Теплофизические свойства твердых тел

Лекция 1

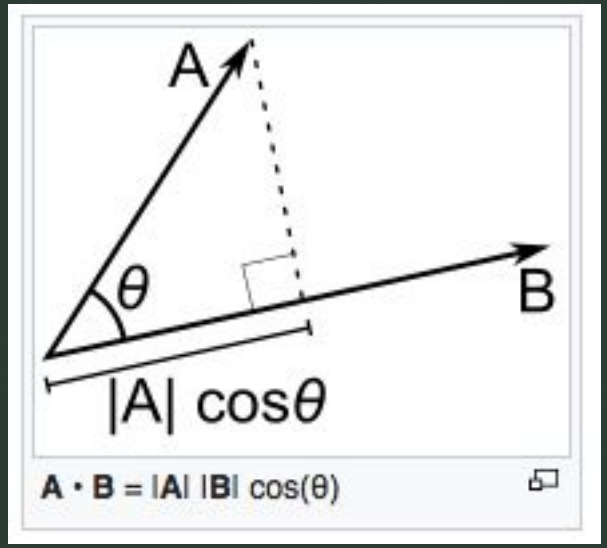
- Дифракция в кристаллах.
- Обратная решетка.
- Зоны Бриллюэна.
- Форм-фактор.
- Температурная зависимость линий отражения.

Векторные операции: скалярное и векторное произведение

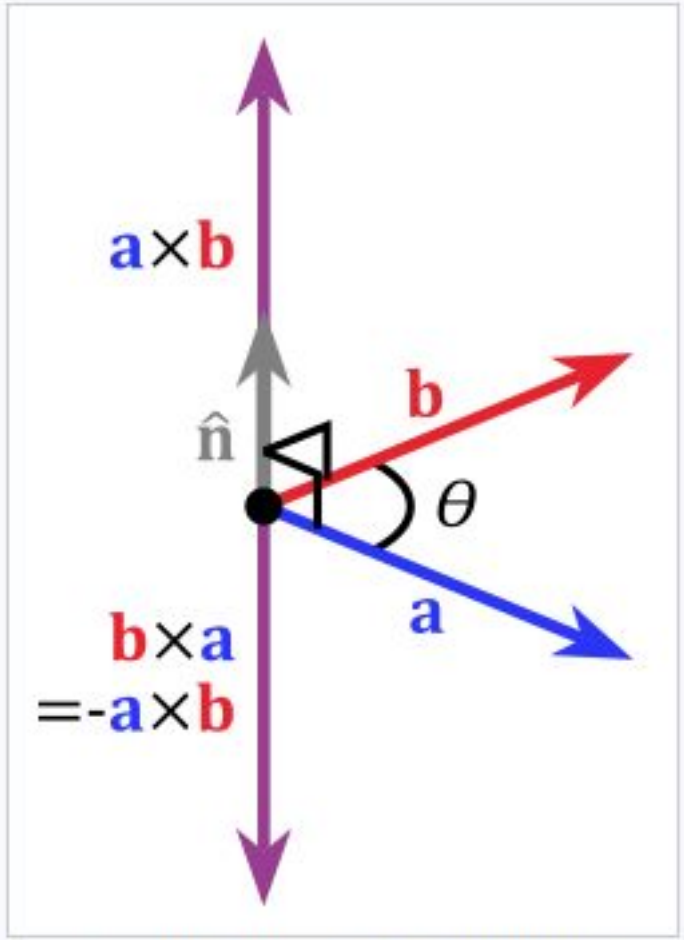
Скалярное произведение – операция над двумя векторами, результатом которой будет скаляр не зависящий от системы координат и характеризующий длины векторов и угол между ними.

$$\langle \mathbf{a}, \mathbf{b} \rangle,$$
$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}),$$
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b},$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n.$$



Векторные операции: скалярное и векторное произведение



Векторное произведение в трёхмерном пространстве.

Если два вектора $\vec{a}$ и $\vec{b}$ представлены в правом ортонормированном базисе,

$$\vec{a} = (a_x,\ a_y,\ a_z)$$
$$\vec{b} = (b_x,\ b_y,\ b_z)$$

то их векторное произведение имеет вид

$$[\vec{a},\ \vec{b}] = (a_y b_z - a_z b_y,\ a_z b_x - a_x b_z,\ a_x b_y - a_y b_x).$$

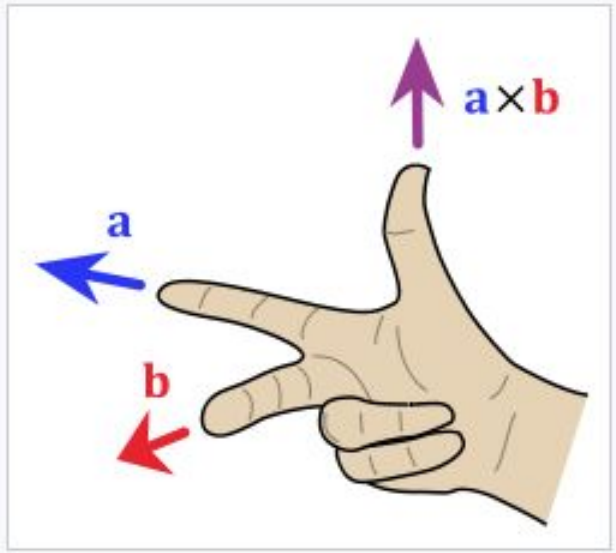
Для запоминания этой формулы удобно использовать мнемонический определитель:

$$[\vec{a},\ \vec{b}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix}$$

или

$$[\vec{a},\ \vec{b}]_i = \sum_{j,k=1}^{3} \varepsilon_{ijk} \cdot a_j \cdot b_k,$$

где ε_{ijk} — символ Леви-Чивиты.



Нахождение направления векторного произведения с помощью правила правой руки

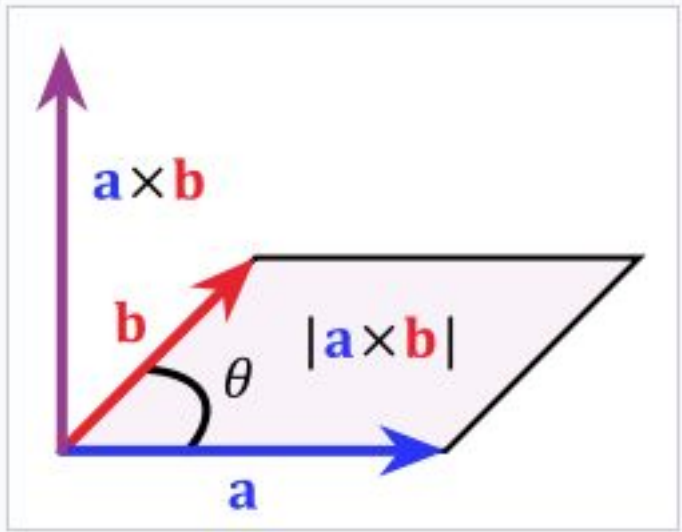


Рисунок 1: Площадь параллелограмма равна модулю векторного произведения.

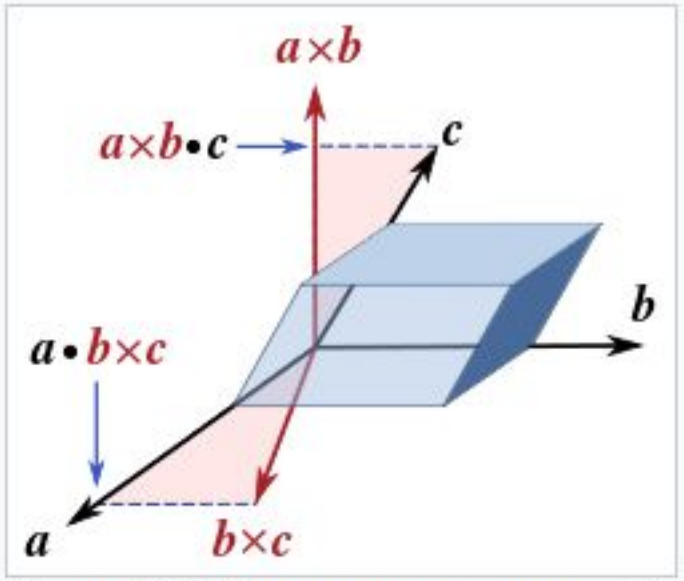


Рисунок 2: Объём параллелепипеда при использовании векторного и скалярного произведения векторов; пунктирные линии показывают проекции вектора **c** на **a** × **b** и вектора **a** на **b** × **c**, первым шагом является нахождение скалярных произведений.

- Экспонента: $e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}, x \in \mathbb{C}$

$e^{ix}=\cos(x)+i\sin(x)$

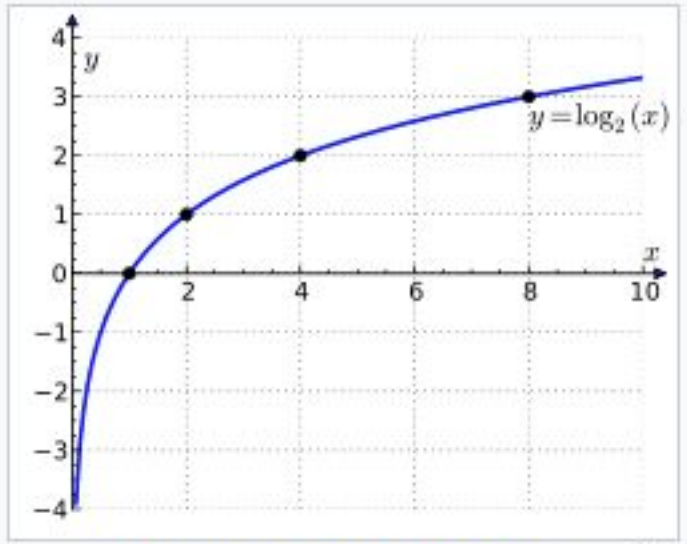


График двоичного логарифма

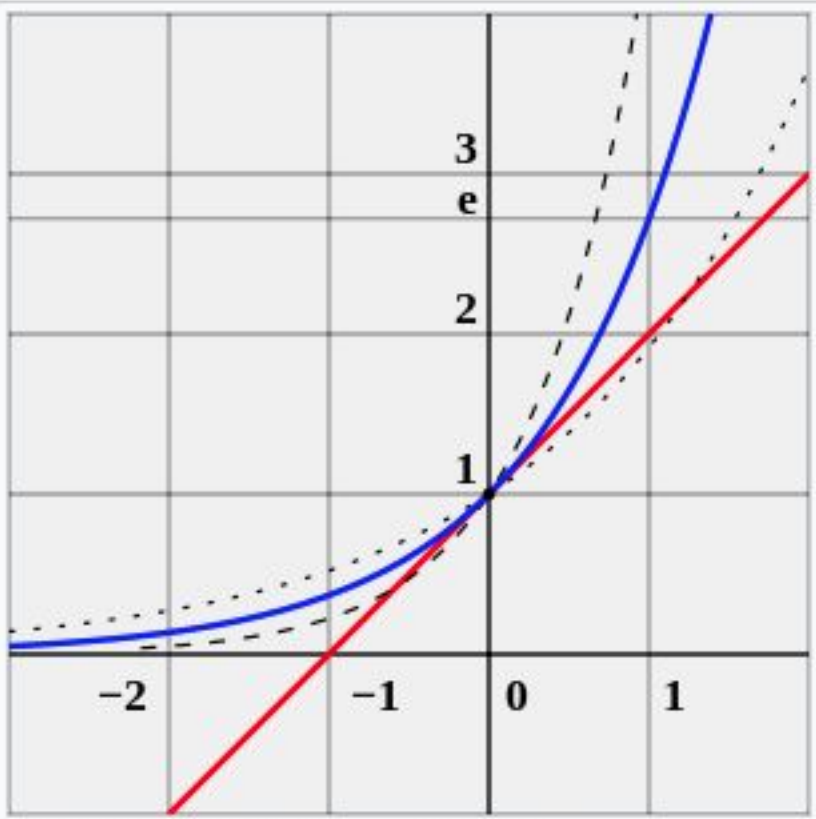


График экспоненты $y = e^x$ (синим).
Касательная (красным) в нуле у функции e^x наклонена на $\frac{\pi}{4}$ (45°).
Рядом для примера показаны $y = 2^x$ (точками) и $y = 4^x$ (пунктиром)

- Натуральный логарифм: $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{n+1}}{(n+1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} x^n}{n}$, для всех $-1 < x \leq 1$

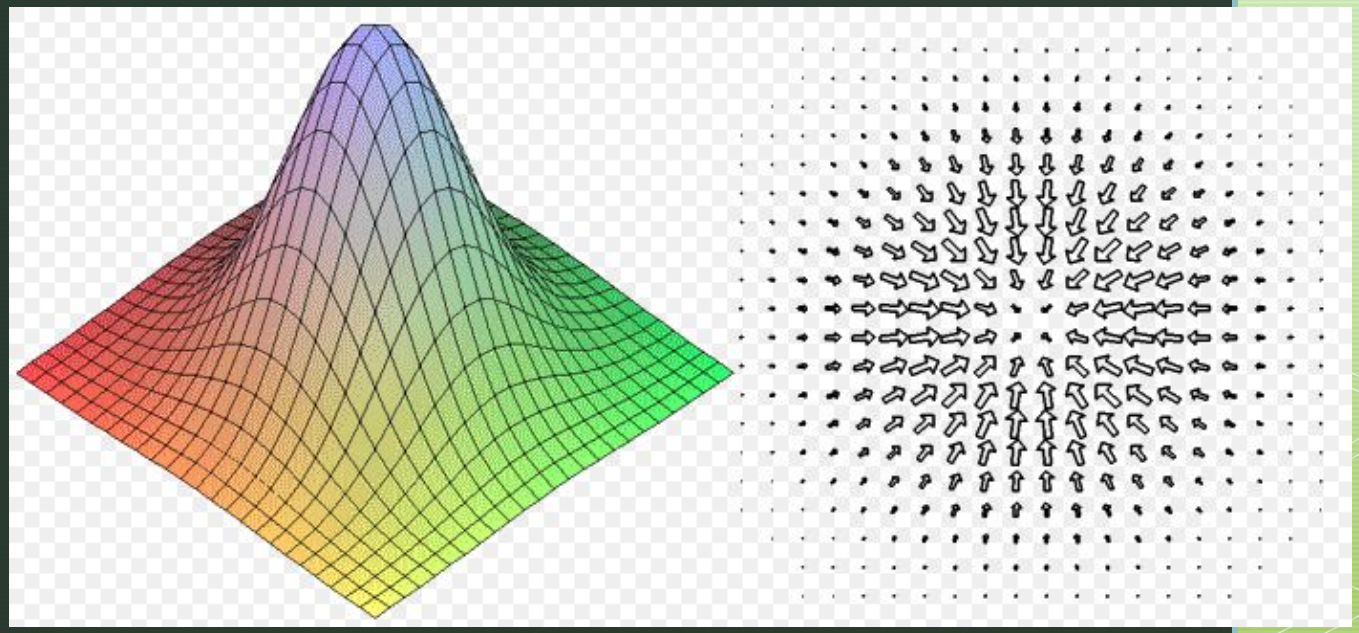
Ротор векторного поля дивергенция векторного поля, градиент

$\operatorname{grad}\varphi$

Градиентом скалярная функции $\varphi = \varphi(x, y, z)$ называется векторная функция с компонентами.

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \frac{\partial\varphi}{\partial y}, \frac{\partial\varphi}{\partial z}$$

$$\operatorname{grad}\varphi = \nabla\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\vec{e}_x + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\vec{e}_y + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\vec{e}_z$$



Ротор векторного поля дивергенция векторного поля, градиент

rot (F) =∇xF

Curl

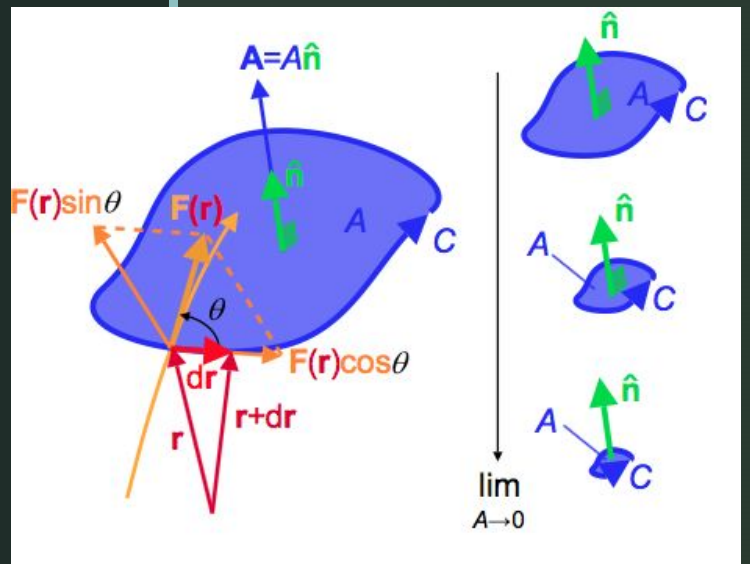
$$\mathrm{rot}_{\mathbf{n}}\,\mathbf{a} = \lim_{\Delta S \to 0} \frac{\oint\limits_L \mathbf{a}\cdot d\mathbf{r}}{\Delta S}.$$

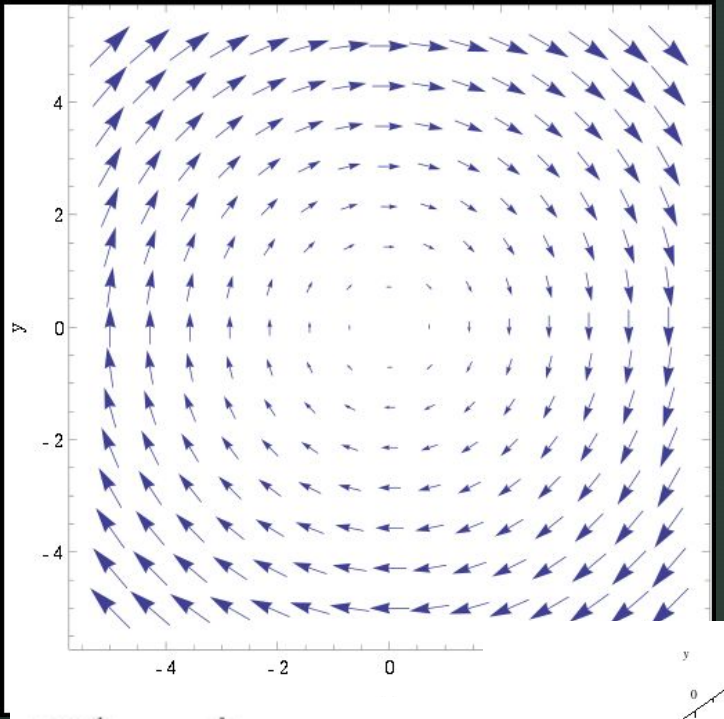
$$\mathrm{rot}\ \mathbf{F} = \nabla \times \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \mathbf{F} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix}$$

$$\mathrm{rot}\ (F_x\mathbf{e}_x + F_y\,\mathbf{e}_y + F_z\mathbf{e}_z) =$$
$$= (\partial_y F_z - \partial_z F_y)\,\mathbf{e}_x + (\partial_z F_x - \partial_x F_z)\,\mathbf{e}_y + (\partial_x F_y - \partial_y F_x)\,\mathbf{e}_z \equiv$$
$$\equiv \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}\right)\mathbf{e}_x + \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}\right)\mathbf{e}_y + \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right)\mathbf{e}_z$$

или

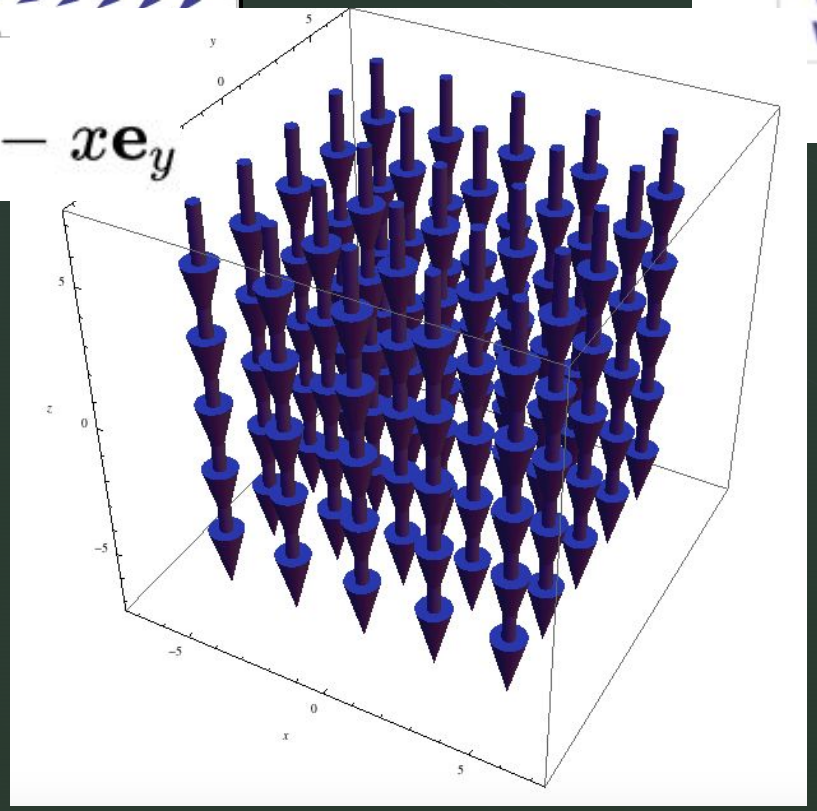
$$(\mathrm{rot}\ \mathbf{F})_x = \partial_y F_z - \partial_z F_y \equiv \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}$$
$$(\mathrm{rot}\ \mathbf{F})_y = \partial_z F_x - \partial_x F_z \equiv \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}$$
$$(\mathrm{rot}\ \mathbf{F})_z = \partial_x F_y - \partial_y F_x \equiv \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}$$

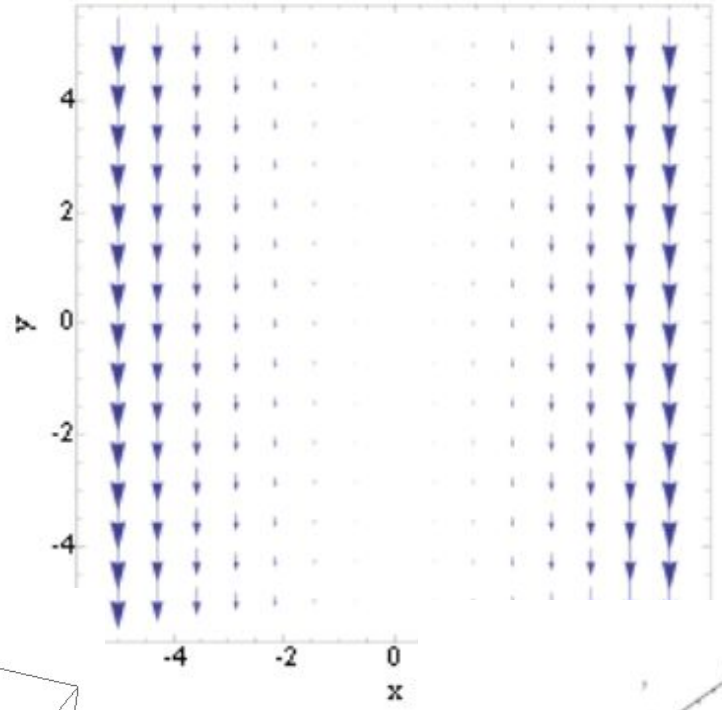




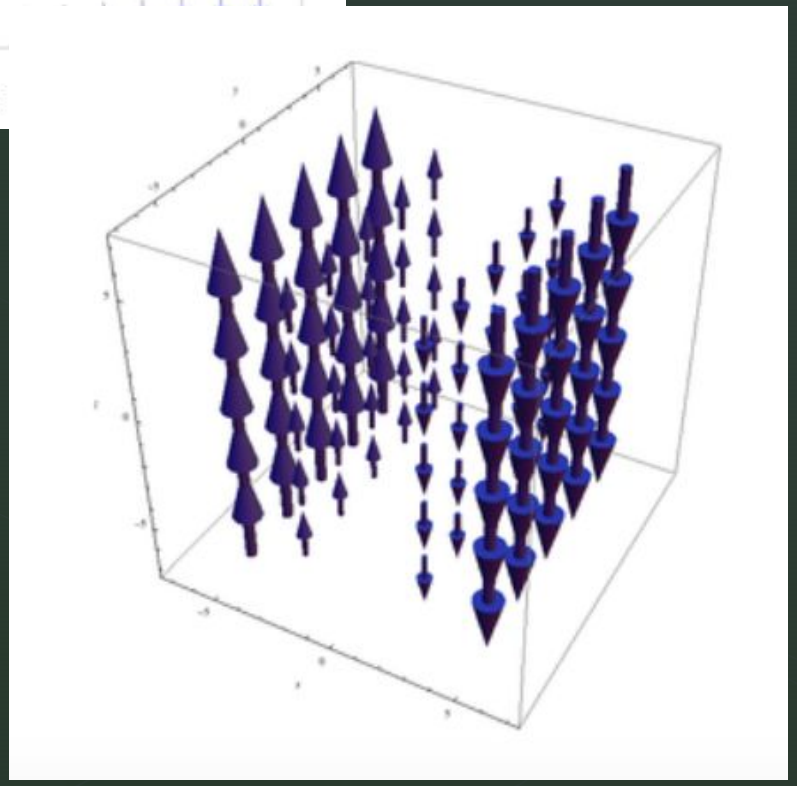
$$\mathbf{F}(x,y) = y\mathbf{e}_x - x\mathbf{e}_y$$

$$\mathbf{F} = \omega \times \mathbf{r}$$





$$F(x,y) = -x^2\mathbf{e}_y$$



Ротор векторного поля дивергенция векторного поля, градиент

$$\operatorname{div}\mathbf{F} = \lim_{V\to 0}\frac{\Phi_{\mathbf{F}}}{V}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

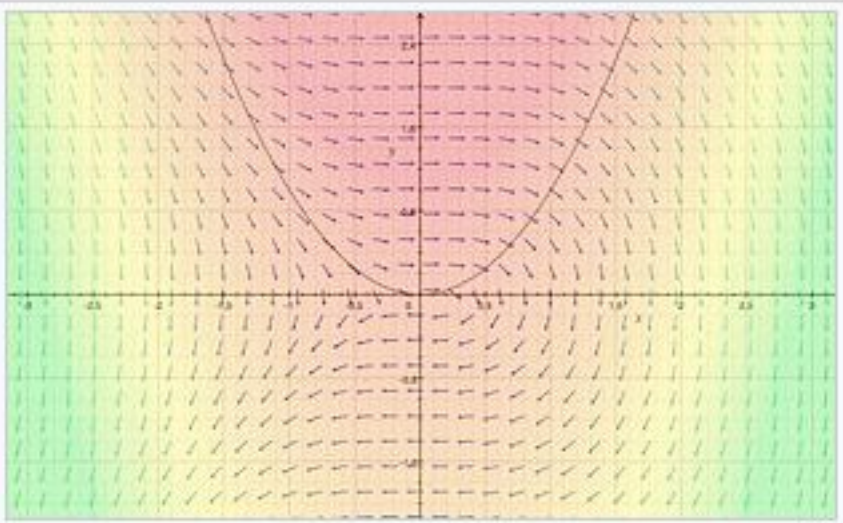
$$\operatorname{div}\mathbf{F} = \nabla\cdot\mathbf{F}$$

Φ_F – поток векторного поля F через сферическую поверхность площадью S, ограничивающую объем V.

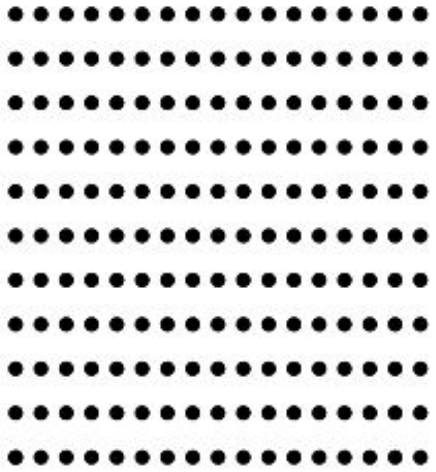
$\operatorname{div}\mathbf{F} > 0$ — точка поля является источником;

$\operatorname{div}\mathbf{F} < 0$ — точка поля является стоком;

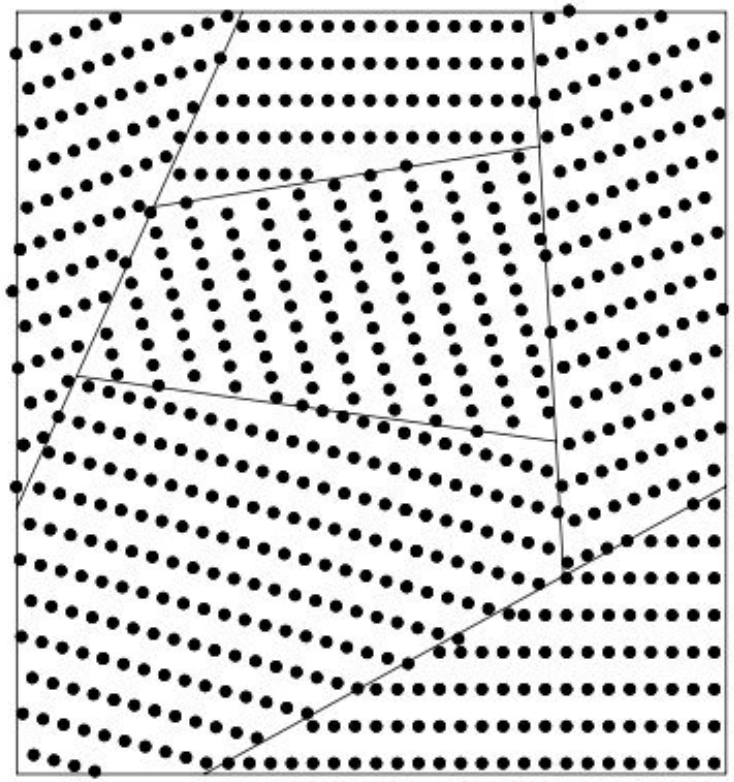
$\operatorname{div}\mathbf{F} = 0$ — стоков и источников нет, либо они компенсируют друг друга.



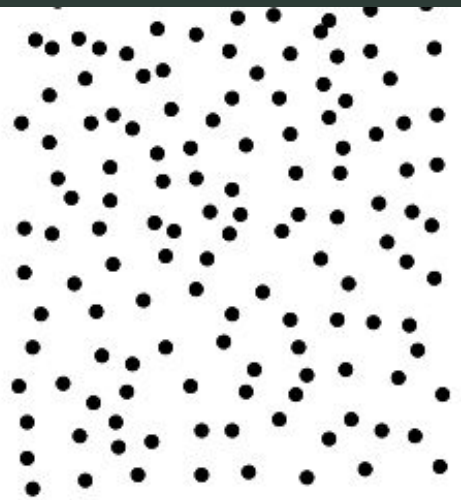
Векторная функция и её дивергенция, представленные в виде скалярного поля (красный цвет указывает на повышение, зелёный обозначает уменьшение



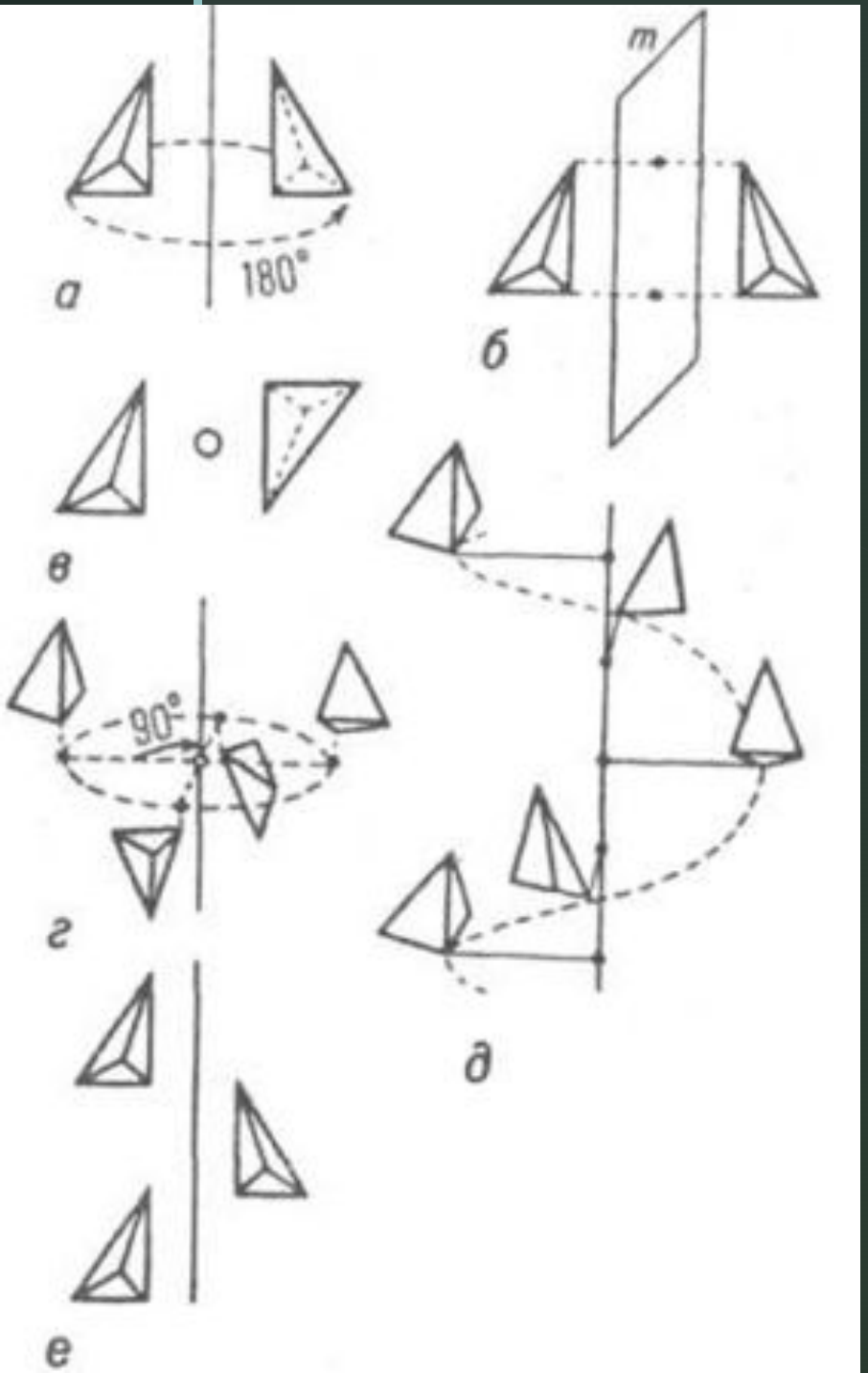
Кристалл
(монокристалл)



Поликристалл

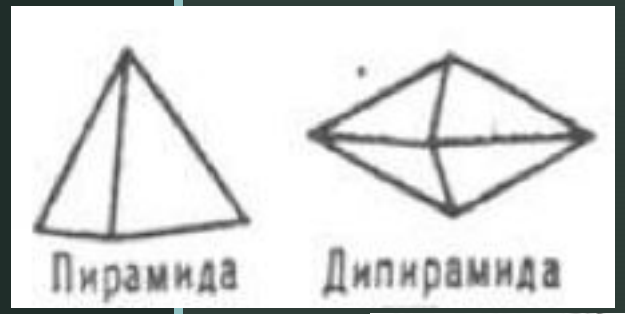


Аморфное
состояние



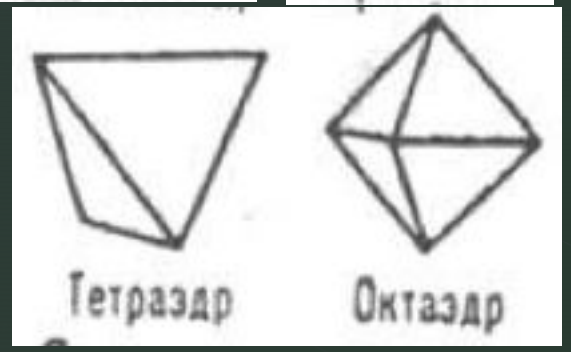
Симметрия кристаллов. При некоторых геометрических преобразованиях кристалл способен совмещаться с самим собой, оставаясь неизменным (инвариантным
а) поворот; б) отражение; в) инверсия; ш) инверсионный поворот; д) винтовой поворот; е) скользящее отражение

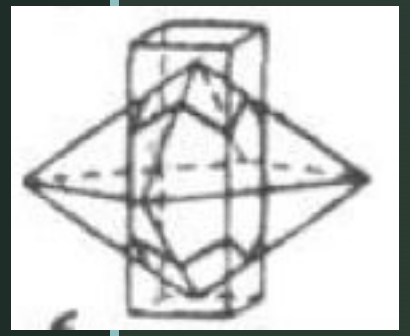
- Точечные группы симметрии обозначаются в символе Германа — Могена поворотные оси симметрии обозначают арабскими цифрами — 1, 2, 3, 4 и 6. Инверсионные оси обозначают арабскими цифрами с чёрточкой сверху — $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ и $\bar{6}$.
- При этом ось 2, которая является просто плоскостью симметрии, обозначается символом *m* (англ. mirror — зеркало).

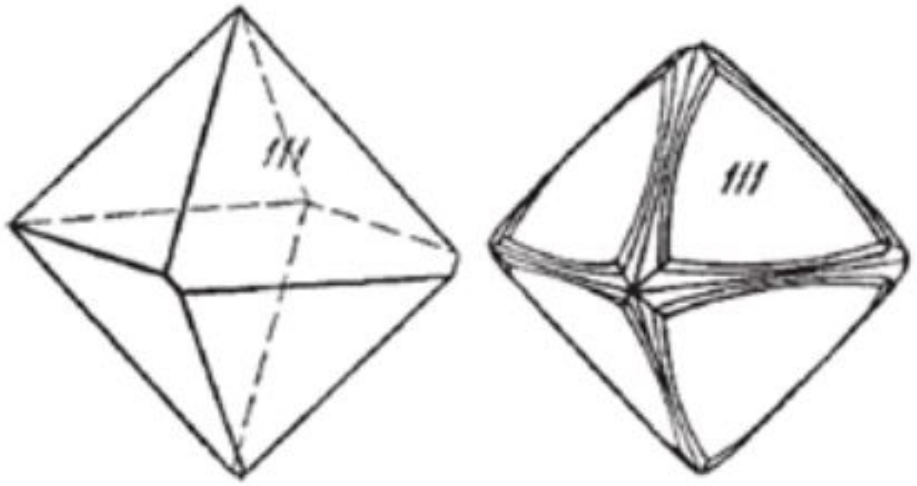

Пирамида
Дипирамида

Призма

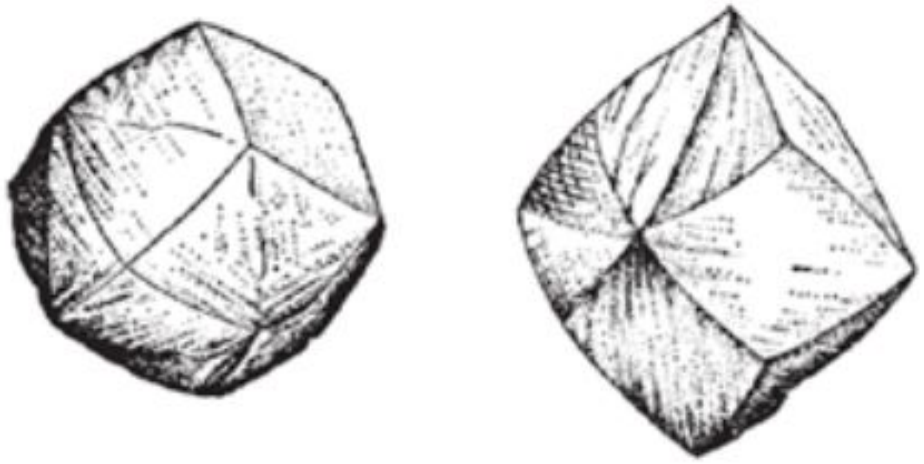
Ромбоэдр


Тетраэдр
Октаэдр

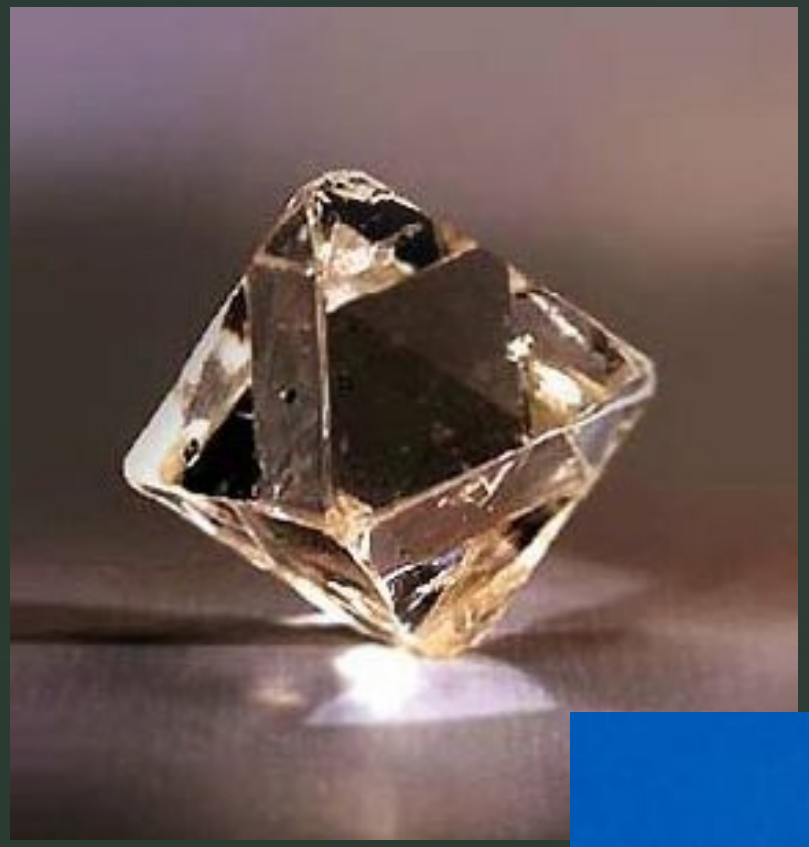


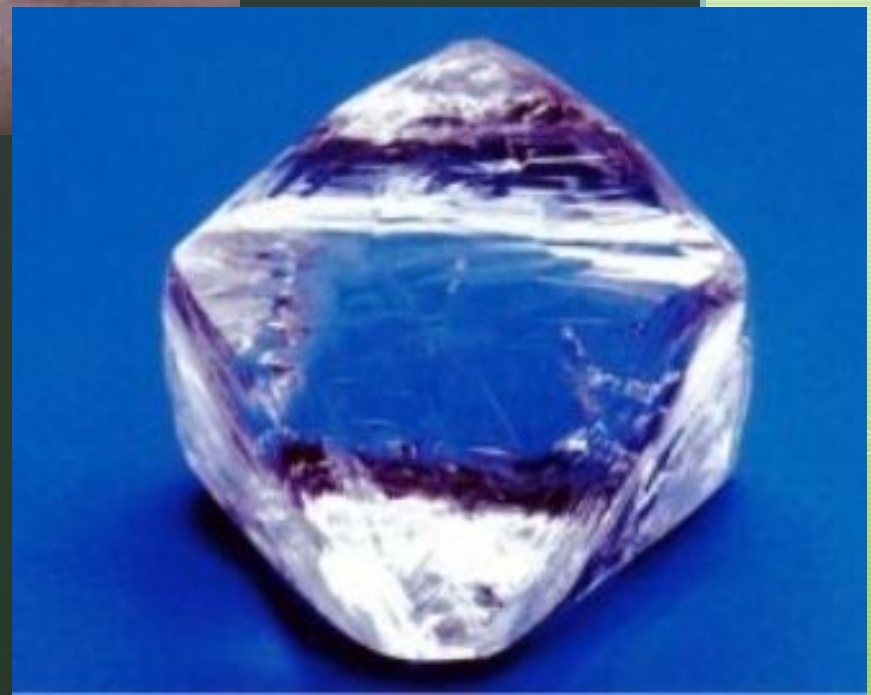


Кристаллы алмаза октаэдрического облика



Кривогранные кристаллы алмаза

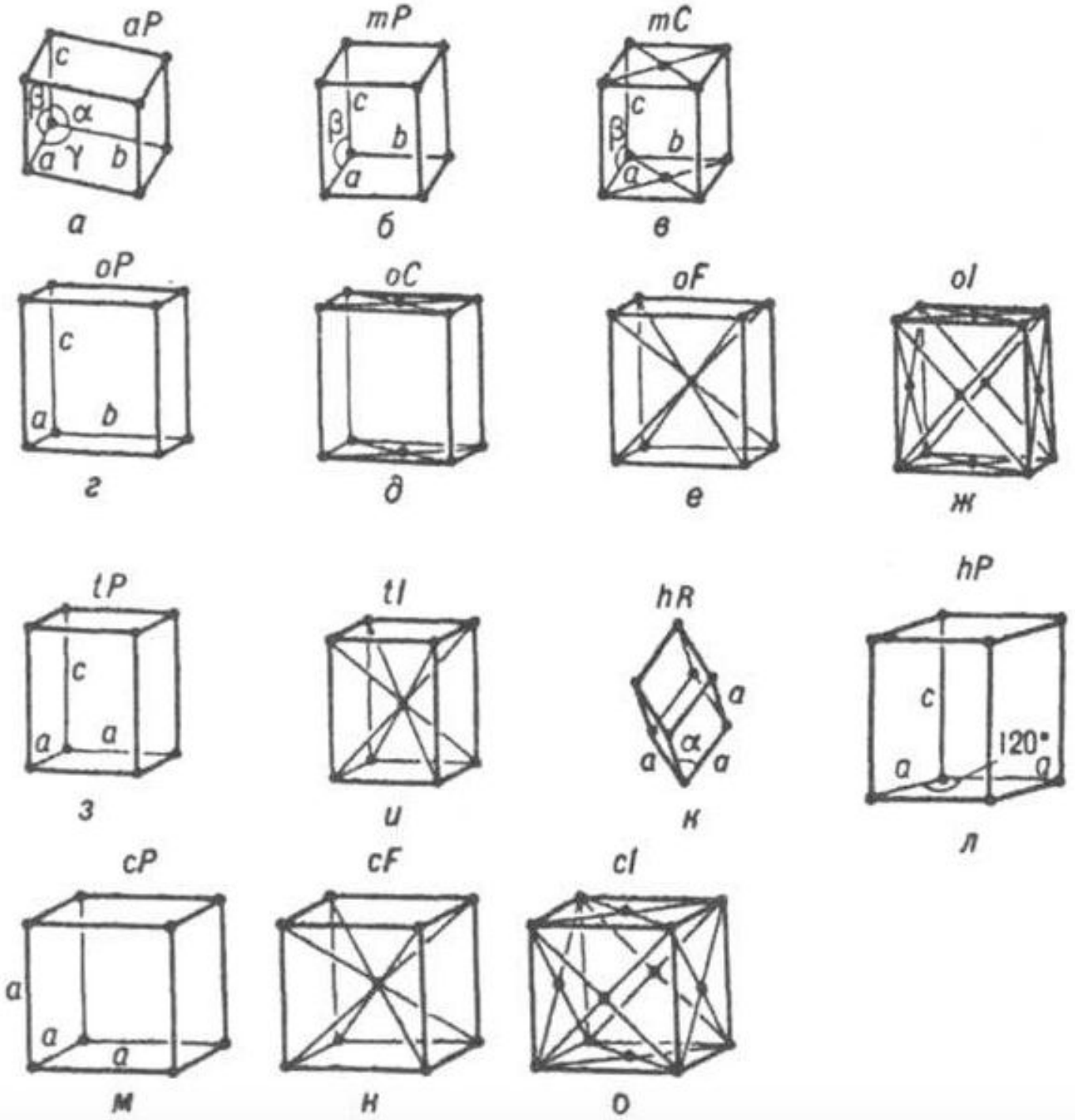




ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

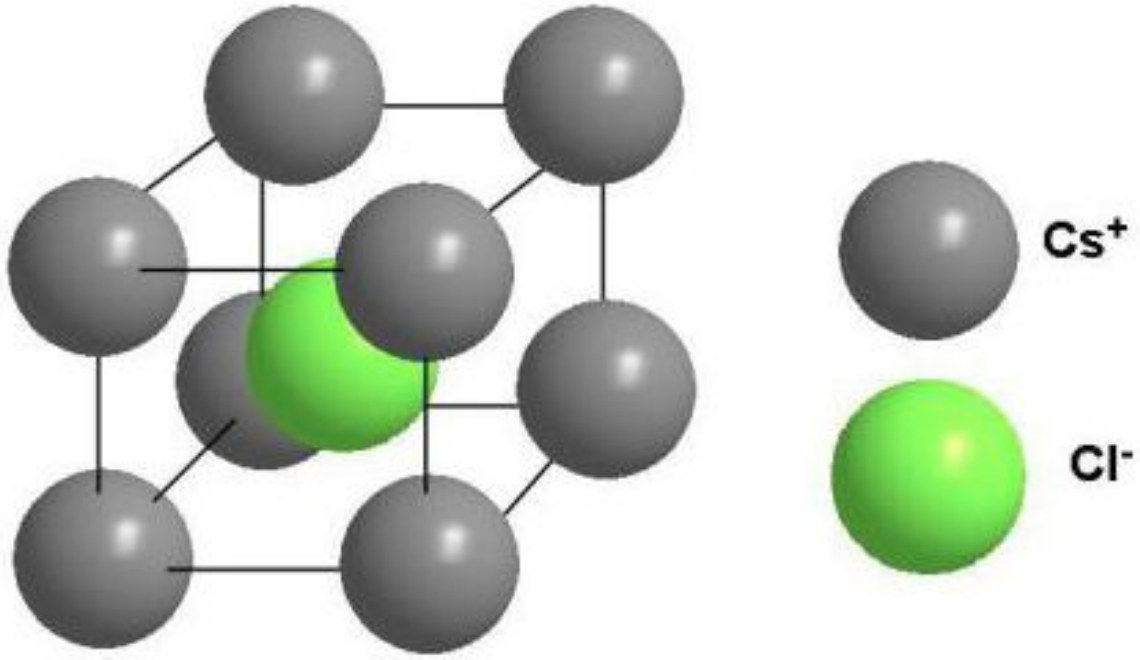
Сингония	Символ вида симметрии: международный (федоровский)	Символ вида симметрии: по Шёнфлису
Триклинная	1	C_1
$a \neq b \neq c$		
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$\bar{1}$	$C_i = S_2$
Моноклинная	m	$C_{1h} = C_s$
$a \neq b \neq c$		
$\alpha = \gamma = 90°$	2	C_2
$\beta \neq 90°$	$2/m$	C_{2h}
Ромбич.	$mm2$	C_{2v}
$a \neq b \neq c$	222	$D_2 = V$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	mmm	$D_{2h} = V_h$
Тетрагон.	4	C_4
$a = b \neq c$	$4/m$	C_{4h}
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4mm$	C_{4v}
	422	D_4
	$4/mmm$	D_{4h}
	$\bar{4}$	S_4
	$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$

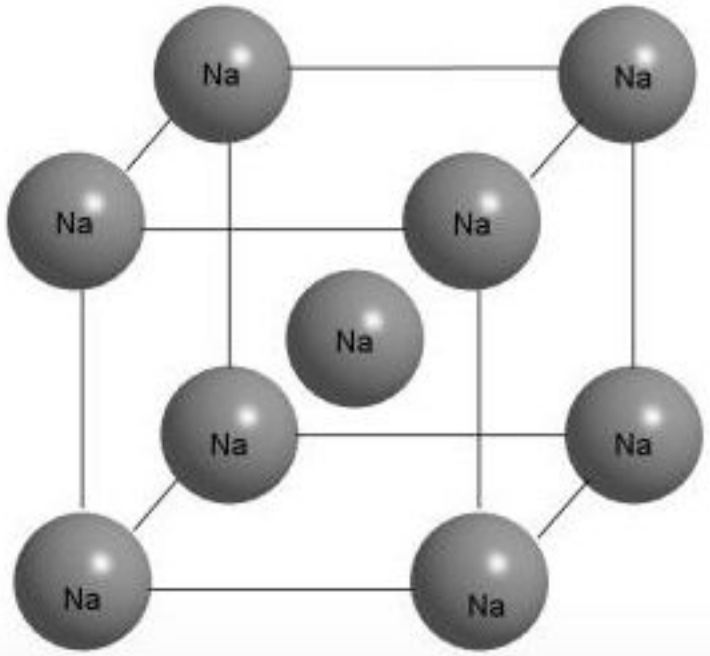
Сингония	Символ вида симметрии: международный (федоровский)	Символ вида симметрии: по Шёнфлису
Тригон.	3	C_3
$a = b = c$	32	D_3
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$3m$	C_{3v}
	$\bar{3}$	C_{3i}
	$\bar{3}m$	D_{3d}
Гексагон.	$\bar{6}$	C_{3h}
$a = b \neq c$	$\bar{6}m2$	D_{3h}
$\alpha = \beta = 90°$	6	C_6
$\gamma = 120°$		
	622	D_6
	$6/m$	C_{6h}
	$6mm$	C_{6v}
	$6/mmm$	D_{6h}
Кубич.	23	T
$a = b = c$	$m\bar{3}$	T_h
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\bar{4}3m$	T_d
	432	O
	$m\bar{3}m$	O_h



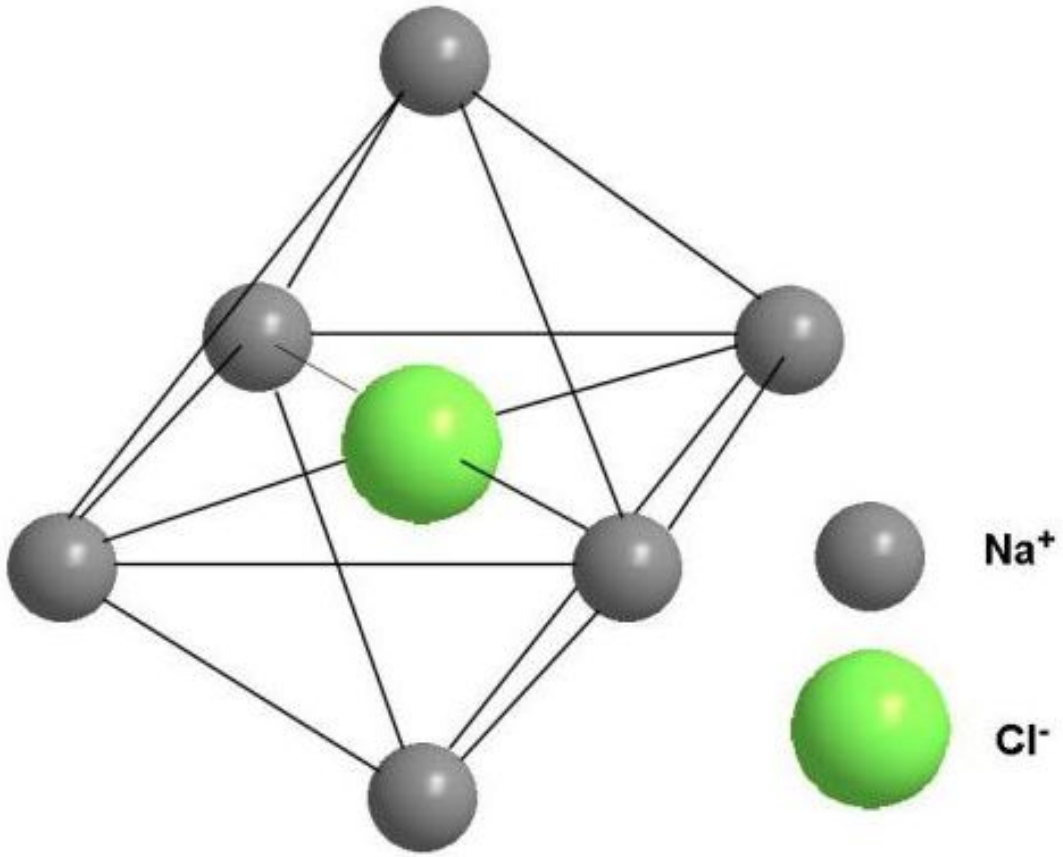
Решетки Браме: а – триклинная; б,в – моноклинные; г-ж – ромбические; з,и – тетрагональные; к – ромбоэдрическая; л – гексагональная; м-о – кубические.
а, б, г, з, к, м – примитивные; в, д, л – базоцентрированные; объемоцентрированные; Гранецентрированные.

К каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц – ***координационное число***





NaCl – ГЦК
CsCl – ОЦК
Na – ?



Кристаллическая структура
Постоянная решетки a, Å
Постоянная решетки c, Å

H^1 4K hcp 3.75 6.12																	He^4 2K hcp 3 57 5 83
Li 78K bcc 3 491	Be hcp 2 27 3.59											B rhomb	C diamond 3 567	N 20K cubic 5 66 (N_2)	O complex (O_2)	F	Ne fcc 4 46
Na 5K bcc 4 225	Mg hcp 3 21 5.21											Al fcc 4 05	Si diamond 5 430	P complex	S complex	Cl complex (Cl_2)	Ar 4K fcc 5 31
K 5K bcc 5 225	Ca fcc 5 58	Sc hcp 3 31 5 27	Ti hcp 2 95 4 68	V bcc 3 03	Cr bcc 2 88	Mn cubic complex	Fe bcc 2 87	Co hcp 2 51 4 07	Ni fcc 3 52	Cu fcc 3 61	Zn hcp 2.66 4 95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb	Se hex chains	Br complex (Br_2)	Kr 4K fcc 5.64
Rb 5K bcc 5 585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3 65 5.73	Zr hcp 3 23 5.15	Nb bcc 3 30	Mo bcc 3 15	Tc hcp 2 74 4 40	Ru hcp 2 71 4 28	Rh fcc 3 80	Pd fcc 3 89	Ag fcc 4 09	Cd hcp 2 98 5.62	In tetr. 3 25 4.95	Sn (α) diamond 6 49	Sb rhomb	Te hex chains	I complex (I_2)	Xe 4K fcc 6.13
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5 02	La hex. 3 77 ABAC	Hf hcp 3,19 5 05	Ta bcc 3 30	W bcc 3 16	Re hcp 2 76 4.46	Os hcp 2 74 4.32	Ir fcc 3 84	Pt fcc 3 92	Au fcc 4 08	Hg rhomb	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4 95	Bi rhomb	Po sc 3.34	At —	Rn —

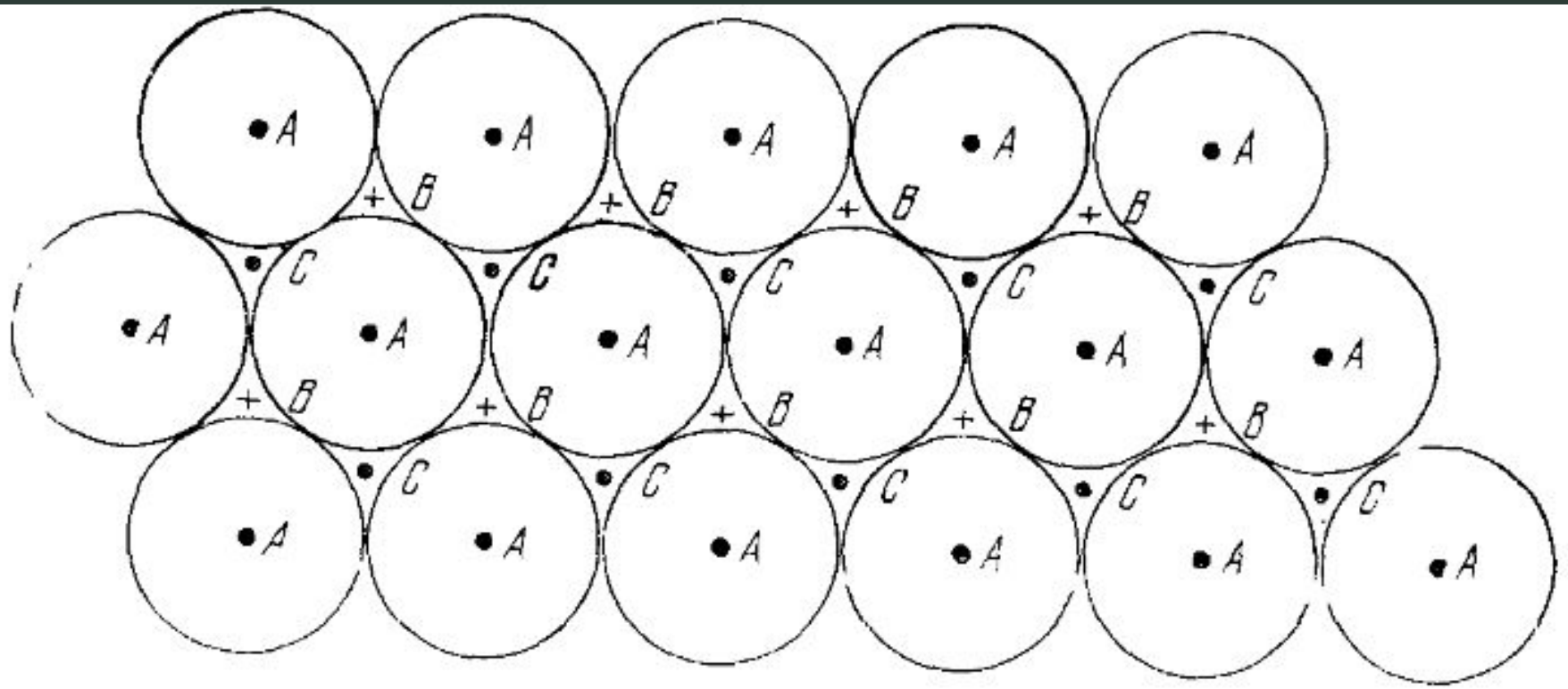


Рис. 1.27а. Плотноупакованные слои твердых шаров. Центры шаров помечены точками *A*. Шары второго слоя можно разместить над шарами первого слоя таким образом, что их центры займут положения *B* (или, что эквивалентно, положения *C*). Если шары второго слоя занимают положения *B*, то укладку шаров третьего слоя можно осуществить двумя способами: помещая их либо над *A*, либо над *C*. В первом случае получим последовательность слоев *ABABAB*... и структура является гексагональной структурой с плотной упаковкой. Во втором случае получим последовательность слоев *ABCABCABC*... и структура является кубической структурой с плотной упаковкой. Плоскостью плотной упаковки является плоскость (111), как показано на рис. 1.27б.

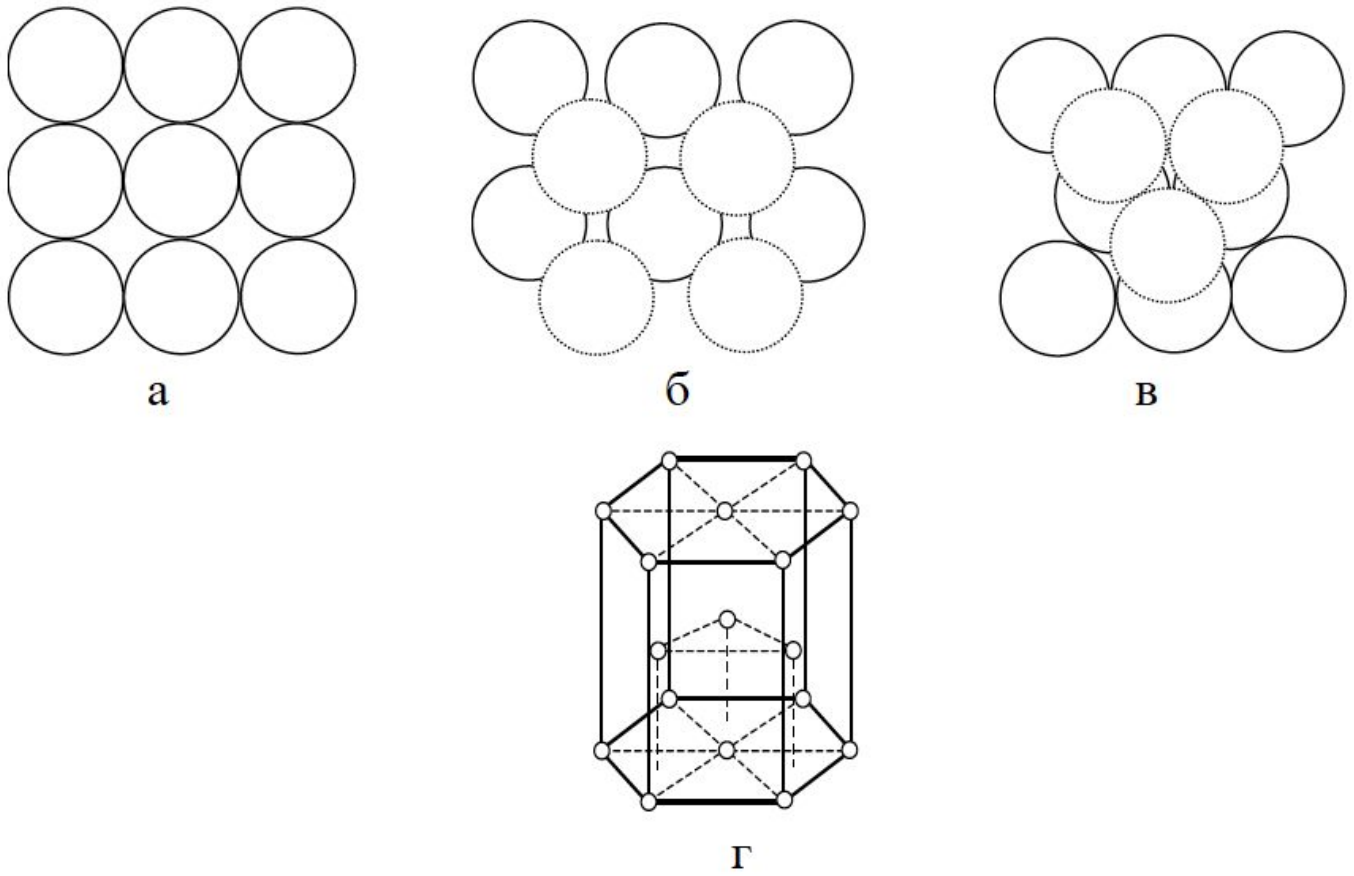
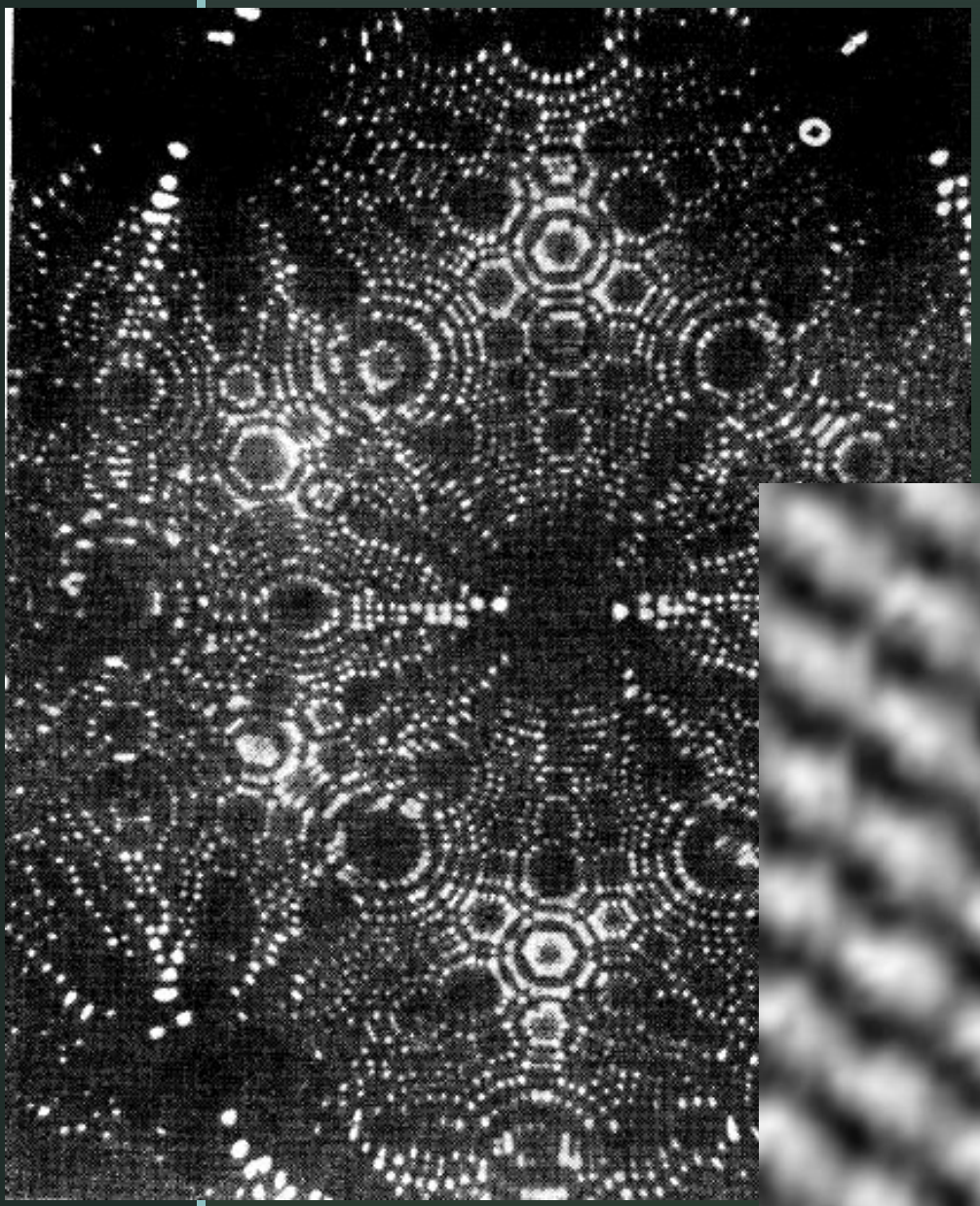


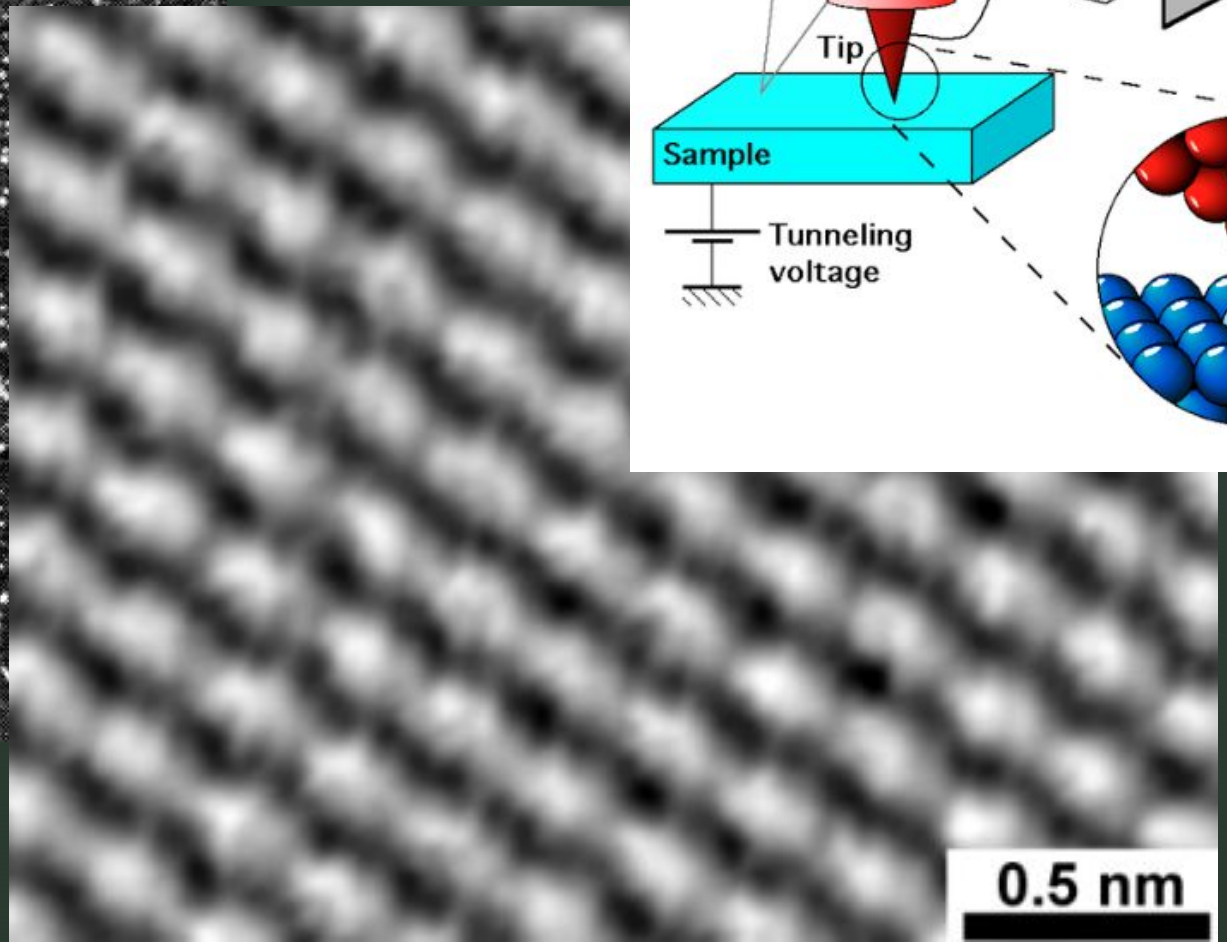
Рис.1.15. Упаковка атомов в случае ПК (а), ОЦК (б), ГПУ и ГЦК (в) решеток; ГПУ решетка атомов (г)

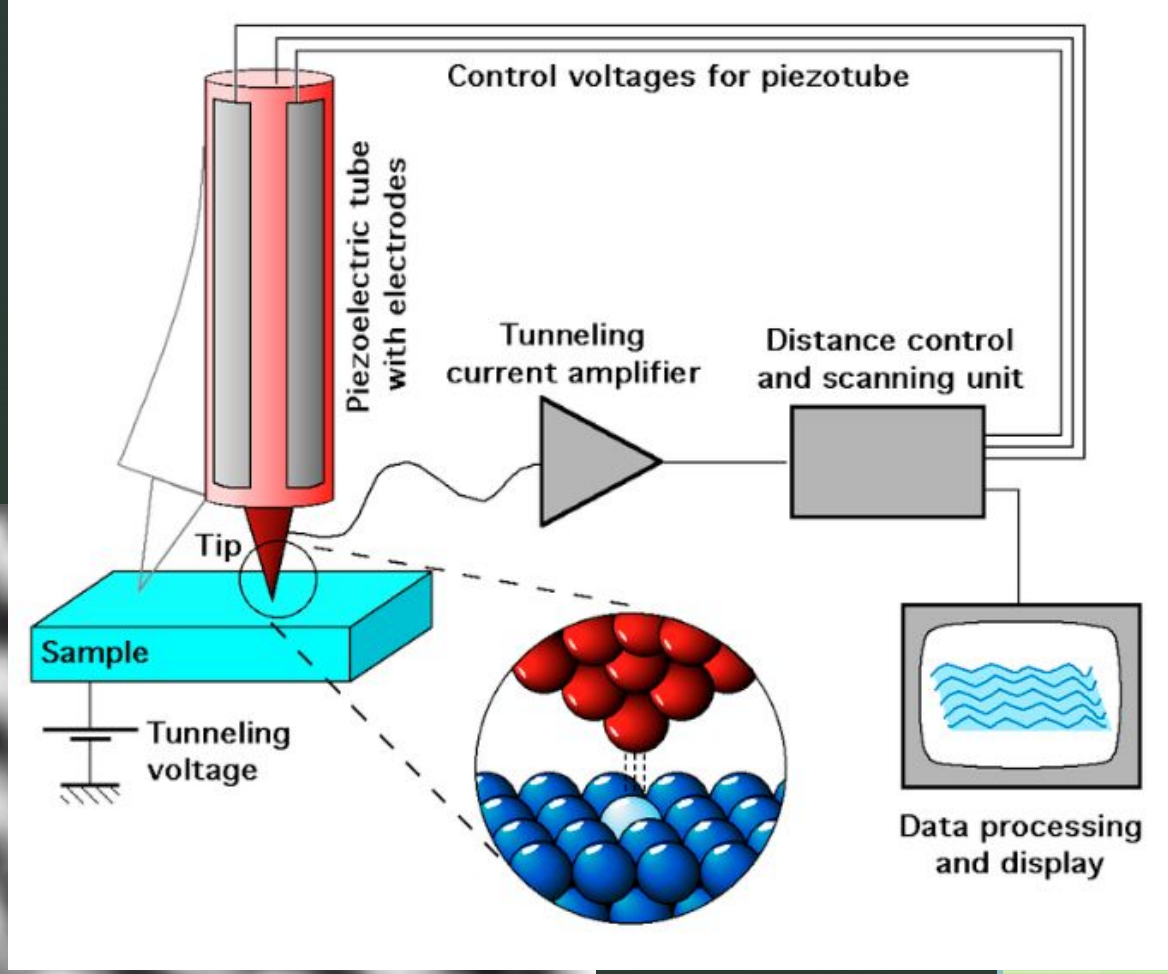
$$\eta = \frac{\pi}{6} \approx 0{,}52$$

$$\eta = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 / a^3 \approx 0{,}68$$

$$\eta = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 / a^3 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \approx 0{,}74$$




0.5 nm


Control voltages for piezotube
Piezoelectric tube with electrodes
Tunneling current amplifier
Distance control and scanning unit
Tip
Sample
Tunneling voltage
Data processing and display

Свободная элементарная частица описывается волновой функцией, зависящей от радиус-вектора $\vec{r}$ и времени t следующим образом:

$$\Psi(\vec{r},t) = C\exp\frac{i[\vec{p}\vec{r} - \varepsilon(\vec{p})t]}{\hbar}, \qquad (2.2)$$

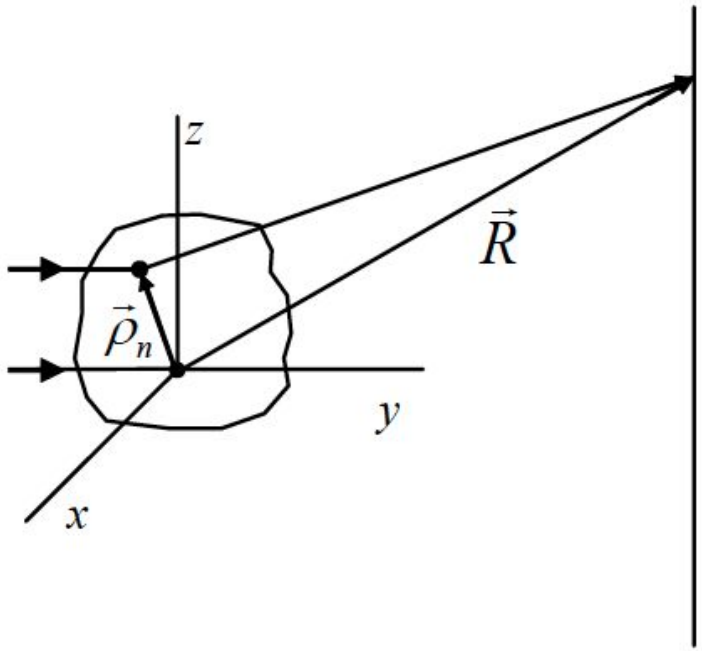
где $\vec{p}$ - импульс, $\hbar$ - постоянная Планка, а $\varepsilon(\vec{p})$ энергия частицы. Эта волновая функция носит название волны де-Бройля. Волновой вектор данной плоской волны $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$, а длина волны $\lambda_Б$ равна

$$\lambda_Б = 2\pi\hbar / p. \qquad (2.3)$$

Сферическая рассеянная волна, порожденная n-м атомом, имеет напряженность поля

$$E_n^{'}(\vec{R}) = E_{on} c \frac{\exp(ik\left|\vec{R} - \vec{\rho}_n\right| - i\omega t)}{\left|\vec{R} - \vec{\rho}_n\right|}, \qquad (2.7)$$

где E_{on} - значение поля первичной волны в точке рассеяния, $c = const$, а $\vec{R}$ - радиус-вектор точки, в которой происходит регистрация рассеянного излучения фотобумагой или прибором, на-



Результирующая напряженность электрического поля равна

$$E = \sum_{n=1}^{N} E_{on} c \frac{\exp(ik\left|\vec{R} - \vec{\rho}_n\right| - i\omega t)}{R}, \qquad (2.8.)$$

где N – число ячеек в кристалле.

$$\left|\vec{R} - \vec{\rho}_n\right| = \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho}_n)(\vec{R} - \vec{\rho}_n)} = \sqrt{R^2 - 2\vec{R}\vec{\rho}_n + \rho_n^2} =$$

$$= R\sqrt{1 - \frac{2\rho_n \cos\varphi}{R} + \frac{\rho_n^2}{R^2}} \approx R - \rho_n \cos\varphi + \frac{\rho_n^2}{2R}, \qquad (2.9)$$

где φ - угол между $\vec{R}$ и $\vec{\rho}_n$. Пренебрегая последним слагаемым и учитывая, что $\vec{k}^{'} \parallel \vec{R}$, можно записать

$$k\left|\vec{R} - \vec{\rho}_n\right| = \vec{k}^{'}\vec{R} - \vec{k}^{'}\vec{\rho}_n$$

Так как первичная волна приходит к разным рассеивающим атомам с разной фазой, то

$$E_{on} = E_0 \exp(i\vec{k}\vec{\rho}_n). \qquad (2.11)$$

Окончательно получаем

$$E = \frac{cE_0}{R}\exp(i\vec{k}'\vec{R} - i\omega t)\sum_{n=1}^{N}\exp[i\vec{\rho}_n(\vec{k} - \vec{k}')]. \qquad (2.12)$$

Главный максимум для рассеянной (дифрагировавшей) волны наблюдается, если все рассеянные волны приходят в точку наблюдения в одной и той же фазе, то есть

$$\vec{\rho}_n(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m', \quad (m' \in Z). \qquad (2.13)$$

Так как $\vec{\rho}_n$ соединяет центры эквивалентных атомов, то есть является вектором трансляции, то

$$\vec{\rho}_n = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3, \quad h, l, m \in Z,$$

где $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$ - элементарные векторы трансляции. Условие (2.13) выполнено для любого $\vec{\rho}_n$ тогда и только тогда, когда вектор $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ удовлетворяет условию

$$\vec{a}_i\Delta\vec{k} = 2\pi\tilde{h}_i, \; i=1, 2, 3, \qquad (2.14)$$

Дифракция фотонов, нейтронов и электронов

X-Ray: λ, ε=hf, где h – постоянная Планка=6.62*10^{-34} Дж*сек

$$\lambda(\text{A})=\frac{12{,}4}{\varepsilon(keV)}$$

Тормозное излучение имеет широкий непрерывный спектр, характеристическое — линейчатый спектр с узкими линиями. Например, при бомбардировке медной мишени быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения (линия $K_{\alpha 1}$) с длиной волны 1,541 Å; длина волны линии $K_{\alpha 1}$ молибденовой мишени равна 0,709 Å.

Neutrons: длина волны де-Бройля λ, $\varepsilon=h^2/2M_N\lambda^2$, где h – постоянная Планка=6.62*10^{-34} Дж*сек, M_N=1.675*10^{-24} g

λ=1A при ε~0.08 эВ

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

Electrons: длина волны де-Бройля λ, $\varepsilon=h^2/2m\lambda^2$, где h – постоянная Планка=6.62*10^{-34} Дж*сек, m=0.911*10^{-27} g

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

Дифракция фотонов, нейтронов и электронов

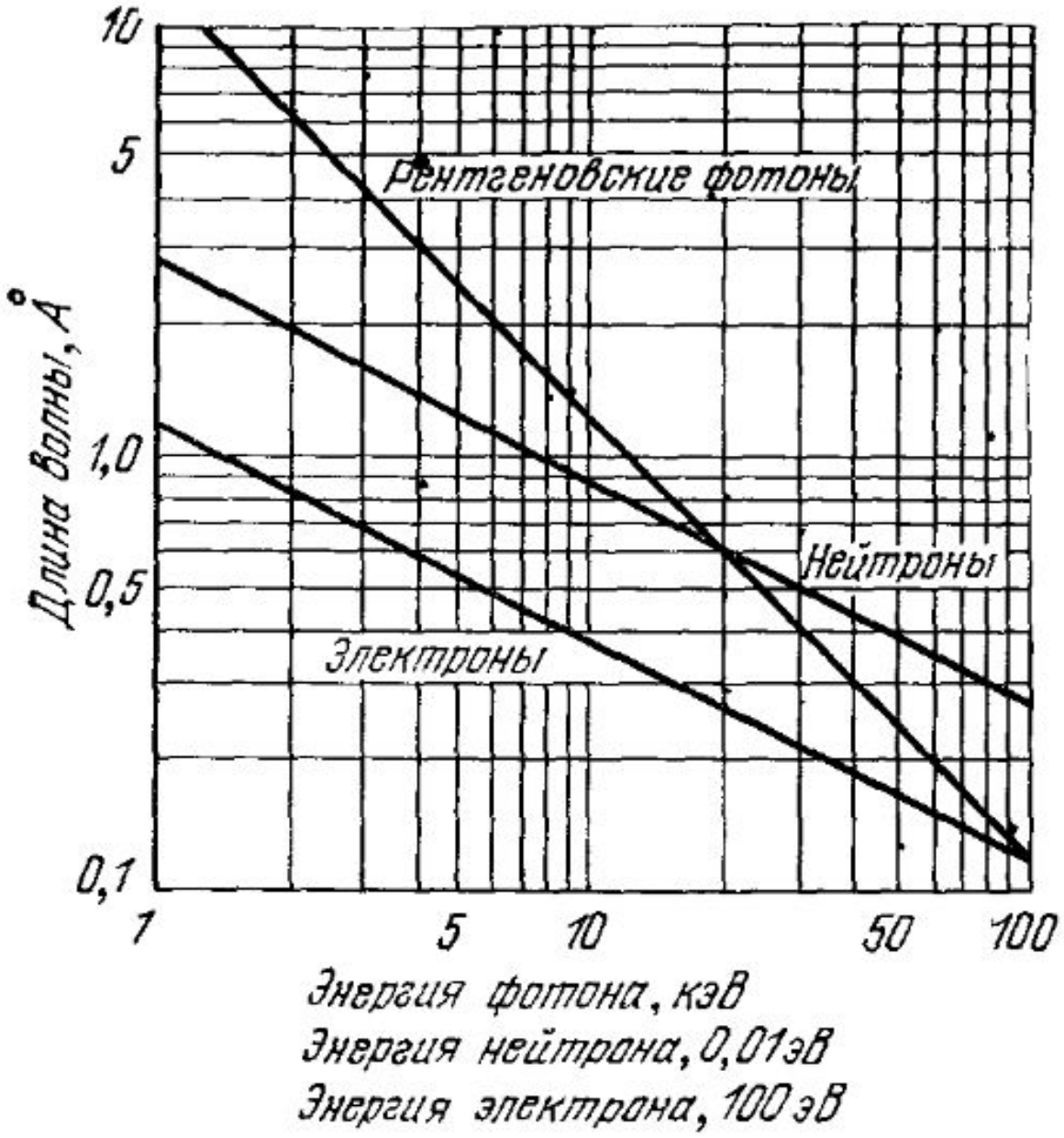


Рис 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов

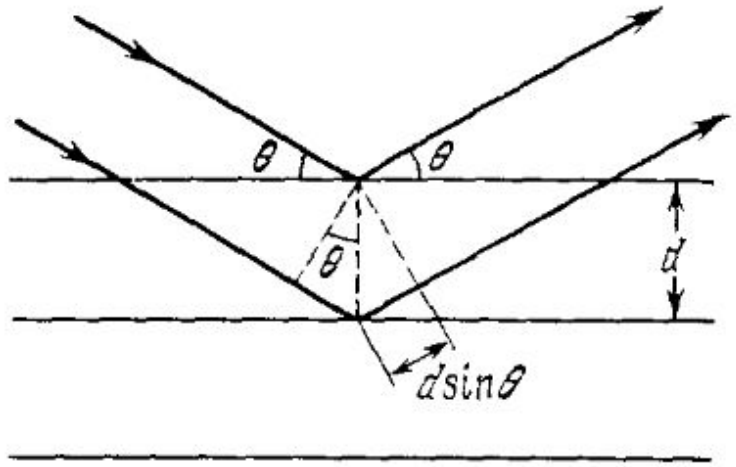
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

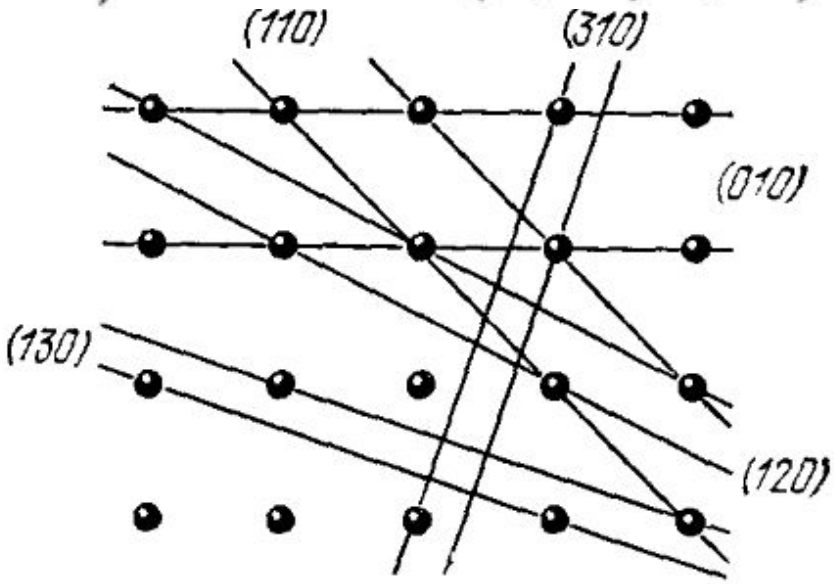
Закон Брегга-Вульфа (1913)
Упругое рассеяние

Может ли быть рассеяние на видимом свете?

Рассмотрим излучение с длиной волны 1,54 Å, падающее на кубический кристалл с постоянной решетки 4,00 Å. При отражении от семейства параллельных плоскостей (100) в первом порядке ($n = 1$) имеем:

$$\theta = \arcsin(\lambda/2d) = \arcsin(1{,}54/8{,}00) = 11°.$$





$$\Delta \boldsymbol{k} = h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C},$$

Обратная решетка

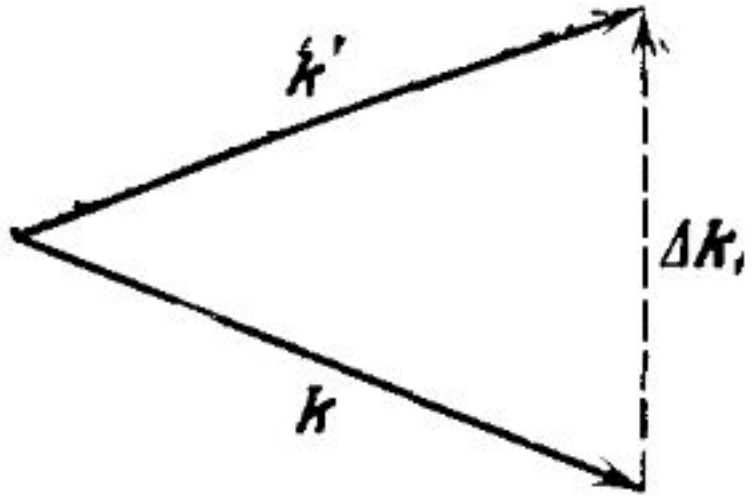


Рис. 2.16 К определению вектора рассеяния $\Delta \boldsymbol{k}$, равного $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$. При упругом рассеянии величины векторов $\boldsymbol{k}'$ и $\boldsymbol{k}$ равны, $k' = k$.

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

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

$$\Delta \boldsymbol{k} = h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C},$$

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{a} = 2\pi, && \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{a} = 0, && \boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{a} = 0, \\ &\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{b} = 0, && \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{b} = 2\pi, && \boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{b} = 0, \\ &\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{c} = 0, && \boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{c} = 0, && \boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{c} = 2\pi. \end{aligned}$$

$$\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{a} = 2\pi$$

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

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

$$a * b\times c = ? = b\times c * a = ? = a * c\times b$$

Положение узлов кристаллической решетки ρ_{mnp} определяется выражением:

$$\rho_{mnp} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c} \qquad (m,\ n,\ p \text{ — целые числа}). \qquad (2.29)$$

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

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

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

$$\boldsymbol{G} \cdot \rho_{mnp} = (h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C}) \cdot (m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}) =$$

$$= 2\pi\,(hm + kn + lp) = 2\pi \cdot (\text{целое число}).$$

Отсюда следует, что

$$\exp\,(i\boldsymbol{G} \cdot \rho_{mnp}) = 1.$$

Фурье анализ периодических функций

Концентрация электронов в кристалле $n(\rho)$ где ρ - радиус вектор произвольной точки кристалла.

$$n(\rho) = \sum_K n_K e^{iK\cdot\rho},$$

Теорема: для произвольной функции, обладающей в решетке трансляционной периодичностью, только те величины K в ряду Фурье являются векторами обратной решетки G, которые определены соотношением

$$\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C} \qquad (h,\ k,\ l \text{ — целые числа})$$

Запишем $n(\rho + \rho_{mnp})$, где $\rho_{mnp} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}$ - трансляция кристаллической решетки

$$n(\rho + \rho_{mnp}) = \sum_K n_K \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\rho)\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\rho_{mnp}).$$

Эта функция будет иметь трансляционную периодичность и будет равна $n(\rho)$ если

$$\boldsymbol{K}\cdot(m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c}) = 2\pi\cdot(\text{целое число})$$ или $$\boldsymbol{G}\cdot\rho_{mnp} = 2\pi\cdot(\text{целое число})$$

Перепишем как

$$n(\rho) = \sum_G n_G \exp(i\boldsymbol{G}\cdot\rho),$$ и $$\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C}$$

Законы сохранения при рассеянии

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

$$\hbar\omega' = \hbar\omega. \tag{2.36}$$

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

$$k' = k. \tag{2.37}$$

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

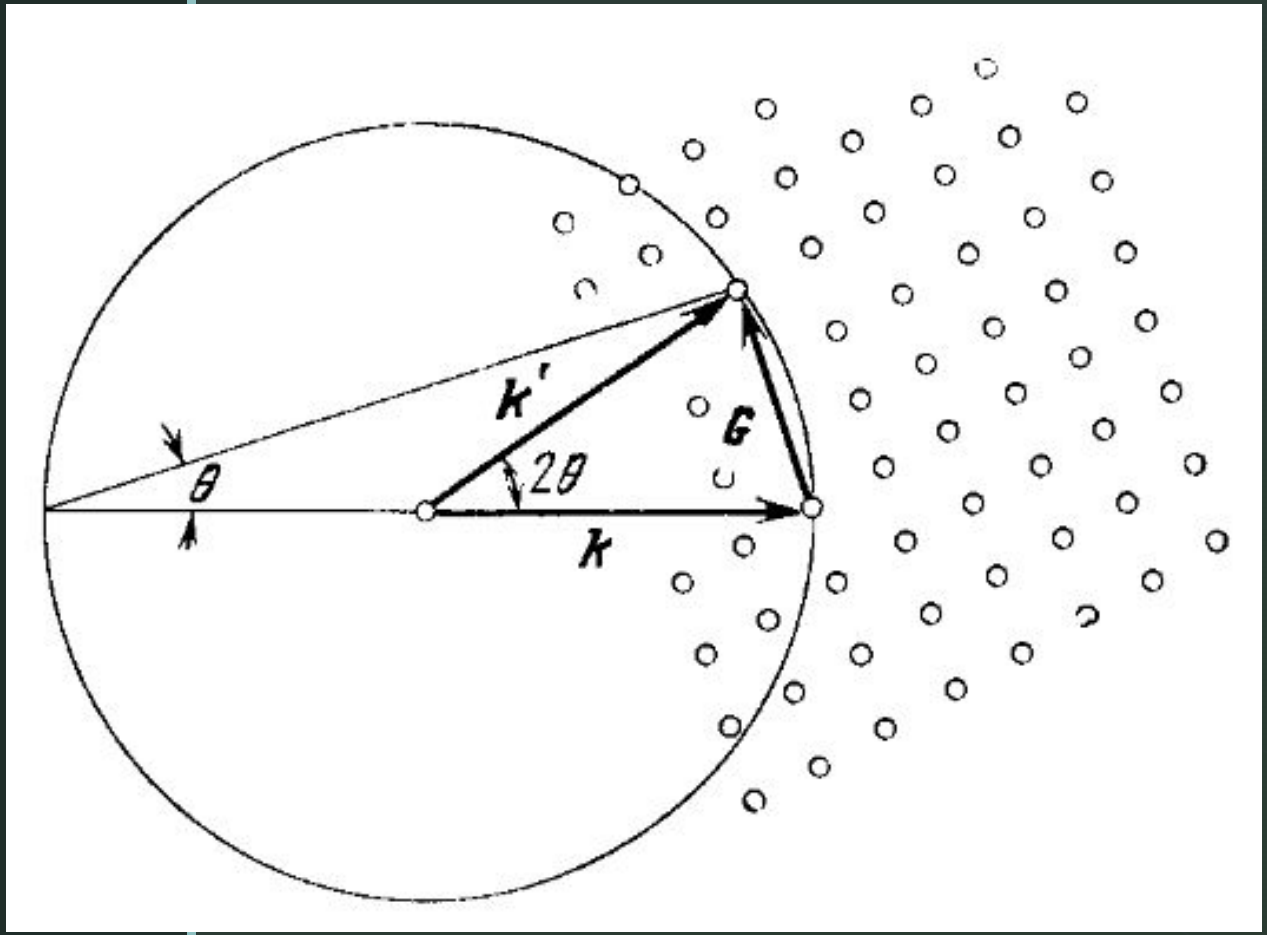
$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}. \tag{2.38}$$

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

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

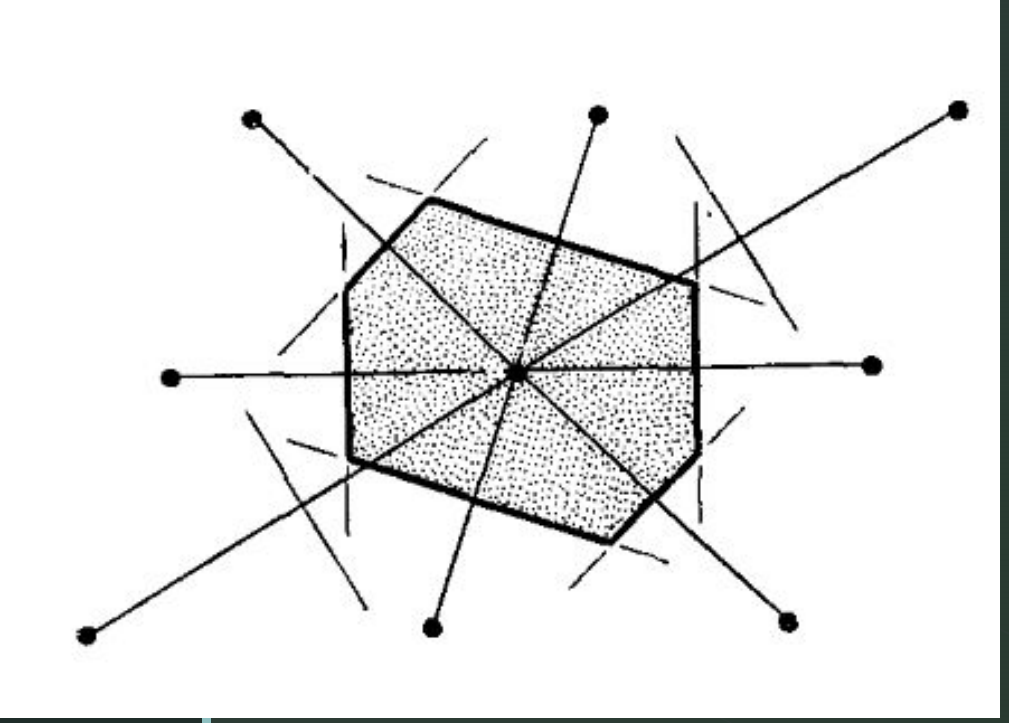
или, поскольку с учетом (2.37) $k'^2 = k^2$,

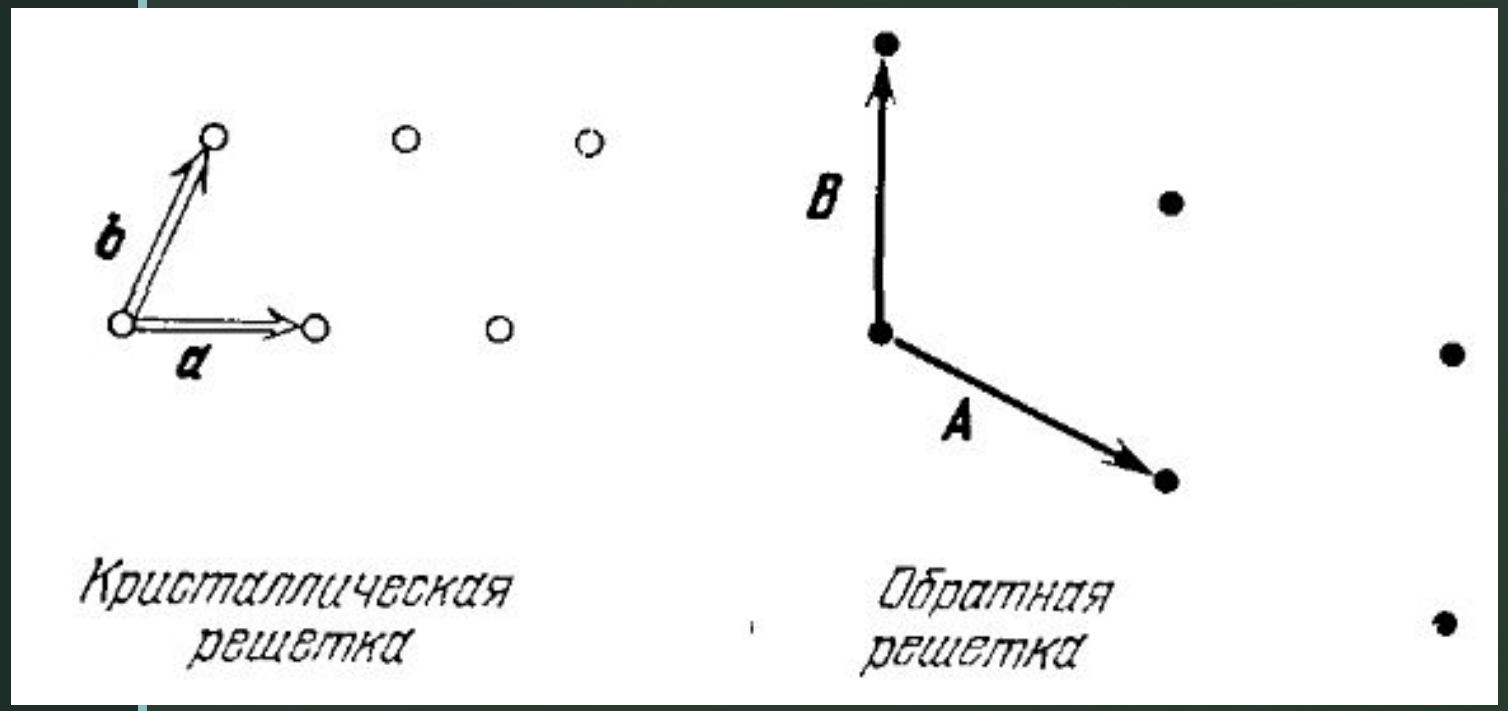
$$\boxed{2\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{G} + G^2 = 0.} \tag{2.40}$$

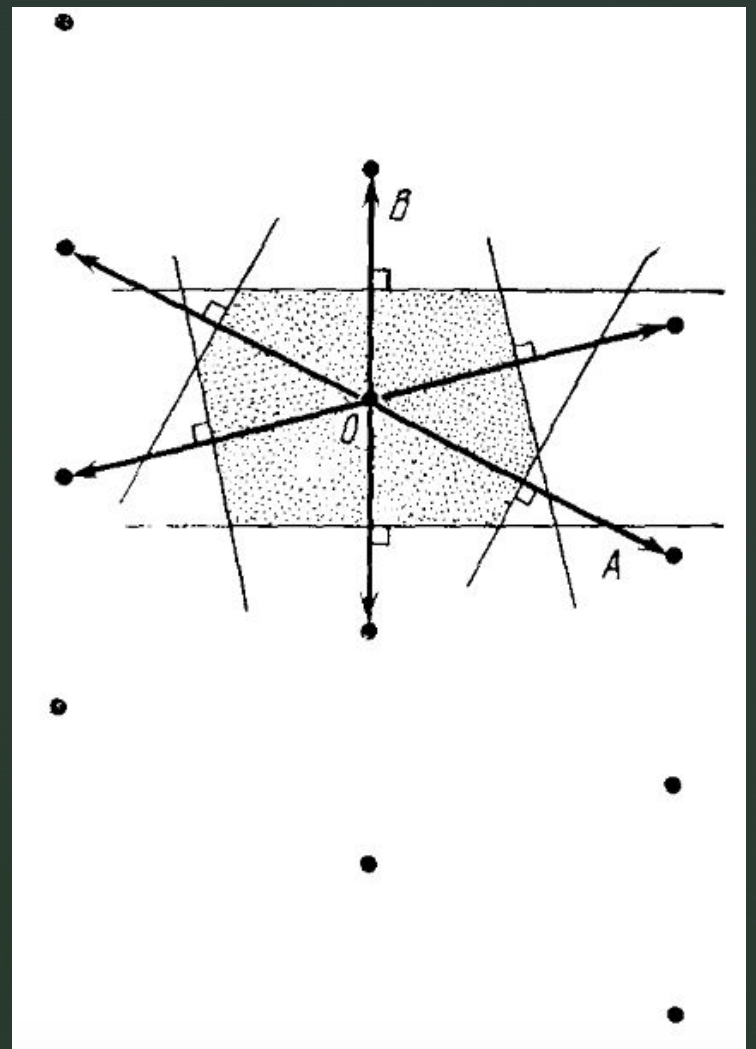


Построение Эвальда
Правила отбора

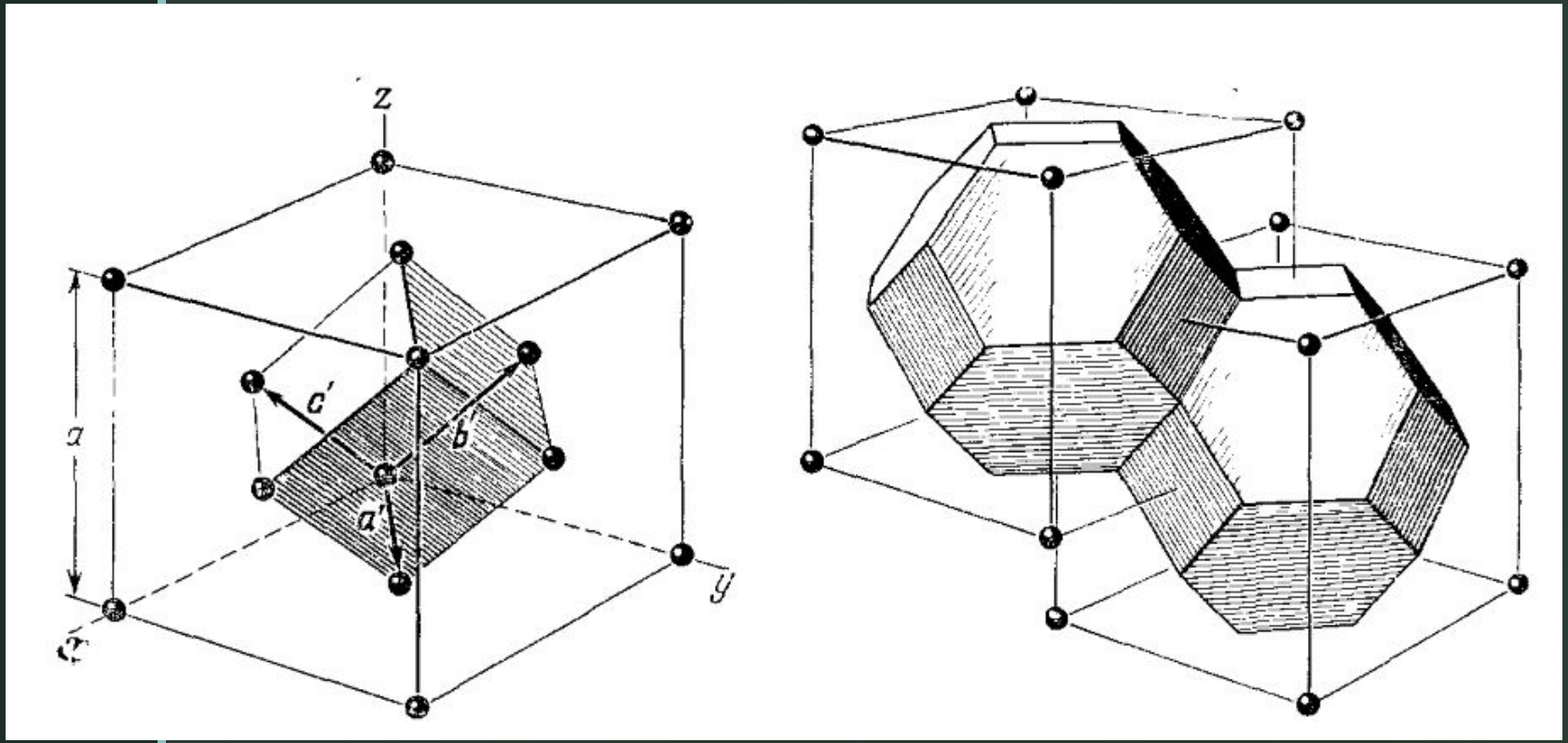
Примитивная ячейка Вигнера – Зейтца
Зона Бриллюэна – ячейка В-З в обратной решетке







ГЦК решетка



Примитивные базовые вектора ГЦК решетки; обратная решетка

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

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

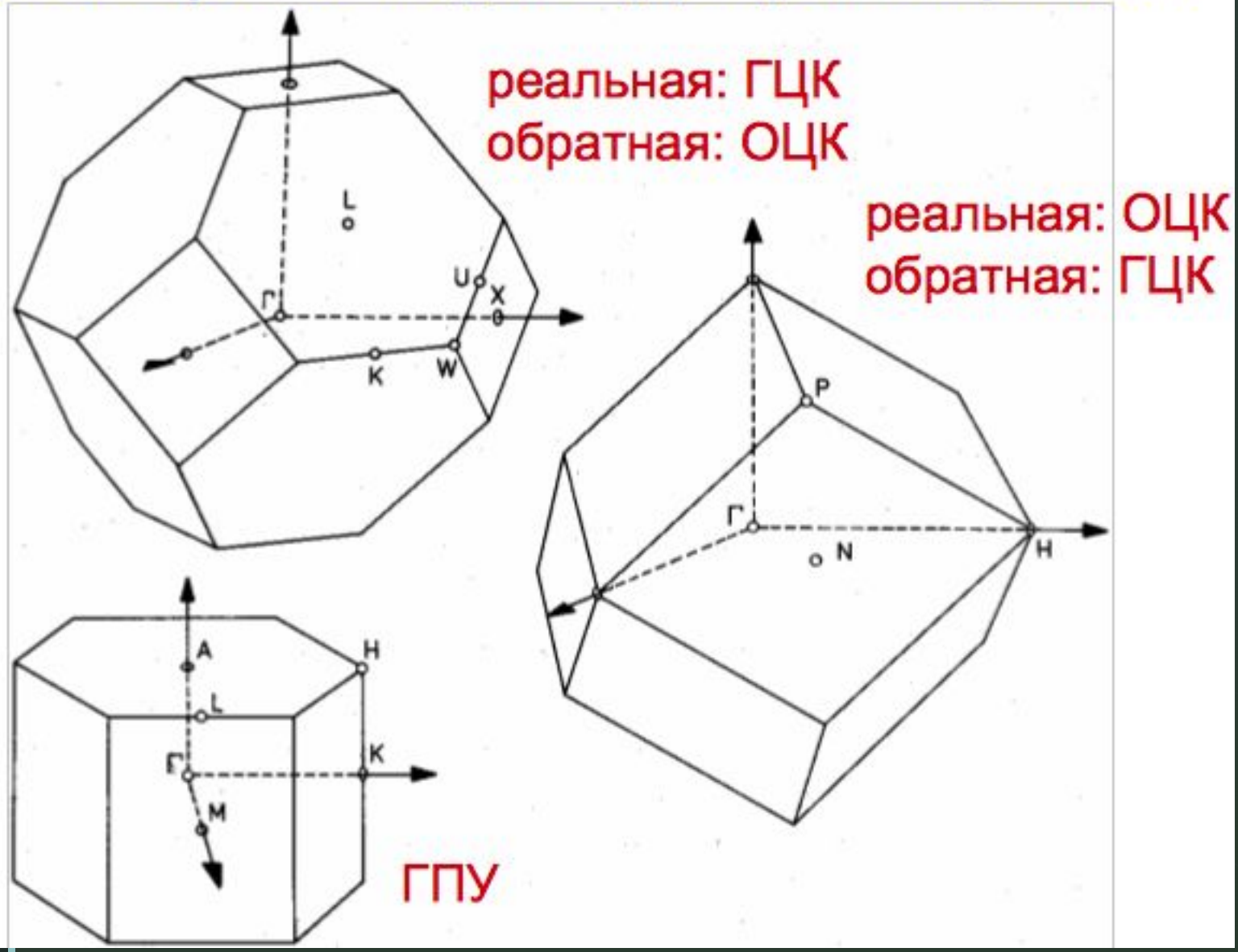
$$\boldsymbol{A} = 2\pi \frac{\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}, \quad \boldsymbol{B} = 2\pi \frac{\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}, \quad \boldsymbol{C} = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}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

$$\boldsymbol{A} = \frac{2\pi}{a} (\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} - \hat{\boldsymbol{z}}),$$

$$\boldsymbol{B} = \frac{2\pi}{a} (-\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}),$$

$$\boldsymbol{C} = \frac{2\pi}{a} (\hat{\boldsymbol{x}} - \hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}).$$

1-е зоны Бриллюэна для ГЦК, ОЦК и ГПУ решеток



Форм-фактор

Условия дифракции $\boldsymbol{a} \cdot \Delta \boldsymbol{k} = 2\pi h, \quad \boldsymbol{b} \cdot \Delta \boldsymbol{k} = 2\pi k, \quad \boldsymbol{c} \cdot \Delta \boldsymbol{k} = 2\pi l$

Для отражения $\boldsymbol{G}(hkl) = h\boldsymbol{A} + k\boldsymbol{B} + l\boldsymbol{C}$
можно обозначить отражение как (*hkl*) и его интенсивность определяется плотностью электронных состояний, рассеивающих волны. Вокруг *j* атома $c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{mnp})$

и тогда общая плотность рассеивающих электронов

$$n(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^{s} c_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{mnp}),$$

Атомный форм-фактор

$$f_j = \int dV\, c_j(\boldsymbol{\rho}') \exp(-i\boldsymbol{\rho}' \cdot \Delta \boldsymbol{k})$$

$$\boldsymbol{\rho}' \equiv \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_j - \boldsymbol{\rho}_{mnp}$$

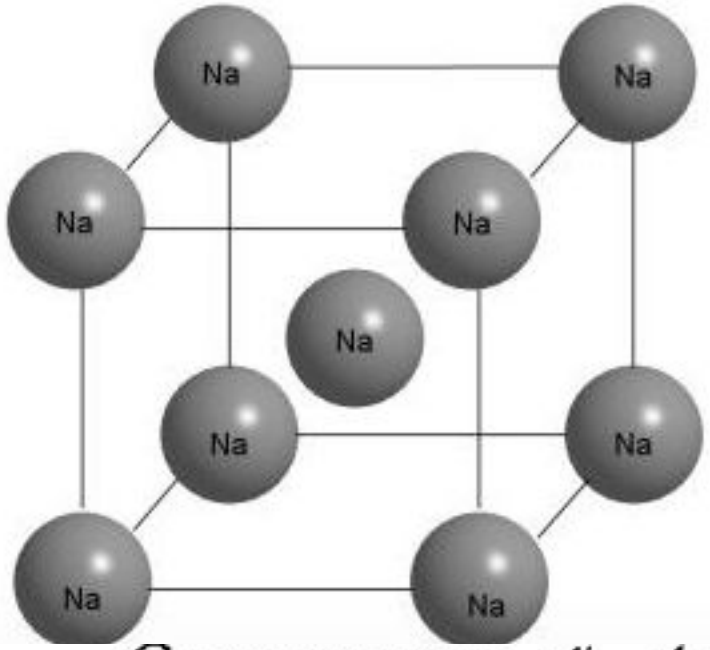
$$\mathscr{S}_{\boldsymbol{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{\rho}_j \cdot \boldsymbol{G})$$

называется *структурным фактором* базиса.

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

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

$$\boxed{\mathscr{S}(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)].}$$



$e^{ix}=\cos(x)+i\sin(x)$

Структурный фактор ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке равны 000 и $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, т. е. для одного из атомов $x_1 = y_1 = z_1 = 0$, а для другого $x_2 = y_2 = z_2 = {}^1/_2$. Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathscr{S}(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}, \qquad (2.62)$$

$\mathscr{S} = 0$, если сумма $h + k + l$ равна нечетному целому числу;
$\mathscr{S} = 2f$, если эта сумма равна четному целому числу.

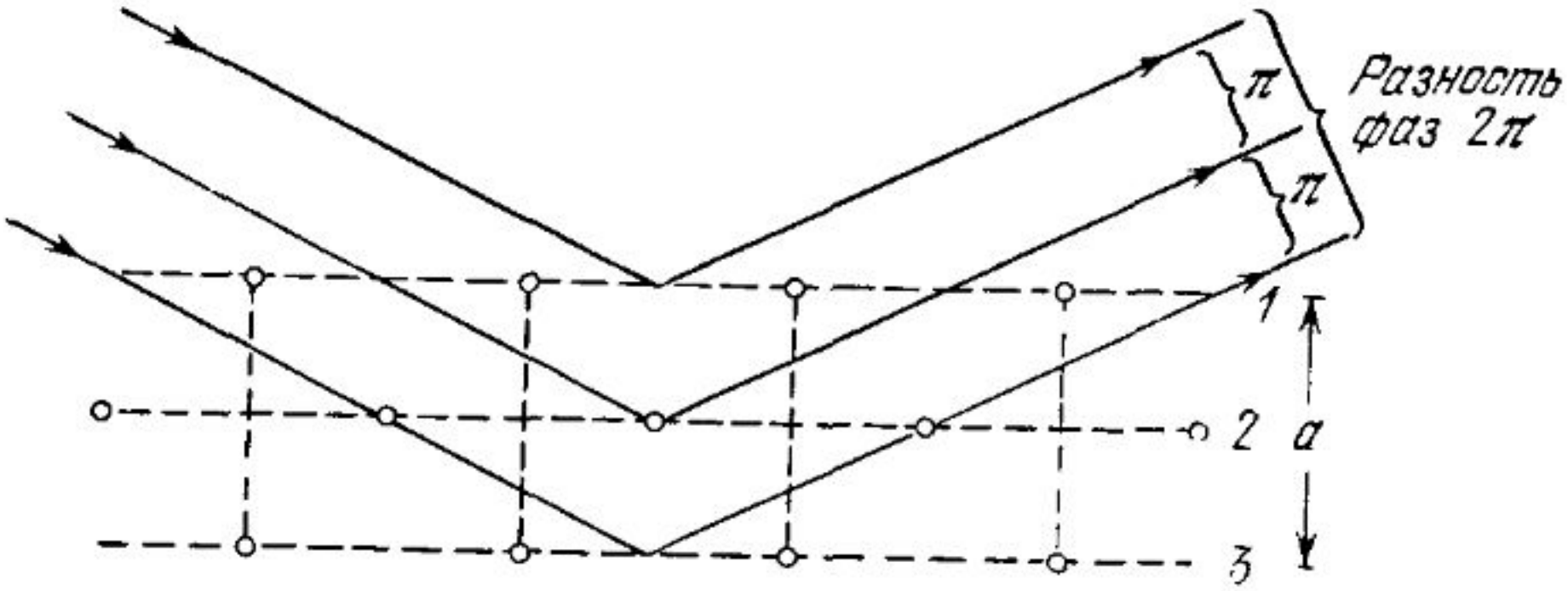
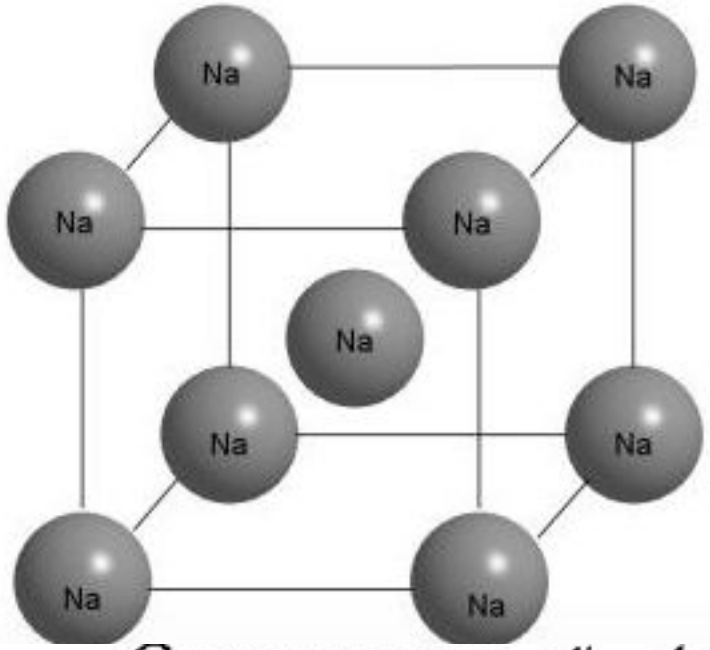
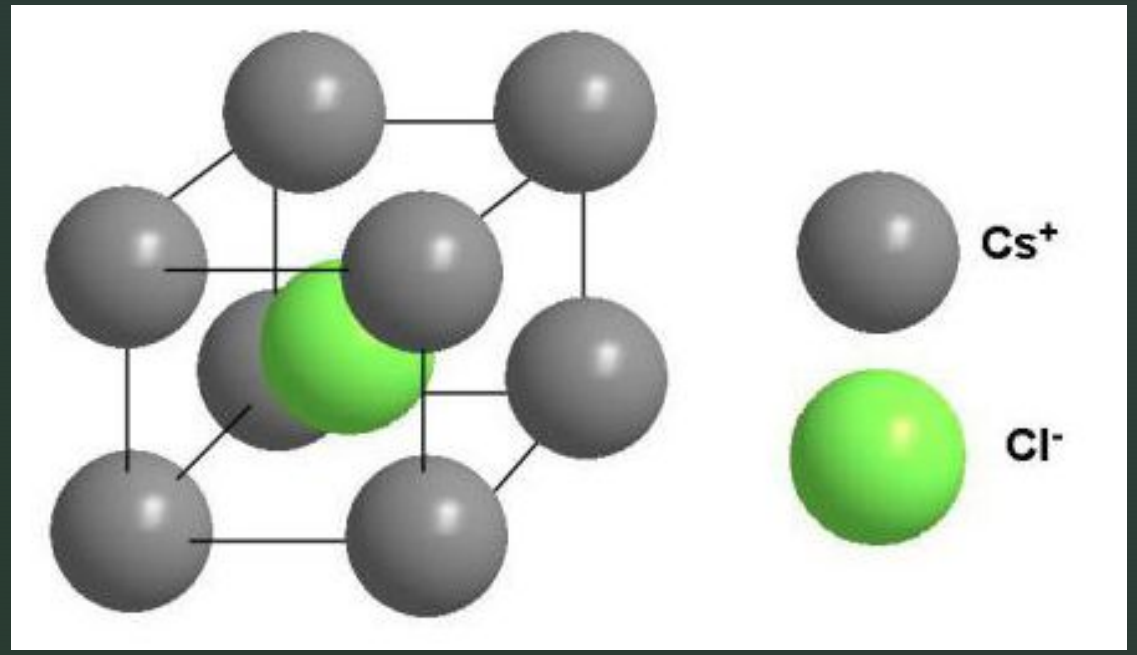


Рис. 2.30. Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки. *1*, *2*, *3* — рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна π, так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна $1 + e^{-i\pi} = 1 -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





Структурный фактор ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке равны 000 и $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, т. е. для одного из атомов $x_1 = y_1 = z_1 = 0$, а для другого $x_2 = y_2 = z_2 = {}^1/_2$. Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathscr{S}(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}, \qquad (2.62)$$

$\mathscr{S} = 0$, если сумма $h + k + l$ равна нечетному целому числу;
$\mathscr{S} = 2f$, если эта сумма равна четному целому числу.

Атомный форм-фактор

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

Температурная зависимость линий отражения x-Ray

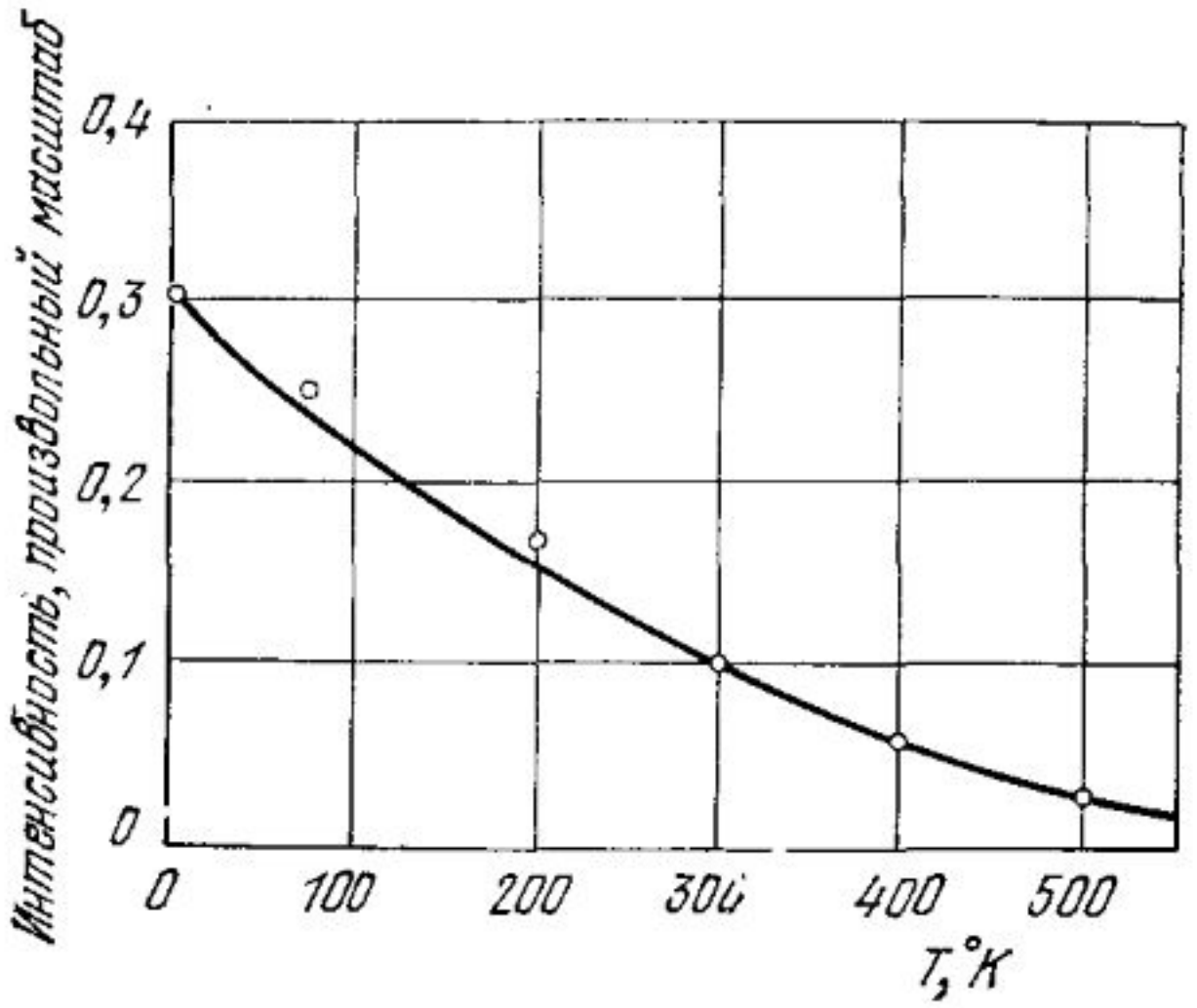


Рис. 2.34. Температурная зависимость интегральной интенсивности рентгеновского излучения MoK_α, отраженного от плоскостей (800) меди [11].

Пусть положение атома в момент времени t задано как:

$$\rho(t) = \rho_0 + u(t)$$

Колебания случайные и независимые друг от друга

Тогда

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \mathcal{A}_0 \langle \exp(-i\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{G}) \rangle$$

где G изменение волнового вектора при отражении

Экспоненциальный множитель уменьшает интенсивность пика. Разложим множитель в ряд

$$\langle \exp(-i\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{G}) \rangle = 1 - i \langle \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{G})^2 \rangle + \ldots$$

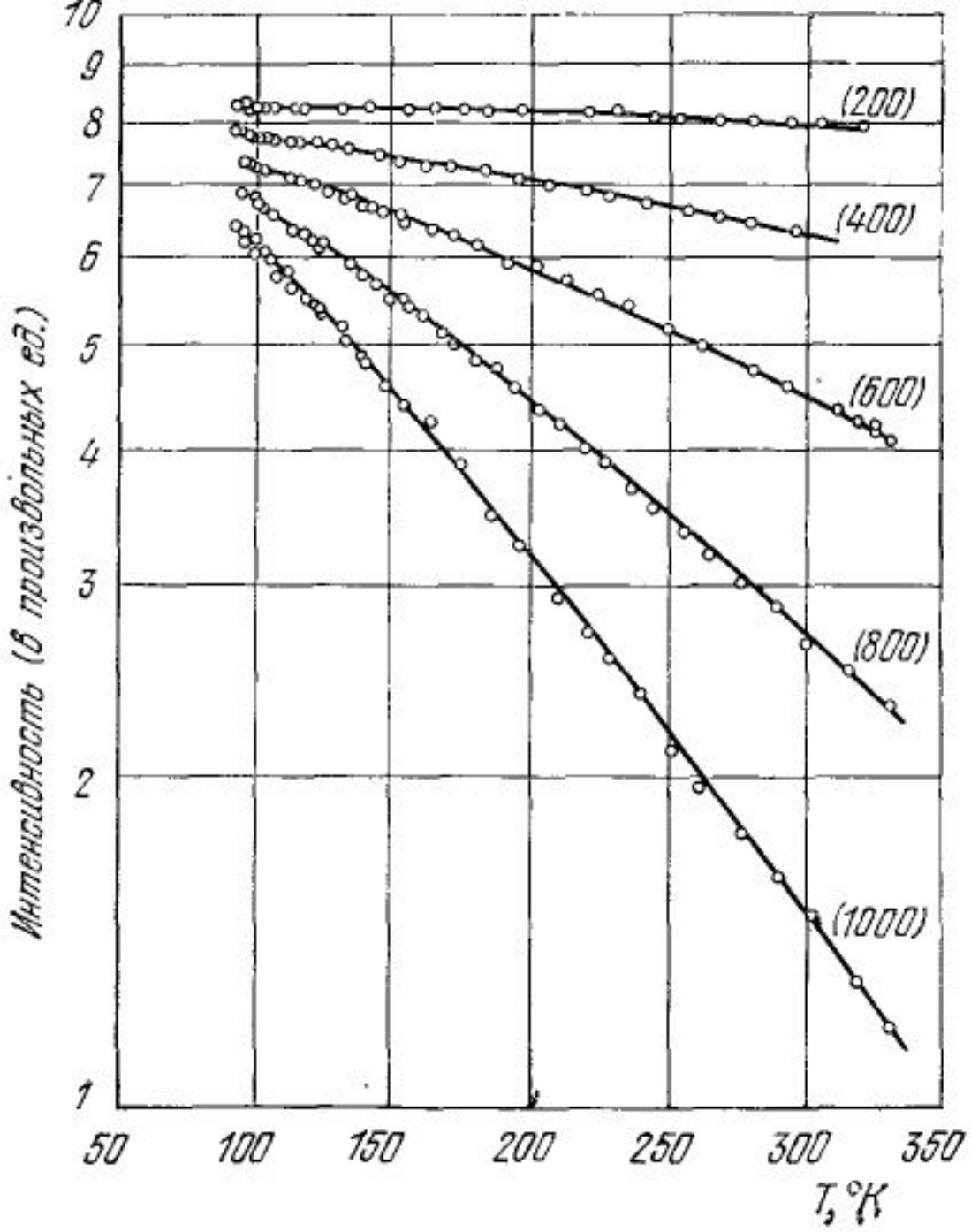
$$\langle (\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{G})^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2$$

Но при этом можно учесть, что

$$\exp\left[-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2\right] = 1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \ldots$$

Тогда фактор Дебая-Уоллера

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



$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

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

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

Дифракция

- Метод Лауэ
- Метод вращения кристалла
- Метод порошка
- Атомный форм-фактор
- Фактор Дебая-Уоллера
- Упругое и неупругое рассеяние X-ray при нулевой температуре.

Дифракция фотонов, нейтронов и электронов

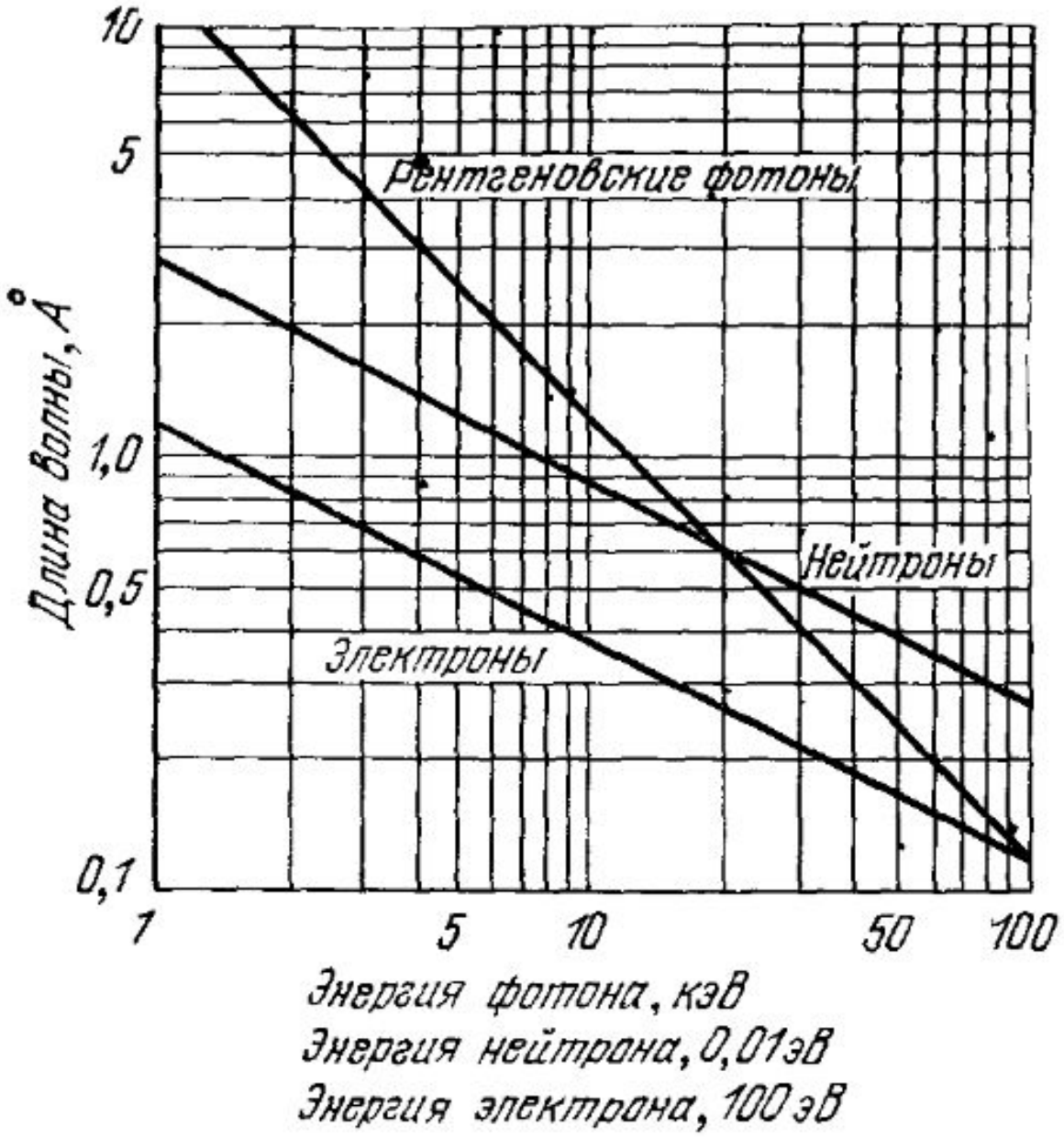


Рис 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов