1402	Quality *				Wavelength= 1.5405981		
Si	d(A)	Int	h	k	l		
Silicon	3.1355	100	1	1	1		
	1.9201	55	2	2	0		
	1.6375	30	3	1	1		
Silicon_syr	1.3577	6	4	0	0		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Mono d-sp: Diff.	1.2459	11	3	3	1		
Cut off: Int.: Diffract. Ncor.: 4.70	1.1086	12	4	2	2		
Ref. Natl. Bur.	1.0452	6	5	1	1		
Reference Material Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35 (1976)	.96	3	4	4	0		
	.91	7	5	3	1		
	.8587	8	6	2	0		
	.8282	3	5	3	3		
Sys.: Cubic	S.G.: Fd3m (227)						
a: 5.43088(4)	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:			
Ref. Ibid.							
Dx: 2.329	Dm:	SS/FOM: F ₁₁ = 4091.(0021, 13)					
Color: Gray							
Pattern taken at (25(1) C. This sample is NBS Standard							
Reference Material No. 640. CAS #: 7440-21-3. Reflections							
calculated from precision measurement of a0. a0 uncorrected							
for refraction. C type. Diamond group. Tungsten used as an							
internal stand. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt:							
28.09. Volume[CD]: 160.18.							

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Рис. 5.20. Типовая карточка международной базы данных ICDD для кремния

В заключение следует отметить, что все рассмотренные выше рентгеновские камеры были разработаны на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ, которая в середине XX в. (1947—1955) была центром развития рентгеноструктурного анализа не только в нашей стране, но и за рубежом. Ученые кафедры занимались разработкой различных методов рентгеноструктурного анализа, разработкой приборов и их внедрением в производство. Кафедра имела тесные связи со Специальным конструкторским бюро рентгеновской аппаратуры (СКБРА) и крупными заводами нашей страны. Так, например, совместно с НПО «Буревестник» (Ленинград) проводились науч-

¹ О методе Ритвельда см.: *Rietveld H. M. The Rietveld Method: A Retrospection // Zeitschrift für Kristallographie. 2010. № 225. S. 545—547.*

ные конференции и семинары, издавался сборник статей «Аппаратура и методы рентгеноструктурного анализа». На кафедре работали выдающиеся советские ученые: Г. С. Жданов, В. И. Иверонова, М. М. Уманский, А. А. Кацнельсон, М. И. Захарова, С. С. Квитка, В. В. Зубенко и многие другие.

5.2.2. Методы рентгеновской дифрактометрии

Рентгеновский дифрактометр — измерительный прибор, позволяющий регистрировать параметры рентгеновского излучения, рассеянного на исследуемом объекте:

- измерять интенсивность излучения, рассеянного (дифрагированного) на объекте, в заданной точке обратного пространства;
- определять пространственные параметры (дифракционные углы) рассеянного излучения.

С появлением в 1950-х гг. рентгеновских дифрактометров фотометоды в рентгено-структурном анализе используются все реже. Во-первых, точность измерения углов и интенсивности рефлексов на дифрактометрах на порядки выше по сравнению с фотометодами. Во-вторых, появляется возможность автоматизировать весь процесс сбора экспериментальных данных, передав все эти функции компьютеру.

Дифрактометры для исследования поликристаллов. Процесс получения экспериментальных данных в дифрактометрии сводится к последовательному измерению угла дифракции и интенсивности дифрагированного излучения, т. е. к сканированию обратного пространства. Наиболее просто это происходит при исследовании поликристаллов. На рис. 5.21 показана рентгенооптическая схема дифрактометра для исследования поликристаллов. Гониометр в представленной геометрии имеет всего два возможных перемещения: перемещение детектора рентгеновских квантов и повороты образца для усреднения дифракционной картины в случае крупнозернистых порошков. Один из таких приборов представлен на рис. 5.22.

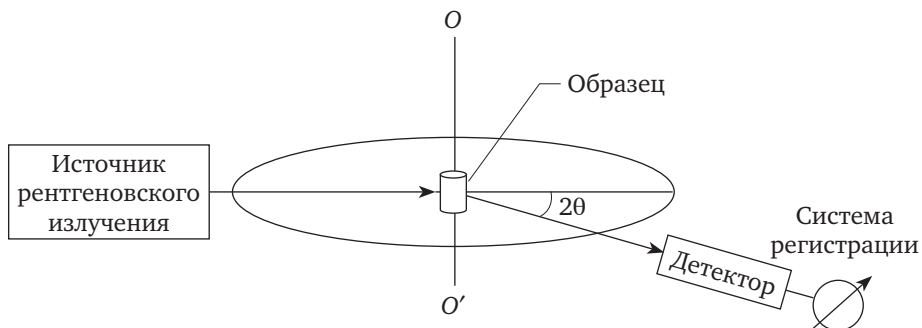


Рис. 5.21. Рентгенооптическая схема поликристалльного однокружного дифрактометра

Следует подчеркнуть, что экспериментальные рентгенограммы на дифрактометрах получают непосредственно в цифровом виде, что

существенно упрощает дальнейшую их обработку. На рис. 5.23 показан пример экспериментальных дебаеграмм в графическом представлении.



Рис. 5.22. Однокружной дифрактометр D-500 фирмы Siemens (Германия) для исследования поликристаллов

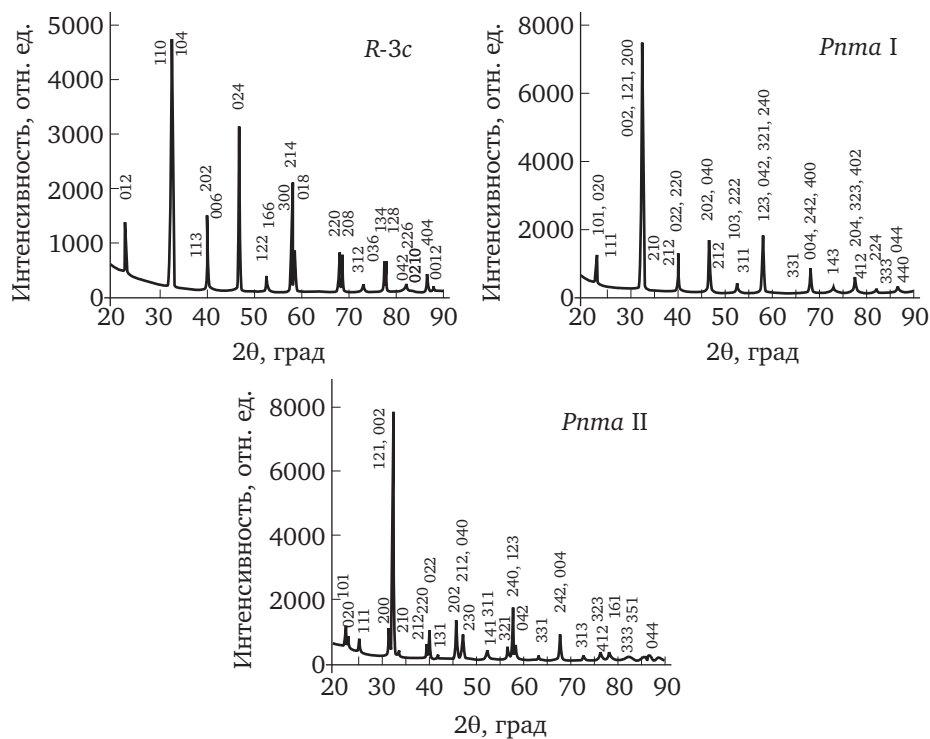


Рис. 5.23. Рентгеновские дифрактограммы структурных фаз R-3c, Pnma I и Pnma II соединения LaMnO_3 (CuK_α -излучение)

Гониометры для исследования монокристаллов имеют более сложное устройство по сравнению с дифрактометрами для исследования поликристаллов. Для того чтобы установить в отражающее положение любую кристаллографическую плоскость, необходимо иметь хотя бы четыре степени свободы поворотов кристалла и детектора. На рис. 5.24, а изображена схема четырехкружного дифрактометра для исследования монокристаллов. Приведенная схема гониометра имеет три оси поворота кристалла: поворот вокруг собственной оси образца, движение по вертикальному лимбу и поворот лимба вокруг вертикальной оси. Кроме этих поворотов конструкция предусматривает и движение детектора в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси. Схема такого гониометра позволяет вывести в отражающее положение практически любую кристаллографическую плоскость и установить детектор для регистрации дифрагированного луча. Общий вид четырехкружного дифрактометра приведен на рис. 5.24, б.

Дифрактометры этого типа наряду с определенными достоинствами (простота геометрической схемы гониометра) имеют серьезные ограничения. Во-первых, это громоздкость конструкции. Во-вторых, и это самое главное, вертикальный лимб создает мертвые зоны в угловых положениях детектора и рентгеновского коллиматора.

В 1990-х гг. появились схемы гониометров, лишенные названных выше недостатков. На рис. 5.25 представлен рентгеновский четырехкружный монокристалльный дифрактометр без вертикального лимба фирмы Oxford Diffraction Gemini (Великобритания), оснащенный CCD-детектором.

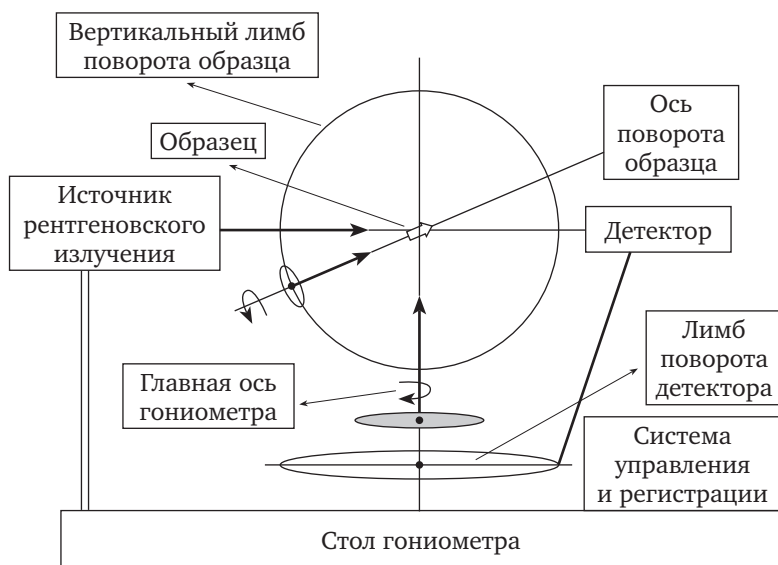
Такие дифрактометры обычно имеют температурные приставки для работы в диапазоне температур 15—800 К, приставки для работы под давлением до 50 ГПа. Геометрическая схема такого гониометра практически не имеет мертвых областей. Вывод любой кристаллографической плоскости в отражающее положение осуществляется благодаря трем степеням свободы кристалла.

Важную роль в любом рентгеноструктурном эксперименте играет *гониометрическая головка* — маленький (иногда микроскопический) гониометр, который позволяет юстировать монокристалл поворотами на доли градуса и устанавливать его точно в центр главного гониометра. На рис. 5.26 показаны некоторые часто используемые гониометрические головки.

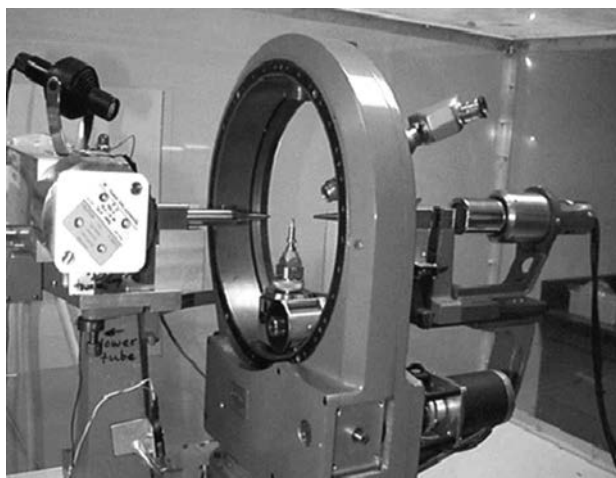
Исследование структуры дифракционного отражения. Дифрактометрия позволяет с высокой степенью точности изучать структуру дифракционного отражения. Рассмотрим более подробно, как происходит сканирование дифракционного узла в прямом и обратном пространстве на рентгеновском дифрактометре.

В прямом пространстве (рис. 5.27, а) при повороте кристалла вокруг оси ω при определенном угле θ для плоскостей с индексами (hkl) выполняется условие Вульфа — Брэгга и образуется дифрагированный луч I в направлении вектора s . В обратном пространстве (рис. 5.27, б)

при повороте решетки вокруг нулевого узла на угол ω узел обратной решетки с индесами (hkl) пересекает сферу Эвальда, при этом в направлении вектора \mathbf{K} образуется дифрагированный луч. В данной геометрии детектор регистрирует форму узла обратной решетки в направлении, перпендикулярном вектору обратной решетки \mathbf{H} . При этом информация о структуре узла обратной решетки в перпендикулярном направлении теряется.



а



б

Рис. 5.24. Четырехкружный рентгеновский гониометр с вертикальным лимбом для движения образца:
а — схема; б — вид прибора в сборке



Рис. 5.25. Рентгеновский четырехкружный гониометр без вертикального лимба (фирма Oxford Diffraction Gemini, Великобритания)

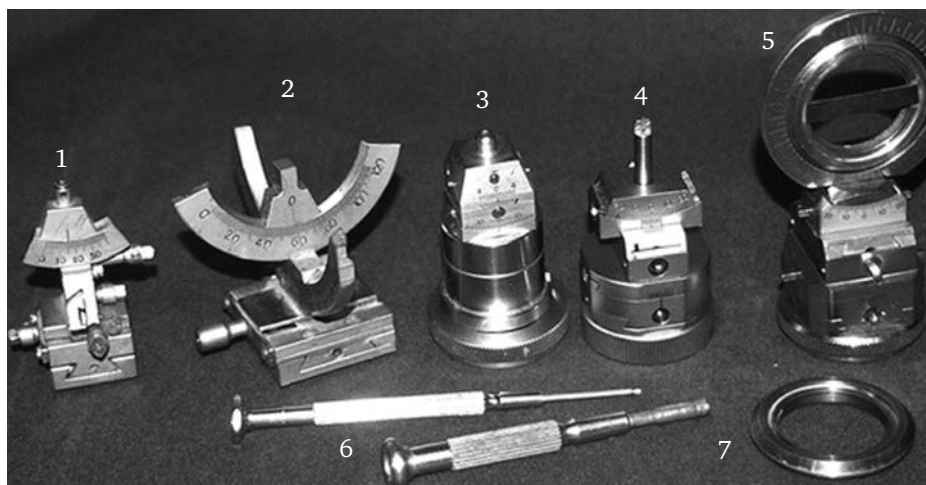


Рис. 5.26. Типы гониометрических головок:

- 1, 2 — гониометрические головки, разработанные на физическом факультете МГУ и выпускавшиеся Ленинградским инструментальным заводом в 1960-х гг.; 3—5 — гониометрические головки фирмы Rigaku (Япония); 5 — гониометрическая головка фирмы Rigaku, усовершенствованная в ИФТТ РАН для рентгенотопографических исследований;
6 — кольцо для крепления исследуемого кристалла;
7 — юстировочные ключи

Дифрактометрия позволяет выполнять сканирование дифракционного отражения и в перпендикулярном направлении вдоль вектора H . Для этого необходимо связать повороты кристалла и детектора:

при повороте кристалла на угол $\Delta\omega$ детектор должен поворачиваться на угол $\Delta 2\theta$. При этом будет изменяться длина вектора \mathbf{H} , и сканирование узла обратной решетки будет происходить вдоль вектора обратной решетки.

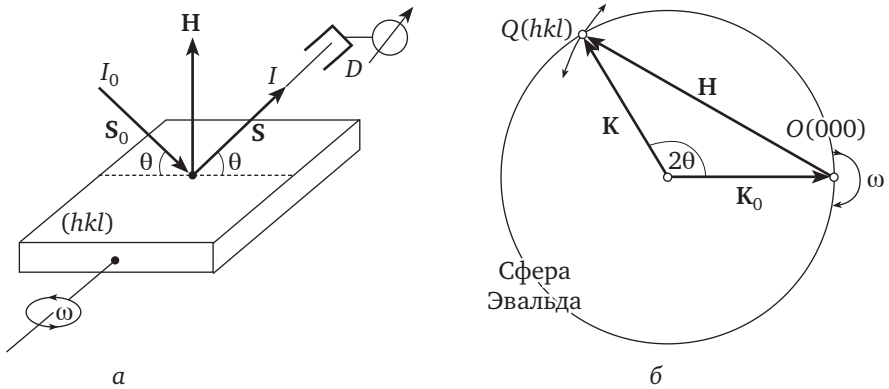


Рис. 5.27. Механизм образования дифракционного рефлекса в прямом (а) и обратном (б) пространстве

На рис. 5.28 показаны два взаимно перпендикулярных направления сканирования узла обратной решетки, из которых можно получить трехмерное изображение узла обратной решетки.

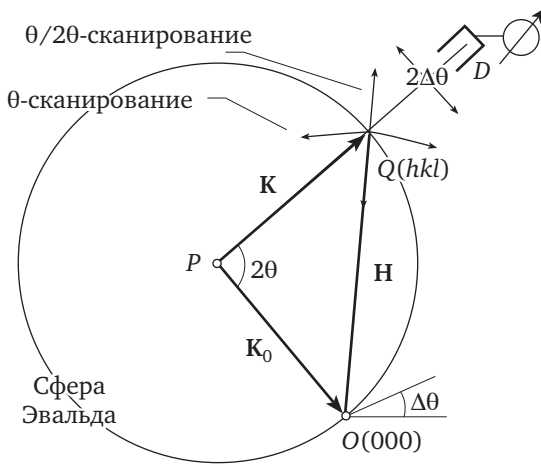


Рис. 5.28. Взаимно перпендикулярные направления сканирования узла обратной решетки θ и $\theta/2\theta$ на схеме Эвальда

На рис. 5.29 представлено трехмерное изображение дифрагированной интенсивности от двухслойной структуры GaAlAs/GaAs как функции поворотов образца и детектора: большой пик — это подложка GaAs; маленький пик — слой GaAlAs; излучение $\text{CuK}\alpha_1$ монохроматизированное.

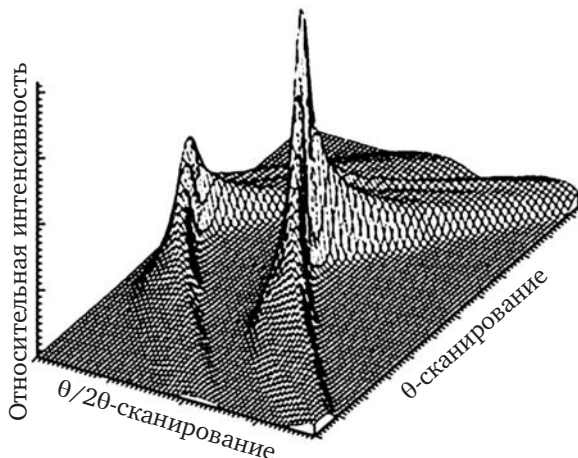


Рис. 5.29. Трехмерное изображение дифрагированной интенсивности от двухслойной структуры GaAlAs/GaAs как функции поворотов образца и детектора

5.2.3. Влияние геометрических параметров эксперимента на величину измеренных интенсивностей дифракционных отражений

Поляризационный фактор. В параграфе 3.3 было установлено, что измеренная интенсивность рассеянной волны будет зависеть от того, какая поляризация была у падающей волны. В случае когда падающая волна не поляризована, необходимо вводить поправку на поляризацию в виде множителя (см. формулу (3.17))

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (5.3)$$

зависящего от угла рассеяния. В большинстве экспериментов, особенно выполненных фотометодами, поляризация падающей волны отсутствует. Поэтому при измерениях интенсивностей дифракционных рефлексов необходимо вводить поправку на поляризацию. В первую очередь это относится к исследованиям на поликристаллах.

Фактор Лоренца. При измерениях интенсивности рентгеновской волны, отраженной в условиях Брэгга от кристаллографической плоскости, имеется еще одна очень существенная поправка. Проанализируем, как формируется дифрагированный пучок. Нагляднее всего это сделать в геометрии Эвальда.

На рис. 5.30 показана сфера Эвальда S и узловый ряд обратной решетки $0, 1, 2, 3$. Рентгеновский пучок проходит вдоль направления PO . При повороте узлового ряда вокруг узла O узлы $0-3$ будут пересекать сферу Эвальда под разными углами. Так как узлы обратной решетки имеют конечные размеры, путь, который они проходят, пере-

секая сферу Эвальда, будет зависеть от величины модуля вектора обратной решетки \mathbf{H} .

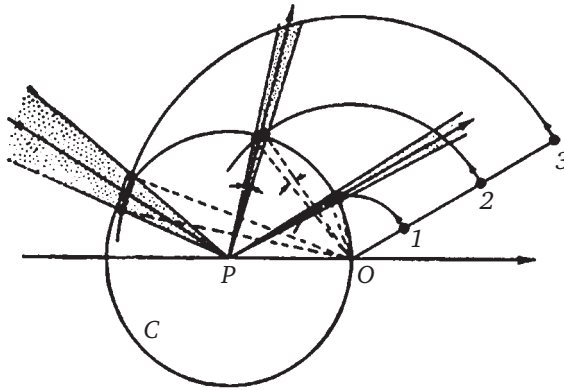


Рис. 5.30. Схема пересечения сферы Эвальда узлами обратной решетки в зависимости от величины модуля вектора дифракции

Следовательно, и суммарная интенсивность каждого дифрагированного пучка 1, 2, 3 будет также зависеть от величины модуля вектора дифракции \mathbf{H} , т. е. от угла дифракции θ .

При малых значениях дифракционного угла θ узел обратной решетки, например узел 1, пересекает сферу Эвальда практически под прямым углом, т. е. по кратчайшему пути. С увеличением величины дифракционного угла траектория пересечения узлов наклоняется к поверхности сферы Эвальда — и путь увеличивается (см., например, узлы 2 и 3). Это означает, что интегральная интенсивность дифракционного отражения зависит не только от отражающей способности кристаллографической плоскости, т. е. от величины структурного фактора, но и от места пересечения узла со сферой Эвальда. Величину этой поправки легко оценить (рис. 5.31).

Положим, что угловая скорость вращения обратной решетки вокруг точки O постоянна и равна $\omega = 1$. Тогда интегральная интенсивность дифракционных отражений будет пропорциональна времени пересечения каждым узлом сферы Эвальда и, следовательно, обратно пропорциональна скорости движения узла. Линейная скорость движения узла Q обратной решетки составляет

$$|\mathbf{V}| = |\omega \cdot \mathbf{H}| = \frac{1}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta.$$

Так как измерение интегральной интенсивности осуществляется в направлении вектора \mathbf{K} , время пересечения узлом сферы Эвальда будет определяться обратной величиной проекции скорости \mathbf{V} на направление вектора \mathbf{K} , т. е. величиной

$$|\mathbf{V}_n| = |\mathbf{V}| \cdot \cos \theta = 2 \sin \theta \cos \theta = \sin 2\theta.$$

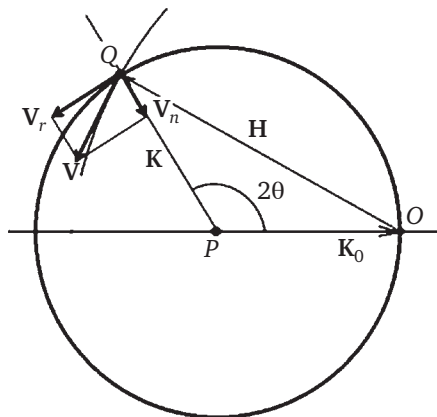


Рис. 5.31. Схема пересечения сферы Эвальда узлом Q при вращении обратной решетки вокруг узла O:

V — линейная скорость перемещения узла Q; V_n — компонента линейной скорости, направленная вдоль дифрагированного луча; V_r — компонента линейной скорости V , направленная по касательной к сфере Эвальда

Тогда величина геометрической поправки к интегральной интенсивности будет определяться формулой

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}. \quad (5.4)$$

Эта поправка называется *фактором Лоренца* или *геометрическим фактором*. В структурном анализе обычно объединяют поляризационную поправку и фактор Лоренца в одной формуле

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta}. \quad (5.5)$$

Аппаратурное уширение дифракционного рефлекса. В эксперименте величина интегральной интенсивности будет зависеть от геометрии съемки, размеров фокуса, диапазона используемого спектра излучения; параметров детектора, измеряющего интенсивность; параметров регистрирующей аппаратуры и пр. Все эти факторы необходимо учитывать в реальном структурном эксперименте, что весьма сложно. Для получения численных значений этих поправок необходимо калибровать установку. Связь экспериментально измеренной интенсивности дифракционной линии с истинным значением задается соотношением

$$GLP = G \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta}. \quad (5.6)$$

Параметр G и есть *аппаратурная поправка на уширение дифракционного рефлекса*.

Фактор повторяемости в структурно анализе. В каждом кристалле существует несколько плоскостей одного типа, и каждая из них будет давать свой вклад в измеренную интенсивность дифракционной линии поликристаллического материала. На рис. 5.32 показаны восемь плоскостей типа (111) в кубическом кристалле.

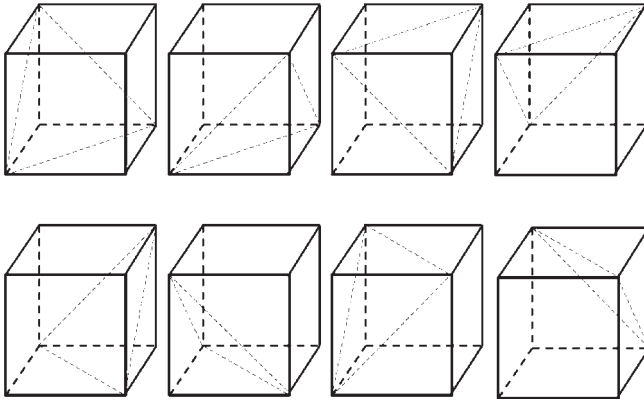


Рис. 5.32. Восемь плоскостей типа (111) в кубическом кристалле

Таблица 5.1

Факторы повторяемости для кубической сингонии

Кристаллическая система											
кубическая		гексагональная		тетрагональная		ромбическая		моноклинная		триклинная	
Индексы	M	Индексы	M	Индексы	M	Индексы	M	Индексы	M	Индексы	M
$h00$	6	$00l$	2	$00l$	2	$h00$	2	$0k0$	2	hkl	2
hhh	8	$h00$	6	$h00$	4	hko	4	$h0l$	2		
$hh0$	12	$hh0$	6	$hh0$	4	hkl	8	hkl	4		
hkh	24	$h0l$	12	$h0l$	8						
$hk0$	24	hhl	12	hhl	8						
hkl	48	$hk0$	12	$hk0$	8						
		hkl	24	hkl	16						

В общем случае плоскостей типа (111) будет 28. Однако среди всех плоскостей будут повторы. Если их исключить останется восемь плоскостей. Эта особенность поликристаллических материалов получила название *фактора повторяемости*. Этот параметр в структурном анализе обозначается символом M (multiplicity factor).

Каждая идентичная отражающая плоскость будет участвовать в отражении от поликристаллического образца и будет вносить свою долю в интенсивность дифракционной линии. Поэтому при анализе

дифракционных картин поликристаллов для правильного определения интенсивности дифракционных линий необходимо учитывать фактор повторяемости. Факторы повторяемости M для всех кристаллических систем и типов плоскостей приведены в табл. 5.1.

5.3. Анализ массивов интенсивностей дифракционных рефлексов

5.3.1. Роль фазы в структурном анализе

Второй этап рентгеноструктурного анализа связан с получением экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений и с определением функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке кристалла. Далее необходимо исследовать функцию $\rho(\mathbf{r})$ на экстремумы, т. е. *определить координаты всех атомов в элементарной ячейке*. Это и есть *главная задача структурного анализа*.

Функция распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке кристалла согласно формуле (3.2) имеет вид

$$\rho(x, y, z) \equiv \rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} F(\mathbf{H}_{(hkl)}) \cdot \exp[-i(\mathbf{H}_{(hkl)}, \mathbf{r})],$$

где \mathbf{r} — вектор, определяющий положение рабочей точки в элементарной ячейке кристалла; \mathbf{H} — вектор дифракции; $F(\mathbf{H})$ — структурная амплитуда.

Экспериментально измеряется массив структурных интенсивностей $\{I(h, k, l)\}$, который является массивом квадратов структурных амплитуд $\{|F(\mathbf{H})|^2\}$. Однако каждый рефлекс кроме амплитуды имеет еще и фазу, т. е. структурная амплитуда является комплексной величиной:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i\alpha(hkl)} = A(hkl) + iB(hkl). \quad (5.7)$$

В то же время из эксперимента мы можем получить только величину интенсивности:

$$I(hkl) = |F(hkl)| \cdot e^{i\alpha(hkl)} \cdot F(hkl) \cdot e^{-i\alpha(hkl)} = |F(hkl)|^2. \quad (5.8)$$

Как отмечалось выше (см. главу 3), фазовый множитель

$$\alpha(hkl) = \arctg \frac{B}{A} \quad (5.9)$$

в процессе измерения безвозвратно теряется. Эта ситуация получила название «*фазовая проблема структурного анализа*».

А так ли важно знать фазу? Для ответа на этот вопрос обратимся к исследованиям Кевина Кавтана¹. На рис. 5.33 приведены результаты этих исследований. Рассмотрим два рисунка: f_1 — изображение утки

¹ <http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html>

и f_2 — изображение кошки. Вычислим Фурье-образы этих рисунков, т. е. $\mathbb{F}\{f_1\}$ и $\mathbb{F}\{f_2\}$. Построим новый Фурье-образ, используя амплитудную часть образа $\mathbb{F}\{f_1\}$ и фазовую часть образа $\mathbb{F}\{f_2\}$. Полученный таким образом Фурье-образ $\mathbb{F}\{f_3\}$ преобразуем в объект f_3 , используя обратное преобразование Фурье. Полученное изображение озадачивает. Оказывается, что фаза играет гораздо более значимую роль, чем кажется на первый взгляд.

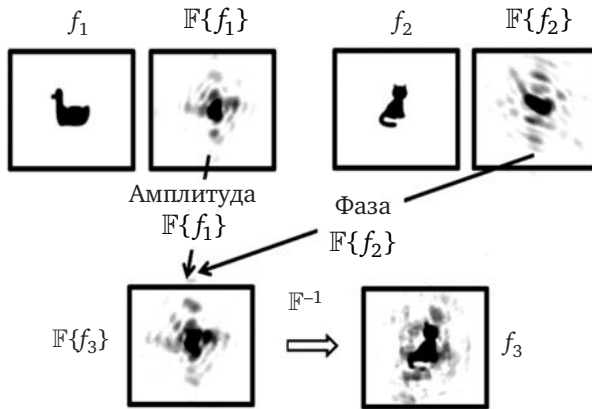


Рис. 5.33. Три преобразования Фурье, доказывающие определяющую роль фазы в структурном анализе

Таким образом, наличие только массива интенсивностей структурных рефлексов для получения распределения $\rho(\mathbf{r})$ недостаточно. К настоящему времени разработано множество косвенных методов определения фаз структурных амплитуд, которые широко применяются в структурном анализе.

Для установления атомной структуры средней сложности (50—100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерить интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоемкую работу автоматические микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда выполняют в течение нескольких недель. Далее необходимо решать фазовую проблему.

Рентгеноструктурные методы исследования структуры монокристаллов основаны на измерениях интенсивностей как можно большего числа дифракционных отражений, которые могут быть получены от возможно большего числа кристаллографических плоскостей образца. До появления дифрактометров для этих целей обычно использовались либо гониометр Вайсенберга либо гониометр де Йонга — Боумана.

Интенсивность рефлексов при использовании фотометодов определяют путем микрофотометрирования почернений каждого пятна на рентгенограмме. При работе на дифрактометрах интенсивность рефлексов регистрируют непосредственно с помощью счетчиков рент-

геновских квантов, что повышает чувствительность и точность измерений. Чтобы иметь возможно полный набор отражений, в рентгеновских гониометрах получают серию рентгенограмм.

На рис. 5.34 изображена общая схема структурного анализа:

- получение дифракционной картины;
- измерение массива интенсивностей рефлексов;
- получение сведений о фазах структурных рефлексов;
- проведение обратного Фурье-преобразования;
- получение распределения электронной плотности в элементарной ячейке и определение координат атомов.

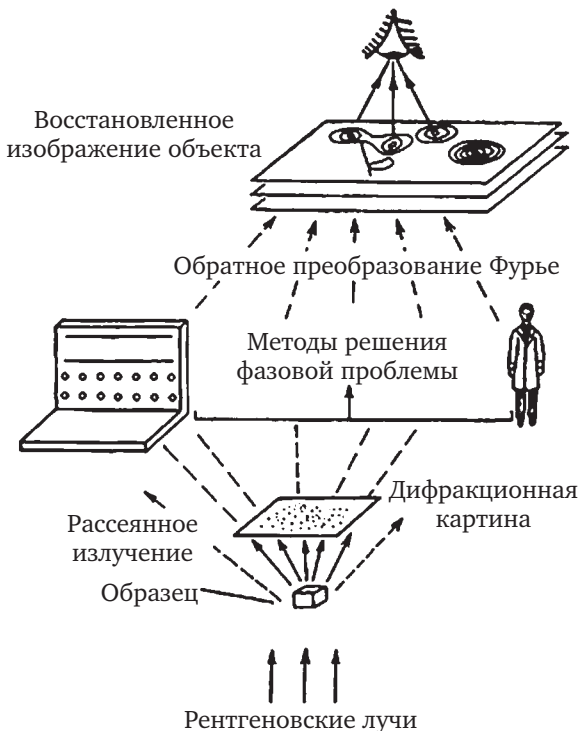


Рис. 5.34. Схема рентгеновского структурного анализа

5.3.2. Основные методы решения фазовой проблемы

Для решения фазовой проблемы существует много методов. Основные из них следующие:

- метод проб и ошибок;
- метод функций Паттерсона;
- метод тяжелого атома;
- метод изоморфного замещения;
- аналитические методы прямого определения фаз.

Метод проб и ошибок. Проблема невозможности экспериментально измерить фазы рефлексов приводила к тому, что основным

методом расшифровки структур до середины 1940-х гг. являлся метод проб и ошибок.

Суть метода состоит в том, что на основании каких-то косвенных соображений выдвигалось несколько моделей кристаллической структуры. По этим моделям вычислялись интенсивности рефлексов, которые затем сравнивались с экспериментальными значениями. Далее выбиралась модель с наименьшими расхождениями и проводилось уточнение структуры путем минимизации функционала R -фактора:

$$R = \sum_{hkl} \frac{||F_{\text{exp}}(hkl)|^2 - |F_{\text{calc}}(hkl)|^2|}{|F_{\text{exp}}(hkl)|^2}. \quad (5.10)$$

R -фактор — это мера согласованности между кристаллографической моделью и экспериментальным массивом рентгеновских данных.

Метод проб и ошибок удавалось реализовать только для достаточно простых структур, число атомов в элементарной ячейке которых невелико. В случае сложных структур с сотнями и даже тысячами атомов в элементарной ячейке задача становится достаточно сложной. В общем случае для структуры с N независимыми атомами минимизацию функционала R приходится проводить по $9N + 1$ параметрам.

Метод функций Паттерсона. В 1935 г. американский физик Артур Паттерсон¹ предложил метод определения координат атомов, не требующий знания фаз. Для этого рассчитывается специальная функция (функция Паттерсона) $P(UVW)$, в которую входят только квадраты модулей структурных амплитуд, т. е. измеренные интенсивности дифракционных рефлексов:

$$P(UVW) = \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})|^2 \cdot e^{-2\pi i(hU+kV+lW)}, \quad (5.11)$$

где U, V, W — текущие координаты в пространстве Паттерсона; h, k, l — индексы Миллера.

Положения максимумов функции Паттерсона соответствуют межатомным расстояниям в изучаемой структуре. Если в структуре имеется хотя бы один тяжелый атом, можно довольно точно определить положения других, более легких, атомов. Максимумы на карте Паттерсона образуются в точках, расстояние до которых от начала координат соответствуют по величине и направлению расстояниям между атомами в кристалле.

Рассмотрим простейшую структуру, состоящую из трех точек. На рис. 5.35 изображена такая структура и соответствующая карта Паттерсона, в которой уже шесть точек.

Карта Паттерсона полностью сохраняет только расстояния между точками 1, 2, 3 и ориентацию направлений между ними. Расшифровать

¹ Patterson A. L. A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals // Zeitschrift für Kristallographie. 1935. № 90. S. 517—542.

такую карту возможно лишь в случае, когда в структуре сравнительно мало атомов, или некоторые атомы имеют большие атомные номера, или известны какие-либо данные о структуре.

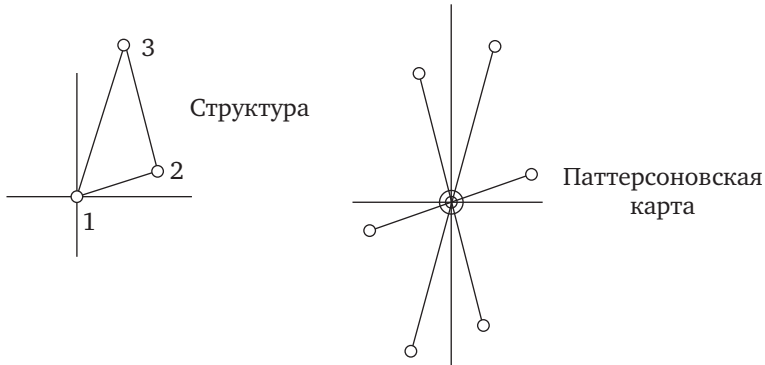


Рис. 5.35. Плоская структура, состоящая из трех точек, и соответствующая плоская карта Паттерсона

В качестве примера на рис. 5.36 приведена карта Паттерсона для фрагмента структуры хинола-SO₂ и ее расшифровка, выполненная благодаря наличию тяжелого атома в молекуле.

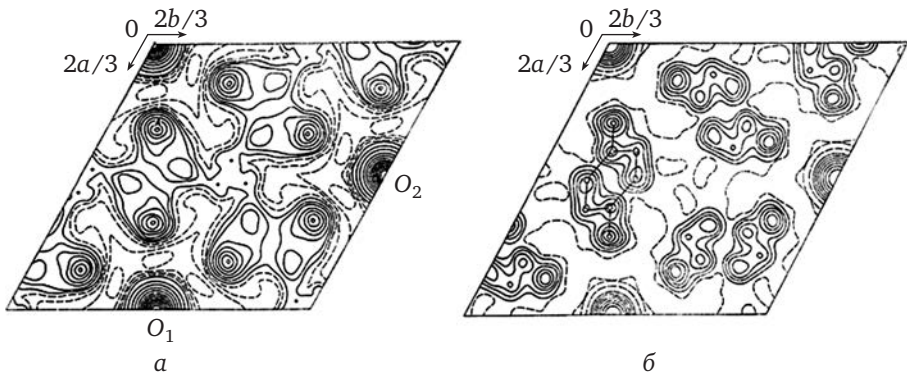


Рис. 5.36. Функция Паттерсона:

a — карта функции Паттерсона для хинола-SO₂; *б* — расшифрованная структура, спроектированная на плоскость (001)

Аналитические методы прямого определения фаз. В 1947 г. было установлено (Д. Харкер и Д. Каспер, лаборатория General Electric, США), что элементы симметрии пространственных групп позволяют связывать между собой неравенствами структурные амплитуды. Эти неравенства в целом ряде случаев позволяли определять фазы структурных амплитуд.

В 1950 г. подход Харкера — Каспера был развит в *методе детерминантов*, анализ которых позволял определять фазы рефлексов из алгебраических соотношений.

В 1950-х гг. начал развиваться *статистический метод* (А. Вильсон), использующий вероятностные соотношения между структурными амплитудами.

В 1952 г. Д. Сейер, В. Кокрен и В. Захариасен показали, что между структурными амплитудами существует простая связь, если положить, что электронная плотность не может быть отрицательной и что кристалл состоит из сферически симметричных неперекрывающихся атомов.

В 1953 г. Д. Карл и Г. Хауптман разработали строгую *теорию прямых методов*, основанную на вероятностном подходе.

В конце XX в. развитие прямых методов позволяло расшифровывать структуру небольших молекул (до нескольких сотен атомов) на персональных ЭВМ. В 1997 г. с помощью прямых методов была расшифрована структура белка лизоцима, содержащего 1001 атом. В настоящее время прямые методы позволяют распознавать все более сложные структуры. Наиболее перспективным является, конечно, использование *комбинации прямых методов с другими методами*. Например, если в структуре есть тяжелый атом, методом Паттерсона можно определить его координаты. Знание координат хотя бы одного тяжелого атома заметно ускоряет процесс расшифровки структуры.

После того как найдена приемлемая модель структуры, следует последний шаг — уточнение структуры. В соответствии с теорией ошибок наилучшими параметрами структуры будут такие параметры, которые соответствуют минимуму функционала (*R-фактор*) (5.10)

$$R = \sum_{hkl} \frac{||F_{\text{exp}}(hkl)|^2 - |F_{\text{calc}}(hkl)|^2|}{|F_{\text{exp}}(hkl)|^2}.$$

R-фактор в структурном анализе получил название «*фактор сходимости*».

Варьируемые параметры:

- координаты x_j, y_j, z_j для каждого j -го атома;
- температурные параметры каждого атома (их число может достигать шести, если колебания представляются в виде эллипсоида тепловых колебаний);
- масштабный фактор для экспериментальных наблюдений.

В общем случае для структуры с N независимыми атомами приходится уточнять $9N + 1$ параметров. Чем ниже значение *R-фактора*, тем ближе рассчитанная структура к реальности. Обычно удается довести значение *R-фактора* до 0,03—0,08 (3—8%).

Возможности методов структурного анализа демонстрирует рис. 5.37, на котором представлен фрагмент элементарной ячейки кристалла, состоящий из двух молекул дигидроцитрата и двух ионов натрия, сгруппированных около центра симметрии, а также два атома кислорода O(5) и O(2). Жирными линиями показаны ковалентные связи, тонкими — отмечены координационные связи атомов кислорода с ионами натрия. Анизотропные колебательные движения атомов вну-

три двух молекул дигидроцитрата натрия показаны на рис. 5.37 в виде эллипсоидов. Три числа около эллипсоидов соответствуют среднеквадратичным смещениям атомов (Å) вдоль трех осей эллипсоида.

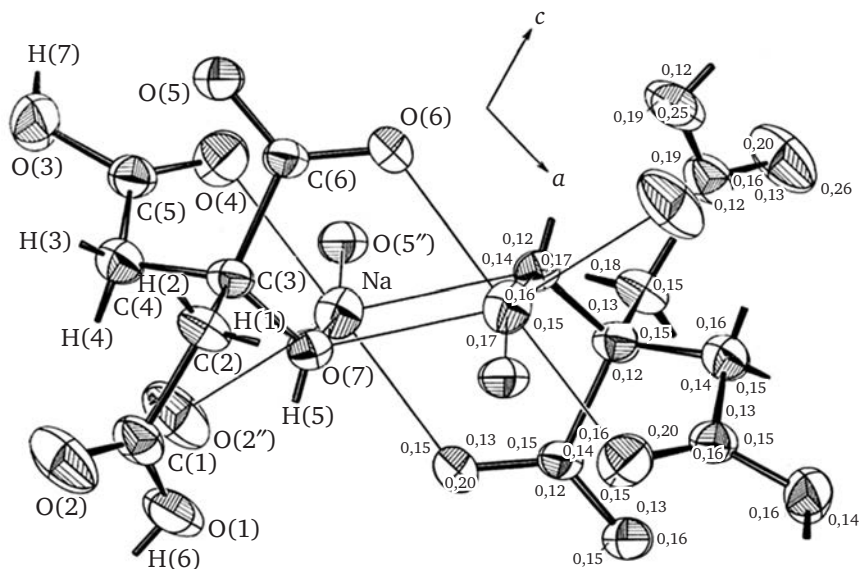
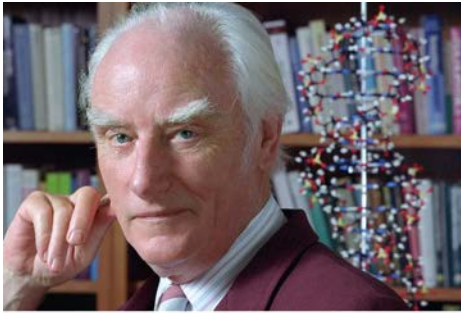


Рис. 5.37. Фрагмент элементарной ячейки кристалла дигидроцитрата натрия

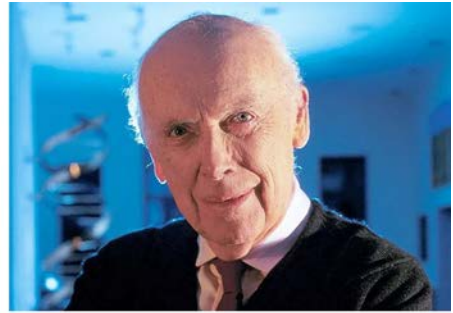
Однако одним из наиболее выдающихся достижений мировой науки XX в. считается расшифровка структуры молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В 1953 г. *Фрэнсис Крик, Джеймс Уотсон* и *Морис Уилкинсон* (см. рис. 5.38) построили трехмерную модель двойной спирали структуры молекулы ДНК и объяснили механизм передачи наследственной информации. По-видимому, это открытие является главным достижением XX в. и главным поворотным моментом в истории биологии. Это достижение высоко оценено современниками: в 1962 г. Ф. Крик, Дж. Уотсон и М. Уилкинс стали лауреатами Нобелевской премии по физиологии или медицине «за открытие молекулярной структуры нуклеиновых кислот и ее значения в передаче информации в живой материи». В этой связи нельзя не упомянуть *Розалинд Франклин*, получившую первые рентгенограммы ДНК, которые явились экспериментальной основой этого великого открытия. Поскольку ее не стало в 1958 г., Нобелевская премия ей не была присуждена (согласно правилам Нобелевского комитета премия не может быть присуждена посмертно).

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) — макромолекула — полимер, одна из трех (ДНК, РНК и белки) основных макромолекул, обеспечивающих хранение, передачу из поколения в поколение и реализацию генетической программы развития и функционирования живых

организмов. Химическое соединение, называемое теперь ДНК, впервые было обнаружено в клетках живых организмов в 1869 г. И. Ф. Мишером и было названо *нуклеиновой кислотой*. На протяжении многих десятилетий биологи считали, что это соединение никак не связано с хранением и передачей генетической информации. Только в 1944 г. английские биологи О. Эвери, К. Маклауда и М. Маккарти установили, что передача болезнетворных свойств бактериям осуществляется при помощи молекул ДНК. Так впервые была установлена роль ДНК в наследственности.



Ф. Крик



Дж. Уотсон



М. Уилкинс



Р. Франклин

Рис. 5.38. Ученые, расшифровавшие молекулярную структуру ДНК

Молекула ДНК хранит биологическую информацию в виде генетического кода, состоящего из последовательности нуклеотидов, присоединенных к ветвям двойной спирали, а также содержит информацию о структуре различных видов РНК и белков. Сложность решенной проблемы поражает: одна молекула ДНК содержит около 10^9 атомов. На рис. 5.39, а приведен фрагмент модели этой структуры. Каждая молекула состоит из двух одинаковых ветвей, связанных между собой многочисленными слабыми связями. Структура очень похожа на винтовую лестницу. Вся генетическая информация закодирована в последо-

вательности групп атомов (мини-молекул), присоединенных в определенных местах к каждой ветви спирали. Эти мини-молекулы получили название *нуклеотидов*.

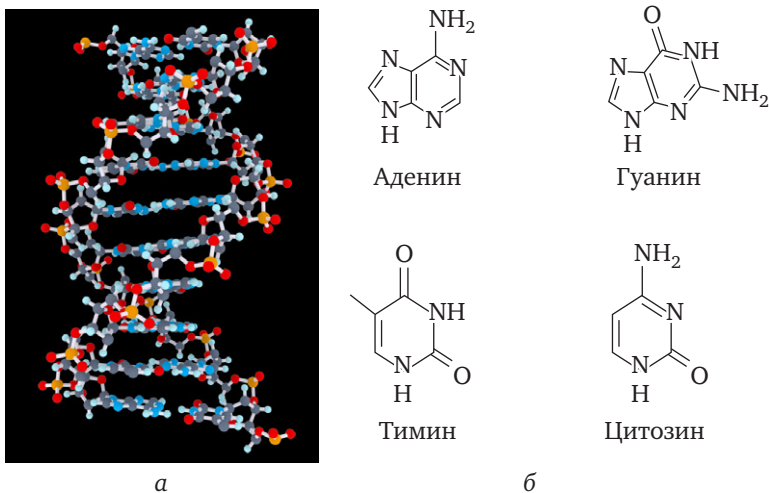


Рис. 5.39. Фрагмент модели молекулы ДНК (а) и четыре группы нуклеотидов, из которых строится генетический код (б)

На рис. 5.39, б показаны четыре группы молекул нуклеотидов. Участки молекулы ДНК с нуклеотидами называются *генами* (единицы наследственной информации). В каждой молекуле ДНК их около 25 000. Ширина молекулы ДНК составляет ~ 2,3 нм (23 Å), длина каждого нуклеотида ~ 0,33 нм (3,3 Å). Таким образом, длина одной молекулы ДНК составляет примерно 8250 нм. В каждой живой клетке человека содержится 46 таких молекул.

Именно решение *фазовой проблемы структурного анализа* сделало возможным выдающееся открытие мировой науки XX века — расшифровку структуры ДНК и понимание ее роли в механизмах наследственности в живой природе.

5.4. Исследование формы и тонкой структуры дифракционных рефлексов. Методы исследования реальной структуры кристаллов

На этом этапе обычно изучается реальная структура кристаллов, т. е. определяются типы нарушений правильного строения кристаллической решетки: дефекты решетки, их количество и распределение в объеме кристалла. Существует два подхода к изучению реальной структуры кристаллов. В первом исследуется форма дифракционной линии, диффузный фон и из этого анализа извлекается ряд сведений о дефектах кристаллической решетки: размеры микроблоков, распределенные

микрореформации в объеме кристалла, структура межзеренных границ и пр. Совокупность этих дифракционных методов получила название *интегральных методов* исследования реальной структуры кристаллов.

Другой подход основан на получении изображения поверхности или объема кристалла с распределенными изменениями интенсивности, связанными с локальными отклонениями в кристаллической решетке (дефектами) от точного положения Брэгга. Это так называемые *прямые методы* исследования реальной структуры кристаллов или *методы рентгеновской топографии* (рентгеновской микроскопии).

5.4.1. Интегральные методы исследования реальной структуры кристаллов

Краткий исторический экскурс. Еще в 1930-е гг. целым рядом исследователей было замечено, что пластическая деформация кристаллов вызывает увеличение ширины рентгеновских дифракционных линий, причем последующие процессы отжига могут приводить к их уменьшению и даже восстановлению первоначального значения. Экспериментально было установлено, что существует качественная связь между механическими, физическими, химическими характеристиками вещества и шириной и формой дифракционных линий и диффузного рассеяния.

Работы, направленные на построение теории рассеяния для искаженных кристаллов, продолжают по настоящее время. Одной из первых попыток в этом направлении следует считать работу С. Такаги¹, в которой в динамическом приближении учтены смещения атомов, обусловленные тепловыми колебаниями.

В работах П. Дедерикса² динамическая теория была обобщена на случай кристаллов, содержащих статистически распределенные точечные дефекты. Эти исследования получили дальнейшее развитие в работах Ю. М. Кагана и А. М. Афанасьева (Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова АН СССР, ныне НИЦ ИАЭ «Курчатовский институт»).

Большое значение для понимания механизмов рассеяния рентгеновских лучей в реальных кристаллах имели работы П. Пенинга и Д. ПOLDER по изучению дифракции в упруго изогнутых кристаллах³.

Однако наиболее полно основные физические принципы рассеяния рентгеновских лучей и других излучений в рамках кинематической теории рассеяния на кристаллах с дефектами были сформулированы в работах академика М. А. Кривоглаза и его школы, которые позднее были положены в основу динамической теории рассеяния излучений

¹ Takagi S. On the Temperature Diffuse Scattering of Electrons I. Derivation of General Formulae // J. Phys. Soc. Japan. 1958. Vol. 13. № 3. P. 278—286; Takagi S. On the Temperature Diffuse Scattering of Electrons II. Applications to Practical Problems // J. Phys. Soc. Japan. 1958. Vol. 13. № 3. P. 287—295.

² Dederichs P. H. Dynamical scattering theory for crystals with point defects // Phys. Stat. Sol. (a). 1967. Vol. 23. № 1. P. 377—386.

³ Pening P., Polder D. Anomalous Transmission of X-ray in Elastically Deformed Crystals // Phil. Res. Rep. 1961. Vol. 16. № 5. P. 419—440.

реальными кристаллами¹. Согласно этому подходу все дефекты кристаллической решетки можно разделить на два класса в зависимости от их влияния на структуру окружающей матрицы: к *дефектам первого типа* были отнесены дефекты, упругое поле вокруг которых убывает по закону $1/r^2$ или быстрее, к *дефектам второго типа* — дефекты, упругое поле вокруг которых убывает медленнее, чем $1/r^{3/2}$. Это позволило в рамках единого подхода учесть влияния дефектов (как тепловых колебаний решетки, так и дефектов, статически распределенных в кристалле) на параметры рассеяния путем введения статического фактора e^{-L} , аналогичного фактору Дебая — Валлера. Как показывают соответствующие оценки, для дефектов, принадлежащих к первой группе, параметр $L \ll 1$, для дефектов второй группы $L \gg 1$.

Таким образом, исследования формы структуры (распределения интенсивности брэгговских рефлексов (узлов обратной решетки), измерения диффузного фона и последующего определения интерференционных коэффициентов поглощения могут давать обширную информацию о дефектах кристаллической решетки, их количестве, типе и распределении в кристалле.

Кинематическая теория рассеяния, разработанная М. А. Кривоглазом для кристаллов со статически распределенными дефектами, приводит к следующему соотношению для интенсивности

$$I = \left(\frac{E_0}{R} \right) \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot F^2(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) \cdot \exp(-2M) \cdot \exp(-L), \quad (5.12)$$

где E_0 — амплитуда падающей волны; R — расстояние между источником излучения и образцом; $L(\mathbf{H})$ — функция Лауэ; M — фактор Дебая — Валлера; $\exp(-L)$ — статический фактор Кривоглаза, учитывающий наличие дефектов, распределенных в кристалле.

Действие фактора $\exp(-L)$ приводит, с одной стороны, к уменьшению амплитуды дифракционного рефлекса, а с другой — уширяет форму линии. Параметр L и есть *интегральная характеристика реальной структуры кристалла*.

Ширину дифракционной линии можно измерять, используя различные методики. Так, ширину линии можно измерять у ее основания. Однако это не всегда возможно ввиду наличия неоднородного фона. Можно измерять ширину линии на середине ее высоты, но это не всегда дает объективный результат, так как дифракционная линия может иметь заметную асимметрию. Поэтому в структурном анализе чаще используют так называемую *интегральную ширину* β , определяемую как

$$\beta = \frac{\int f(x) \cdot dx}{f_{\max}}, \quad (5.13)$$

где $f(x)$ — функция, описывающая форму дифракционной линии; f_{\max} — значение функции $f(x)$ в максимуме. По-видимому, это наиболее объек-

¹ См.: Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М. : Наука, 1967. 336 с.; Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев : Наукова думка, 1983. 407 с.

тивная характеристика ширины дифракционной линии (площадь под кривой делится на значение функции в максимуме).

Уширение дифракционного пика может происходить в результате действия разных факторов. Наиболее сильное влияние на форму рефлекса будут оказывать распределения кристаллитов по размерам $g(m)$ и связанный с дефектами спектр локальных микродеформаций $\Delta d/d$ (d — межплоскостное расстояние).

В 1918 г. швейцарский физик П. Шеррер¹ показал, что ширина дифракционных рефлексов зависит от размеров блоков (кристаллитов), из которых состоит образец. Уменьшение размеров кристаллитов вызывает уширение дифракционных линий, и тогда интегральная ширина профиля линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (5.14)$$

где λ — длина волны; D — эффективный (средний) размер кристаллита; θ — дифракционный угол, угол Брэгга.

В 1944 г. А. Стокс и А. Вильсон², анализируя влияние микродеформаций на ширину дифракционных линий, показали, что, если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении $[hkl]$ своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. В этом приближении каждый «блок» рассеивает рентгеновские лучи независимо от других «блоков» и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым и определяется как

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{tg} \theta. \quad (5.15)$$

Следовательно, полное уширение дифракционного рефлекса будет складываться из уширения, создаваемого распределением частиц по размерам, и уширения за счет микродеформаций в кристаллитах и границах между ними:

$$\beta = \beta_s + \beta_D. \quad (5.16)$$

В результате подстановки в (5.16) значений β_s и β_D из формул (5.14) и (5.15) получим

$$\beta = \beta_s + \beta_D = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{tg} \theta. \quad (5.17)$$

¹ Scherrer P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. №. 2. S. 98—100.

² Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. Lond. 1944. Vol. 56. P. 174—181.

Простые преобразования выражения (5.17) приводят к соотношению

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta. \quad (5.18)$$

Полученное соотношение (5.18) является линейной функцией типа $y = a + bx$.

Из рис. 5.40 следует, что, построив зависимость $\beta \cos \theta$ от $\sin \theta$ для нескольких дифракционных рефлексов, получим прямую линию, начальная ордината которой дает значение размеров кристаллитов, а угол наклона определяется величиной микродеформаций в образце.

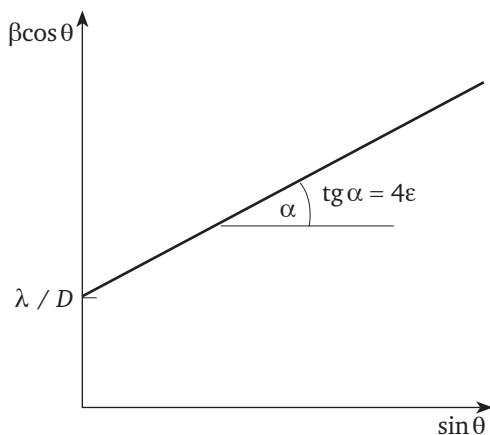


Рис. 5.40. Зависимость интегрального уширения дифракционных рефлексов от угла дифракции

5.4.2. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах

5.4.2.1. Рентгеновская топография

Рентгеновская дифракционная топография (микроскопия) — это совокупность дифракционных методов, позволяющих *увидеть* изображения дефектов кристаллической структуры, определить их тип, пространственное положение в объеме кристалла или на его поверхности. Эти методы еще называют *прямыми методами* изучения реальной структуры кристаллов. Методы рентгеновской топографии в основном применяются для исследования монокристаллов.

Практически все полезные свойства кристаллов в той или иной степени связаны с дефектами кристаллической решетки (механические, электрические, магнитные, оптические и пр.). Поэтому в большинстве случаев использования монокристаллов очень важно знать топологию дефектов в используемом образце (например, полупроводниковая микроэлектроника, лазерная техника и пр.).

На рис. 5.41 приведен фрагмент печатного монтажа электрической схемы на поверхности кристалла кремния. На фотографии наряду с эле-

ментами топологии схемы видны линии, пересекающие топограмму по диагонали. Это *ростовые дислокации*.

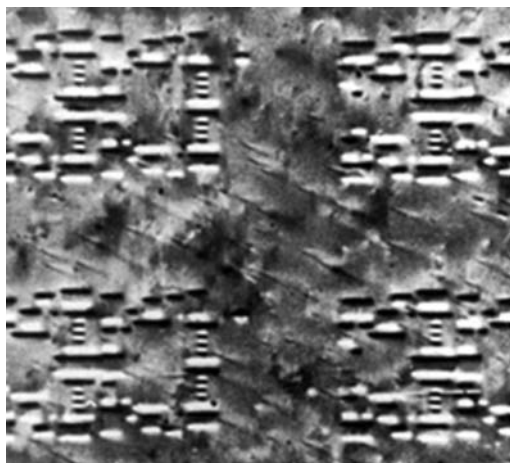


Рис. 5.41. Рентгеновская дифракционная топограмма монокристалла кремния с фрагментом будущей интегральной схемы

Как правило, вблизи дислокаций обычно собираются примесные атомы, образуя своеобразную электрически активную «рубашку». При работе схемы кристалл будет нагреваться, и дислокации, перемещаясь, могут замыкать отдельные элементы схемы, приводя к нарушению ее работы.

Этот простой пример показывает, насколько важно знание реальной структуры кристалла перед его использованием.

Дефекты кристаллической структуры. Кратко рассмотрим основные типы дефектов, существующих в кристаллах. Различают следующие дефекты кристаллической структуры:

- *нульмерные* — точечные дефекты (вакансии и атомы внедрения);
- *одномерные* — линейные дефекты (дислокации);
- *двухмерные* — межзеренные границы, дефекты упаковки, двойниковые границы;
- *трехмерные* — объемные дефекты (кластеры).

Нульмерные (точечные) дефекты. На рис. 5.42 приведено схематическое изображение точечных дефектов. Различают точечные дефекты *вакансионного типа* (рис. 5.42, а), когда в решетке отсутствует атом в регулярном положении, и *дефекты внедрения*, когда вакансию занимает атом другой природы (рис. 5.42, б). Упругие поля, обусловленные точечными дефектами, быстро убывают с увеличением расстояния $\sim 1/r^2$ и, как правило, не могут наблюдаться методами рентгеновской топографии из-за ограниченности линейного разрешения.

Одномерные дефекты — *дислокации* имеют более сложную конструкцию. На рис. 5.43 показаны два вида дислокаций — краевые и винтовые. Краевые дислокации (рис. 5.43, а) образуются в результате

формирования дополнительной полуплоскости. Линия обрыва плоскости называется *осью дислокации*. Вокруг этой линии кристаллическая решетка упруго искажена.

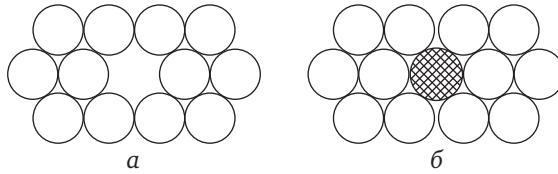


Рис. 5.42. Схема точечных дефектов:
a — вакансионный дефект; *б* — дефект внедрения

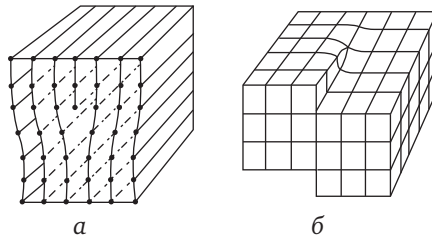


Рис. 5.43. Схемы краевых (*a*) и винтовых (*б*) дислокаций

Для количественной характеристики искажений решетки используется параметр, называемый *вектором Бюргерса*. Если в идеальном кристалле (рис. 5.44, *a*) нарисовать контур обхода любой области кристалла из точки *A* по линиям связи между атомами, он всегда получится замкнутым. Нарисуем теперь такой же контур обхода вокруг линии дислокации (рис. 5.44, *б*) — он окажется разомкнутым на величину параметра решетки *a*, так как имеется дополнительная полуплоскость. Получившийся вектор **AB** и есть вектора Бюргерса.

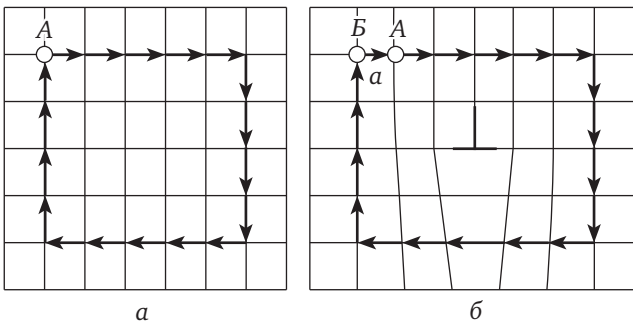


Рис. 5.44. К определению вектора Бюргерса:
a — идеальный кристалл; *б* — кристалл с дислокацией

Контур обхода выбирается произвольно и не влияет на параметры вектора Бюргерса. Для случая краевой дислокации вектор Бюргерса

перпендикулярен, а для винтовой — параллелен оси дислокации. Локальные упругие поля вокруг дислокаций убывают с расстоянием $\sim 1/r$, т. е. медленнее, чем для точечных дефектов, и в рентгеновской топографии хорошо наблюдаются.

Приведенные выше примеры дислокаций — это простейшие типы. Бывают более сложные образования — *смешенные дислокации*, у которых имеется и краевая, и винтовая составляющие, дислокационные петли, частичные дислокации и др.

Двумерные дефекты — это прежде всего *межзеренные границы*. С этими дефектами связаны угловые разориентации кристаллических зерен, и, следовательно, они будут хорошо наблюдаться методами рентгеновской топографии.

Еще один тип двумерных дефектов — это *вакансионные дислокационные петли и петли внедрения*. С дефектами этого типа всегда связаны локальные упругие деформации, которые хорошо видны на рентгеновских топограммах.

К двумерным дефектам сдвигового типа относятся и *дефекты упаковки*. С дефектами упаковки не связаны локальные упругие поля, однако в рентгеновской топографии такие дефекты дают контраст за счет фазовых сдвигов рентгеновских волн на границе дефекта.

Основная идея методов рентгеновской топографии. Рентгеновская топография берет свое начало с работ В. Берга. На рис. 5.45 представлена схема метода получения рентгеновских топограмм, предложенная В. Бергом¹ в 1931 г. Что мы увидим на такой рентгеновской топограмме (на детекторе). Образец, как правило, имеет конечные размеры (порядка нескольких сантиметров), и, если он облучается белым рентгеновским спектром, расходимость падающего пучка будет составлять величину порядка $1\text{--}2^\circ$. Поэтому длины волн в падающем пучке отличаться будут мало, и, следовательно, различием интенсивностей в точках 1, 2, 3 можно пренебречь.

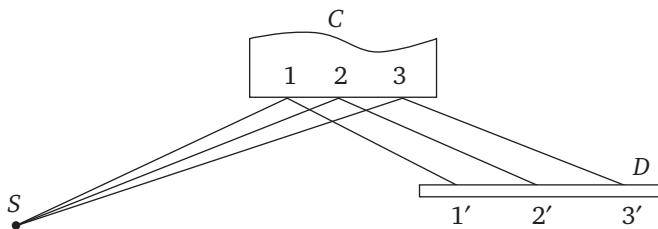


Рис. 5.45. **Схема рентгеновской топографии, предложенная В. Бергом:**
S — точечный источник белого рентгеновского излучения; C — кристалл-образец;
D — регистрирующий детектор; 1, 2, 3 — точки на поверхности образца;
1', 2', 3' — точки на детекторе

¹ Berg W. Über eine röntgenographische Methode zur Untersuchung von Gitterstörungen an Kristallen // Naturwissenschaften. 1931. Vol. 19. P. 391—396; Berg W. About the History of Load of deformed Crystals // Zeitschrift für Kristallographie. 1934. Vol. 89. № 3/4. S. 286.

На топограмме будут фиксироваться любые локальные изменения межплоскостного расстояния Δd и локальные повороты решетки $\Delta\theta$, связанные с деформационными полями дефектов, т. е. локальные микронапряжения, так как эти отклонения будут приводить к изменениям интенсивности отраженного рентгеновского луча в различных точках образца:

$$\varepsilon(r) = \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta + \Delta\theta. \quad (5.19)$$

Величина $\varepsilon(r)$ получила в литературе название *комбинированного искажения*.

В настоящее время используется множество разнообразных методов рентгеновской топографии: схемы Берга — Баррета, Шульца, Фуджигаро, Ланга, Бормана и др. Каждый из названных методов имеет свою область применения. Различаются эти схемы линейным и угловым разрешением, геометрическими размерами исследуемых кристаллов, временем эксперимента. Названные выше методы подробно описаны в обширной литературе, из них наибольшее распространение в практике имеют методы Ланга и Бормана. Рассмотрим эти два метода.

5.4.2.2. Метод Ланга

Схема метода Ланга. В 1957 г. английский физик А. Ланг предложил новую схему получения рентгеновских топограмм¹. Именно этот метод положил начало исследованиям физики дифракционного изображения дефектов кристаллической решетки.

Принцип работы становится понятен из анализа схемы на рис. 5.46, где S — точечный источник рентгеновского излучения; A_1 и A_2 — диафрагмы коллиматора, ограничивающие расходимость падающего излучения; C — исследуемый кристалл; A_3 — диафрагма, выделяющая дифрагированный или проходящий пучок; D — фотографическая пленка, регистрирующая изображение; s — направление перемещения образца и фотопленки (сканирование).

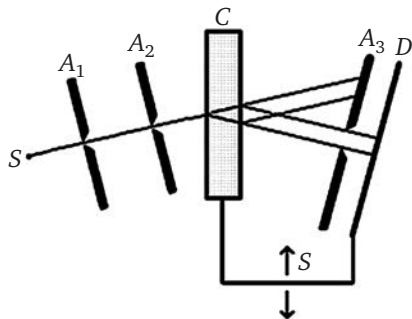


Рис. 5.46. Схема метода Ланга

¹ Lang A. R. A method for the examination of crystal sections using penetrating characteristic X radiation // Acta Metallurgica. 1957. Vol. 5. P. 358— 364.

Рентгеновское излучение от точечного источника S проходит через коллиматор $A_1—A_2$ и попадает на образец (монокристалл) C . Апертурные диафрагмы $A_1—A_2$ позволяют выделить узкий пучок рентгеновского излучения (с расходимостью $\Delta\alpha$). Кристалл с помощью специального гониометра выводится в отражающее положение для какой-либо системы отражающих плоскостей (hkl). В результате в отражении от этой системы плоскостей будет выделен веер лучей с расходимостью $\Delta\alpha$. Подбирая ширину апертурной диафрагмы A_2 , можно выделить монохроматическую линию спектра K_{α_1} .

Сказанное можно проиллюстрировать на *диаграмме Дюмонда* — зависимости длины волны от дифракционного угла, построенной согласно закону Вульфа — Брэгга. В небольшом интервале углов ее можно аппроксимировать прямой линией. На рис. 5.47 построена такая зависимость для отражения (220) от кристалла кремния в окрестности линий излучения CuK_{α} . Подбирая величину апертуры падающего пучка, можно выделить необходимую спектральную линию.

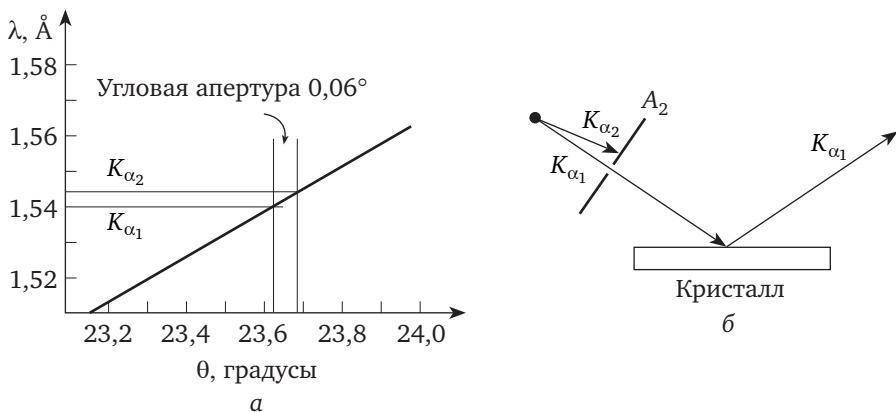


Рис. 5.47. Диаграмма Дюмонда (а), иллюстрирующая выделение линии CuK_{α_1} апертурной диафрагмой, и схема выделения K_{α_1} -линии при дифракции на кристалле (б)

Секционные топограммы. В результате дифракции из кристалла выходят прошедший и дифрагированный лучи, несущие информацию о дефектах внутри засвечиваемой области (треугольника рассеяния, образованного направлениями падающего и дифрагированного лучей). Далее расположена еще одна апертурная диафрагма A_2 , выделяющая дифрагированный или проходящий лучи. За диафрагмой A_2 расположена фотопластинка, на которой регистрируется изображение локального участка кристалла, засвечиваемого рентгеновским излучением (основание треугольника рассеяния). Такие изображения получили название *секционных топограмм*. Они широко используются для исследования физических механизмов образования дифракционного изображения дефектов.

Проекционные топограммы. В последние годы вместо фотоматериалов стали использоваться двухкоординатные детекторы на основе

ПЗС-матриц (ПЗС — прибор с зарядовой связью), однако разрешение таких детекторов пока уступает разрешению хороших фотопластинок. Образец и фотопленка приводятся в возвратно-поступательное движение, под рентгеновский пучок последовательно подставляются различные участки кристалла, и на фотографической пленке накапливается дифракционное изображение всего кристалла. Получаемые изображения получили название *проекционных*, или *развернутых, топограмм*.

Фирмой Rigaku Denky¹ была разработана универсальная топографическая камера А-3 для работы по методу Ланга (рис. 5.48). Данная камера позволяет осуществлять большое число разнообразных топографических схем.

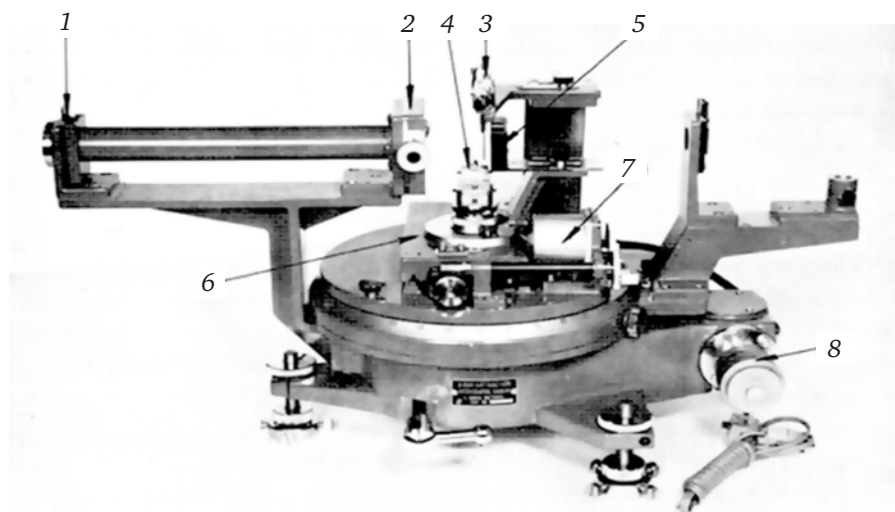


Рис. 5.48. Камера Ланга А-3 (фирма Rigaku Denky, Япония):

1 — входная диафрагма коллиматора; 2 — регулируемая выходная диафрагма коллиматора; 3 — диафрагма, пропускающая на фотопленку дифрагированный или проходящий пучки; 4 — гониометрическая головка с образцом; 5 — кронштейн крепления экрана; 6 — каретка сканирования; 7 — электродвигатель привода каретки сканирования; 8 — лимб мягкого поворота столика образца (цена деления — 2'')

На рис. 5.49 в качестве примера приведены две проекционные топограммы монокристалла германия с ростовыми дислокациями. Наклонные периодические полосы связаны с колебаниями концентрации примесей в процессе роста кристалла на фронте кристаллизации.

Секционные топограммы. Метод Ланга имеет одну очень важную область применения, позволяющую проводить количественные исследования дефектов. Если остановить сканирование в какой-то момент и зарегистрировать получаемую топограмму (такие топограммы названы *секционными*), получится изображение основания треуголь-

¹ Yoshimatsu M. X-ray Diffraction Micrography // Rigaku Denki Co. Ltd. 9-8. 2-chome. Soto-kanda. Chiyoda-ku. Tokio, 1960.

ника Бормана. Такое изображение позволяет понять, как происходит процесс рассеяния рентгеновской волны внутри этого треугольника на дефектах. С другой стороны, в главе 4 отмечалось, что, используя уравнения Такаги — Топена, можно численно моделировать процесс рассеяния рентгеновской волны на дефектах внутри треугольника рассеяния. Таким образом, возможность сопоставления результатов численного моделирования процессов рассеяния рентгеновской волны в треугольнике рассеяния с экспериментальными секционными топограммами являются основой изучения механизмов образования дифракционного изображения дефектов в рентгеновской топографии.

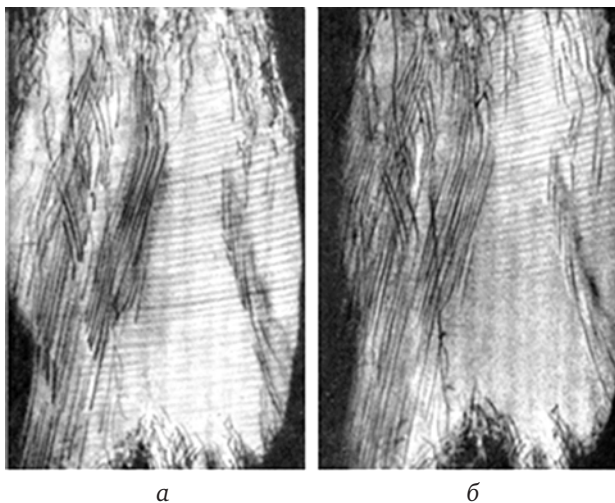


Рис. 5.49. Проекционные топограммы монокристалла германия в прямом и дифрагированном пучках. Образец с поверхностью (112) вырезан из слитка, вращенного вдоль оси [111] (направлена вертикально), отражение (220):

a — топограмма, полученная в проходящем пучке; *б* — топограмма, полученная в дифрагированном пучке. Излучение MoK_{α_1} (G. H. Schwuttke¹)

На рис. 5.50 приведен пример экспериментальной секционной топограммы с изображением винтовой дислокации и результат соответствующего численного моделирования рассеяния рентгеновской волны внутри треугольника Бормана. Из рис. 5.50, б следует, что из области взаимодействия падающей волны с упругим полем дислокации в треугольнике рассеяния возникает рассеянный луч большой интенсивности в направлении Брэгга. В результате на секционной топограмме образуется яркое пятно, получившее название *прямого изображения*. Этот эффект впервые был обнаружен и объяснен А. Отье² в 1967 г. Дисло-

¹ Schwuttke G. H. Direct Observation of Imperfections in Semiconductor Crystals by Anomalous Transmission of X-Rays // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 2760—2765.

² Authier A. Contrast of Dislocation images in X-ray Transmission Topography // Adv. X-Ray Analysis. 1967. Vol. 10. P. 9—31.

кационный контраст детально исследован в работах В. Л. Инденбома и Э. В. Суворова¹.

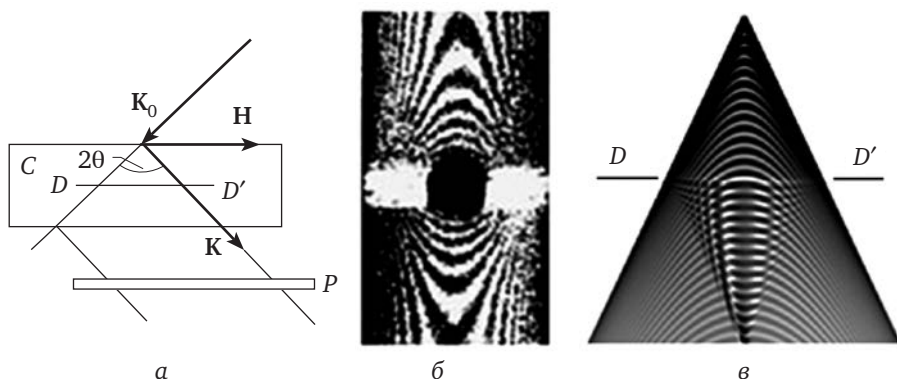


Рис. 5.50. Секционная топограмма с изображением винтовой дислокации и результат расчета волнового поля в треугольнике рассеяния:

a — схема эксперимента; *б* — экспериментальная секционная топограмма; *в* — треугольник рассеяния, полученный численным моделированием волнового поля методом решения уравнений Такаги — Топена; *C* — исследуемый кристалл; *D* и *D'* — ось винтовой дислокации; θ — дифракционный угол; K_0 и K — волновые векторы падающей и дифрагированной волн; H — вектор дифракции; *P* — фотопленка

Наряду с прямым изображением дефекта на секционных топограммах наблюдаются интерференционные полосы, являющиеся результатом взаимодействия двух дифрагированных волн. На рис. 5.50, *б* наблюдается смещение, изгиб и даже образование новых полос.

Анализ картины интерференционных полос позволяет получать информацию о параметрах локального упругого поля, связанного с дефектом, и получил название *метода однокристального рентгеновского интерферометра*.

Ограниченные топограммы. Прямое изображение дефекта, образующееся на топограмме, можно исследовать по глубине кристалла, т. е. получить пространственное расположение дефектов (см. рис. 5.51). Это достигается изменением ширины и положения диафрагмы A_3 . Обычно регистрируют несколько топограмм, в которых диафрагма A_3 вырезает различные участки основания треугольника Бормана. Этот метод называется *методом ограниченных топограмм*. Из рис. 5.51 становится понятно, как данный метод реализуется.

Ограничивая ширину x , например, дифрагированного пучка диафрагмой A_3 до величины Δx , мы будем выделять и фиксировать на топограмме определенный слой кристалла Δd по глубине. Таким образом

¹ Инденбом В. Л., Чуковский Ф. Н. Проблема в рентгеновской // УФН. 1972. Т. 107. № 2. С. 229—2265; Суворов Э. В., Смирнова И. А. Дифракционное изображение дефектов в рентгеновской топографии (в рентгеновской микроскопии) // УФН. 2015. Т. 185. № 9. С. 897—915.

можно последовательно исследовать дефектную структуру образца по глубине кристалла.

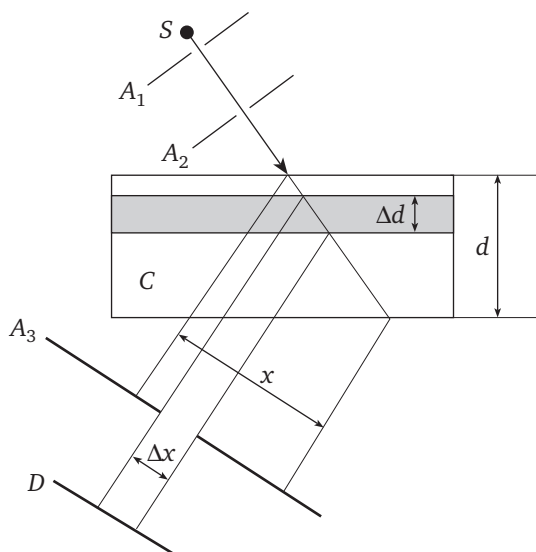


Рис. 5.51. Схема получения ограниченных топограмм:

S — точечный источник рентгеновского излучения; C — исследуемый кристалл; A_1 , A_2 — диафрагмы коллиматора, формирующего пучок; A_3 — диафрагма, выделяющая часть Δx дифрагированного пучка; x — ширина дифрагированного пучка; D — детектор, регистрирующий изображение выделенного слоя Δd кристалла; d — толщина кристалла

На рис. 5.52 в качестве иллюстрации возможностей метода Ланга представлены четыре топограммы. На рис. 5.52, *a* приведена топограмма монокристалла кремния, полученная в одной из первых работ А. Ланга¹. Излучение MoK_{α} , поверхность кристалла (111), отражение (220). На топограмме наблюдаются тонкие черные линии, в том числе спираль в нижней части снимка — это единичные дислокации; широкие темные участки, пересекающие топограмму сверху вниз, — это скопления дислокаций; параллельные полосы вдоль краев кристалла — это экстинкционные контуры (маятниковый эффект).

На топограмме рис. 5.52, *б* видны ростовые дислокации в монокристалле кремния². Поверхность кристалла (111), излучение MoK_{α} , отражение (224).

На топограмме рис. 5.52, *в* отчетливо видны дислокационные полупетли³, введенные в монокристалл кремния при пластическом и

¹ Authier A., Lang A. R. Three-Dimensional X-Ray Topographic Studies of Internal Dislocation Sources in Silicon // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35. P. 1956—1959.

² Epelboin Y., Authier A. X-Ray Topographic Studies of Dislocations in Iron-Silicon Alloy Single Crystals // Acta Cryst. A. 1983. Vol. 39. P. 767—772.

³ Suvorov E. V., Polovinkina V. I., Nikitenko V. I., Indenbom V. L. Investigation of image formation of straight-line dislocations in the case of extinction contrast // Phys. Status Solidi. 1974. Vol. 26. № 1. P. 385—395.

излучение $\text{MoK}\alpha$. Поверхность кристалла (100), отражение (220). На топограмме рис. 5.52, *г* приведен фрагмент топограммы монокристалла железо-иттриевого граната с изображением магнитных 180° -ных доменов¹. Излучение $\text{AgK}\alpha$, отражение (800), толщина кристалла — 180 мкм.

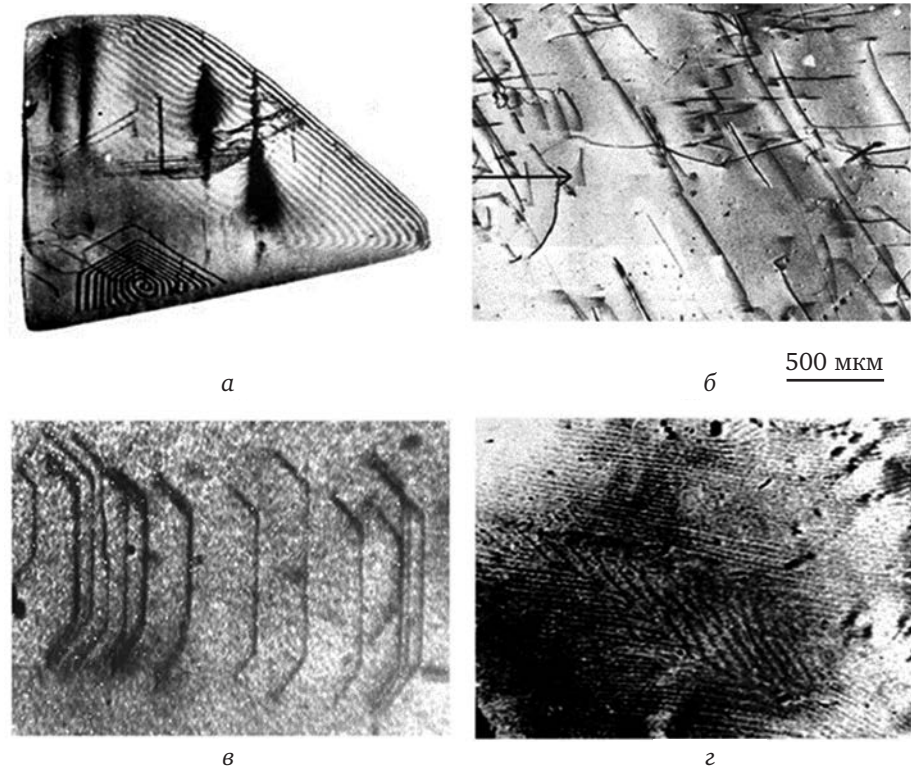


Рис. 5.52. Топограммы, полученные методом Ланга:

a — топограмма монокристалла кремния (A. Authier, A. R. Lang, 1964);
б — ростовые дислокации в монокристалле кремния (Y. Epelboin, A. Authier, 1983);
в — дислокационные полупетли, введенные в монокристалл кремния при пластическом изгибе (E. V. Suvorov, V. I. Polovinkina, V. I. Nikitenko, V. L. Indenbom, 1974);
г — фрагмент топограммы монокристалла железо-иттриевого граната с изображением магнитных 180° -ных доменов (С. Ш. Генделев, Л. М. Дедух, В. И. Никитенко и др., 1971)

Линейное разрешение прямых методов. Разрешение (геометрическое) методов рентгеновской топографии определяется следующими факторами:

- 1) размерами фокального пятна рентгеновской трубки и геометрической схемой эксперимента;
- 2) дифракционным уширением рефлексов, определяемым величиной брэгговского угла рассеяния и экстинкционной длиной;

¹ Связь доменной структуры монокристаллов ИЖГ с несовершенствами их строения / С. Ш. Генделев [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 6. С. 1210—1215.

3) спектральным размытием изображения, связанным с шириной используемого спектра рентгеновского излучения;

4) линейным разрешением детектора (это аппаратурный фактор, и здесь его рассматривать не будем).

Следовательно, уширение каждой точки Δx_{Σ} (линейное разрешение) изображения будет определяться выражением

$$\Delta x_{\Sigma} = \Delta x_D + \Delta f + \Delta x_{\Delta\lambda}, \quad (5.20)$$

где Δx_D — дифракционное уширение; Δf — геометрическое уширение, связанное с размерами фокуса трубки; $\Delta x_{\Delta\lambda}$ — уширение, определяемое шириной спектральной линии.

Влияние размеров фокального пятна легко определяются. На рис. 5.53 приведена геометрия оптической схемы метода Ланга.

Из подобия треугольников следует

$$\Delta f = \frac{l}{L} \Delta x. \quad (5.21)$$

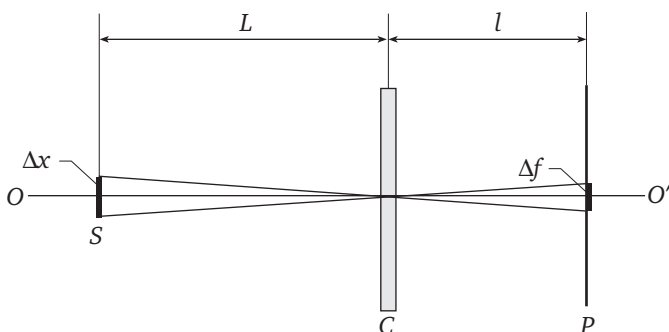


Рис. 5.53. Оптическая схема метода Ланга:

L — расстояние от источника излучения до кристалла;

l — расстояние от кристалла до фотопластинки;

Δx — размеры фокального пятна; Δf — размеры изображения точки объекта на фотопластике; O, O' — оптическая ось схемы Ланга;

S — источник рентгеновского излучения; C — кристалл-объект;

P — фотопластинка

Поэтому чем меньше размеры фокуса, тем меньше геометрическое размытие изображения. Дифракционное уширение связано с величиной экстинкционной длины

$$\Delta x_D = \Lambda \operatorname{tg} \theta. \quad (5.22)$$

Вклад спектра определяется соотношением

$$\Delta x_{\Delta\lambda} = l \Delta \theta_D = l \operatorname{tg} \theta \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (5.23)$$

Оценки показывают, что при оптимальных условиях суммарное уширение Δx_{Σ} (линейное разрешение) в методе Ланга составляет величину порядка 2—5 мкм.

Правило определения направления вектора Бюргерса дислокаций. Метод Ланга получил широкое распространение при изучении реальной структуры монокристаллических пластин кремния, используемых в электронной промышленности для производства полупроводниковых микросхем. Дефекты в полупроводниковых кристаллах существенно влияют на характеристики электронных приборов, поэтому было важно знать, какие дефекты имеются в используемых образцах, каковы их концентрация и пространственное расположение. Всю эту информацию метод Ланга позволяет получать для пластин больших размеров, площадью до $\sim 10 \text{ см}^2$.

В случае дислокаций известно, что они создают локальные сильно анизотропные искажения кристаллической решетки. Наибольшие искажения обычно сосредоточены в направлении вектора Бюргерса. Поэтому максимальный контраст на дифракционных топограммах наблюдается при отражении от наиболее искаженных плоскостей (имеются в виду искажения, перпендикулярные отражающим плоскостям), т. е. когда вектор Бюргерса перпендикулярен отражающей плоскости и выполняется условие $(\mathbf{H}, \mathbf{b}) = 1$, т. е. когда скалярное произведение вектора дифракции \mathbf{H} на вектор Бюргерса дислокации \mathbf{b} равно единице.

При отражении от плоскостей, в которых лежит вектор Бюргерса, контраст минимален, т. е. $(\mathbf{H}, \mathbf{b}) = 0$. Это и есть главное и чрезвычайно простое правило, позволяющее по погасанию (исчезновению) контраста дефектов в каких-то отражениях определять тип искажений. Правило носит общий характер и применимо практически ко всем топографическим методам. На рис. 5.54 проиллюстрирован принцип работы этого правила.

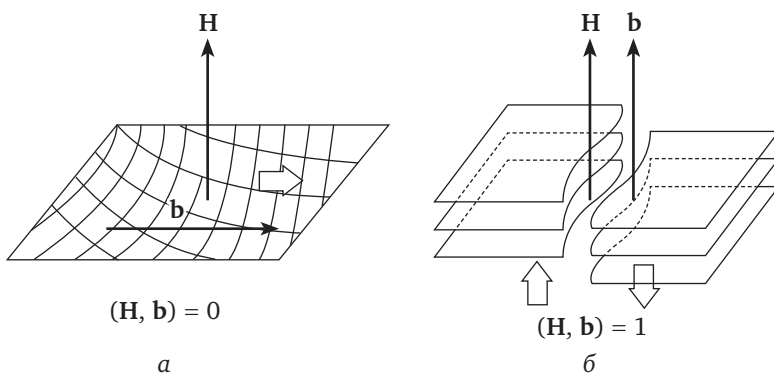


Рис. 5.54. Правило определения направления вектора Бюргерса дислокаций: а — искажения сосредоточены в отражающей плоскости: $(\mathbf{H}, \mathbf{b}) = 0$ — изображение дефекта будет отсутствовать; б — искажения располагаются перпендикулярно отражающей плоскости: $(\mathbf{H}, \mathbf{b}) = 1$ — изображение дефекта должно иметь максимальную яркость; \mathbf{H} — вектор дифракции; \mathbf{b} — вектор Бюргерса; светлыми стрелками обозначены направления смещений в кристаллической решетке

5.4.2.3. Метод Бормана

Схема топографии по Борману. Одной из проблем в методе Ланга является время экспозиции. Изображение формируется в результате многочисленных проходов узкого колированного пучка рентгеновского излучения по поверхности образца (процесс сканирования). Для получения топограмм на лабораторных источниках рентгеновского излучения кристаллов, имеющих площадь несколько квадратных сантиметров, обычно требуются десятки часов. Поэтому, с одной стороны, понятен переход на мощные источники излучения — синхротроны, а с другой — интерес к возможности использования линейных источников рентгеновского излучения лабораторных приборов.

В этой геометрии используется линейный фокус рентгеновской трубки, поэтому топограмма всего кристалла снимается одновременно, что позволяет существенно уменьшить время экспозиции. На первый взгляд замена сканирования линейным источником излучения — это наиболее простой способ для сокращения времени получения топограмм. Однако здесь кроется серьезная проблема.

На рис. 5.55 показано, как две соседние точки 1 и 2 линейного фокуса трубки формируют изображение кристалла на выходной его поверхности треугольниками рассеяния. Получаемые в основании треугольников изображения Δx_1 и Δx_2 перекрываются и, следовательно, будут размываться, ухудшая разрешение.

Однако для толстых кристаллов ($\mu t \gg 1$) проблема практически снимается за счет сжатия аномального волнового поля к центру треугольника рассеяния (см. рис. 4.11).

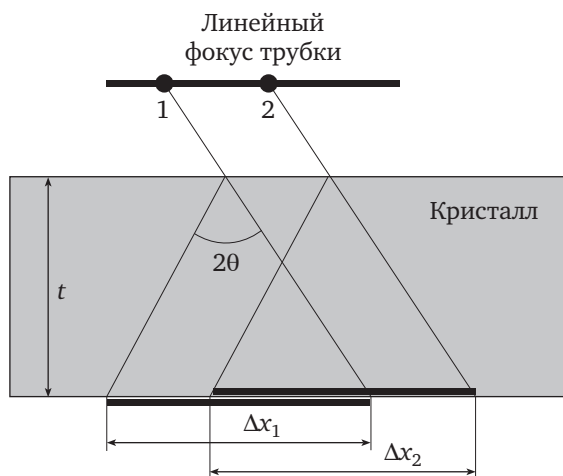


Рис. 5.55. Перекрывание изображений, формируемых соседними точками фокуса трубки

На рис. 5.56 приведены топограммы, полученные с двух кристаллов кремния: тонкого, при $\mu t < 1$, и толстого, при $\mu t \gg 1$. Сравнение

топограмм показывает, что контраст дефектов на этих изображениях разный.

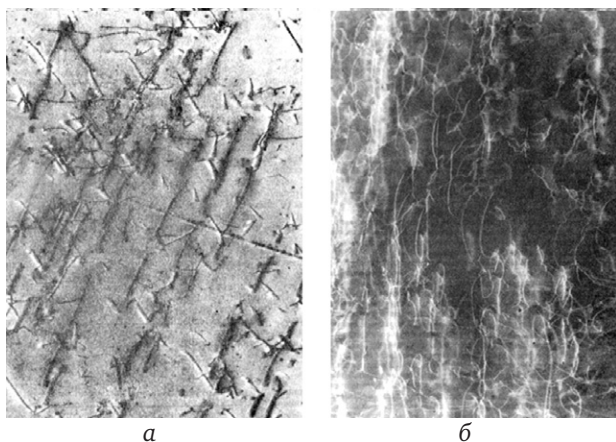


Рис. 5.56. Топограмма, полученная на тонком кристалле ($\mu t < 1$) по методу Ланга (а), и топограмма, полученная на толстом кристалле ($\mu t \gg 1$) по методу Бормана с использованием линейного фокуса (б)

Для тонкого кристалла (рис. 5.56, а) дефекты (дислокации) изображаются темными линиями на сером фоне. В случае толстого кристалла (рис. 5.56, б) дислокации изображаются светлыми линиями на более темном сером фоне.

Контраст дефектов в случае тонкого кристалла ($\mu t < 1$) формируются за счет яркого пятна прямого (кинематического) изображения, которое возникает в результате взаимодействия прямого пучка рентгеновского излучения с сильно искаженной областью дефекта. Образуется яркий луч из области пересечения падающей волны с полем дефекта в направлении дифрагированной волны.

Формирование контраста в толстом кристалле ($\mu t \gg 1$) объясняется особенностями поведения нормальных и аномальных волн в кристалле (см. параграф 4.3). Дело в том, что при дифракции в кристалле образуются две проходящие волны и две волны дифрагированные «нормальная» и «аномальная» с мало отличающимися волновыми векторами, но с сильно отличающимися коэффициентами поглощения.

Рассмотрим эту ситуацию на картине численного моделирования волнового поля в кристалле с дислокацией. На рис. 5.57 приведен результат такого моделирования (численное решение уравнений Такаги — Топена). В вершине треугольника в результате взаимодействия нормальной и аномальной волн по глубине кристалла возникает модулированное волновое поле с периодом, равным экстинкционной длине (область $I_a + I_n$ обведена линией). По мере прохождения поля по толщине кристалла нормальная волна ослабляется и практически остается одна аномальная волна (область I_n). Эта волна взаимодей-

ствует с локальным деформационным полем дислокации, и в результате межветвевое рассеяние возбуждаются нормальная и аномальная волны под дислокацией (область $I_a + I_n$). Далее, распространяясь по глубине кристалла, амплитуда нормальной волны ослабляется за счет поглощения, осцилляции поля ослабевают и исчезают (область I_a). Опять остается одна аномальная волна, но она израсходовала часть энергии на рождение нормальной волны в области взаимодействия с полем дислокации. Поэтому контраст дислокации будет более светлым по сравнению с соседними областями кристалла.

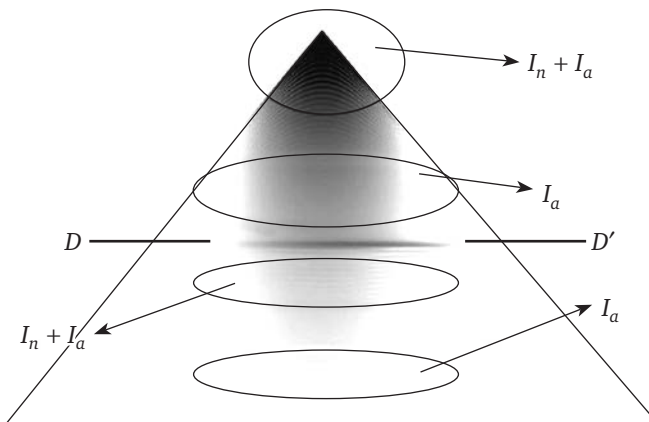


Рис. 5.57. Численное моделирование волнового поля отраженной волны в треугольнике рассеяния в кристалле с дислокацией:

DD' — ось дислокации, пересекающая треугольник рассеяния параллельно поверхности кристалла; I_n и I_a — интенсивности нормальной и аномальной волн

Очень наглядно это явление можно наблюдать в клиновидных кристаллах, где толщина кристалла меняется. На рис. 5.58 приведена топограмма клиновидного монокристалла кремния с единичной дислокацией, полученная в геометрии Бормана¹.

На топограмме рис. 5.58 дислокация имеет вид светлой полосы на сером фоне. По мере уменьшения толщины кристалла под дислокацией изображение становится осциллирующим. Это означает, что при данной толщине кристалла в формировании изображения принимают участие обе волны — нормальная и аномальная (бормановская). Кристалл имеет клиновидную форму, поэтому на конце дислокации D' , выходящей на поверхность клина, наблюдаются биения.

На рис. 5.59 приведены две типичные топограммы, снятые с использованием эффекта Бормана². Кристалл кремния имеет форму прямо-

¹ Суворов Э. В., Инденбом В. Л., Каганер В. М., Мелинг В. Плосковолновые рентгеновские изображения дислокаций, параллельных вектору дифракции // Phys. Stat. Sol. (a) 1984. Vol. 83. № 1. P. 195—205.

² Данильчук Л. Н., Никитенко В. И. Прямые наблюдения винтовых дислокаций, перпендикулярных поверхности монокристалла кремния // Физика твердого тела. 1967. Т. 9. № 7. С. 2027—2034.

угольной призмы (рис. 5.59, а). Получены две трансмиссионные топограммы с двух его граней (рис. 5.59, б—в). Приведенные изображения позволяют получить реконструкцию объема образца (томографию образца). На рис. 5.59, б хорошо видны ростовые дислокации, ориентированные приблизительно вдоль оси роста $[111]$, на рис. 5.59, в — полосы роста, параллельные плоскостям (111) .

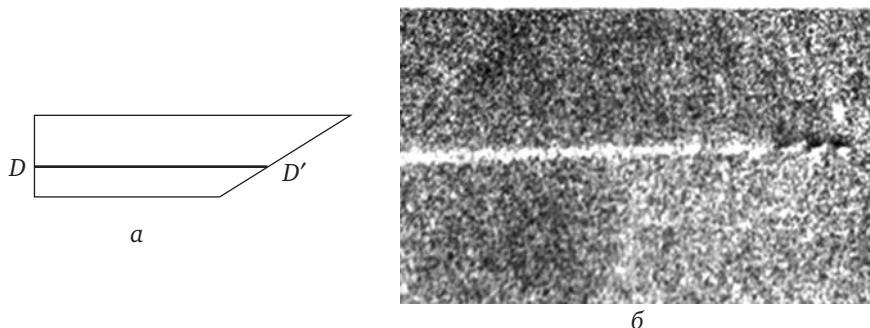


Рис. 5.58. Бормановское изображение единичной дислокации в клиновидном кристалле кремния. Излучение CuK_α , отражение (220) , толщина кристалла в толстой его части — 3 мм:

а — схема кристалла с дислокацией DD' ; б — топограмма (Э. В. Суворов, В. Л. Инденбом, В. М. Каганер, В. Мелинг, 1984)

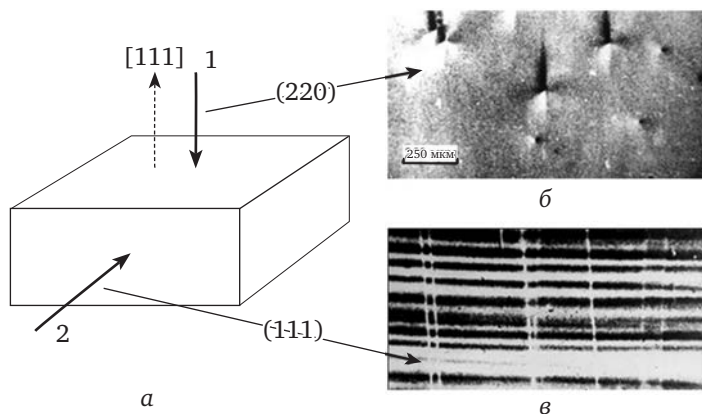


Рис. 5.59. Трансмиссионные топограммы (стереопары), полученные с двух граней в прямоугольном кристалле кремния размером $10 \times 5 \times 3$ мм по схеме Бормана:

а — схема эксперимента: излучение CuK_α ; отражения (224) и (220) соответственно; пунктирная стрелка показывает направление роста кристалла; направления съемки указаны жирными стрелками;
 б — фрагмент топограммы, полученной при отражении от плоскостей (220) ;
 в — фрагмент топограммы, полученной при отражении от плоскостей (111)
 (Л. Н. Данильчук, В. И. Никитенко, 1967)

На топограмме рис. 5.59, б видны выходы дислокаций на поверхность в виде многолепестковых розеток. На рис. 5.59 в наблюдаются

розетки двух типов — двухлепестковые и многолепестковые, что указывает на дислокации разных типов. Анализ показывает, что двухлепестковые розетки являются изображениями винтовых дислокаций, а многолепестковые розетки — изображениями краевых дислокаций.

На топограмме рис. 5.59, *в* наблюдаются линии, пересекающие кристалл сверху вниз. Это линии ростовых дислокаций, выходы которых видны на топограмме рис. 5.59, *б* в виде розеток. Следует обратить внимание на то, что яркость этих линий также различна (винтовые и краевые дислокации). На топограмме рис. 5.59, *в* видны также яркие горизонтальные полосы. Это так называемые *полосы роста*, т. е. области с вариациями плотности примесных атомов. Ось роста кристалла в данном случае примерно перпендикулярна полосам.

5.4.2.4. Сопоставление методов рентгеновской топографии с электронной микроскопией

Если сравнивать рентгеновскую топографию с электронной микроскопией, то последняя дает более высокое разрешение. Однако если сопоставление этих методов продолжить, то становится понятно, что каждый из них имеет свои области применения и свои преимущества. В табл. 5.2 приведены сравнительные параметры методов рентгеновской топографии и электронной микроскопии.

Таблица 5.2

Сравнительные характеристики методов рентгеновской топографии и электронной микроскопии

Рентгеновская топография	Электронная микроскопия
Пространственное разрешение составляет порядка 2—5 мкм	Пространственное разрешение составляет $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10}м)
Рабочее поле может составлять $\sim 10 \text{ см}^2$	Рабочее поле может составлять $\sim 0,01—0,001 \text{ мкм}^2$
Образцы не требуют специальной подготовки: достаточна лишь химическая полировка поверхностей кристалла для снятия тонкого приповерхностного слоя (10—15 мкм), который мог быть нарушен при механической обработке образца. Ни толщина образца, ни его размеры особого значения не имеют	Образец необходимо специально готовить: предварительно получать тонкую фольгу толщиной 0,1—0,01 мкм, т. е. практически разрушать исследуемый образец

Методы рентгеновской топографии применяются в основном при изучении реальной структуры больших по площади и толщине кристаллов. Такая необходимость существует при исследовании кристаллов для микроэлектроники, солнечной энергетики и пр. Диаметры пластин кремния, на которых формируются схемы процессоров, в настоящее время составляют 450—500 мм (рис. 5.60).

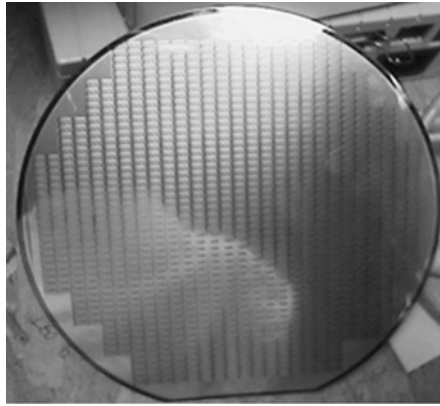


Рис. 5.60. Пластина кремния диаметром 450 мм с фотолитографией нескольких сотен электронных схем

5.5. Примеры решения типовых задач

В данном параграфе рассмотрим решение типовых задач по теме «Методы анализа дифракционной картины. Получение структурных параметров исследуемого материала».

Задача 5.1

Определите индексы Миллера первых шести линий на рентгенограмме поликристалла алюминия Al, представленной на рис. 5.61.

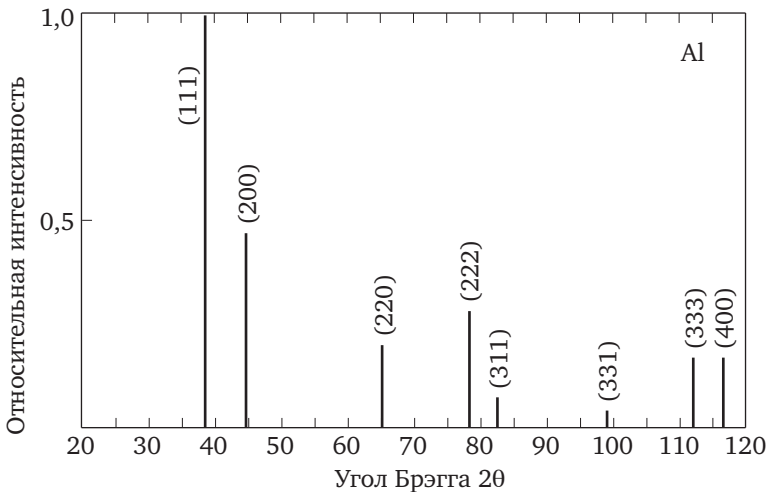


Рис. 5.61. Рентгенограмма поликристалла алюминия

Решение

Алюминий имеет гранецентрированную кубическую решетку. Правило погасаний рефлексов выражается формулой (см. задачу 3.19)

$$F = \begin{cases} 4f, & \text{если все индексы } (hkl) \text{ четные или нечетные;} \\ 0, & \text{если все индексы } (hkl) \text{ смешанной четности.} \end{cases} \quad (5.24)$$

Следовательно, на дебаеграмме будут наблюдаться рефлексы (111), (200), (220), (222), (311), (331), (333), (400).

Задача 5.2

Образец кремния имеет форму параллелепипеда с гранями (111), (110), (112), как показано на рис. 5.62, б.

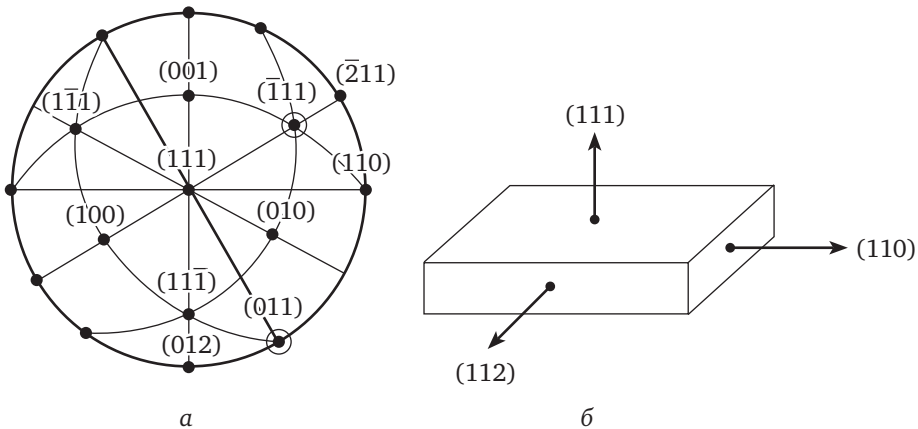


Рис. 5.62. К задаче 5.2

Винтовые прямолинейные дислокации располагаются в образце в плоскости скольжения $(\bar{1}11)$ вдоль направления $[011]$. Определите, какое отражение необходимо использовать, чтобы на топограмме были видны эти дислокации наиболее контрастно. Какой при этом будет дифракционный угол на излучении $\text{MoK}_{\alpha 1}$. Длина волны $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,70926 \text{ \AA}$, параметр элементарной ячейки кремния $a = 5,4306 \text{ \AA}$.

Решение

Если винтовая дислокация располагается вдоль направления $[011]$ (красная линия на рис. 5.62, а) в плоскости скольжения $(\bar{1}11)$, наиболее контрастное ее изображение будет формироваться при отражении от плоскости (022), так как именно эта плоскость будет наиболее искажена упругим полем винтовой дислокации. Поэтому следует получить топограмму отражением от плоскости (022).

Дифракционный угол определяется по формуле Вульфа — Брэгга (3.32)

$$2d \sin \theta = \lambda.$$

Отсюда дифракционный угол определяется соотношением

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}. \quad (5.25)$$

Подставив в выражение (5.25) значение межплоскостного расстояния (1.9),

$$\frac{1}{d} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a},$$

индексы плоскости и параметр решетки a , получим значение $\sin \theta$ и, следовательно, величину брэгговского угла

$$\sin \theta = \frac{0,70926}{2} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{5,4306} = 0,1847024;$$

$$\theta = 10^\circ 36'.$$

Задача 5.3

На рентгеновской топограмме кристалла с поверхностью (111), полученной по методу Ланга, наблюдаются прямолинейные дислокации. Они лежат в плоскости $(\bar{1}11)$ вдоль направления $[\bar{0}11]$. Изображение гаснет при отражении от системы плоскостей (422). Определите тип этих дислокаций.

Решение

Общее правило рентгеновской топографии приведено на рис. 5.54.

Погасание контраста происходит в случае, если скалярное произведение вектора дифракции на вектор Бюргерса равно нулю (см. подпараграф 5.4.2.2):

$$(\mathbf{g}, \mathbf{b}) = g_x b_x + g_y b_y + g_z b_z = 0. \quad (5.26)$$

Подставив в соотношение (5.26) координаты вектора дифракции:

$$\mathbf{g} \rightarrow g_x = \bar{4}; g_y = 2; g_z = 2,$$

можно определить возможные координаты вектора Бюргерса:

$$\mathbf{b} \rightarrow b_x = 0; b_y = \bar{1}; b_z = 1.$$

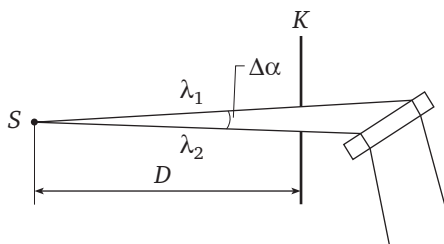
Тогда

$$(\mathbf{g}, \mathbf{b}) = (-4) \cdot 0 + 2(-1) + 2 \cdot 1 = 0.$$

Следовательно, возможный тип дислокаций — это винтовые дислокации (см. рис. 5.62, a).

Задача 5.4

Рассчитайте необходимую ширину щели коллиматора для выделения $K_{\alpha 1}$ -линии в методе Ланга. Исследуемый кристалл — кремний; параметр элементарной ячейки кремния $a = 5,4306 \text{ \AA}$; отражение (220); расстояние от источника до выходной щели коллиматора — 450 мм; источник точечный. Длины волн: $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 0,70926 \text{ \AA}$; $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 0,71354 \text{ \AA}$.



Решение

Ширина щели, формирующая пучок, определяет величину расходимости пучка, падающего на кристалл. Для того чтобы исследуемый кристалл отражал только одну длину волны $\lambda_{K\alpha 1}$, необходимо, чтобы угловая ширина падающего на кристалл пучка была меньше углового интервала между отражениями $\lambda_{K\alpha 1}$ и $\lambda_{K\alpha 2}$.

Запишем условия Брэгга (3.32) для этих длин волн:

$$2d \sin \theta_1 = \lambda_{K\alpha 1};$$

$$2d \sin \theta_2 = \lambda_{K\alpha 2}.$$

Отсюда легко найти разницу между угловыми положениями θ_1 и θ_2 :

$$2d \cos \theta \delta \theta = \delta \lambda;$$

$$\delta \theta = \frac{\delta \lambda}{2d \cos \theta} = \frac{\delta \lambda}{\cos \theta (\lambda / \sin \theta)};$$

$$\delta \theta = \frac{\delta \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta.$$

Следовательно, угловая ширина щели

$$\Delta \alpha \approx \delta \theta = \theta_2 - \theta_1,$$

линейная ширина щели

$$\Delta = \Delta \alpha \cdot D. \tag{5.27}$$

Определив значение тангенса угла Брэгга:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \frac{0,711\sqrt{2}}{5,4306\sqrt{1 - (0,711\sqrt{2} / 5,4306)^2}} = 0,188,$$

и подставив его в выражение линейной ширины щели (5.27), получим

$$\Delta = \frac{(0,713541 - 0,70926)}{0,711} \cdot 0,188 \cdot 450 = 0,509 \text{ (мм)}.$$

Задача 5.5

Оцените пространственное разрешение на рентгеновской топограмме монокристалла кремния, снятой по методу Ланга. Излучение MoK_{α_1} ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$), расстояние от образца до фотопластины $l = 10 \text{ мм}$, размеры фокуса рентгеновского источника $\Delta x = 30 \text{ мкм}$, расстояние от источника до щели $L = 450 \text{ мм}$, используемое отражение (220), экстинкционная длина для кремния $\Lambda_{220} = 31,44 \text{ мкм}$.

Решение

Линейное разрешение в методе Ланга (см. подпараграф 5.4.2.2) складывается из трех факторов:

- 1) дифракционное уширением рефлексов, определяемое величиной брэгговского угла рассеяния и экстинкционной длиной;
- 2) геометрическое уширение, определяемое размерами фокального пятна рентгеновской трубки и геометрической схемой эксперимента;
- 3) спектральное размытие изображения, связанное с шириной используемого спектра рентгеновского излучения.

Величина полного уширения точки на топограмме (разрешение) (см. формулу (5.20))

$$\Delta x_{\Sigma} = \Delta x_D + \Delta f + \Delta x_{\Delta\lambda} = \Lambda \operatorname{tg} \theta + \frac{l}{L} \Delta x + l \delta \theta_D = \Lambda \operatorname{tg} \theta + \frac{l}{L} \Delta x + l \operatorname{tg} \theta \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda}.$$

Подставив заданные в условиях задачи параметры, получим:

- 1) дифракционное уширение деталей изображения на топограмме

$$\Delta x_D = \Lambda \operatorname{tg} \theta = 31,44 \cdot 0,188 = 5,911 \text{ (мкм)};$$

- 2) геометрическое уширение

$$\Delta f = \frac{l}{L} \cdot \Delta x = \frac{10}{450} \cdot 10 = 0,222 \text{ (мкм)};$$

- 3) спектральное уширение

$$\Delta x_{\Delta\lambda} = l \delta \theta_D;$$

$$\delta \theta_D = \operatorname{tg} \theta \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0,188 \cdot 0,006 = 0,00113;$$

$$\Delta x_{\Delta\lambda} = l \delta \theta_D = 10 \cdot 0,00113 = 0,0113 \text{ (мкм)}.$$

Просуммировав три полученные компоненты, получим оценку линейного разрешения метода Ланга:

$$\Delta x_{\Sigma} = \Delta x_D + \Delta f + \Delta x_{\Delta\lambda} \approx 5,9 + 0,2 + 0,01 = 6,144 \text{ (мкм)}.$$

Задача 5.6

Какой контраст (экстинкционный или бормановский) будет наблюдаться на топограмме монокристалла кремния толщиной 900 мкм

на отражении (220) на излучении: MoK_{α_1} и CuK_{α_1} ? Соответствующие компоненты коэффициентов поляризуемости $\chi_{0i} = 0,0162$ и $\chi_{0i} = 0,351$.

Решение

Критерием для определения, является ли контраст бормановским или экстинкционным, является условие

$$\mu t = \begin{cases} \leq 1 & \text{— экстинкционный контраст;} \\ >> 1 & \text{— бормановский контраст.} \end{cases}$$

В соответствии с теорией Максвелла в качестве коэффициента поглощения используют величину фотоэлектрического поглощения

$$\mu_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \chi_{0i}.$$

Численные оценки дают следующее:

1) для излучения MoK_{α_1} получаем

$$\mu_0 t = \frac{2\pi(0,0162) \cdot 10^{-6}}{0,711} \cdot 9 \cdot 10^7 = 1,432 \cdot 10^{-7} \cdot 9 \cdot 10^7 = 12,888.$$

Такой контраст считают еще экстинкционным, но на грани;

2) для излучения CuK_{α_1} получаем

$$\mu t = \frac{2\pi(0,351) \cdot 10^{-6}}{1,54} \cdot 9 \cdot 10^7 = 1,432 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^7 = 128,88.$$

Это бормановский контраст.

Контрольные вопросы и задания

1. Как формируется дифракционная картина от неподвижного кристалла в случае монохроматического рентгеновского излучения? Что меняется в случае полихроматического излучения?

2. Что представляет собой лауэграмма? Поясните геометрию ее образования. Как интерпретируются лауэграммы в обратном пространстве?

3. Можно ли определить по лауэграмме, от каких плоскостей возникает тот или другой рефлекс?

4. Объясните, почему дифракционные пятна на лауэграмме концентрируются вдоль определенных линий.

5. Объясните, как образуется рентгенограмма вращения и для каких целей она используется?

6. Для каких целей используются рентгенограммы качания?

7. Объясните, как можно получить дифракционное изображение узловых плоскостей обратной решетки.

8. Как построить стереографическую проекцию по экспериментальной лауэграмме?

9. Объясните, как строится модель идеального поликристалла в обратном пространстве.

10. Как образуются порошковые рентгенограммы — дебаеграммы? Поясните геометрию построения.

11. Какую информацию можно получить из анализа дебаеграмм? Приведите методы обработки и индцирования дебаеграмм.

12. Какие вы знаете структурные состояния твердого тела? Что такое модулированные структуры?

13. Каково принципиальное отличие дифракционных фотометодов от дифрактометрии?

14. Что обозначают термины « θ -сканирование обратного пространства» и « 2θ -сканирование обратного пространства»? Как получить пространственную форму дифракционной линии на дифрактометре?

15. Как определить размеры блоков кристаллической решетки по дифракционной картине?

16. Что обозначает термин «рентгеновская топография»? Как работает метод Ланга?

17. Какими факторами определяется разрешение в методах рентгеновской топографии?

Задачи для самостоятельной работы

5.1. Рассчитайте установочные углы для съемки 0-слоевой узловой плоскости обратной решетки алмаза, перпендикулярной оси Z^* , для камеры КФОР-4. Решетка алмаза кубическая, $a = 0,357 \text{ нм} = 3,57 \text{ \AA}$.

5.2. На рис. 5.61 приведена дебаеграмма поликристалла алюминия. Определите величины поправок на поляризацию, фактор Лоренца и фактор повторяемости для всех наблюдаемых рефлексов.

5.3. Найдите формулы для построения стереографической проекции с полученной лауэграммы на камере РКСО. Расстояние от кристалла до пленки — 40 мм.

5.4. Лауэграмма алюминия ($a = 4,049 \text{ \AA}$) получена в камере РКСО при напряжении на трубке 50 кВ. Расстояние «образец — пленка» — 40 мм. Отражение (113) находится на расстоянии $S_1 = 11,8 \text{ мм}$ от оси первичного пучка, отражение (211) — на расстоянии $S_2 = 17 \text{ мм}$. Определите, до какой величины необходимо снизить напряжение на трубке, чтобы исчезло одно из пятен.

5.5. Определите параметры элементарной ячейки кристалла по данным его дебаеграммы при следующих значениях межплоскостного расстояния d : 2,0258; 1,4332; 1,1702; 1,0134; 0,9064; 0,8275 \AA . Определите вещество.

Рекомендуемая литература

1. *Бокий, Г. Б.* Рентгеноструктурный анализ : в 2 т. Т. 1 / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц ; под ред. Н. В. Белова. — 2-е изд. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1964.

2. *Порай-Кошиц, М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа : в 2 т. Т. 2 / М. А. Порай-Кошиц ; под ред. Г. Б. Бокия. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1960.

3. *Китайгородский, А. И.* Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский. — М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950.

4. *Илюшин, А. С.* Дифракционный структурный анализ / А. С. Илюшин, А. П. Орешко. — М. : Изд. дом «Крепостновъ», 2013.

5. *Иверонова, В. И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М. : МГУ, 1978.

6. *Пинскер, З. Г.* Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер. — М. : Наука, 1982.

7. Суворов, Э. В. *Материаловедение. Методы исследования структуры и состава материалов* / Э. В. Суворов. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

8. Боуэн, А. К. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* / А. К. Боуэн, Б. К. Таннер — СПб. : Наука, 2002.

9 *Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении* : сб. ст. / под ред. С. Амелинка [и др.] ; пер. с англ. А. М. Глезера [и др.]. — М. : Металлургия, 1984.

10. Уманский, Я. С. *Рентгенография металлов* / Я. С. Уманский. — М. : Металлургия, 1967.

11. Суворов Э. В. *Дифракционное изображение дефектов в рентгеновской топографии (в рентгеновской микроскопии)* / Э. В. Суворов, И. А. Смирнова // УФН. — 2015. — Т. 185. — № 9. — С. 897—915.

12. Уманский, М. М. *Сборник задач по рентгеноструктурному анализу* / М. М. Уманский, З. К. Золина. — М. : Изд-во МГУ, 1975.

Глава 6

РАССЕЯНИЕ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

6.1. К понятию «малоугловое рассеяние»

Под термином «малоугловое рассеяние» (small angle X-ray scattering — SAXS) обычно понимают рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на статистически распределенных неоднородностях вещества, размеры которых значительно превышают длину волны излучения $\Delta \gg \lambda$ (или дебройлевскую длину волны частиц). При этом углы рассеянного излучения лежат вблизи направления первичного пучка (рис. 6.1).

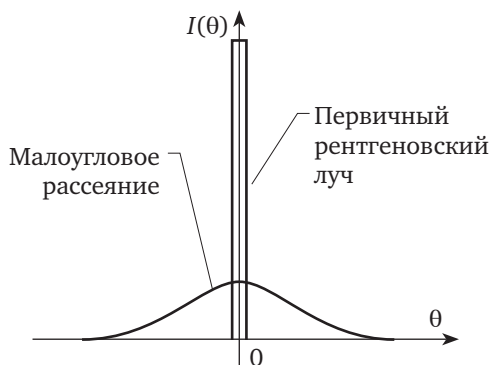


Рис. 6.1. Схема малоуглового рассеяния

Общим свойством рассеяния волн является зависимость результирующей картины от соотношения между длиной волны λ и шириной волнового фронта Δ (либо непрозрачного экрана на пути его распространения, либо неоднородностей структуры, в которой распространяется волна).

Исследуя механизмы рассеяния рентгеновского излучения в средах со статистически распределенными неоднородностями, французский физик А. Гинье обнаружил, что характер рассеянного излучения вблизи первичного пучка зависит от формы неоднородностей, на которых происходит рассеяние. В 1938 г. он предложил идею метода исследования надмолекулярного строения растворов. В 1950-е гг. Г. Пород, О. Кратки и В. Луззати разработали теоретические основы метода «малоуглового рассеяния».

В отличие от дифракционных методов, с помощью методов малоуглового рассеяния исследуют полидисперсные структуры со статисти-

чески распределенными неоднородностями размерами порядка 10^1 — 10^4 Å. Чтобы исследовать неоднородности таких размеров, требуется измерять интенсивность рассеяния для векторов обратного пространства $|\mathbf{S}| = 0,0006 \div 0,6 \text{ Å}^{-1}$. Это означает, что при длине волны, например, $\lambda = 1,54 \text{ Å}$ (излучение медного анода) дифракционные углы будут составлять $2\theta \approx 0,008 \div 2^\circ$.

6.2. Физические основы малоуглового рассеяния

Согласно теории Лауэ (для идеальной решетки) форма и размеры узлов обратной решетки одинаковы и не зависят от положения в обратном пространстве. Это означает, что форма узла обратной решетки однозначно связана только с формой и размерами кристалла-образца. Если форма кристалла описывается функцией $f(\mathbf{r})$, то форма узла обратной решетки, или Фурье-образ этой функции, будет иметь вид (см. формулу (3.1))

$$\mathbb{F}\{f(\mathbf{r})\} = F(\mathbf{r}^*) = F(u, v, w) = \iiint_r f(\mathbf{r}) \exp[2\pi i(\mathbf{r}^*, \mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Продолжая эти рассуждения, можно строго доказать, что если объект состоит из множества одинаковых частиц, случайным образом сосредоточенных в образце (статистически), то форма дифракционных максимумов (узлов обратной решетки) будет определяться формой частиц. Однако известно, что экспериментально измеренная ширина дифракционных рефлексов меняется с изменением дифракционного угла в результате влияния факторов Лоренца, поляризационного и аппаратурно-геометрического факторов, размеров частиц, локальных микронапряжений и др.

В связи с вышесказанным особое внимание следует обратить на нулевой узел рассеянного излучения ($\mathbf{S} \rightarrow 0$). С одной стороны, на уширение этого узла не могут влиять микронапряжения. Локальные искажения кристаллической решетки, имеющиеся в объекте,

$$\varepsilon(r) = \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta + \Delta \theta,$$

будут стремиться к нулю при уменьшении дифракционного угла: $\theta \rightarrow 0$. С другой стороны, нулевой интерференционный максимум никогда не обнуляется (правила погасания для этого рефлекса не действуют), так как для всех рассеивающих центров кристалла-объекта при $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 \rightarrow 0$ разность фаз будет стремиться к нулю и, следовательно, суммарная амплитуда нулевого рефлекса будет стремиться к единице:

$$\mathbb{E}_{\Sigma}^M \sim \sum_j e^{ik(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \rightarrow 1. \quad (6.1)$$

Поэтому нулевой максимум рассеянного излучения будет наблюдаться всегда, т. е. для любых объектов, в том числе для аморфных и жидких. А вот форма этого рефлекса будет определяться только размерами и формой частиц объекта, на котором происходит рассеяние.

6.3. Малоугловое рассеяние на жидкости со случайно распределенными частицами одинаковой формы

В качестве примера рассмотрим анализ формы нулевого рефлекса для жидкости, в которой хаотически распределены частицы одинаковой формы. Положим, что жидкость — это макроскопический объект электронной плотностью ρ_0 и объемом V , в которой хаотически распределены маленькие частицы объемом v и электронной плотностью ρ_1 . Такой объект можно представить в виде системы, состоящей из двух частей:

- 1) области равномерно распределенной электронной плотности ρ_0 ;
- 2) области (состоящей из частиц) электронной плотности $(\rho_1 - \rho_0)$.

Рассеяние в области 1 в нулевом рефлексе будет очень узким в угловом интервале, так как размеры этой области велики. Частицы из области 2 дадут заметное рассеяние под малыми углами, так как эти частицы имеют малые размеры. Если число частиц в области 2 невелико, можно считать, что такие частицы рассеивают независимо. Тогда амплитуда волны, рассеянной одной такой частицей, будет определяться как

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 \int_V (\rho_1 - \rho_0) \cdot \exp[-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})] dv = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_V \exp[-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})] dv, \quad (6.2)$$

где V — объем частицы.

Пусть на эту частицу объемом v падает рентгеновская волна. Тогда при $\theta \rightarrow 0$ вектор $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0$ будет приближаться к нормали к оси Z , т. е. к направлению оси X (рис. 6.2). Следовательно, можно записать $(\mathbf{S}, \mathbf{r}) = Sx$.

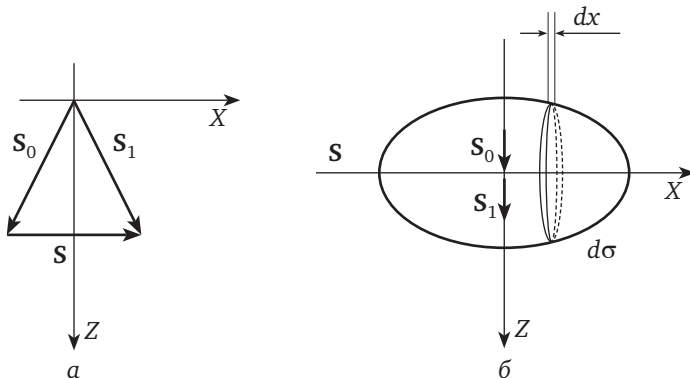


Рис. 6.2. Положение рассеивающей частицы в системе координат: а — геометрия рассеяния; б — начало координат находится в центре масс частицы; Z — направление падающего излучения

Поместим начало координат в центре масс частицы и разобьем ее на тонкие диски толщиной dx и площадью $\sigma(x)$. Тогда выражение (6.2) для амплитуды рассеянной волны при $\theta \rightarrow 0$ можно переписать в виде суммы рассеянных волн от всех дисков:

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_x \sigma(x) \cdot \exp(-ikSx) dx. \quad (6.3)$$

Выражение (6.3) можно упростить, если разложить в степенной ряд экспоненту $\exp(-ikSx)$. Ввиду малости S ($S = 2 \sin \theta \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 0$) оставим только три первых члена степенного ряда:

$$e^\alpha = 1 + \frac{\alpha}{1!} + \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^3}{3!} + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} + \dots$$

Тогда выражение (6.3) для амплитуды волны, рассеянной на такой частице, будет иметь вид

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0(\rho_1 - \rho_0) \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]. \quad (6.4)$$

В выражении (6.4) первый член суммы равен объему частицы:

$$\int_V \sigma(x) \cdot dx = V;$$

второй член равен нулю, так как начало координат помещено в центр частицы, т. е.

$$\int_V \sigma(x) \cdot x dx = 0.$$

Следовательно, выражение (6.4) можно переписать в виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0(\rho_1 - \rho_0) \left[V - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]. \quad (6.5)$$

Оставшийся третий член суммы в выражении (6.4) можно преобразовать, если ввести понятие *радиуса инерции частицы*, который определяется как

$$R_0^2 = \frac{\int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx}{V}. \quad (6.6)$$

Радиус инерции частицы — это интегральная характеристика *формы и размеров частицы*.

После подстановки (6.6) в (6.5) получим

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0(\rho_1 - \rho_0) \left[V - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} V R_0^2 \right] = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \left[1 - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} R_0^2 \right]. \quad (6.7)$$

Так как $\mathbf{S} \rightarrow 0$ мало при $(\theta \rightarrow 0)$, в формуле (6.7) выражение в квадратных скобках можно заменить, используя выражение для степенного ряда $e^\alpha \approx 1 + \alpha$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) \approx \mathbf{E}_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot V \exp\left(-\frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} R_0^2\right). \quad (6.8)$$

Тогда интенсивность рентгеновского излучения, рассеянного одной такой частицей, будет определяться как

$$I(S) = |\mathbf{E}(\mathbf{S})|^2 \approx V^2(\rho_1 - \rho_0)^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} R_0^2\right). \quad (6.9)$$

Если рассеивающая система состоит из N одинаковых частиц, выражение для интенсивности (6.9) примет вид

$$I(S) = |\mathbf{E}(\mathbf{S})|^2 \sim NV^2(\rho_1 - \rho_0)^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} R_0^2\right). \quad (6.10)$$

Перепишем выражение (6.10), прологарифмировав обе его части:

$$\ln I(S) = -\frac{4\pi^2 R_0^2}{\lambda^2} S^2 + \ln[NV^2(\rho_1 - \rho_0)^2]. \quad (6.11)$$

Полученное равенство (6.11) — это линейная функция $\ln I(S)$ ($y = ax + b$). Если построить график выражения (6.11) в координатах $\ln I(S)$, S^2 , то угол наклона этой прямой будет определять радиус инерции частиц (*форма и размеры частиц*), принимавших участие в рассеянии, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — количество рассеивающих частиц (рис. 6.3).

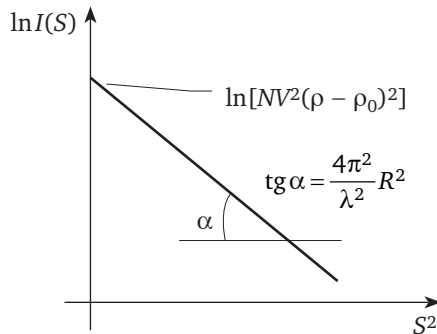


Рис. 6.3. Зависимость логарифма рассеянной интенсивности от величины отклонения от направления первичного пучка

Рассмотренный пример показывает, что исследование рассеяния под малыми углами вблизи первичного рентгеновского пучка позволяет определять форму, размеры и количество частиц, участвующих в процессе рассеяния. Если в системе присутствуют два сорта частиц,

например сферы радиусами R_1 и R_2 , зависимость логарифма интенсивности от угла рассеяния будет иметь вид, показанный на рис. 6.4, а. Для системы, содержащей частицы широкого спектра размеров, графический вид зависимости $\ln I(S) = f(S^2)$ приведен на рис. 6.4, б.

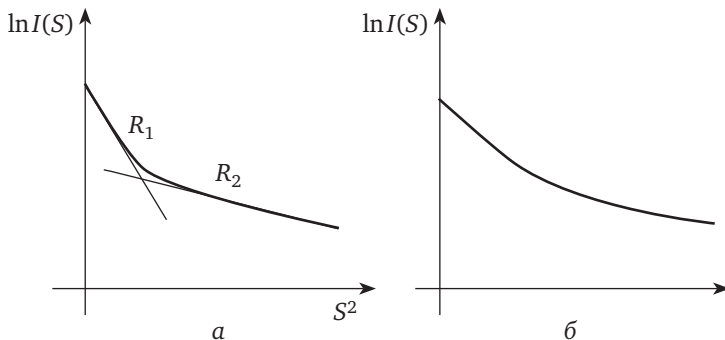


Рис. 6.4. Вид функции $\ln I(S) = f(S^2)$:

а — для смеси веществ, состоящих из двух сфер радиусами инерции R_1 и R_2 ;
б — для множества R

6.4. Области применения малоуглового рассеяния

С помощью малоуглового рассеяния изучают структуру многих материалов: строение биологических объектов в растворах, объемные дефекты в кристаллических веществах, кластерную структуру жидкостей и аморфных тел, поры в различных пористых материалах и пр.

Малоугловое рассеяние — это единственный метод получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей, коллоидных частиц, пор. Такими системами являются:

- *биологически активные соединения.* С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удастся исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования;
- *полимерные соединения.* Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии;
- *жидкости и аморфные тела.* Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах;
- *поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки.* Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел, сплавов, пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках,

пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Контрольные вопросы и задания

1. Объясните, что такое малоугловое рассеяние.
2. В каких исследованиях применяется малоугловое рассеяние?
3. Какие параметры структуры можно определить из спектров малоуглового рассеяния?
4. Какими величинами углов оперируют в экспериментах малоуглового рассеяния?
5. Что обозначает термин «радиус инерции»?
6. Является ли малоугловое рассеяние дифракцией?

Рекомендуемая литература

1. *Свергун, Д. И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. — М. : Наука, 1986.
2. *Гинье, А. М.* Рентгенография кристаллов / А. М. Гинье. — М. : Физматгиз, 1961.
3. *Иверонова, В. И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М. : Изд-во МГУ, 1978.

Заключение

Идея написать книгу, посвященную физическим основам дифракционных методов исследования структуры материалов, у автора настоящего учебного издания, около полувека читающего лекции студентам и аспирантам по различным аспектам структурного анализа, возникла давно. Авторы многих учебников и учебных пособий по данной тематике, описывая структурные методы, очень редко останавливаются на объяснении ряда важных и не всегда сразу понятных механизмов используемых физических явлений. В первую очередь это явление дифракции, лежащее в основе практически всех структурных методов исследования материалов. К примеру, при введении такого основополагающего понятия, как обратная решетка, очень редко встречается доступное объяснение, для чего вводится такое понятие. В большинстве учебников, описывающих динамическое рассеяние рентгеновского излучения, нет понятного объяснения образования двух ветвей дисперсионной поверхности для двухволнового динамического рассеяния рентгеновского излучения. Другой пример — приводимые объяснения эффекта Бормана в большинстве источников достаточно сложны. Физическая природа этих явлений действительно сложна, и авторы опускают объяснение этих фактов, по-видимому, чтобы не усложнять изложение материала. Однако без глубокого понимания всех этих явлений будут непонятны и факторы, влияющие на применение тех или иных методов исследования структуры.

В предлагаемом учебном пособии автор попытался восполнить этот пробел, сосредоточив внимание читателя на физических механизмах разнообразных дифракционных явлений. Довольно подробно в книге рассматривается применение метода Фурье-преобразований. На разнообразных примерах и задачах демонстрируется связь прямого и обратного пространств с явлением дифракции, роль фазы в формировании изображения и др.

Автор надеется на то, что настоящее учебное пособие поможет студентам в изучении дифракционных методов исследования структуры материалов.

В заключение отметим интересный факт. Еще во 2 в. до н. э., т. е. более 2000 лет назад (!), древнегреческий философ Демокрит утверждал, что *весь окружающий нас материальный мир состоит из бесчисленного количества частиц-атомов, а пространство, в котором мы существуем, бесконечно*. Поразительно, как это можно было понять просто из наблюдения за окружающим миром, не имея никаких экспериментальных фактов!

Список литературы

1. *Каули, Дж.* Физика дифракции / Каули, Дж. ; пер. с англ. А. С. Авилова, Л. И. Ман ; под ред. З. Г. Пинскера. — М. : Мир, 1979. — 431 с.
2. *Бокий, Г. Б.* Рентгеноструктурный анализ : в 2 т. Т. 1 / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц ; под ред. Н. В. Белова. — 2-е изд. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1964. — 492 с.
3. *Порай-Кошиц, М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа : в 2 т. Т. 2 / М. А. Порай-Кошиц; под ред. Г. Б. Бокия. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1960. — 632 с.
4. *Китайгородский, А. И.* Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский. — М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950. — 651 с.
5. *Илюшин, А. С.* Дифракционный структурный анализ / А. С. Илюшин, А. П. Орешко. — М. : Изд. дом «Крепостновъ», 2013. — 616 с.
6. *Илюшин, А. С.* Дифракционный структурный анализ : в 2 ч. : учеб. пособие для вузов / А. С. Илюшин, А. П. Орешко. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 327 с.
7. *Гинье, А. М.* Рентгенография кристаллов / А. М. Гинье. — М. : Физматгиз, 1961. — 604 с.
8. *Жданов, Г. С.* Основы рентгеновского структурного анализа / Г. С. Жданов. — М. ; Л. : Гостехиздат, 1940. — 446 с.
9. *Боуэн, А. К.* Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / А. К. Боуэн, Б. К. Таннер. — СПб. : Наука, 2002. — 256 с.
10. *Иверонова, В. И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. — М. : Изд-во МГУ, 1978. — 277 с.
11. *Пинскер, З. Г.* Рентгеновская кристаллооптика / З. Г. Пинскер. — М. : Наука, 1982. — 390 с.
12. *Уманский, Я. С.* Рентгенография металлов / Я. С. Уманский. — М. : Металлургия, 1967. — 236 с.
13. *Гудмен, Дж.* Введение в Фурье-оптику / Дж. Гудмен ; пер. с англ. В. Ю. Галицкого, М. П. Головея ; под ред. Г. И. Косоурова. — М. : Мир, 1970. — 364 с.
14. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении : сб. ст. / под ред. С. Амелинка [и др.] ; пер. с англ. А. М. Глезера [и др.]. — М. : Металлургия, 1984. — 502 с.
15. *Суворов, Э. В.* Материаловедение. Методы исследования структуры и состава материалов : учебное пособие для академического бакалавриата / Э. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018. — 180 с. — Серия : Бакалавр. Академический курс.

16. Рентгеновские и электронно-микроскопические методы анализа атомно-кристаллической структуры материалов : лаб. практикум / под ред. В. Ш. Шехтмана, Э. В. Суворова. — Черноголовка, 2000. — 138 с.
17. Суворов, Э. В. Дифракционное изображение дефектов в рентгеновской топографии (в рентгеновской микроскопии) / Э. В. Суворов, И. А. Смирнова // УФН. — 2015. — Т. 185. — № 9. — С. 897—915.
18. Афанасьев, А. М. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов / А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов. — М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 96 с.
19. Анищик, В. М. Структурный анализ: элементы теории, задачи, лаб. работы / В. М. Анищик, Г. А. Гуманский. — Мн. : Изд-во БГУ, 1979. — 136 с.
20. Скрышевский, А. Ф. Структурный анализ жидкостей : учеб. пособие / А. Ф. Скрышевский. — М. : Высшая школа, 1971. — 256 с.
21. Горелик, Г. С. Колебания и волны. Введение в акустику, радиофизику и оптику / Г. С. Горелик ; под ред. С. М. Рытова. — 3-е изд. — М. : Физматлит, 2008. — 656 с.
22. Харкевич, А. А. Спектры и анализ : монография / А. А. Харкевич. — М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1952. — 192 с.
23. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. — М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 862 с.
24. International Tables for X-Ray Crystallography. — Birmingham : IDC, 1980. — Vol. 1—4.

Краткий биографический справочник¹



Демокрит Абдерский (ок. ок. 460 до н. э. — ок. 370 до н. э.) — древнегреческий философ, один из первых выдвинувший гипотезу об атомистическом строении материи.

Родился в г. Абдеры (Фракия). За время своей жизни много путешествовал, изучая философские воззрения различных народов (Древний Египет, Вавилон, Персия, Индия, Эфиопия). Слушал в Афинах пифагорейца Филолая и Сократа, был знаком с Анаксагором.

Главной идеей философии Демокрита является учение о частицах вещества (атомах), существующих в пустоте пространства (*атомистический материализм*). Основное утверждение его философии: атомов во Вселенной бесчисленное множество; бесконечно количество их форм; они движутся в различных направлениях; из их «вихря» образуются как отдельные тела, так и все бесчисленные миры.

В этике развил учение об *атараксии* — душевном спокойствии, безмятежности как высшей ценности².



Плиний Гай Секунд (Плиний старший), (23 или 24 гг. н. э. — 79 г. н. э.) — древнеримский государственный деятель, писатель, ученый-энциклопедист.

Родился в г. Новый Ком в богатой семье. В детстве Плиния отправили в Рим, где его воспитанием и обучением занимался друг семьи, политик и поэт Публий Помпоний Секунд, имевший связи при дворе императора Калигулы. В 50-х гг. н. э. Плиний служил в армии на северной границе Римской империи, по возвращении в Рим занялся литературной деятельностью. В 70-е гг. исполнял обязанности наместника в провинциях и командовал флотом в Неаполитанском заливе.

В августе 79 г. во время извержения вулкана Везувий Плиний на кораблях прибыл в г. Стабии для помощи пострадавшим жителям и в результате отравления серными испарениями умер.

¹ Вопреки принятому алфавитному принципу расположения словарных статей, последние приведены здесь по хронологическому принципу — согласно истории становления и развития методов дифракционного структурного анализа.

² URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Demokritos.html>

Единственный сохранившийся труд Плиния — «Естественная история» в 37 книгах, известная как энциклопедия естественнонаучных знаний Античности¹.



Стенсен Нильс (Николаус Стено, Стенон) (1638—1686), датский анатом, антрополог, геолог, палеонтолог, теолог, католический епископ.

Родился в г. Копенгагене. Окончил Копенгагенский университет. В 1663 г. получил докторскую степень.

Открыл проток околоушной слюнной железы (1660), названный в его честь как *стенсеновский проток (стенон)*. Описал строение мышц животных и человека и установил их роль как органов движения.

В 1669 г. сформулировал принцип, известный в кристаллографии как *закон Стенона (закон Стено)* или *закон постоянства углов кристаллов*, который утверждает, что углы между соответствующими гранями кристаллов одинаковы для всех экземпляров одного минерала при одинаковых условиях (температура и давление).

В 1970 г. Международный астрономический союз присвоил имя Нильса Стенсена кратеру на братной стороне Луны.

В 1988 г. причислен католической церковью к лику блаженных².



Нью́тон Исаа́к (1643—1727) — выдающийся английский физик, математик, механик, астроном, один из основоположников классической физики, создатель классической механики.

Родился в деревне Вулсторп графства Линкольншир (Англия) в семье фермера. В 1665 г. окончил Тринити-колледж Кембриджского университета. В 1668 г. защитил магистерскую диссертацию. В 1669 г. избран «лукасовским профессором» математики и оптики Тринити-колледжа.

Работы И. Ньютона намного опередили общий научный уровень его времени и были малопонятны современникам. Поражает широта его интересов: *математика* — разработал (независимо от Г. Лейбница) дифференциальное и интегральное исчисления); *физика* — сформулировал основные законы классической механики и закона всемирного тяготения; *оптика* — открыл дисперсию света, хроматическую aberrацию; исследовал интерференцию и дифракцию; *астрономия* — открыл закон всемирного тяготения и создал теорию движения небесных тел.

Фундаментальные работы — «Математические начала натуральной философии» в трех томах (1687) и «Оптика» (1704).

В 1670 г. построил телескоп-рефрактор с 40-кратным увеличением. В 1703 г. избирается на пост президента Лондонского королевского

¹ URL: https://www.krugosvet.ru/enc/istoriya/PLINI_STARSHI_GA_PLINI_SEKUND.html

² URL: http://c-cafe.ru/days/bio/14/051_14.php

общества по развитию знаний о природе¹. На этой почетной должности проработал более 20 лет. В 1696 г. назначается хранителем Монетного двора Англии, где под его руководством проводится очень важная для Англии денежная реформа.

Из воспоминаний современников известно, что И. Ньютон был очень скромным человеком, никогда не стремился к известности, к славе. Множество его работ были *найжены и опубликованы* только через многие десятки лет после его ухода из жизни².



Гримальди Франческо Мария (1618—1663) — итальянский физик, астроном, философ, теолог, член ордена иезуитов.

Родился в г. Болонье в семье состоятельного торговца шелком. В 1632 г. вступил в орден иезуитов, в 1637—1645 гг. изучал философию, риторику, теологию. В 1647 г. получил степень доктора философии, в 1651 г. принял сан священника. Преподавал в болонской Коллегии иезуитов философию и математику.

Открыл дифракцию света. Описал солнечный спектр, полученный с помощью призмы. Совместно с Дж. Б. Риччоли составил карту Луны и ввел названия лунных образований, употребляющиеся по сей день³.



Гюйгенс Христиан ван Зейлихем (1629—1695) — нидерландский механик, физик, математик, астроном и изобретатель.

Родился в Гааге в семье тайного советника принцев Оранских. В 1681 г. окончил Лейденский университет.

Первый иностранный член Лондонского королевского общества, член Французской академии наук и ее первый президент. Один из основоположников теоретической механики и теории вероятностей. Внес значительный вклад в оптику, молекулярную физику, астрономию, геометрию.

Открыл кольца Сатурна и Титан (спутник Сатурна). Изобрел и изготовил первую модель часов с маятником со спусковым механизмом, дал их теорию, установил законы колебаний физического маятника, заложил основы теории удара. Создал волновую теорию света, объяснил двойное лучепреломление. Совместно с Р. Гуком установил постоянные точки термометра⁴.

Эйлер Леонард (1707—1783) — швейцарский, немецкий и российский математик, механик, физик и астроном.

¹ Лондонское королевское общество по развитию знаний о природе (сокр. Лондонское королевское общество) — первое научное сообщество в мире, создано в 1660 г.

² URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Newton.html>

³ URL: http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/fizika/GRIMALDI_FRANCESCO_MARIYA.html

⁴ URL: <https://military.wikireading.ru/61224>



Родился в г. Базель в семье священника. В 13 лет поступил в Базельский университет на факультет искусств, в 17 лет получил степень магистра искусств. Его учителем математики в те годы был профессор Иоганн Бернулли. В 1727—1741 гг. и в 1766—1783 гг. Л. Эйлер прожил в России, в Санкт-Петербурге. Был членом Российской и Берлинской академий наук, внес огромный вклад в становление и развитие российской науки.

Ученый необычайной широты интересов и творческой продуктивности. Автор свыше 800 работ по математическому анализу, дифференциальной геометрии, теории чисел, приближенным вычислениям, небесной механике, математической физике, оптике, баллистике, кораблестроению, теории музыки, медицине, химии, ботанике, воздухоплаванию, и др.).

Ввел многие математические буквенные обозначения, которые используются до сих пор: это запись функции — $f(x)$; мнимая единица — $i = (-1)^{1/2}$; обозначение экспоненты — \exp ; натуральный логарифм — \ln ; знак суммы — Σ и многие другие.

Похоронен на Смоленском кладбище в Санкт-Петербурге рядом со своей женой, однако с годами его могила затерялась и была обнаружена только в 1830 г. В 1957 г., год 250-летия со дня рождения Л. Эйлера, его прах был перенесен на Лазаревское кладбище Александро-Невской лавры в «Некрополь XVIII века»¹.



Френель Огюстен Жан (1788—1827) — французский физик, один из создателей волновой теории света.

Родился в Брогли (департамент Эр) в старой Нормандии в семье архитектора. В 1806 г. окончил Политехническую школу, в 1809 г. — Школу мостов и дорог в Париже. В 1815 г. работал инженером, затем доцентом в Политехнической школе.

Основные работы посвящены физической оптике. В 1816 г. дополнил принцип Гюйгенса, введя представление о когерентной интерференции элементарных волн, излучаемых вторичными источниками (*принцип Гюйгенса — Френеля*). В 1818 г. разработал теорию дифракции света, предложил метод расчета дифракционной картины, основанный на разбиении фронта волны на зоны (*зоны Френеля*). В 1821 г. независимо от Т. Юнга доказал поперечность световых волн. В 1823 г. установил законы поляризации света при его отражении и преломлении (*формулы Френеля*). Изобрел несколько новых интерференционных приборов (*зеркала Френеля, бипризма Френеля, линза Френеля*).

В 1823 г. избран членом Парижской академии наук. В 1825 г. стал членом Лондонского королевского общества. Его имя внесено в список

¹ URL: <http://citaty.su/kratkaya-biografiya-leonarda-ejlera>

величайших ученых Франции, помещенный на первом этаже смотровой площадки Эйфелевой башни¹.



Юнг Томас (1773—1829) — выдающийся английский ученый, один из основоположников волновой теории света.

Родился в г. Милвертон графства Сомерсет (Англия). В 1792—1794 гг. изучал медицину в Хантеровской анатомической школе в Лондоне. В 1793 г. обобщил свои исследования в докладе Королевскому обществу «Наблюдения над процессом зрения». В 1794 г. избран членом Королевского общества.

В 1796 г. окончил Геттингенский университет, в том же году защитил диссертацию с присвоением сразу трех докторских степеней — общей медицины, хирургии и акушерства^[44].

В 1804—1829 г. — ученый секретарь Королевского общества по переписке с заграницей, 1801—1803 гг. — профессор Королевского института в Лондоне, с 1818 г. — секретарь Бюро долгот и редактор «Морского альманаха». Иностраннный член Французской академии наук (1827), Шведской королевской академии наук (1828).

Внес значительный вклад в развитие многих отраслей науки, и прежде всего в физику: сформулировал принцип интерференции (1801), высказал идею о поперечности световых волн, разработал теорию цветного зрения, ввел понятие механической энергии и представление о модуле упругости. В сферу научных интересов входили механика, медицина (объяснил аккомодацию глаза, впервые описал явление астигматизма), астрономия, филология и востоковедение (полиглот — владел 13 языками, ввел понятие «индоевропейские языки», считается дешифровщиком египетского письма).

За широту интересов и фундаментальность вклада в науку биограф Э. Робинсон охарактеризовал Юнга так: «...это был последний человек, который знал всё...»².



Браве Огюст (1811—1863) — французский физик, член Парижской академии наук.

Родился в г. Анноне. По окончании Политехнической школы в Париже служил во французском флоте, много путешествовал по северным морям. Опубликовал ряд интересных фактов, связанных с метеорологическими наблюдениями. По окончании военной службы занялся наукой. В 1840—1845 гг. — профессор факультета наук в Лионе, с 1845 — профессор Политехнической школы в Париже.

¹ URL: <https://obrazovaka.ru/augustin-Jean-fresnel.html>

² URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Young.html>

Один из основоположников геометрической кристаллографии. В 1848 г. разработал систему пространственных решеток (*решетки Браве*), в которых атомы расположены в строго определенном порядке.

В 1854 г. избран членом Парижской академии наук. Награжден орденом Почетного легиона первой степени¹.



Фурье Жан Батист Жозеф (1768—1830) — великий французский математик и физик.

Родился в г. Осере в семье портного. Родителей не стало, когда мальчику было восемь лет. С раннего детства увлекался риторикой, математикой и механикой. По окончании школы в 12 лет при содействии епископа г. Осер его устраивают в военную школу при бенедиктинском монастыре. В 13 лет самостоятельно освоил шеститомный «Курс математики» Э. Безу. В 1789 г. представил в Парижскую академию наук свой первый научный труд — метод численного решения уравнений любой степени.

В период Великой французской революции преподавал математику, риторiku, историю и философию в школе г. Осер, которую окончил сам; был студентом Нормальной школы в Париже, где преподавали такие выдающиеся ученые, как Ж. Л. Лагранж, П. С. Лаплас, Г. Монж, К. Л. Бертолле.

В 1795—1798 гг. — преподаватель в парижской Политехнической школе, где читает лекции по начертательной геометрии и некоторым разделам математического анализа.

В 1798—1801 гг. по приглашению Наполеона работает в Египте, во французской администрации, руководит археологическими раскопками, занимается формированием системы образования. В 1798 г. принимает участие в создании в Каире Египетского института (по образцу Национального института наук и искусств в Париже), в котором образованы секции математики, физики, литературы, изящных искусств, а также политической экономии, и занимает в нем должность постоянного секретаря до окончания Египетского похода.

В 1801 г. по возвращении во Францию получил назначение на пост префекта Гренобля, где занимался осушением болот в Бургуэне и строительством новой дороги Гренобль — Турин. В это же время подготовил совместно с Наполеоном сборник «Описание Египта» и историческую справку по Древнему Египту, за что в 1809 г. получил орден Почетного легиона и титул барона. После отстранения Наполеона от власти в 1816 г. — директор Статистического бюро в Париже.

В 1807 г. опубликовал работу «О распространении тепла в твердом теле», в которой впервые применил методы разложения функций в гармонические ряды. Этот подход не был понят современниками и получил отрицательную оценку Ж. Л. Лагранжа и П. С. Лапласа. Значительно

¹ URL: http://publ.lib.ru/ARCHIVES/B/BRAVE_Ogyust/_Brave_O..html

позже эти методы стали одним из мощнейших инструментов математического анализа разнообразных задач физики, астрономии, акустики, оптики, радиотехники и др.

В 1817 г. избран членом Французской академии наук, в 1822 г. — секретарь математической секции. Примерно в это же время опубликована его работа «Аналитическая теория тепла», которая явилась отправным пунктом в создании теории тригонометрических рядов (*ряды Фурье*). Лорд Кельвин назвал эту работу «великой математической поэмой».

Имя Ж. Фурье занимает почетное место в списке величайших ученых Франции, размещенном на первом этаже смотровой площадки Эйфелевой башни¹.



Ангстрем Андерс Йонас (1814—1874) — шведский астрофизик, один из основателей спектрального анализа.

Родился в г. Лёгдё, Вестерноррланд. В 1839 г. окончил университет в г. Уппсале. С 1843 г. работал в Уппсальской обсерватории. С 1858 г. — профессор, в 1870—1871 гг. — ректор Уппсальского университета.

В 1862 г. обнаружил наличие водорода на солнце. Основным трудом ученого является «Исследование солнечного спектра» (1868) — атлас, представивший измерения 1000 спектральных линий с разрешением в одну десятиmillionную часть миллиметра (величину, которая впоследствии получила название «ангстрем»). Впервые исследовал спектр северного сияния, изучал теплопроводность и магнетизм. В его честь назван кратер на Луне.

В 1872 г. награжден медалью Румфорда. С 1870 г. — член Лондонского королевского общества, член-корреспондент Парижской академии наук².



Рентген Вильгельм Конрад (1845—1923) — выдающийся немецкий физик-экспериментатор.

Родился в г. Леннеп (Королевство Пруссия) в семье купца. В 1869 г. окончил отделение механической инженерии Федерального политехнического института Цюриха, получив степень доктора философии. В 1870 г. защитил докторскую диссертацию по физике в Цюрихском университете, где начал работать в качестве ассистента на кафедре физики.

В 1871—1873 гг. — лектор в Вюрцбургском университете; (1874—1879) — лектор, затем профессор в Страсбургском университете; в 1875 г. — профессор в Академии сельского хозяйства в Каннингеме (Виттенберг); (1879—1888) — профессор в университете Гис-

¹ URL: <http://to-name.ru/biography/zhan-batist-zhozef-fure.htm>

² URL: https://persons-info.com/persons/ANGSTREM_Anders_Ionas

сена. С 1888 г. возглавил кафедру физики в университете Вюрцбурга, в 1894 г. избран ректором этого университета. В 1900 г. стал руководителем кафедры физики Мюнхенского университета (последнее место работы).

Более 50 лет занимался исследованиями свойств жидкостей, газов, кристаллов, изучал электрооптические явления (двойное преломление света в жидкостях и кристаллах, преломление в электрическом поле, ионизация кристаллов видимым излучением и др.). Однако самые известные его работы относятся, безусловно, к открытию невидимых глазом лучей (названных впоследствии его именем), которому была посвящена статья «О новом роде лучей» (1895) и ряд других публикаций. Именно эти работы принесли ему славу.

За открытие X-излучения удостоен первой в истории науки Нобелевской премии (1901) по физике¹.



Фон Лауэ Макс Теодор Феликс (1879—1960) — немецкий физик.

Родился в г. Кобленц (Германская империя). После окончания школы в 1898 г., служил в армии по призыву. Затем учился в университетах в Страсбурге, Гёттингене, Мюнхене, заканчивал учебу в Берлинском университете под руководством М. Планка. В 1903 г. защитил диссертацию по теории интерференции на параллельных пластинках и стал в 1905 г. ассистентом у М. Планка. После защиты второй диссертации в 1906 г. фон Лауэ занялся теорией относительности и при помощи оптических опытов получил в 1907 г. важные экспериментальные подтверждения релятивистского правила сложения скоростей.

В 1911 г. перешел в Мюнхенский университет к А. Зоммерфельду, где сделал главное открытие своей жизни: он теоретически и экспериментально доказал (вместе с его студентами В. Фридрихом и П. Книппингом) дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах. Таким образом был подтвержден волновой характер рентгеновского излучения. Кроме того, при помощи этого метода удалось выяснить структуру ряда кристаллов. В 1914 г. фон Лауэ стал лауреатом Нобелевской премии по физике «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

В 1919—1943 гг. — профессор физики Берлинского университета. Здесь он дорабатывает свою первоначальную «геометрическую теорию» интерференции рентгеновских лучей до так называемой «динамической теории», в 1921 г. получает памятную медаль Адольфа фон Байера и в 1932 г. — медаль имени Макса Планка.

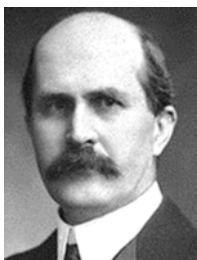
Во времена нацизма выступает в защиту А. Эйнштейна и так называемой «арийской физики» (1933), за что его досрочно отправляют

¹ URL: <http://to-name.ru/biography/vilgelm-rentgen.htm>

в 1943 г. на пенсию. В 1945—1946 гг. подвергается интернированию в Англии, где пишет в это время «Историю физики».

Известно о некоторых интересных эпизодах жизни М. Лауэ времен Третьего рейха¹. В нацистской Германии было запрещено иметь при себе золото, и, чтобы не отдавать нацистам свои золотые медали, М. Лауэ растворил их в царской водке. При встрече с коллегами-нацистами необходимо было приветствовать друг друга вскидыванием правой руки. Чтобы этого не делать, ученый всегда носил при себе в одной руке портфель, а в другой — зонтик, несмотря на прекрасную погоду!

По окончании войны активно участвовал в восстановлении немецкой науки².



Брэгг Уильям Генри (1862—1942) — английский физик, один из основоположников рентгеноструктурного анализа.

Родился в г. Уигтон графства Кемберленд (Англия). С 1881 по 1885 г. учился в Тринити-колледже в Кембридже. Получил прекрасное математическое образование. В 1885 г. Переехал в Австралию, где получил должность профессора математики и физики в Аделаидском университете. В 1904 г. заинтересовался работами Марии и Пьера Кюри, исследовал механизмы поглощения альфа-частиц. Обнаружил очень важную особенность распада исходного ядра — многоступенчатость распада. Это открытие сделало ученого широко известным в научном мире. В 1908 г. он возвращается в Англию на должность профессора физики в университете Лидса, где вместе с сыном Уильям Лоренс Брэгг, занимается исследованиями взаимодействия рентгеновских лучей с веществом. В 1913 г. они обнаружили, что можно очень просто объяснить отражение рентгеновских волн от кристаллических плоскостей и установили закон, названный в их честь (в западной литературе *закон Брэгга*). В результате появился новый очень мощный метод исследования атомной структуры вещества — *рентгеноструктурный анализ*. В 1915 г. Брэггам, отцу и сыну, была присуждена Нобелевская премия по физике «за заслуги в исследовании кристаллов с помощью рентгеновских лучей».

В 1920—1922 гг. — президент Лондонского общества физиков; с 1923 г. — директор Королевского института Великобритании; 1925—1927 гг. — президент Института физики; 1935—1940 гг. — президент Королевского научного общества.

За свою многолетнюю научную и общественную деятельность У. Г. Брэгг имел множество наград: медаль Румфорда (1916), дворянское звание (1920), медаль Копли (1930), орден «За заслуги» (1931), 16 почетных докторских степеней британских и иностранных университетов³.

¹ Лауэ М. История физики / пер. Т. Н Горнштейна ; под ред. И. В. Кузнецова. — М. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1956. — 229 с.

² URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Laue.html>

³ URL: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Bragg_WH.html



Эвальд Пауль Петер (1888—1985) — немецкий физик, один из создателей современной кинематической и динамической теорий рассеяния рентгеновских лучей.

Родился в г. Берлине. Классическое начальное образование получил в гимназиях в Берлине и Потсдаме. Физику, химию и математику изучал в Кембриджском, Гёттингенском и Мюнхенском университетах. Ученик А. Зоммерфельда. В 1921—1937 гг. — профессор в Политехнической школе в Штуттгарте, 1937—1939 гг. — в Кембриджском университете, 1939—1949 гг. — в Королевском университете в Белфасте, 1949—1957 гг. — в Бруклинском политехническом институте. Свободно владел греческим, французским и английским языками в дополнение к родному немецкому.

Основная область интересов — физика кристаллов, взаимодействие рентгеновских лучей с веществом. Впервые сформулировал идею о том, что рентгеновские лучи являются волнами, и предложил М. Лауэ провести дифракционный опыт для проверки идеи. В 1912 г. построил теорию поляризации диэлектрических кристаллов, в 1916 г. — динамическую теорию интерференции рентгеновских лучей. Предложил (1921) метод вычисления постоянной Маделунга (*метод Эвальда*).

В 1978 г. за выдающиеся достижения в области теоретической физики награжден медалью имени Макса Планка Немецкого физического общества, старейшего и крупнейшего в Европе (1845 г.) физического общества¹.



Дебай Петер Йозеф Вильгельм (1884—1966) — нидерландский физик и физико-химик.

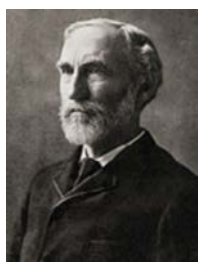
Родился в г. Маастрихт (Королевство Нидерландов) в семье мастера мануфактуры, выпускавшей металлические изделия. В 1905 г. окончил Высшую техническую школу в Аахене, в 1910 г. — Мюнхенский университет, где в 1908 г. защитил докторскую диссертацию, посвященную некоторым проблемам теории дифракции электромагнитных волн. Работал во многих известных университетах: профессор Цюрихского (1911—1912), Утрехтского университетов (1912—1914); профессор (1914—1916) и директор (1916—1920) Физического института Гёттингенского университета; директор Физического института Высшей технической школы Цюриха (1920—1927); профессор и директор Физического института при Лейпцигском университете (1927—1935); профессор Берлинского университета, директор Института физики Общества кайзера Вильгельма в Берлине (1935—1939); профессор Корнелльского университета в Итаке (США) (1940—1966).

В 1912 г. предложил модель твердого тела, с помощью которой доказал, что при низких температурах теплоемкость кристаллической

¹ URL: <http://www.eduspb.com/node/1536>

решетки пропорциональна кубу абсолютной температуры, а также создал теорию теплопроводности диэлектрических кристаллов. Разработал теорию рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах с тепловыми колебаниями атомов. Создал дипольную теорию диэлектриков, основанную на представлении о молекулах как о жестких диполях. Его метод наблюдения интерференции рентгеновских лучей в кристаллических порошках и жидкостях (*метод Дебая — Шеррера*) нашел практическое применение в исследовании структуры веществ. Автор ряда работ по теории твердого тела, атома, проводимости электролитов и др. Его именем названа единица измерения дипольных моментов — дебай. заложил основы современной статистической физики.

В 1936 г. награжден Нобелевской премией по химии «за вклад в наше понимание молекулярной структуры посредством исследований дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах»¹.



Гиббс Джоза́йя Уи́ллард (1839—1903) — американский физик, физико-химик, математик и механик.

Родился в г. Нью-Хейвен (штат Коннектикут) в семье профессора духовной литературы Йельской богословской школы (впоследствии вошедшей в состав Йельского университета). В 1858 г. окончил Йельский колледж, в 1863 г. — Йельский университет. В 1863 г. по решению Шеффилдской научной школы в Йеле удостоен первой в США степени доктора философии (PhD) по техническим наукам за диссертацию «О форме зубцов колес для зубчатой передачи». В 1871 г. назначен профессором математической физики Йельского университета и занимал этот пост всю оставшуюся жизнь.

Один из создателей современного векторного анализа, статистической физики, математической теории термодинамики, что во многом предопределило развитие современных точных наук и естествознания в целом.

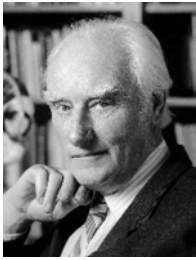
В 1901 г. удостоен медали Копли (высшая награда Лондонского королевского общества) за то, что стал «первым, кто применил второй закон термодинамики для всестороннего рассмотрения соотношения между химической, электрической и тепловой энергией и способностью к совершению работы».

Имя Д. У. Гиббса увековечено в «Зале славы великих американцев» (Нью-Йорк). Его имя присвоено многим величинам и понятиям химической термодинамики: энергия Гиббса, парадокс Гиббса, правило фаз Гиббса, уравнения Гиббса — Гельмгольца, уравнения Гиббса — Дюгема, лемма Гиббса, треугольник Гиббса — Розебома и др².

А́ббе Эрнст Карл (1840—1905) — немецкий физик-оптик, астроном, изобретатель технологии важных разделов оптико-механической промышленности.

¹ URL: <http://www.eduspb.com/node/506>

² URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Gibbs.htm>



Родился в г. Айзенах (Саксен-Веймар-Эйзенах, Германский союз) в семье бедного рабочего ткацкой фабрики. Материальная поддержка хозяев фабрики помогла ему успешно закончить школу и в 1857 г. поступить в Йенский университет. В 1859 г. продолжил учебу в Гёттингенском университете, среди преподавателей которого были такие известные ученые, как физик Вильгельм Вебер и математик Бернхард Риман. В 1861 г. защитил докторскую диссертацию. В 1861 г. — ассистент Гёттингенской астрономической обсерватории, доцент Физического института во Франкфурте-на-Майне, где в 1863 г. получил диплом магистра. В 1863—1870 гг. — приват-доцент Йенского университета; с 1870 г. — профессор Йенского университета. Читал лекции по различным разделам математики, физики и астрономии.

С 1877 по 1890 г. — директор Йенской обсерватории.

В 1884 г. создает фирму по производству оптического стекла. С 1866 г. начинается совместная работа с К. Цейссом над созданием новых оптических микроскопов. Были разработаны научно обоснованные методы расчета безаберрационных оптических систем.

Одним из важнейших достижений ученого является разработка теории образования изображения в оптических системах¹.



Крик Фрэнсис Харри Комптон (1916—2004) — британский биофизик и генетик.

Родился в г. Нортгемптон (Англия) в семье владельца обувной фабрики. В 1937 г. получил ученую степень бакалавра в области физики в Университетском колледже Лондона.

Во время Второй мировой войны был сотрудником научно-исследовательской лаборатории ВМС. В 1947—1951 гг. работал в Кембриджской лаборатории Стрейджнуэйза, изучая биологию, органическую химию и методы рентгеновской дифракции, используемые для определения пространственной структуры молекул. С 1951 по 1961 гг. работал в Кавендишской лаборатории (физический факультет Кембриджского университета). В 1953 г. получил степень доктора философии в Кембридже, защитив диссертацию, посвященную рентгеновскому дифракционному анализу структуры белка. С 1962 г. — заведующий биологической лабораторией Кембриджского университета и иностранный член Совета Солковского института в Сан-Диего (штат Калифорния), где проводил исследования в области нейробиологии.

Изученный им ранее рентгеноструктурный анализ позволил понять данные по рассеянию рентгеновских лучей на кристаллах ДНК, полученные М. Уилкинсом и Р. Франклином, в 1953 г. вместе с Дж. Уотсоном

¹ URL: https://persons-info.com/persons/ABBE_Ernst_Karl

построил модель трехмерной структуры этой молекулы. Согласно этой модели, ДНК состоит из двух цепей, образующих двойную спираль. Модель двойной спирали ДНК, предложенная Ф. Криком, Дж. Уотсоном и М. Уилкинсом, является главным достижением XX в. и главным поворотным моментом в истории биологии. Это открытие позволило изучать живые организмы на молекулярном уровне и легло в основу современной молекулярной генетики.

В 1962 г. удостоен (совместно с Дж. Уотсоном и М. Уилкинсом) Нобелевской премии по физиологии и медицине с формулировкой «за открытия, касающиеся молекулярной структуры нуклеиновых кислот и их значения для передачи информации в живых системах»¹.



Вульф Георгий Викторович (1863—1925) — российский ученый-кристаллограф.

Родился в г. Нежин Черниговской губернии (Российская империя) в семье директора гимназии. В 1885 г. окончил физико-математический факультет Варшавского университета по специальности «Минералогия и кристаллография». По окончании университета оставлен кандидатом-стипендиатом при кафедре минералогии. С 1893 по 1897 г. — приват-доцент Варшавского университета. В 1896 г. присвоена ученая степень доктора минералогии и геогнозии за исследование «К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней». С 1897 по 1898 г. — профессор Казанского университета; 1898—1909 гг. — профессор и заведующий кафедрой минералогии Варшавского университета; 1909—1911 гг. — приват-доцент Московского университета; 1911—1917 гг. — профессор Московского городского народного университета имени А. Л. Шанявского; 1916—1918 гг. — заведующий кафедрой минералогии и кристаллографии на Московских высших женских курсах; с 1918 по 1919 г. — профессор Московского университета. С 1919 г. — профессор Московской горной академии (МГА), возглавлял (наряду с проф. Д. Н. Артемьевым) кристаллографический институт МГА. В 1921 г. избран членом-корреспондентом АН СССР.

Оставил большое научное наследие в различных направлениях кристаллографии. Среди самых известных работ: простой графический метод обработки результатов измерений кристаллов с помощью специальной стереографической сетки (*сетка Вульфа*); вывод формулы, лежащей в основе рентгеноструктурного анализа (одновременно с У. Л. Брэггом, *формула Вульфа — Брэгга*). Первый в России начал применять рентгеноструктурные методы для исследования структуры кристаллов. В годы Первой мировой войны разработал (с сотрудниками) новый способ изготовления рентгеновских экранов, нашедший применение в медицине².

¹ URL: <http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/History/Persones/Crick.html>

² URL: http://hrono.ru/biograf/bio_we/wulf_gv.html



Курдюмов Георгий Вячеславович (1902—1996) — советский ученый, специалист в области физического металловедения.

Родился в г. Рыльске Курской губернии (Российская империя) в семье священника. В 1925—1932 гг. работал в Ленинградском физико-техническом институте. В 1926 г. окончил Ленинградский политехнический институт. С 1932 г. — заведующий (основатель) кафедрой металлофизики, с 1937 по 1944 г. — директор Днепропетровского физико-технического института. В 1944—1978 гг. — директор Института металловедения и физики металлов Центрального научно-исследовательского института черной металлургии (ЦНИИЧЕРМЕТА). С 1962 г. — директор организованного им Института физики твердого тела АН СССР (г. Черноголовка Московской области).

В 1934 г. присвоено ученое звание профессора, в 1937 г. — доктор физико-математических наук, с 1953 г. — действительный член АН СССР.

Внес большой вклад в развитие физического металловедения, физики пластической деформации, упрочнения и разупрочнения, легирования, а также новых методов эксперимента. Автор работ по мартенситным превращениям, имеющих фундаментальное значение для теории фазовых превращений и термической обработки сталей и сплавов. Исследовал механизмы и кинетику превращения аустенита в мартенсит, обнаружил и изучил бездиффузионные фазовые превращения.

Сталинская премия первой степени (1949), Герой Социалистического Труда (1969)¹.



Китайгородский Александр Исаакович (1914—1985) — советский физик-кристаллограф, популяризатор науки.

Родился в Москве в семье известного инженера-химика, специалиста по силикатам и стеклу И. И. Китайгородского. В 1935 г. окончил физический факультет МГУ. С 1935 г. до июня 1941 г. — руководитель рентгеноструктурной лабораторией Всесоюзного института экспериментальной медицины; 1936—1937 гг. — доцент Московского института народного хозяйства имени Карла Маркса; 1938—1940 гг. — доцент Московского городского педагогического института; 1942—1944 гг. — заведующий кафедрой физики Уфимского филиала Московского нефтяного института; 1943—1944 гг. — заведующий кафедрой медицинской физики Башкирского государственного медицинского института; 1944—1954 гг. — руководитель рентгеноструктурных исследований в Институте органической химии АН СССР; 1954—1985 гг. — заведующий лабораторией структурного анализа Института элементоорганических соедине-

¹ URL: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/rasmember/kurdumov.htm>

ний АН СССР; 1958—1985 гг. — профессор Коломенского государственного педагогического института.

В 1946 г. — доктор физико-математических наук, в 1949 г. — лауреат премии имени Д. И. Менделеева, в 1967 г. — лауреат премии имени Е. С. Федорова.

Основоположник органической кристаллохимии. Разработанный им метод атом-атомных потенциалов, стал основой расчетов строения молекул и молекулярных кристаллов. В руководимой им лаборатории разработаны новые методы структурного анализа: автоматический рентгеноструктурный анализ (член-корреспондент АН СССР Ю. Т. Стручков) и ядерный магнитный резонанс (доктор физико-математических наук Э. И. Федин).

Автор 18 книг, среди которых шесть учебников по рентгеновской дифракции, монографии «Органическая кристаллохимия» (1978), «Молекулярные кристаллы» (1973), и популярное руководство «Физика для всех» (в пяти книгах совместно с Л. Д. Ландау) (1977)¹.



Бокий Георгий Борисович (1909—2001) — российский кристаллограф и кристаллохимик.

Родился в г. Санкт-Петербурге в семье выдающегося русского горного инженера Б. И. Бокия. В 1930 г. окончил Ленинградский горный институт (ЛГИ). В 1930—1958 гг. — научный сотрудник Института общей и неорганической химии АН СССР. С 1939 по 1963 г. — профессор МГУ; 1963—1968 гг. — заведующий отделом монокристалльных материалов Института радиоэлектроники АН СССР. В 1968 г. организовал Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ АН СССР), где он начал реферирование работ по кристаллографии и кристаллохимии. С 1972 по 2001 г. — заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР.

Один из создателей технологии получения искусственных алмазов (1979).

В 1958 г. избран членом-корреспондентом АН СССР.

Крупный организатор науки. Член комиссий АН СССР по развитию академических филиалов (1983—2001), член Национального комитета советских кристаллографов (1954—1997), член Научного совета Государственного комитета по науке и технике Совета Министров СССР по проблеме «Сверхтвердые синтетические и природные материалы» (1969—1990)².

Порай-Кошиц Михаил Александрович (1918—1994) — советский химик-кристаллограф, член-корреспондент АН СССР.

¹ URL: <http://www.famhist.ru/famhist/landau/000b5e46.htm>

² URL: <http://viperson.ru/people/bokiy-georgiy-borisovich>



Родился в г. Вятке в семье советского ученого, академика А. Е. Порай-Кошица. В 1943 г. окончил Казанский государственный университет, в 1946 г. — аспирантуру Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова, где работал до конца жизни: заведующий лабораторией кристаллохимии (1960—1990), советник при дирекции (1990—1994). По совместительству в 1952—1974 гг. — заведующий лабораторией

кристаллохимии на химическом факультете МГУ.

В 1948 г. — кандидат химических наук, в 1960 г. — доктор химических наук. В 1961 г. присвоено ученое звание профессора. В 1974 г. избран членом-корреспондентом АН СССР.

Область научных интересов: стереохимия и кристаллохимия координационных соединений.

Внес весомый вклад в становление рентгеноструктурного анализа в СССР.

Автор более 700 научных публикаций, включая пять монографий. Большой популярностью и сегодня пользуются учебники «Рентгеноструктурный анализ» (1951) и «Практический курс рентгеноструктурного анализа» (1960).

Лауреат премии имени Л. А. Чугаева (1991)¹.



Жданов Герман Степанович (1906—1991) — советский физик.

Родился в г. Санкт-Петербурге. В 1930 г. окончил физический факультет МГУ по специальности «Радиорентгенология». С 1928 по 1935 г. — заведующий рентгеновской лабораторией Центрального государственного института цветных металлов; 1930—1938 гг. — ассистент, затем доцент физического факультета МГУ; 1938—1960 гг. — заведующий рентгеновской лабораторией, заместитель директора по науке (1948—1951) Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова; 1942—1946 гг. — старший преподаватель кафедры физики Военной академии бронетанковых и механизированных войск в Ташкенте (в эвакуации); 1946 — 1953 гг. — заведующий кафедрой физики Московского механического института (по совместительству); 1963—1971 гг. — заведующий отделением физики твердого тела физического факультета МГУ, заведующий проблемной лабораторией «Атомно-кристаллическая структура веществ с особыми физическими свойствами» Научно-исследовательского физико-химического института имени Л. Я. Карпова; 1953—1991 гг. — профессор физического факультета МГУ.

В 1941 г. — доктор физико-математических наук.

¹ URL: <http://www.chem.msu.su/rus/history/acad/porai-koshits.html>

Основоположник советской школы рентгеноструктурного анализа, физики твердого тела и применений дифракционных методов в исследовании материалов в промышленности.

Создал учебные курсы по дифракционному структурному анализу и по физике твердого тела мирового уровня. Его учебники по рентгеновскому анализу и физике твердого тела и сегодня остаются непревзойденными по методике изложения самых трудных проблем структурной физики твердого тела и кристаллов; учебник «Физика твердого тела» (1962) переведен на японский, английский, испанский языки.

Автор свыше 250 научных работ, шесть учебных пособий и четыре монографии.

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1966), лауреат премии имени А. Н. Баха (1947), премии имени Д. И. Менделеева (1952), премии имени Е. С. Федорова (1977)¹.



Иверонова Валентина Ивановна (1908—1983) — советский физик.

Родилась в Москве. В 1929 г. окончила физико-математический факультет МГУ. С 1929 по 1936 гг. — ассистент кафедры рентгеноструктурного анализа МГУ.

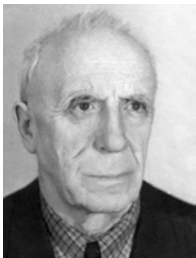
В 1936 г. — кандидат физико-математических наук, в 1946 г. — доктор физико-математических наук. в 1948 г. присвоено ученое звание профессора.

С 1953 по 1969 г. — заведующий кафедрой общей физики физического факультета МГУ; 1969—1983 гг. — профессор кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ.

Область научных интересов: рентгеноструктурный анализ, физика твердого тела, теория рассеяния рентгеновских лучей, физика металлов и сплавов. Впервые в мире выполнила исследования по усталости стали — материала железнодорожных рельсов.

На физическом факультете МГУ читала курсы «Механика», «Молекулярная физика», «Электричество», «Теория рассеяния рентгеновских лучей», «Динамика кристаллической решетки», «Динамическая теория рассеяния».

Основные труды: монография «Ближний порядок в твердых растворах» (1977), учебное пособие «Теория рассеяния рентгеновских лучей» (1972)².



Уманский Марк Моисеевич (1906—1996) — советский физик.

Родился в г. Каменке Чигиринского уезда Киевской губернии (Российская империя). В 1931 г. окончил физическое отделение МГУ.

В 1940 г. — кандидат физико-математических наук, в 1957 г. — доктор физико-математических наук,

¹ URL: [https://phys.msu.ru/rus/about/sovphys/ISSUES-2007/4\(57\)-2007/57-4/](https://phys.msu.ru/rus/about/sovphys/ISSUES-2007/4(57)-2007/57-4/)

² URL: <http://letopis.msu.ru/peoples/3999>

в 1941 г. — доцент кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ; 1959—1982 гг. — профессор кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ.

Область научных интересов: физика и рентгенография металлов, рентгеновское приборостроение. Занимался разработкой, созданием и внедрением аппаратуры для рентгеноструктурных исследований.

Читал курсы «Рентгеновский структурный анализ», «Рентгеноструктурные методы исследования кристаллов», «Дифракционные методы исследования кристаллических веществ».

Основные труды: монография «Аппаратура рентгеноструктурных исследований» (1960), учебное пособие «Сборник задач по рентгеноструктурному анализу» (соавт., 1975).

Участник Великой Отечественной войны.

Награжден орденом Отечественной войны II степени (1985), лауреат премии имени М. В. Ломоносова (1964)¹.



Белов Николай Васильевич (1891—1982) — советский кристаллограф и геохимик, академик АН СССР.

Родился в г. Янов Люблинской губернии (Царство Польское, Российская империя). В 1921 г. окончил Петроградский политехнический институт. С 1938 по 1946 г. — руководитель структурного отдела Института кристаллографии АН СССР; 1946—1953 гг. — профессор Горьковского государственного университета; 1953—1961 гг. — профессор МГУ; 1961—1982 — заведующий кафедрой кристаллографии МГУ.

В 1957—1982 гг. — член Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР в области науки и техники при Совете министров СССР.

В 1968—1982 гг. — главный редактор журнала «Кристаллография».

Основоположник отечественной школы структурной кристаллографии. Фундаментальные труды по теории плотнейшей упаковки в кристаллах, кристаллохимии силикатов, методам расшифровки структур минералов. Под его руководством выяснена структура свыше 100 силикатов и их аналогов, изучены структуры более чем 500 кристаллических веществ (в том числе более 200 минералов). Им найдены 1651 группа антисимметрии, разработал и применил ряд прямых методов расшифровки структур. Открыл закономерность морфотропии в гомологических рядах «полупроводник — металл».

В его честь назван минерал беловит.

Герой Социалистического Труда (1969)².

Инденбом Владимир Львович (1924—1998) — российский физик-теоретик, один из основателей советской школы дислокационной физики.

¹ URL: <http://letopis.msu.ru/peoples/3893>

² URL: <https://www.crys.ras.ru/ob-institute/muzej-ik-ran?id=151>



Родился в г. Москве. В 1941 г. ушел на фронт после окончания Смоленского артиллеристского училища (1941). В 1950 г. окончил физический факультет МГУ.

В 1950—1955 гг. — инженером на Московском заводе кинескопов; 1955—1998 гг. — Института кристаллографии АН СССР — научный сотрудник лаборатории механических свойств кристаллов, заведующий (основатель) теоретическим отделом (с 1966 г.).

В 1955 г. — кандидат физико-математических наук, в 1964 г. — доктор физико-математических наук. В 1966 г. присвоено ученое звание профессора.

С 1989 г. — член Международного комитета по физическим основам прочности кристаллических материалов.

Область научных интересов: теория внутренних напряжений и упрочнения стекол; дислокационная теория прочности и пластичности, фазовые превращения, рост кристаллов, получение бездислокационных крупногабаритных кристаллов кремния, рубина, сапфира; управление дислокационной структурой кристаллов при выращивании, рентгеновская оптика, теория дифракционного изображения дефектов и др.

Построил теорию фазовых превращений между кристаллическими классами и предложил новый метод описания магнитных структур с помощью теории представлений. Доказал основные теоремы теории дислокаций в анизотропных средах.

Автор свыше 250 научных работ, в том числе шести монографий и восьми изобретений¹.



Пинскер Зиновий Григорьевич (1904—1986) — советский физик.

Родился в г. Херсоне (Российская империя). В 1929 г. окончил химический факультет Московского высшего технического училища имени Н. Э. Баумана. В 1929—1929 гг. — ассистент кафедры физики МГУ; 1932—1936 гг. — научный сотрудник Всесоюзного института минерального сырья; 1936—1944 гг. — научный сотрудник биогеохимической лаборатории АН СССР; 1944—1986 гг. — заведующий лабораторией электронографии Института кристаллографии АН СССР, заведующий кафедрой металлофизики Горьковского государственного университета.

В 1936 г. — кандидат физико-математических наук, в 1943 г. — доктор физико-математических наук. В 1957 г. присвоено ученое звание профессора.

Область научных интересов: дифракция электронов и динамическое рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах. Построил первый в СССР

¹ URL: <http://naukarus.com/vladimir-lvovich-indenbom-k-85-letiyu-so-dnya-rozhdeniya>

электронограф высокого разрешения. Впервые получил электронограммы от тонких слоев хлорида натрия. Является основоположник структурной электронографии.

Лауреат премии имени Е. С. Федорова (1954), Заслуженный деятель науки и техники РСФСР¹.



Лютцау Всеволод Григорьевич (1922—2009) — российский ученый.

С 1948 по 1952 гг. — старший лаборант рентгеновской лаборатории Института машиноведения (ИМАШ).

В 1951 г. с отличием окончил технологический факультет Московского института цветных металлов и золота по специальности «Металлургия».

1952—1970 гг. — научный сотрудник ИМАШ; 1970—1993 гг. — заведующий лабораторией физико-механических исследований деформации и разрушения ИМАШ.

В 1957 г. — кандидат технических наук, в 1973 г. — доктор технических наук.

С 1993 г. — исполнительный директор Центра развития технологий «ИМАШ РАН — МакДонелл Дуглас» (позднее «ИМАШ РАН — Боинг»).

Один из крупнейших в мире специалистов в области физических основ прочности, физических методов исследования деформации и разрушения, макро- и микромеханики разрушения, конструкционного материаловедения, методов рентгеновской диагностики и неразрушающего контроля материалов. Руководил работами по разработке и созданию аппаратуры для рентгеновской микроскопии, заложил основы методов рентгеновской телевизионной микроскопии и томографии, разработал методические основы исследования структуры и субструктуры металлических материалов и кинетики ее изменения с помощью серии рентгенопографических методик, выполнены научно-технические разработки для авиационной и космической техники, разработал новые титановые сплавы с повышенной стойкостью к водородному охрупчиванию.

Участник Великой Отечественной войны.

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат Государственной премии СССР².

¹ URL: <http://www.eduspb.com/node/3037>

² URL: <http://naukarus.com/pamyati-vsevoloda-grigorievicha-lyuttsau-1922-2009>

Приложение 3

**Некоторые мировые константы,
массы химических элементов**

Наименования константы и химического элемента	Значение
Физические константы	
Заряд электрона	$e = -1,6021766208(98) \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m_e = 9,10938356(11) \cdot 10^{-31}$ кг
Постоянная Планка	$h = 6,62607014 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Масса протона	$1,67 \cdot 10^{-27}$ кг
Электрический заряд протона	$1,6021892(46) \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса нейтрона	$1,67 \cdot 10^{-27}$ кг
Число Авагадро	$N_A = 6,022140857(74) \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Размеры атомов (см)	
Порядок величины диаметра атома	10^{-8}
Радиус атома водорода	$0,53 \cdot 10^{-8}$
Радиус атома гелия	$1,05 \cdot 10^{-8}$
Радиус атома урана	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Порядок диаметра атомного ядра	10^{-10} — 10^{-13}
Порядок объема атома (см ³)	10^{-39} — 10^{-36}
Порядок расстояния между атомами твердого вещества	10^{-8}
Масса атомов ($\times 10^{-27}$ кг)	
Водород (H)	1,67
Гелий (He)	6,64
Углерод (C)	19,9
Азот (N)	23,2
Натрий (Na)	38,1
Алюминий (Al)	44,8
Фосфор (P)	51,4

Окончание таблицы

Наименования константы и химического элемента	Значение
Железо (Fe)	92,8
Медь (Cu)	105
Серебро (Ag)	179
Олово (Sn)	197
Золото (Au)	327
Уран (U)	395

Приложение 4

Основные единицы измерений

Таблица П.4.1

Единицы длины

Единица измерения	Значения в переводных единицах					
	м	см	мм	мкм	нм	Å
1 м	1	10 ²	10 ³	10 ⁶	10 ⁹	10 ¹⁰
1 см	10 ⁻²	1	10	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁸
1 мм	10 ⁻³	10 ⁻¹	1	10 ³	10 ⁶	10 ⁷
1 мкм	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻³	1	10 ³	10 ⁴
1 нм	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻³	1	10
1 Å	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	10	1

Таблица П.4.2

Приставки (десятичные приставки) и множители СИ для образования кратных и дольных единиц физических величин

Приставка	Обозначение	Множитель	Пример
экса	Э	10 ¹⁸	эксаметр, Эм
пета	П	10 ¹⁵	петаграмм, Пг
тера	Т	10 ¹²	тераватт, ТВт
гига	Г	10 ⁹	гигавольт, ГВ
мега	М	10 ⁶	мегаджоуль, МДж
кило	к	10 ³	килоампер, кА
гекто	г	10 ²	гектолитр, гл
дека	да	10	декаметр, дам
деци	д	10 ⁻¹	дециграмм, дг
санти	с	10 ⁻²	сантиметр, см
милли	м	10 ⁻³	миллиампер, мА
микро	мк	10 ⁻⁶	микросекунда, мкс
нано	н	10 ⁻⁹	нанометр, нм

Приставка	Обозначение	Множитель	Пример
пико	п	10^{-12}	пикофарад, пФ
фемто	ф	10^{-15}	фемтометр, фм
атто	а	10^{-18}	аттоватт, аВт

Таблица П.4.3

Единицы, допускаемые к применению наравне с единицами СИ

Величина	Единица	Обозначение	Соотношение с СИ
Масса	тонна	т	10^3 кг
Объем, вместимость	литр	л	10^{-3} м ³
Время	минута	мин	60 с
	час	ч	3600 с
	сутки	сут	86 400 с
Плоский угол	градус	°	$\pi/180$ рад
	минута	'	$\pi/10\,800$ рад
	секунда	"	$\pi/648\,000$ рад
Относительная (отношение двух одноименных величин)	единица	—	1
	процент	%	10^{-2}
	промилле	‰	10^{-3}
	миллионная доля	млн ⁻¹	10^{-6}
Логарифмическая (логарифмические отношения)	бел	Б	$1 \text{ Б} = \lg(P_2/P_1)$, если $P_2 = 10 P_1$
	децибел	дБ	$1 \text{ дБ} = 0,1 \text{ Б}$
Частотный интервал	октава	окт	$1 \text{ окт} = \log(f_2/f_1)$, если $f_2/f_1 = 2$
	декада	дек	$1 \text{ дек} = \log(f_2/f_1)$, если $f_2/f_1 = 10$

Таблица П.4.4

Внесистемные единицы

Величина	Единица	Обозначение	Соотношение с СИ	Область применения
Длина	астрономическая единица	а. е.	$1,49598 \cdot 10^{11}$ м	Астрономия
	световой год	св. год	$9,4606 \cdot 10^{15}$ м	
	парсек	пс	$3,0857 \cdot 10^{16}$ м	

Величина	Единица	Обозначение	Соотношение с СИ	Область применения
Оптическая сила	диоптрия	дптр	10^{-1} м	Оптика
Площадь	гектар	га	10^4 м ²	Хозяйство
Масса	атомная единица	а. е. м.	$1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг	Атомная физика
Плоский угол	град (гон)	град	$\pi/200$ рад	Геодезия
Энергия	электрон-вольт	эВ	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж	Физика
Полная мощность	вольт-ампер	ВА	—	Электротехника
Реактивная мощность	вар	вар	—	—

Таблица П.4.5

Соотношения между единицами энергии

Единица измерения	Эквивалент			
	Дж	эрг	кал	эВ
1 Дж	1	10^7	0,238846	$0,624146 \cdot 10^{19}$
1 эрг	10^{-7}	1	$2,38846 \cdot 10^{-8}$	$0,624146 \cdot 10^{12}$
1 кгс · м	9,80665	$9,80665 \cdot 10^7$	2,34227	$6,12078 \cdot 10^{19}$
1 кВт · ч	$3,60000 \cdot 10^6$	$3,60000 \cdot 10^{13}$	$8,5985 \cdot 10^5$	$2,24693 \cdot 10^{25}$
1 кал	4,1868	$4,1868 \cdot 10^7$	1	$2,58287 \cdot 10^{19}$
1 эВ	$1,60219 \cdot 10^{-19}$	$1,60219 \cdot 10^{-12}$	$3,92677 \cdot 10^{-20}$	1

Таблица П.4.6

Виды энергии, связанные с некоторыми физическими процессами

Вид энергии	Значение, Дж
Энергия, соответствующая температуре 1 К	$1,380 \cdot 10^{-23}$
Энергия фотона красного видимого света	$2,61 \cdot 10^{-19}$
Энергия Ферми металлического золота	$8,8 \cdot 10^{-19}$
Атомная единица энергии (энергия Хартри)	$4,360 \cdot 10^{-18}$
Дульная энергия пули при выстреле из АКМ	$2,3 \cdot 10^3$
Энергия, необходимая для нагрева 1 л воды от 20 до 100 °С	$3,35 \cdot 10^5$
Энергия, выделяемая при взрыве 1 т тринитротолуола (тротиловый эквивалент)	$4,184 \cdot 10^9$
Энергия, выделенная при атомной бомбардировке Хиросимы	$\sim 6 \cdot 10^{13}$

Используемый в пособии математический аппарат

Таблица П.5.1

Основные соотношения векторной алгебры

Основные понятия	Условные обозначения и основные соотношения
Вектор	$\mathbf{a} = a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j} + a_z \mathbf{k}$
Скалярное произведение векторов	$(\mathbf{ab}) = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$
Векторное произведение векторов	$[\mathbf{ab}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix}$
Смешанное произведение векторов	$\mathbf{abc} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}$
Скалярное поле векторного аргумента	$U(\mathbf{r})$
Векторное поле векторного аргумента	$\mathbf{V}(\mathbf{r})$
Градиент скалярного поля векторного аргумента	$\text{grad}U(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial z}$
Дивергент векторного поля векторного аргумента	$\text{div} \mathbf{V}(\mathbf{r}) = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$
Оператор Гамильтона	$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$
Оператор Лапласа	$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
Оператор Гамильтона скалярного поля векторного аргумента	$\nabla U(\mathbf{r}) = \text{grad}U(\mathbf{r})$
Оператор Гамильтона векторного поля векторного аргумента	$\nabla \mathbf{V}(\mathbf{r}) = \text{div} \mathbf{V}(\mathbf{r})$
Векторное произведение оператора Гамильтона и векторного поля векторного аргумента	$\nabla \times \mathbf{V}(\mathbf{r}) = \text{rot} \mathbf{V}(\mathbf{r})$

Основные понятия	Условные обозначения и основные соотношения
Ротор векторного поля векторного аргумента	$\operatorname{rot} \mathbf{V}(\mathbf{r}) = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ V_x & V_y & V_z \end{vmatrix}$
Дивергент ротора векторного поля векторного аргумента	$\operatorname{div}(\operatorname{rot} \mathbf{V}(\mathbf{r})) \equiv 0$
Ротор градиента скалярного поля векторного аргумента	$\operatorname{rot}(\operatorname{grad} U(\mathbf{r})) \equiv 0$

Таблица П.5.2

Волновые уравнения, волновые функции

Основные понятия	Основные соотношения
Волновое возмущение	$\psi(x, t) = f_1(x - ut) + f_2(x + ut)$
Плоская волна	$\psi(x, y, z, t) = \phi(\mathbf{r}, t) = A e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - ut)}$
Сферическая волна	$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{A}{r} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - ut)]$
Интенсивность волны	$I(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t) \cdot \psi(\mathbf{r}, t)^*$
Формы записи однородных волновых уравнений	$\Delta \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0$ $\Delta \psi(\mathbf{r}, t) = -k^2 \psi(\mathbf{r}, t)$ $\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\omega^2 \psi(\mathbf{r}, t)$

Таблица П.5.3

Используемые в структурном анализе математические соотношения

Основные понятия	Основные соотношения
Формулы Эйлера	$\exp(\pm ix) = \cos x \pm i \sin x$ $\sin x = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i}$ $\cos x = \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2}$
Дельта-функция (функция Дирака)	$\delta(x - a) = \begin{cases} 0, & \text{если } x \neq a, \\ \infty, & \text{если } x = a \end{cases}$
	$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$
	$\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi ixy} dy$

Основные понятия	Основные соотношения
Функция Хевисайда (единичная ступенчатая функция)	$\sigma(x-a) = \begin{cases} 0, & \text{если } x < a, \\ 1, & \text{если } x \geq a \end{cases}$
	$\frac{d}{dx} \sigma(x-a) = \delta(x-a)$
Тригонометрические соотношения	$2\sin^2 \frac{\alpha}{2} = 1 - \cos \alpha$ $2\cos^2 \frac{\alpha}{2} = 1 + \cos \alpha$
Приближенные равенства	$(1+\alpha)^2 \approx 1+2\alpha, \text{ если } \alpha \ll 1$
	$\frac{1}{(1+\alpha)^n} \approx 1-n\alpha$
Геометрическая прогрессия	$a_1; a_2 = a_1q^1; a_3 = a_1q^2; \dots, a_n = a_1q^{n-1},$ если $q \leq 1$ (q — знаменатель прогрессии)
Сумма n членов прогрессии	$S_n = a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n = \frac{a_1(1-q^n)}{1-q}$

Таблица П.5.4

Важные соотношения Фурье-анализа

Функция $f(x)$	Преобразование Фурье
Свертка двух функций $f(x)*g(x)$	$f(x)*g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(X) \cdot g(X-x) dX$
Свертка функции $f(x)$ с дельта-функцией	$f(x)*\delta(x) = f(x)$
Свертка функции $f(x)$ смещенной по координате x на величину a	$f(x)*\delta(x-a) = f(x-a)$
Действие оператора Фурье на функцию $f(x)$	$\mathbb{F}\{f(x)\} = F(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot e^{2\pi i u x} dx$
Действие обратного оператора Фурье на образ Фурье	$f(x) = \mathbb{F}^{-1}[\mathbb{F}\{f(x)\}] = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u) \cdot e^{-2\pi i u x} dx$
$f(-x)$	$F(-u)$
$f^*(-x)$	$F^*(-u)$
$f(ax)$	$\frac{1}{a} F(u/a)$
$f(x) + g(x)$	$F(u) + G(u)$
$f(x) \cdot g(x)$	$\mathbb{F}\{f(x)\} * \mathbb{F}\{g(x)\}$
$f(x-a)$	$e^{2\pi i a u} F(u)$

Функция $f(x)$	Преобразование Фурье
$\frac{d}{dx}f(x)$	$(-2\pi i u) \cdot F(u)$
$\frac{d^n}{dx^n}f(x)$	$(-2\pi i u)^n \cdot F(u)$
$\delta(x)$	1
$\delta(x - a)$	$e^{2\pi i a u}$
$e^{-a^2 x^2}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{a} \cdot \exp(-\pi^2 u^2 / a^2)$
Получение Фурье-образа (дифракционной картины) от функции щели $f(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x < a/2, \\ 1, & \text{если } x \geq a/2 \end{cases}$	$\frac{\sin(\pi a u)}{\pi u}$
Получение Фурье-образа (дифракционной картины) от функции решетки $f(x) = \sum_{-(N-1)/2}^{+(N-1)/2} \delta(x - na)$	$\frac{\sin(\pi N a u)}{\sin(\pi a u)}$

**Стереографические проекции
кубического кристалла**

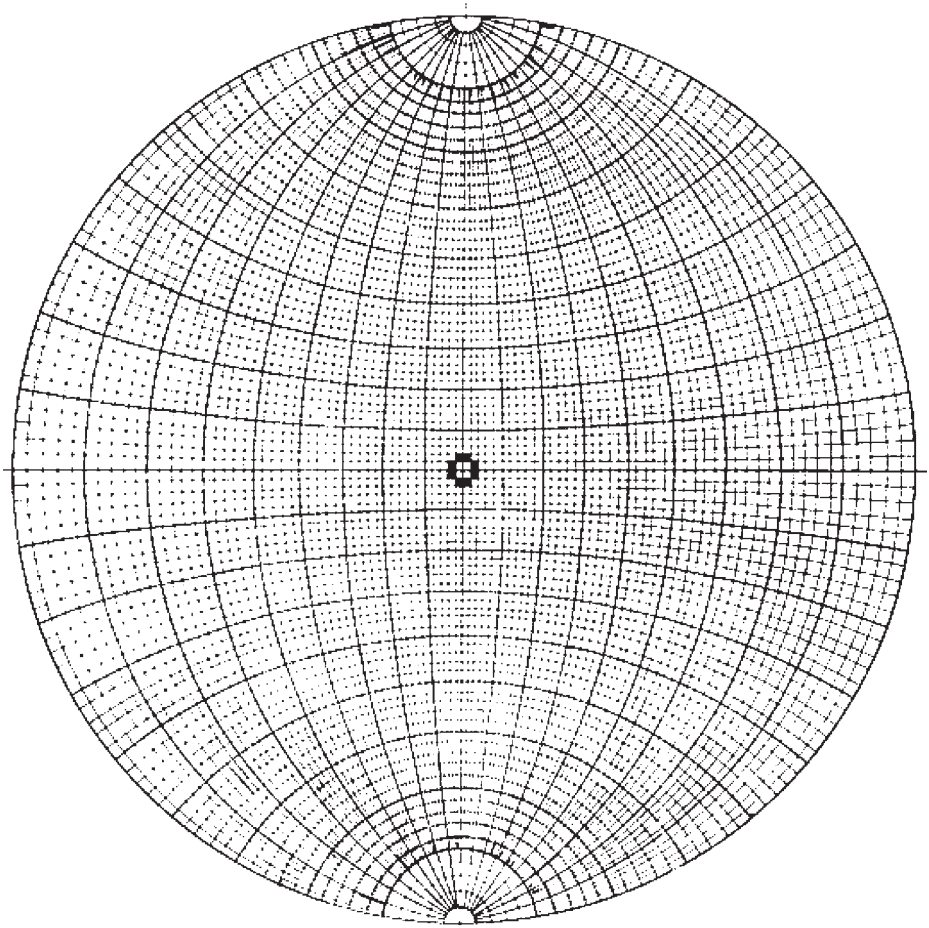


Рис. П.6.1. Сетка Вульфа

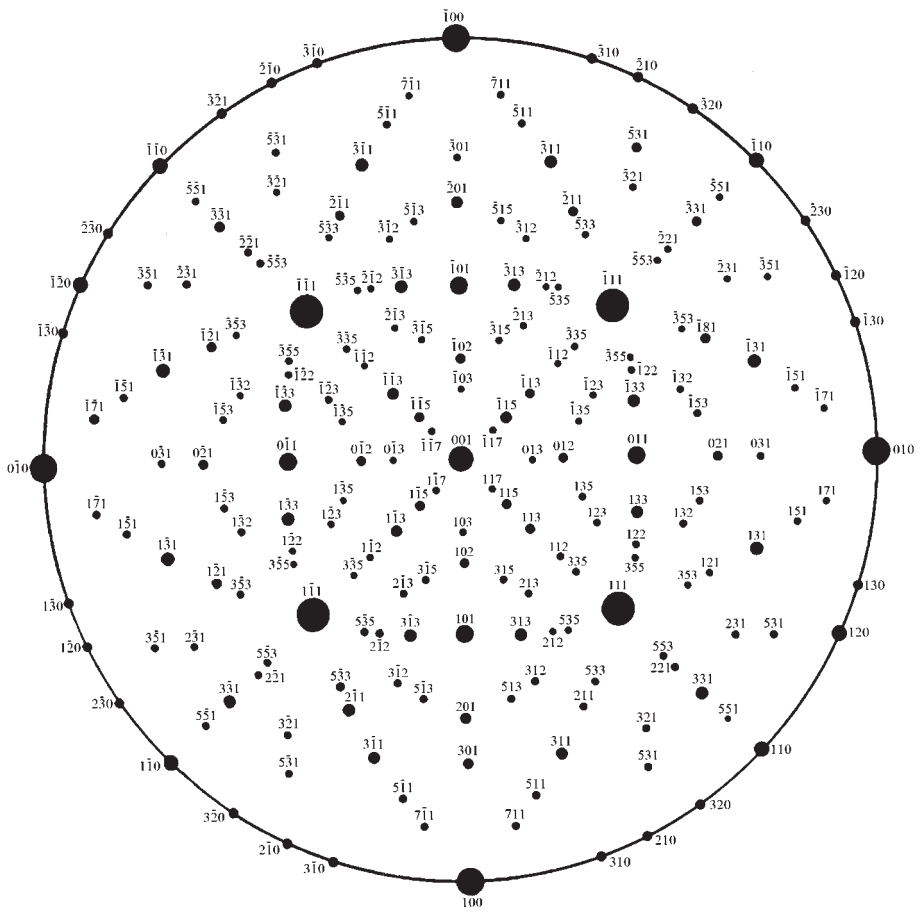


Рис. П.6.2. Стереографическая проекция кубического кристалла в направлении (100)

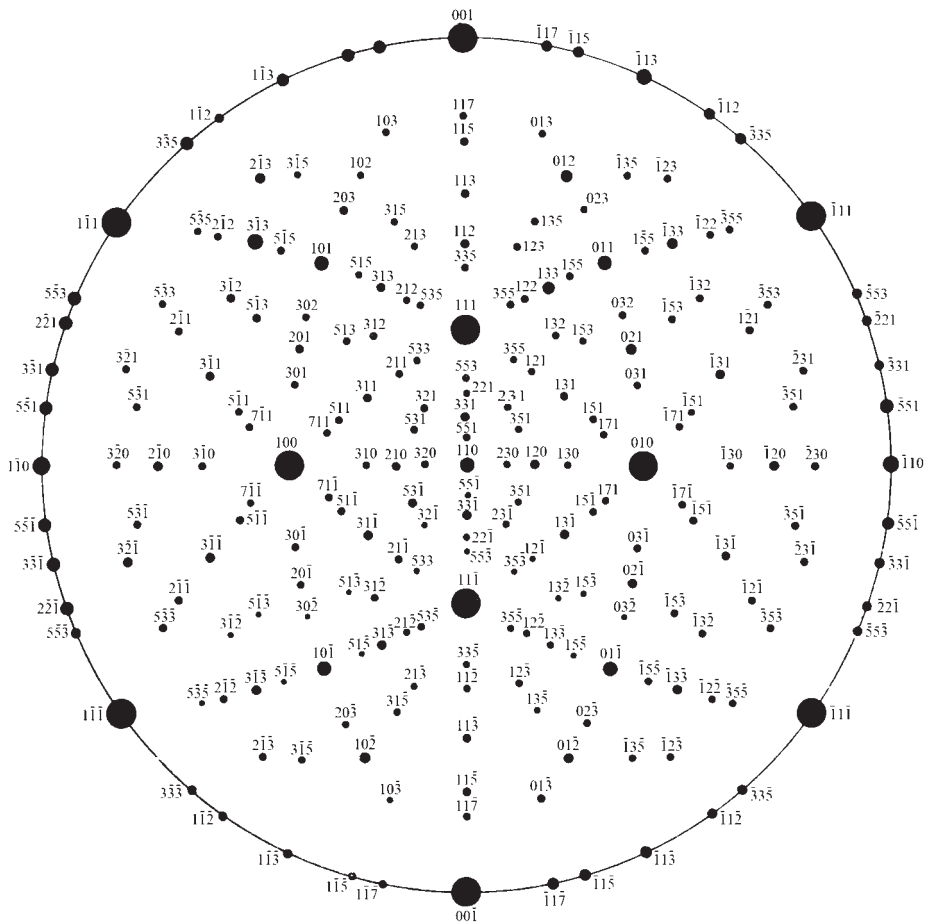


Рис. П.6.3. Стереографическая проекция кубического кристалла в направлении (110)

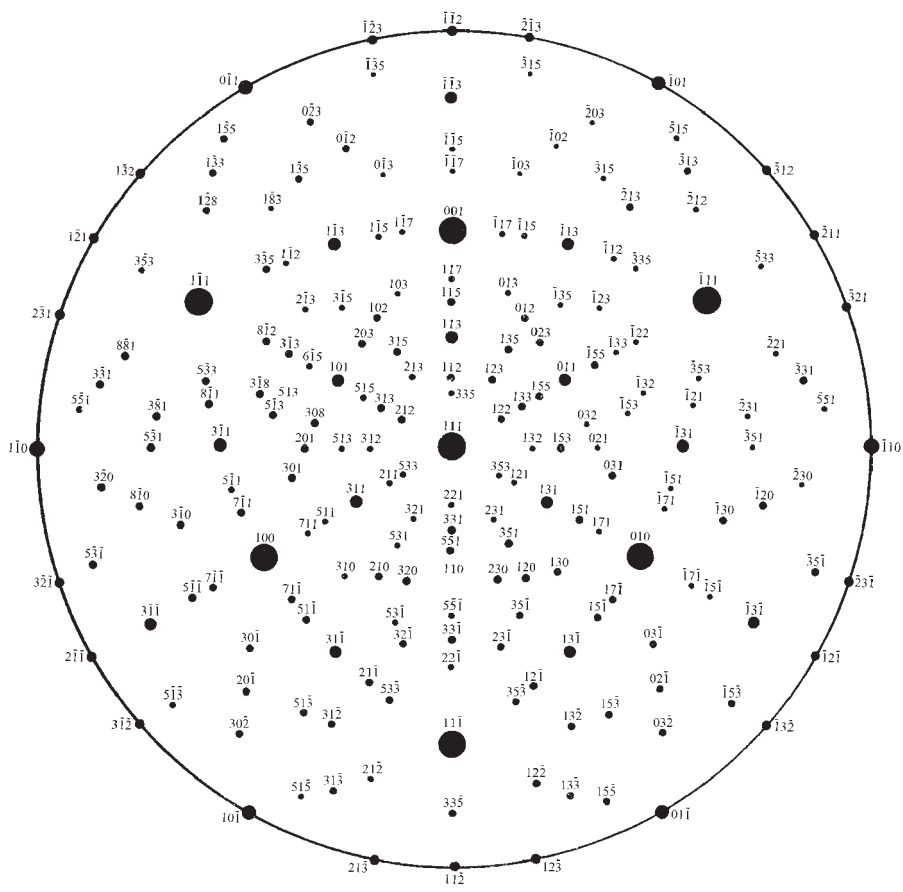


Рис. П.6.4. Стереографическая проекция кубического кристалла в направлении (111)

Теоремы и выводы формул структурной кристаллографии

Вывод интерференционной функции Лауэ

Суммарная амплитуда волн, рассеянных всеми узлами кристаллической решетки и приходящих в точку наблюдения M , описывается выражением (3.24) (см. параграф 3.4)

$$E = \frac{E(t)}{R} \cdot \sum_{m=0}^N \sum_{n=0}^N \sum_{p=0}^N \exp\{ik\{[(s-s_0), (am+bn+cp)]\}\} = \frac{E(t)}{R} \cdot L(s-s_0),$$

где сомножитель $L(s-s_0)$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} L(s-s_0) &= \sum_{m,n,p=0}^N \{\exp ik[m(s-s_0), \mathbf{a}] + n(s-s_0), \mathbf{b}\} + p(s-s_0), \mathbf{c}\} = \\ &= \sum_{m=0}^N \exp\{ik[m(s-s_0), \mathbf{a}]\} \cdot \sum_{n=0}^N \exp\{ik[n(s-s_0), \mathbf{b}]\} \cdot \sum_{p=0}^N \exp\{ik[p(s-s_0), \mathbf{c}]\}. \end{aligned}$$

Функция $L(s-s_0)$ была впервые получена М. Лауэ и носит его имя.

Введем обозначения, удобные для последующих преобразований (см. (3.26)):

$$\Psi_a = \frac{k}{2}[(s-s_0), \mathbf{a}],$$

$$\Psi_b = \frac{k}{2}[(s-s_0), \mathbf{b}],$$

$$\Psi_c = \frac{k}{2}[(s-s_0), \mathbf{c}].$$

После подстановки выражений (3.26) в формулу для суммарной амплитуды (3.24) последняя примет вид

$$E = E(t) \cdot L(s-s_0) = E(t) \cdot \sum_{m=0}^N \exp(ikm\Psi_a) \cdot \sum_{n=0}^N \exp(ikn\Psi_b) \cdot \sum_{p=0}^N \exp(ikp\Psi_c). \quad (\text{П.7.1})$$

В формуле (П.7.1) каждая сумма представляет геометрическую прогрессию, причем первый член прогрессии $a_1 = 1$, а знаменатель прогрессии

$$q = \exp\{-ik[(s-s_0), \mathbf{a}]\} = \exp(-2i\Psi_a). \quad (\text{П.7.2})$$

Сумма членов такого ряда определяется формулой

$$S_n = \frac{a_1(1 - q^n)}{1 - q}. \quad (\text{П.7.3})$$

Используя соотношение (П.7.3), легко получить выражения для каждого сомножителя в (П.7.1):

$$\begin{aligned} \sum_0^N \exp(2im\psi_a) &= \frac{1 - \exp(2iN\psi_a)}{1 - \exp(2i\psi_a)}; \\ \sum_0^N \exp(2im\psi_b) &= \frac{1 - \exp(2iN\psi_b)}{1 - \exp(2i\psi_b)}; \\ \sum_0^N \exp(2im\psi_c) &= \frac{1 - \exp(2iN\psi_c)}{1 - \exp(2i\psi_c)}. \end{aligned} \quad (\text{П.7.4})$$

Для получения суммарной интенсивности необходимо значение амплитуды умножить на ее комплексно-сопряженное значение. Тогда в результате несложных преобразований, учитывая формулы Эйлера

$$\begin{aligned} \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2} &= \cos x, \\ \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i} &= \sin x \end{aligned}$$

и тригонометрические соотношения

$$\begin{aligned} 2\cos^2 \frac{\alpha}{2} &= 1 + \cos \alpha, \\ 2\sin^2 \frac{\alpha}{2} &= 1 - \cos \alpha, \end{aligned}$$

для каждого сомножителя в (П.7.4) получим следующие выражения:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^N \exp(ikm\psi_a) \cdot \sum_{m=0}^N \exp(-ikm\psi_a) &= \left[\frac{1 - \exp(2iN\psi_a)}{1 - \exp(2i\psi_a)} \frac{1 - \exp(-2iN\psi_a)}{1 - \exp(-2i\psi_a)} \right] = \\ &= \frac{1 - \exp(-2iN\psi_a) - \exp(2iN\psi_a) + 1}{1 - \exp(-2i\psi_a) - \exp(2i\psi_a) + 1} = \frac{2[1 - \cos 2N\psi_a]}{2[1 - \cos 2\psi_a]} = \\ &= \frac{2\sin^2(N\psi_a)}{2\sin^2(\psi_a)} = \frac{\sin^2(N\psi_a)}{\sin^2(\psi_a)}; \\ \sum_{m=0}^N \exp(ikm\psi_b) \cdot \sum_{m=0}^N \exp(-ikm\psi_b) &= \frac{\sin^2(N\psi_b)}{\sin^2(\psi_b)}; \\ \sum_{m=0}^N \exp(ikm\psi_c) \cdot \sum_{m=0}^N \exp(-ikm\psi_c) &= \frac{\sin^2(N\psi_c)}{\sin^2(\psi_c)}. \end{aligned}$$

Следовательно, выражение для суммарной интенсивности в точке M может быть записано в виде

$$I = \left(\frac{E(t)}{R} \right)^2 \cdot [L(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)]^2 = \left(\frac{E(t)}{R} \right)^2 \cdot \prod_{a,b,c} \frac{\sin^2(N\Psi_{a,b,c})}{\sin^2 \Psi_{a,b,c}} \quad (\text{П.7.5})$$

Анализ полученной функции (П.7.5) показывает, что главные максимумы находятся в точках $\Psi_a = \pi h$, $\Psi_b = \pi k$, $\Psi_c = \pi l$, где h, k, l — целые числа, т. е.

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] = \pi h, \\ \Psi_b &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k, \\ \Psi_c &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] = \pi l \end{aligned} \quad (\text{П.7.6})$$

Главные максимумы имеют величину

$$I_{\max} = \left(\frac{E}{R} \right)^2 (N^3)^2.$$

Положения побочных максимумов определяются при

$$\begin{aligned} \Psi_a &= h \pm \frac{3}{2N}, h \pm \frac{5}{2N}, \dots, h \pm \frac{n}{2N}, \dots; \\ \Psi_b &= h \pm \frac{3}{2N}, h \pm \frac{5}{2N}, \dots, h \pm \frac{n}{2N}, \dots; \\ \Psi_c &= h \pm \frac{3}{2N}, h \pm \frac{5}{2N}, \dots, h \pm \frac{n}{2N}, \dots, \end{aligned}$$

где n — нечетные числа.

Амплитуды побочных максимумов быстро убывают с ростом количества рассеивающих центров N .

Уравнения Лауэ и их связь с векторной формой уравнения дифракции

Запишем условия максимумов функции Лауэ (П.7.6):

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] = \pi h, & \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] &= \pi h, \\ \Psi_2 &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k, \Rightarrow \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k, \Rightarrow \\ \Psi_3 &= \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] = \pi l & \frac{\pi}{\lambda} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] &= \pi l \\ & & [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{a}] &= h, \\ & & \Rightarrow [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{b}] &= k, \\ & & [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{c}] &= l. \end{aligned} \quad (\text{П.7.7})$$

Докажем вначале векторное тождество. Пусть \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — векторы атомной решетки, \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* — векторы обратной решетки. Тогда для любого вектора \mathbf{r} можно записать тождество

$$\mathbf{a}^*(\mathbf{r}, \mathbf{a}) + \mathbf{b}^*(\mathbf{r}, \mathbf{b}) + \mathbf{c}^*(\mathbf{r}, \mathbf{c}) \equiv \mathbf{r}. \quad (\text{П.7.8})$$

Действительно, запишем вектор \mathbf{r} в пространстве обратной решетки:

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*.$$

Умножая скалярно этот вектор последовательно на \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , получим

$$(\mathbf{a}, \mathbf{r}) = h, \quad (\mathbf{b}, \mathbf{r}) = k, \quad (\mathbf{c}, \mathbf{r}) = l,$$

что и доказывает тождество (П.7.8).

Теперь вернемся к условиям Лауэ. Умножим соответственно векторные равенства (П.7.7) на векторы \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* и сложим их:

$$\begin{aligned} [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{a}] &= h, \\ [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{b}] &= k, \\ [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda), \mathbf{c}] &= l; \\ \mathbf{a}^*(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda, \mathbf{a}) + \mathbf{b}^*(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda, \mathbf{b}) + \mathbf{c}^*(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda, \mathbf{c}) &= \\ &= \mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l = \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (\text{П.7.9})$$

Сравнивая полученное выражение (П.7.9) с тождеством (П.7.8), можно записать

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H} \text{ или } \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}.$$

Последнее выражение есть не что иное, как условие максимумов функции Лауэ и уравнение Вульфа — Брэгга в векторной форме.

Вывод формулы Дебая — Валлера (учет тепловых колебаний атомов)

Запишем выражение для мгновенной интенсивности, рассеянной на решетке, с учетом тепловых колебаний атомов (3.45) (см. параграф 3.8)

$$\begin{aligned} I = |\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*| &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j)} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{u}_{j'})} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}. \end{aligned}$$

Чтобы определить среднее значение интенсивности, необходимо усреднить второй экспоненциальный множитель в формуле (3.45).

Введем обозначение $(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}) = p_{jj'}$. Тогда выражение (3.45) для среднего значения интенсивности на колеблющейся решетке примет вид

$$\begin{aligned}\bar{I} &= \left(\frac{E_0}{R}\right) \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot \overline{e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R}\right) \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot \overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}}. \quad (\text{П.7.10})\end{aligned}$$

Двойная сумма в выражении (П.7.10) — это функция Лауэ. С учетом сказанного формула (7.10) примет вид

$$\bar{I} = \left(\frac{E_0}{R}\right) \cdot \overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}} \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} = \mathbf{L}^2(\mathbf{H}) \cdot \overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}}. \quad (\text{П.7.11})$$

Экспоненту $\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}$ можно представить в виде степенного ряда:

$$\begin{aligned}\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}} &= 1 - i\bar{p}_{jj'} + \frac{(\bar{p}_{jj'})^2}{2!} - \frac{(\bar{p}_{jj'})^3}{3!} + \frac{(\bar{p}_{jj'})^4}{4!} + \dots = \\ &= 1 - ip_{jj'} - \frac{(\bar{p}_{jj'})^2}{2!} + i\frac{(\bar{p}_{jj'})^3}{3!} + \frac{(\bar{p}_{jj'})^4}{4!} + \dots \quad (\text{П.7.12})\end{aligned}$$

Поскольку противоположные и равновеликие смещения атомов равновероятны, то *одинаковы* и вероятности противоположных по знаку значений величин $p_{jj'}$ (допущения Дебая). Тогда все нечетные степени ряда можно положить равными нулю и переписать ряд (П.7.12) в виде

$$\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}} = 1 - \frac{\bar{p}_{jj'}^2}{2!} + \frac{\bar{p}_{jj'}^4}{4!} + \dots \quad (\text{П.7.13})$$

Следовательно, величина $\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}$ является действительной величиной. Так как смещения атомов малы по сравнению с величиной межатомного расстояния, можно опустить все члены ряда выше второго порядка. Тогда выражение для экспоненты (П.7.13) примет вид

$$\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}} \approx 1 - \frac{\bar{p}_{jj'}^2}{2}. \quad (\text{П.7.14})$$

Используя свойства степенных рядов при $\alpha \ll 1$

$$e^{-\alpha} = 1 - \frac{\alpha}{1!} + \frac{\alpha^2}{2!} - \frac{\alpha^3}{3!} + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} + \dots \approx 1 - \alpha,$$

выражение (П.7.14) можно переписать в виде

$$\overline{e^{-i\bar{p}_{jj'}}} \approx 1 - \frac{\bar{p}_{jj'}^2}{2} \approx e^{-\frac{\bar{p}_{jj'}^2}{2}}. \quad (\text{П.7.15})$$

Для величины $\bar{p}_{jj'}$ выше было введено обозначение $\bar{p}_{jj'} = \overline{(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}$. Подставив в это выражение значения вектора \mathbf{H} (см. формулу (3.33), получим

$$\bar{p}_{jj'} = \overline{(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})} = 2k \sin \theta \cdot \overline{(u_j - u_{j'})} = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot \overline{(u_j - u_{j'})}. \quad (\text{П.7.16})$$

Тогда для $\overline{p_{jj'}^2}$ можно записать

$$\overline{p_{jj'}^2} = \frac{16 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot \overline{(u_j - u_{j'})^2}, \quad (\text{П.7.17})$$

где

$$\overline{(u_j - u_{j'})^2} = \overline{(u_j)^2} - 2\overline{(u_j u_{j'})} + \overline{(u_{j'})^2}. \quad (\text{П.7.18})$$

Условия, использованные Дебаем при выводе уравнения рассеянной интенсивности на кристаллической решетке с учетом тепловых колебаний (тепловые колебания атомов происходят независимо друг от друга; противоположные по направлению равновеликие смещения атомов равновероятны), позволяют записать

$$\overline{(u_j)^2} = \overline{(u_{j'})^2} = \overline{(u_s)^2}; \overline{(u_j u_{j'})} = 0. \quad (\text{П.7.19})$$

Здесь $\overline{(u_s)^2}$ — среднее значение квадрата смещений атомов из положения равновесия при тепловом движении.

С учетом (П.7.19) выражение для $\overline{p_{jj'}^2}$ можно упростить:

$$\overline{p_{jj'}^2} = \frac{16 \pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot 2\overline{u_{jj'}^2} = \frac{16 \pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot 2\overline{u_s^2}. \quad (\text{П.7.20})$$

Подставляя полученное в (П.7.20) значение параметра $\overline{p_{jj'}^2}$ в выражение для средней интенсивности (П.7.10) и учитывая (П.7.15), получаем

$$\begin{aligned} \bar{I} &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot \overline{e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot \overline{e^{-i p_{jj'}}} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \overline{e^{-i p_{jj'}}} \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} = L^2(\mathbf{H}) \cdot e^{-\frac{\overline{p_{jj'}^2}}{2}} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot L^2(H) \cdot \exp \left[- \left(\frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \overline{u_s^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{П.7.21})$$

Введем обозначение для показателя степени экспоненты:

$$M = 8 \pi \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \overline{u_s^2}. \quad (\text{П.7.22})$$

Тогда выражение (П.7.21) для среднего значения интенсивности примет вид

$$\bar{I} = \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot L^2(H) \cdot e^{-2M}. \quad (\text{П.7.23})$$

Значение усредненной интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного кристаллической решеткой с учетом тепловых колебаний атомов, впервые было получено П. Дебаем в 1913 г. и позже уточнено шведским физиком И. Валлером.

Параметр M получил в теории рассеяния название «температурный фактор» или «фактор Дебая — Валлера».

К выводу формулы Дебая

При выводе уравнения для среднего значения интенсивности рассеяния на молекулах разреженного газа (уравнение Дебая) (формула Дебая) использовался интеграл (см. параграф 3.9, формулу (3.66))

$$\overline{I(\mathbf{S})} = \sum_j^n \sum_{j'}^n f_j f_{j'} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \cdot \frac{\sin \alpha d\alpha d\varphi}{4\pi^2}.$$

Интеграл типа

$$\int \exp(ia \cos x) \cdot \sin x dx$$

часто встречается в теории дифракции. Поэтому проведем его подробное вычисление.

Перепишем этот интеграл, разделив переменные интегрирования:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^\pi e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \cdot \frac{\sin \alpha d\alpha}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{iSr_{jj'} \cos \alpha} d(\cos \alpha).$$

Тогда первый интеграл равен 2π , а второй интеграл известен¹. В результате несложных вычислений получаем

$$\begin{aligned} & 2\pi \frac{1}{4\pi} \frac{1}{iSr_{jj'}} e^{iSr_{jj'} \cos \alpha} \Big|_\pi^0 = \frac{1}{2iSr_{jj'}} (e^{iSr_{jj'}} - e^{-iSr_{jj'}}) = \\ & = \frac{1}{2iSr_{jj'}} [\cos(iSr_{jj'}) + i \sin(iSr_{jj'}) - \cos(iSr_{jj'}) + i \sin(iSr_{jj'})] = \\ & = \frac{1}{2iSr_{jj'}} 2i \sin(Sr_{jj'}) = \frac{\sin(Sr_{jj'})}{Sr_{jj'}}. \end{aligned}$$

Таким образом, среднее значение интенсивности в формуле (3.66) будет иметь вид

$$\overline{I(\mathbf{S})} = \sum_j^n \sum_{j'}^n f_j f_{j'} \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{i(\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jj'})} \cdot \frac{\sin \alpha d\alpha d\varphi}{4\pi^2} = \frac{\sin(Sr_{jj'})}{Sr_{jj'}}. \quad (\text{П.7.24})$$

Полученное выражение (П.7.24) получило в литературе название *формулы Дебая*.

¹ См. например: Смирнов В. И. Курс высшей математики : в 5 т. Т. 1. М. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1954.

Вывод системы дисперсионных уравнений для многоволнового случая

В главе 4 (см. параграф 4.3) рассматривается поведение волнового поля в динамическом приближении в кристаллической решетке на основе дисперсионных уравнений для двухволнового случая. Приведем вывод этой системы уравнений в общем случае для n -волн.

Рассмотрим решение уравнения (4.9)

$$\Delta \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} + 4\pi \text{rot}(\text{rot} \chi \mathbf{D}) = 0$$

в виде набора волн типа

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \mathbf{D}_m \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_0 + \mathbf{H}, \mathbf{r})]} = \sum_m \mathbf{D}_m \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_m, \mathbf{r})]} = e^{i\omega t} \cdot \sum_m \mathbf{D}_m \cdot e^{i(\mathbf{K}_m, \mathbf{r})}.$$

Если среда представляет собой кристаллическую решетку и, следовательно, распределение электронной плотности имеет трехмерную периодичность (см. параграф 3.10), уравнение (4.9) можно преобразовать и, не решая его, получить очень важные законы поведения волнового поля в кристалле.

Используя соотношения (4.2)

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E},$$

и (4.9), произведение $\chi \mathbf{D}$ можно записать как

$$\chi \mathbf{D} = \sum_H \sum_m \chi_H \cdot \mathbf{D}_m e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_m - \mathbf{H}, \mathbf{r})]}. \quad (\text{П.7.25})$$

Введем новый индекс суммирования $n = m + H$ и заменим вектор $\mathbf{K}_m - \mathbf{H}$ на $\mathbf{K}_m + \mathbf{H} = \mathbf{K}_n$. Тогда выражение (П.7.25) можем записать как

$$\chi \mathbf{D} = \sum_m \sum_n \chi_{n-m} \cdot \mathbf{D}_m e^{i[\omega t - \mathbf{K}_n, \mathbf{r}]}. \quad (\text{П.7.26})$$

Если обозначить

$$\sum_m \chi_{n-m} \cdot \mathbf{D}_m = (\chi \mathbf{D})_n,$$

формула (П.7.26) примет вид

$$\chi \mathbf{D} = \sum_n (\chi \mathbf{D})_n \cdot \exp i[\omega t - (\mathbf{K}_n, \mathbf{r})]. \quad (\text{П.7.27})$$

Напомним некоторые соотношения векторной алгебры. Если вектор $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ имеет вид плоской волны

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A} \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}, \mathbf{r})]},$$

можно легко получить следующие векторные соотношения-заготовки:

$$\text{div} = i(K, \mathbf{U}(\mathbf{r}, t)); \quad (\text{П.7.28})$$

$$\text{rot } \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = -i[\mathbf{K}, \mathbf{U}(\mathbf{r}, t)]; \quad (\text{П.7.29})$$

$$\text{rot}(\text{rot } \mathbf{U}(\mathbf{r}, t)) = |\mathbf{K}|^2 \cdot \mathbf{U}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{K}(\mathbf{K}, \mathbf{U}(\mathbf{r}, t)) = |\mathbf{K}|^2 \cdot [\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)]_{\mathbf{K}}, \quad (\text{П.7.30})$$

где $[\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)]_{\mathbf{K}}$ — компонента вектора $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$, перпендикулярная вектору \mathbf{K} .

Подставив выражения (П.7.27) для $\chi \mathbf{D}$ и (4.2) для \mathbf{D} , а также формулы (П.7.28)— (П.7.30) в уравнение (4.9), получим

$$\begin{aligned} -|\mathbf{K}_n|^2 \cdot \sum_n \mathbf{D}_n \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_n, \mathbf{r})]} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \sum_n \mathbf{D}_n \cdot e^{i[\omega t - (\mathbf{K}_n, \mathbf{r})]} = \\ = -|\mathbf{K}_n|^2 \cdot \sum_H \chi_H \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r})} \cdot \sum_n \mathbf{D}_n \cdot e^{i(\mathbf{K}_n, \mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (\text{П.7.31})$$

После несложных преобразований, исключая временную зависимость, уравнение (П.7.31) примет вид

$$\frac{|\mathbf{K}_n|^2 - k^2}{|\mathbf{K}_n|^2} \cdot \sum_n \mathbf{D}_n \cdot e^{i(\mathbf{K}_n, \mathbf{r})} = \sum_m \sum_n \chi_{m-n} \cdot \mathbf{D}_n e^{i(\mathbf{K}_n, \mathbf{r})}. \quad (\text{П.7.32})$$

Условием для выполнения равенства (П.7.32) является тождественное равенство коэффициентов при соответствующих экспонентах, т. е.

$$\frac{|\mathbf{K}_n|^2 - k^2}{|\mathbf{K}_n|^2} \cdot \mathbf{D}_n = \sum_m \chi_{m-n} \cdot (\mathbf{D}_m)_n. \quad (\text{П.7.33})$$

Выражение (П.7.33) и есть система дисперсионных уравнений, связывающая волновые векторы и их амплитуды.

Приложение 8

Длины волн излучений в структурном анализе

Таблица П.8.1

Длины волн электромагнитных колебаний

Волны электромагнитных колебаний	Значение
Гамма-лучи (γ -лучи)	10^{-11} — 10^{-9} см
Рентгеновские лучи	10^{-10} — 10^{-9} см
Ультрафиолетовые лучи	$10^{-7} \div (0,4 \cdot 10^{-4})$ см
Видимый свет	$(0,4 \cdot 10^{-4}) \div (0,7 \cdot 10^{-4})$ см
Инфракрасные лучи	$(0,7 \cdot 10^{-4}) \div 0,01$ см
Радиоволны	0,01 см — 3—4 км

Таблица П.8.2

**Длины волн K-серий элементов,
используемых в качестве антикатодов**

Химический элемент	Атомный номер	Длина волны, Å			Порог возбуждения U, В
		K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}	
Хром (Cr)	24	2,290	2,085	2,085	5950
Железо (Fe)	26	1,936	1,757	1,757	7100
Кобальт (Co)	27	1,789	1,621	1,621	7700
Никель (Ni)	28	1,658	1,500	1,500	8300
Медь (Cu)	29	1,540	1,392	1,392	9000
Молибден (Mo)	42	0,7093	0,6323	0,6323	20 000
Родий (Rh)	45	0,6132	0,5456	0,5456	23 400
Палладий (Pd)	46	0,5854	0,5205	0,5205	24 500
Серебро (Ag)	47	0,5594	0,4970	0,4970	25 600
Вольфрам (W)	74	0,2090	0,1844	0,1844	69 500

Примечание. Линии K-серии вольфрама никогда не используются в качестве монохроматического излучения.

Таблица П.8.3

Длины волн де Бройля для электронов

Ускоряющее напряжение U , кВ	Длина волны де Бройля без учета релятивистских поправок $\lambda_{\text{кл}}$, Å	Длина волны электронов с учетом релятивистских поправок $\lambda_{\text{рел}}$, Å
100	0,039	0,037
400	0,019	0,016
600	0,016	0,0159

Приложение 9

Основные закономерности и структурные характеристики кристаллов

Таблица П.9.1

Законы погасаний для примитивной (P), гранецентрированной (F) и объемноцентрированной (I) решеток

$N = h^2 + k^2 + l^2$	$n = h + k + l$	P	F	I
1 = 1 + 0 + 0	1 + 0 + 0 = 1	+	-	-
2 = 1 + 1 + 0	1 + 1 + 0 = 2	+	-	+
3 = 1 + 1 + 1	1 + 1 + 1 = 3	+	+	-
4 = 2 ² + 0 + 0	2 + 0 + 0 = 2	+	+	+
5 = 2 ² + 1 + 0	2 + 1 + 0 = 3	+	-	-
6 = 2 ² + 1 + 1 = 2 ² + 2 + 0	2 + 1 + 1 = 4 = 2 + 2 + 0	+	-	+
7	—	-	-	-
8 = 2 ² + 2 ² + 0	2 + 2 + 0 = 4	+	+	+
9 = 3 ² + 0 + 0 = 2 ² + 2 ² + 1	3 + 0 + 0 = 3 = 2 + 2 + 1 = 5	+	-	-
10 = 3 ² + 1 + 0	3 + 1 + 0 = 4	+	-	+
11 = 3 ² + 1 + 1	3 + 1 + 1 = 5	+	+	-
12 = 2 ² + 2 ² + 2 ²	2 + 2 + 2 = 6	+	+	+
13 = 3 ² + 2 ² + 0	3 + 2 + 0 = 5	+	-	-
14 = 3 ² + 2 ² + 1	3 + 2 + 1 = 6	+	-	+
15	—	-	-	-

Таблица П.9.2

Индексы Миллера первых десяти рефлексов для простых кубических кристаллов

Примитивная кубическая ячейка K6		Объемноцентрированная кубическая ячейка K8		Гранецентрированная кубическая ячейка K12		Кубическая ячейка типа алмаза K4	
$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl
1	100	2	110	3	111	3	111

Примитивная кубическая ячейка К6		Объемноцентрированная кубическая ячейка К8		Гранецентрированная кубическая ячейка К12		Кубическая ячейка типа алмаза К4	
2	110	4	200	4	200	8	220
3	111	6	211	8	220	11	311
4	200	8	220	11	311	16	400
5	210	10	310	12	222	19	331
6	211	12	222	16	400	24	422
7	—	14	321	19	331	27	333, 511
8	220	16	400	20	420	32	440
9	300, 221	18	411, 330	24	422	35	531
10	310	20	420	27	333, 511	40	620
11	311	—	—	—	—	—	—

Таблица П.9.3

**Установочные брэгговские углы для монокристалла кремния $a = 5,4306 \text{ \AA}$
и соответствующие экстинкционные длины Λ**

hkl	$\lambda = 1,5405 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha)$			$\lambda = 0,7093 \text{ \AA} (\text{MoK}\alpha)$			$\lambda = 0,5594 \text{ \AA} (\text{AgK}\alpha)$		
	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм
111	14,2	28,4	18,3/20,8	6,5	13,0	41,4/42,4	5,1	10,2	52,7/53,6
220	23,6	47,2	15,4/22,7	10,6	21,2	36,5/39,2	8,4	16,8	46,8/48,9
400	34,5	69,0	16,5/46,3	15,2	30,4	42,9/49,7	11,9	23,8	55,4/60,6
422	44,0	88,0	—	18,7	37,4	48,1/60,4	14,7	29,4	62,7/71,9
333	47,5	95,0	—	19,8	39,6	71,4/92,7	15,5	31,0	93,3/108,9
440	53,4	106,8	15,6/54,1	22,0	44,0	54,1/74,4	17,0	34,0	70,8/85,3
444	79,4	158,8	6,2/6,6	27,0	54,0	66,9/113,2	20,9	41,8	89,2/119,7

Таблица П.9.4

Установочные брэгговские углы для монокристалла германия $a = 5,657 \text{ \AA}$

hkl	$\lambda = 1,5405 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha)$			$\lambda = 0,7093 \text{ \AA} (\text{MoK}\alpha)$			$\lambda = 0,5594 \text{ \AA} (\text{AgK}\alpha)$		
	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм
111	14,2	28,4	18,3/20,8	6,5	13,0	41,4/42,4	5,1	10,2	52,7/53,6
220	23,6	47,2	15,4/22,7	10,6	21,2	36,5/39,2	8,4	16,8	46,8/48,9
400	34,5	69,0	16,5/46,3	15,2	30,4	42,9/49,7	11,9	23,8	55,4/60,6
422	44,0	88,0	—	18,7	37,4	48,1/60,4	14,7	29,4	62,7/71,9

hkl	$\lambda = 1,5405 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha)$			$\lambda = 0,7093 \text{ \AA} (\text{MoK}\alpha)$			$\lambda = 0,5594 \text{ \AA} (\text{AgK}\alpha)$		
	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм	θ	2θ	$\Lambda_{\Sigma}/\Lambda_{\pi}$, мкм
333	47,5	95,0		19,8	39,6	71,4/92,7	15,5	31,0	93,3/108,9
440	53,4	106,8	15,6/54,1	22,0	44,0	54,1/74,4	17,0	34,0	70,8/85,3
444	79,4	158,8	6,2/6,6	27,0	54,0	66,9/113,2	20,9	41,8	89,2/119,7

Таблица П.9.5

Углы между некоторыми плоскостями в кубическом кристалле

$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$	Угол между плоскостями с индексами Миллера $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ в кубическом кристалле					
(100)	(100)	90	90	—	—	—	—
	(110)	45	90	—	—	—	—
	(111)	54° 44'	—	—	—	—	—
	(210)	26° 34'	63° 26'	90°	—	—	—
	(211)	35° 16'	65° 54'	—	—	—	—
	(221)	48° 11'	70° 32'	—	—	—	—
	(311)	25° 14'	72° 27'	—	—	—	—
(110)	(110)	0°	60°	90°	—	—	—
	(111)	35° 16'	90°	—	—	—	—
	(210)	18° 26'	50° 46'	71° 34'	90°	—	—
	(211)	30° 01'	54° 44'	73° 13'	90°	—	—
	(221)	19° 28'	45°	76° 22'	—	—	—
	(311)	31° 29'	64° 47'	90°	—	—	—
(111)	(111)	0°	70° 32'	—	—	—	—
	(210)	39° 14'	75° 02'	—	—	—	—
	(211)	19° 48'	61° 52'	90°	—	—	—
	(221)	15° 28'	54° 44'	78° 54'	—	—	—
	(311)	29° 30'	58° 30'	79° 58'	—	—	—
(211)	(211)	0°	33° 33'	48° 11'	60°	70° 32'	80° 24'
	(221)	17° 43'	35° 16'	47° 07'	65° 54'	74° 12'	82° 12'
	(311)	19° 08'	42° 24'	60° 30'	75° 45'	90°	—
(221)	(221)	0°	27° 16'	38° 57'	63° 37'	83° 37'	90°
(311)	(311)	0°	35° 06'	50° 29'	62° 58'	84° 47'	—

Таблица П.9.6

Квадратичные формы

Сингония	Вид квадратичной формы
Кубическая	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

Сингония	Вид квадратичной формы
Ромбическая	$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{a}{h}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + \left(\frac{c}{l}\right)^2$
Гексагональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$
Моноклинная	$\frac{1}{d} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac} \right) + \left(\frac{k}{b}\right)^2$
Общая формула для любой сингонии	$\frac{1}{d^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*) + 2hl(\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*) + 2kl(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Суворов Эрнест Витальевич

ДИФРАКЦИОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие для академического бакалавриата

Формат $70 \times 100^{1/16}$.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 24,52.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru