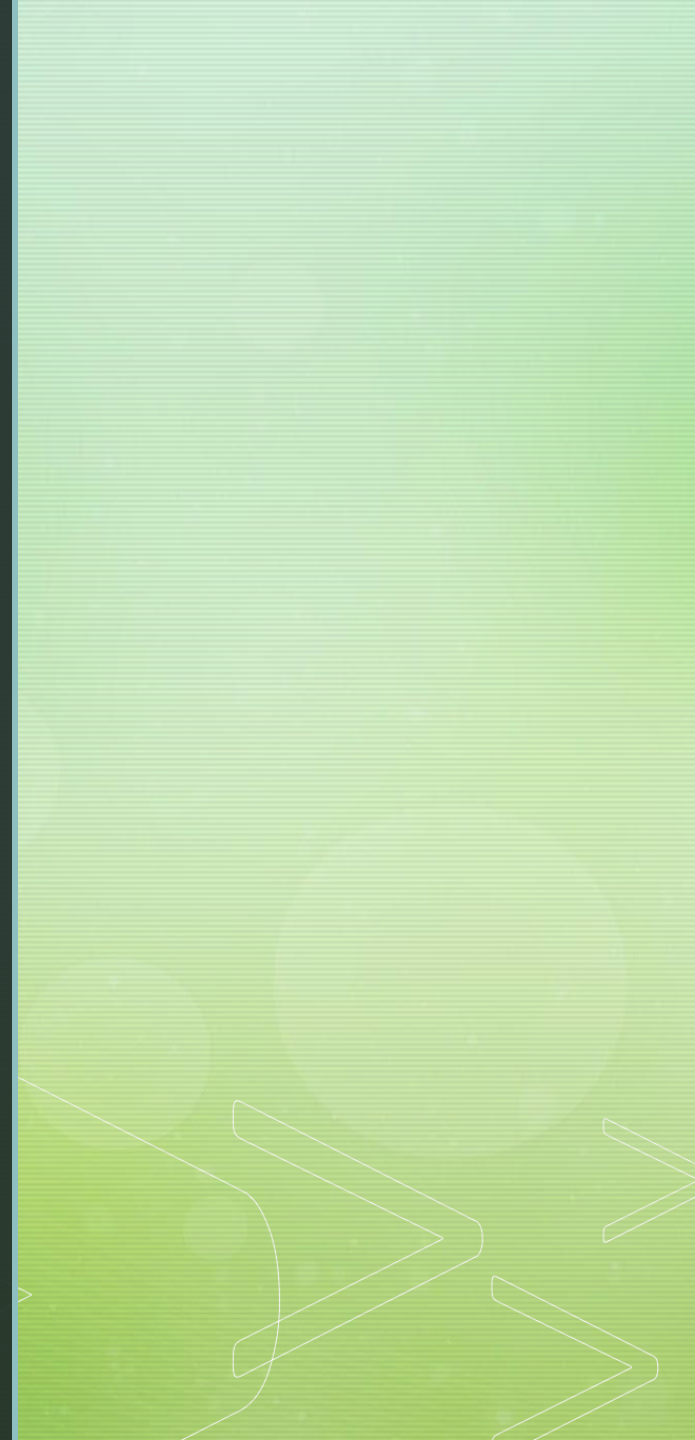


# Теплофизические свойства твердых тел



# Лекция 1

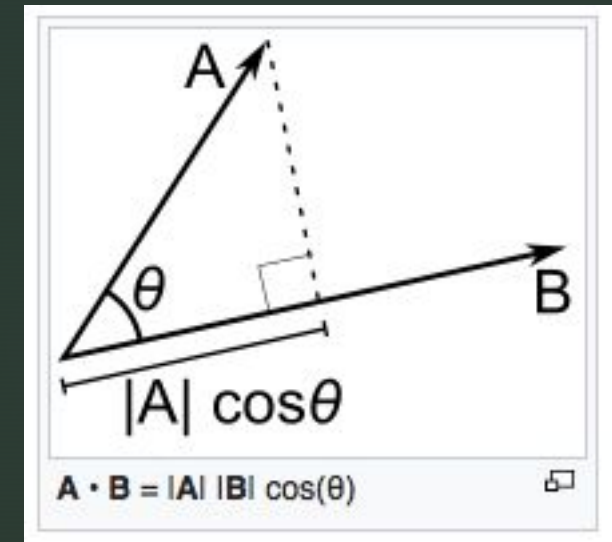
- Дифракция в кристаллах.
- Обратная решетка.
- Зоны Бриллюэна.
- Форм-фактор.
- Температурная зависимость линий отражения.

# 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.

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

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



# Векторные операции: скалярное и векторное произведение

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

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

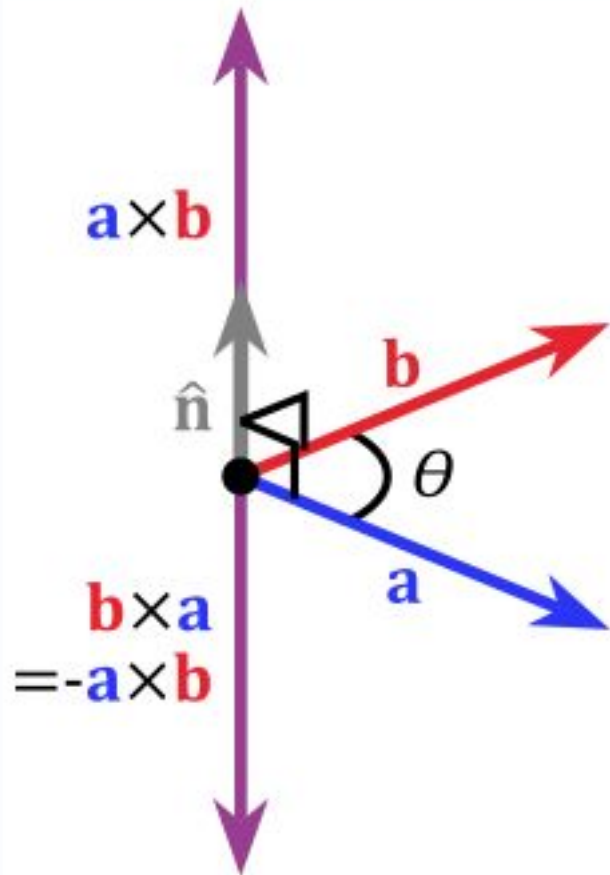
Для запоминания этой формулы удобно использовать мнемонический определитель:

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

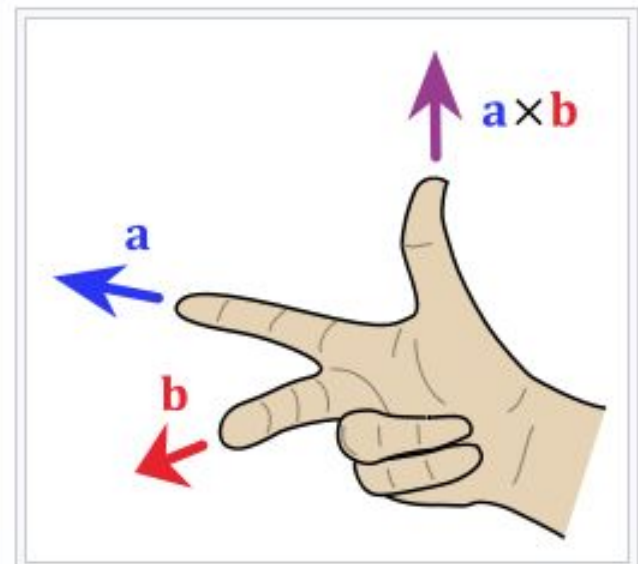
или

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

где  $\varepsilon_{ijk}$  — символ Леви-Чивиты.



Векторное произведение в трёхмерном пространстве.



Нахождение направления векторного произведения с помощью правила правой руки

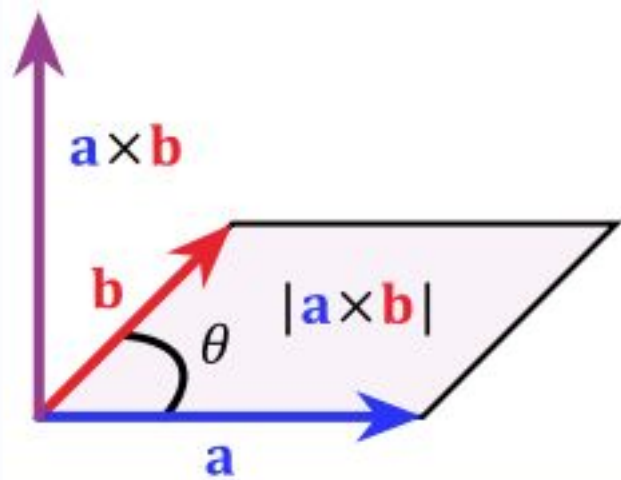



Рисунок 1: Площадь параллелограмма  равна модулю векторного произведения.

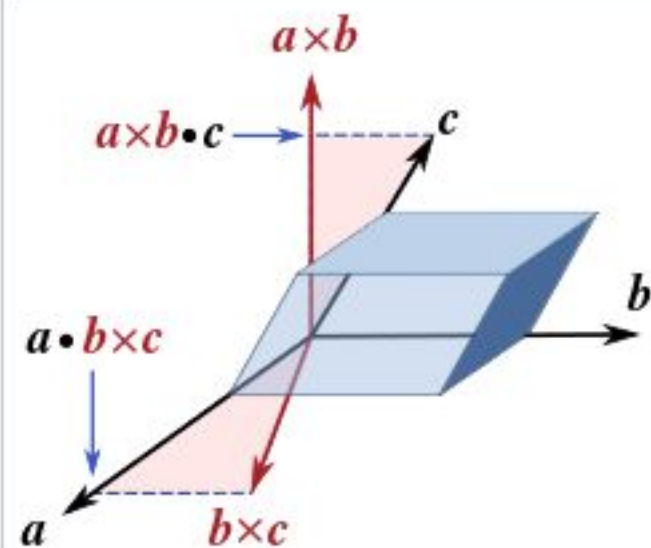

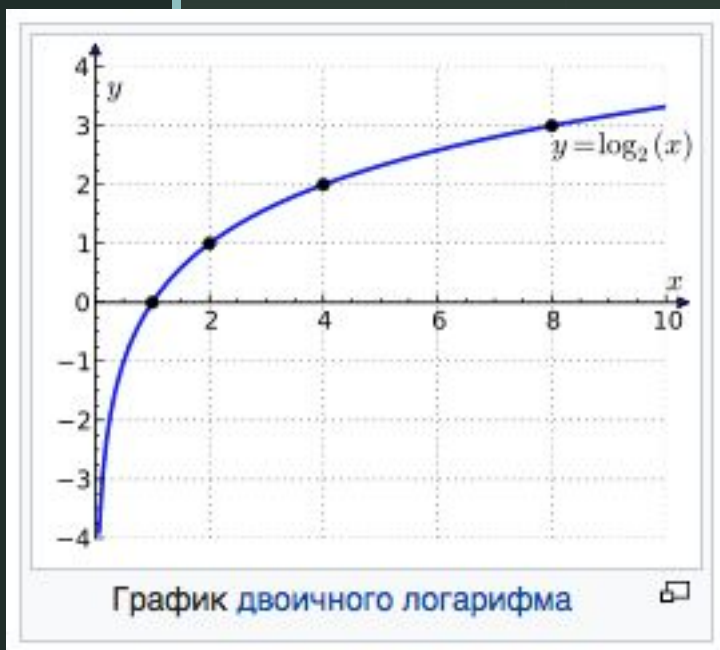


Рисунок 2: Объем параллелепипеда  при использовании векторного и скалярного произведения векторов; пунктирные линии показывают проекции вектора  $\mathbf{c}$  на  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  и вектора  $\mathbf{a}$  на  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , первым шагом является нахождение скалярных произведений.



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

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



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

# Ротор векторного поля

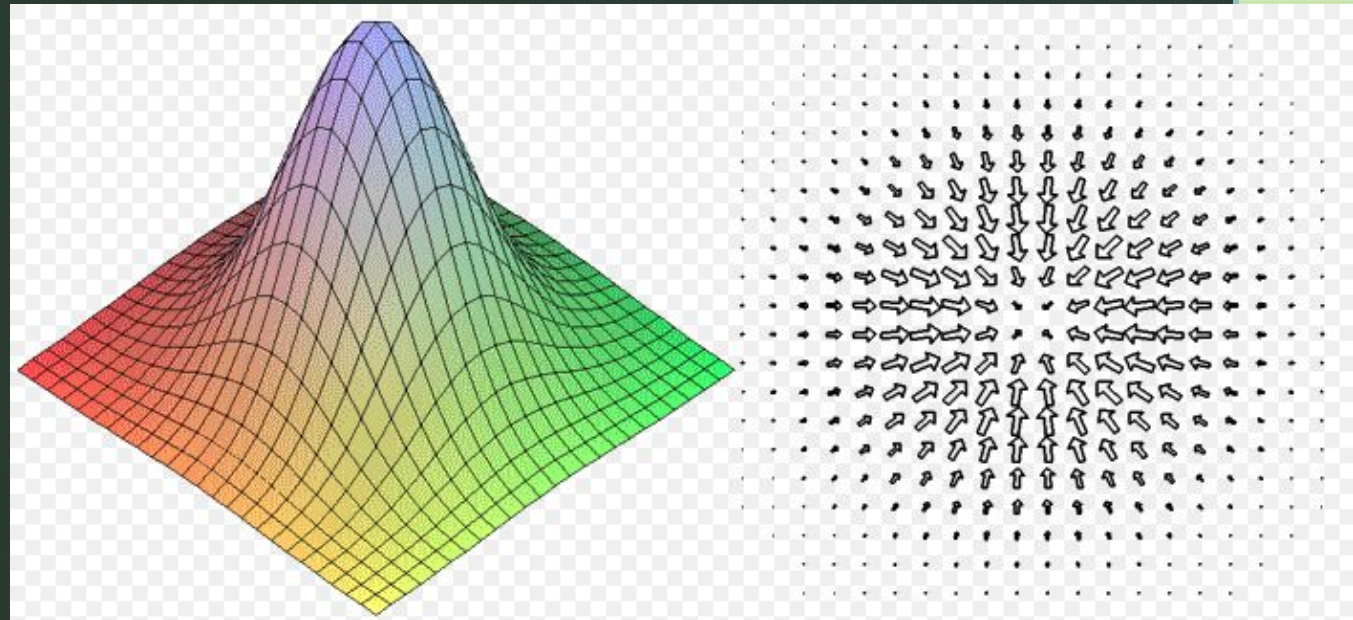
дивергенция векторного поля, градиент

grad  $\varphi$

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

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

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



# Ротор векторного поля

## дивергенция векторного поля, градиент

rot (F) =  $\nabla \times F$

Curl

$$\text{rot}_{\mathbf{n}} \mathbf{a} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\oint_L \mathbf{a} \cdot d\mathbf{r}}{\Delta S}$$

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

$$\text{rot} (F_x \mathbf{e}_x + F_y \mathbf{e}_y + F_z \mathbf{e}_z) =$$

$$= (\partial_y F_z - \partial_z F_y) \mathbf{e}_x + (\partial_z F_x - \partial_x F_z) \mathbf{e}_y + (\partial_x F_y - \partial_y F_x) \mathbf{e}_z \equiv$$

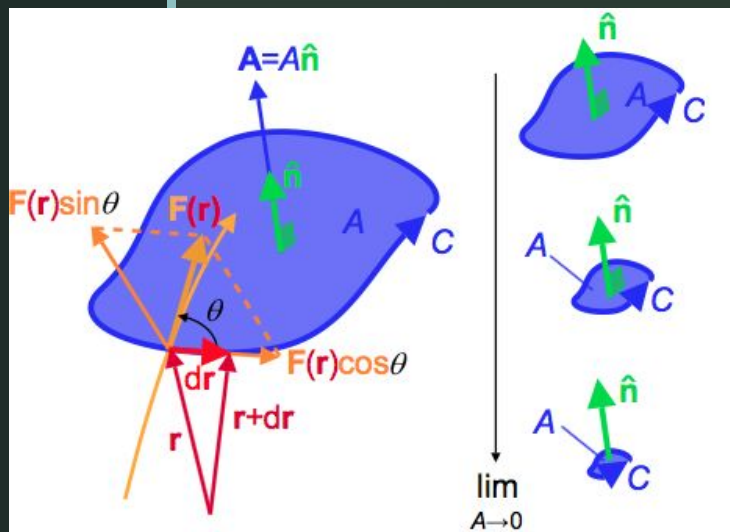
$$\equiv \left( \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} \right) \mathbf{e}_x + \left( \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} \right) \mathbf{e}_y + \left( \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \mathbf{e}_z$$

или

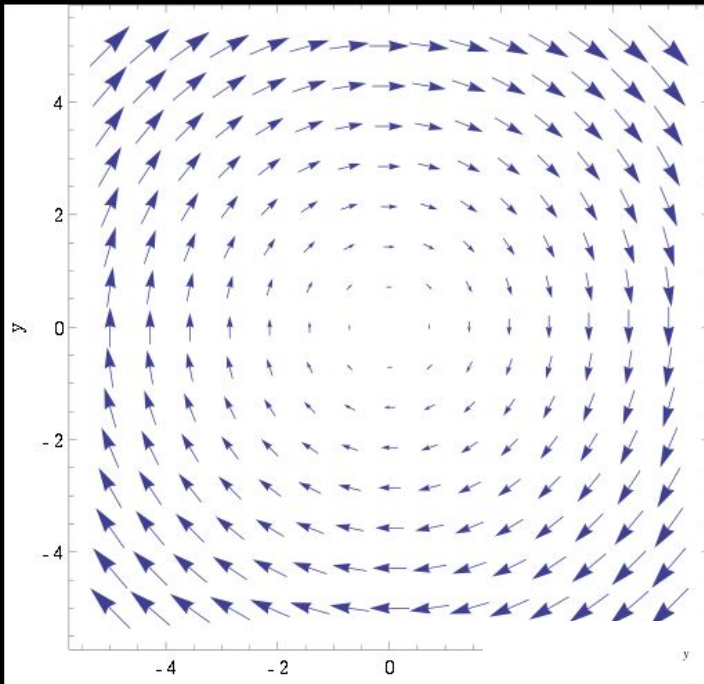
$$(\text{rot } \mathbf{F})_x = \partial_y F_z - \partial_z F_y \equiv \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z}$$

$$(\text{rot } \mathbf{F})_y = \partial_z F_x - \partial_x F_z \equiv \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x}$$

$$(\text{rot } \mathbf{F})_z = \partial_x F_y - \partial_y F_x \equiv \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}$$

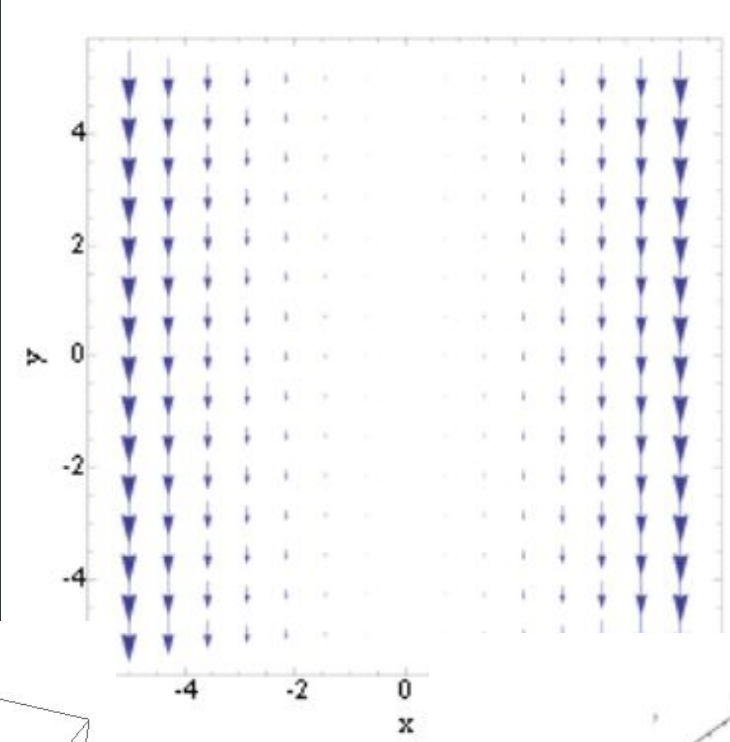
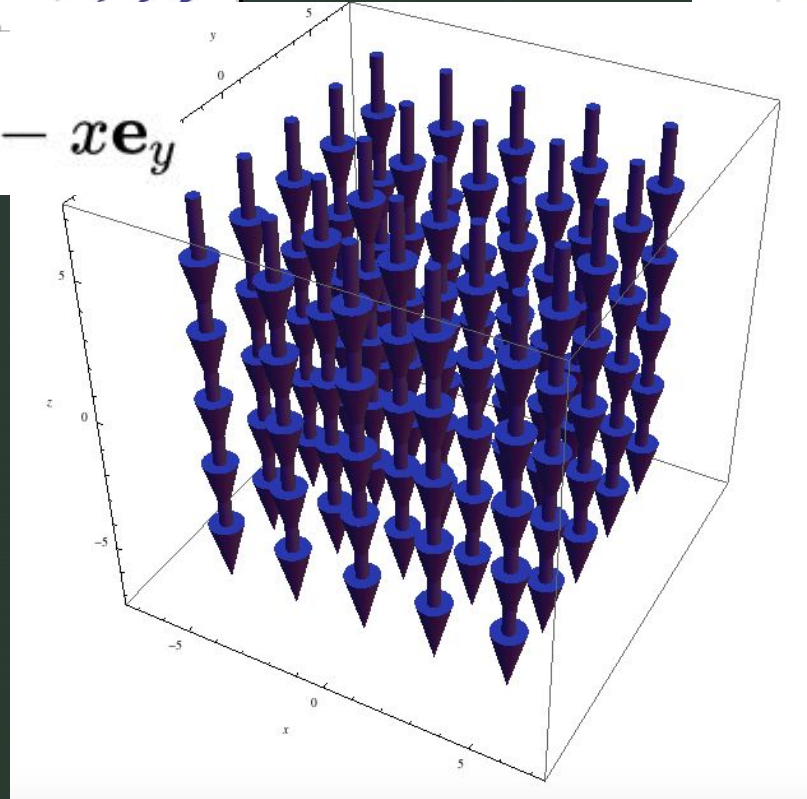




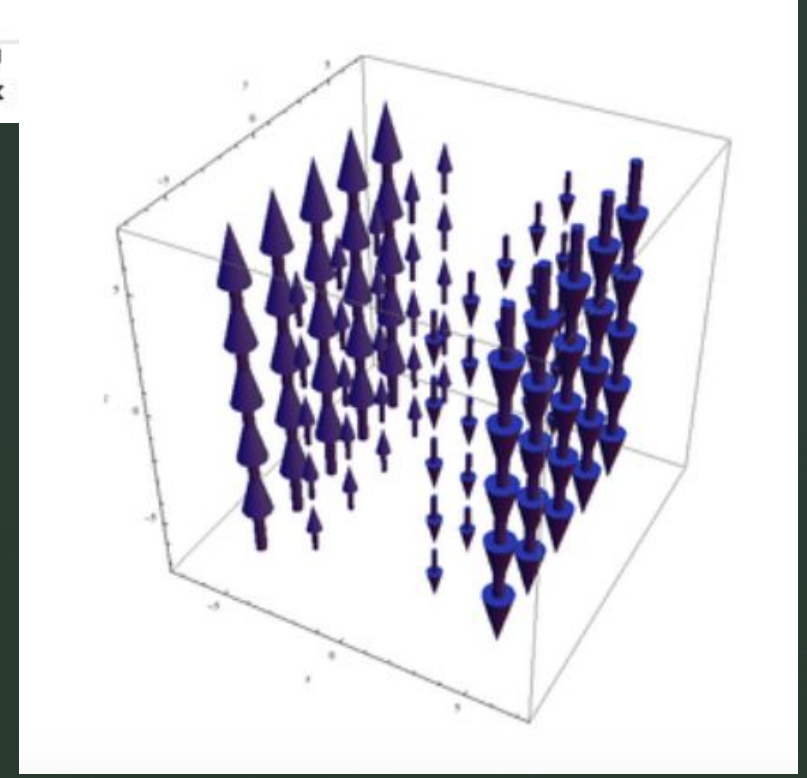


$$\mathbf{F}(x, y) = ye_x - xe_y$$

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



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



# Ротор векторного поля

## дивергенция векторного поля, градиент

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

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

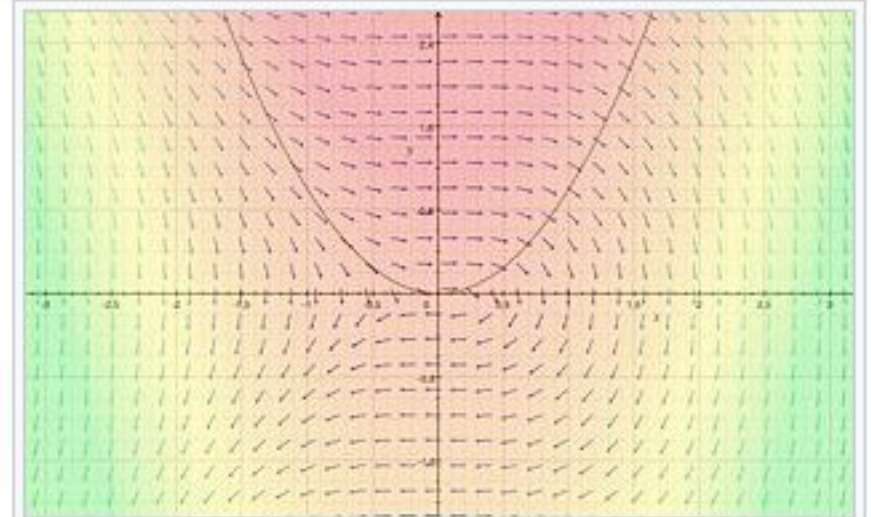
$$\operatorname{div} \mathbf{F} = \nabla \cdot \mathbf{F}$$

$\Phi_{\mathbf{F}}$  – поток векторного поля  $\mathbf{F}$  через сферическую поверхность площадью  $S$ , ограничивающую объем  $V$ .

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

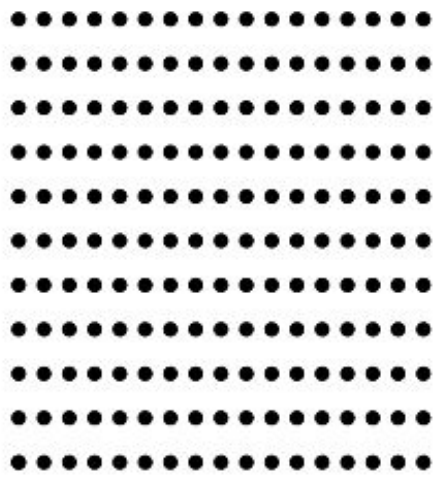
$\operatorname{div} \mathbf{F} < 0$  – точка поля является стоком;

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

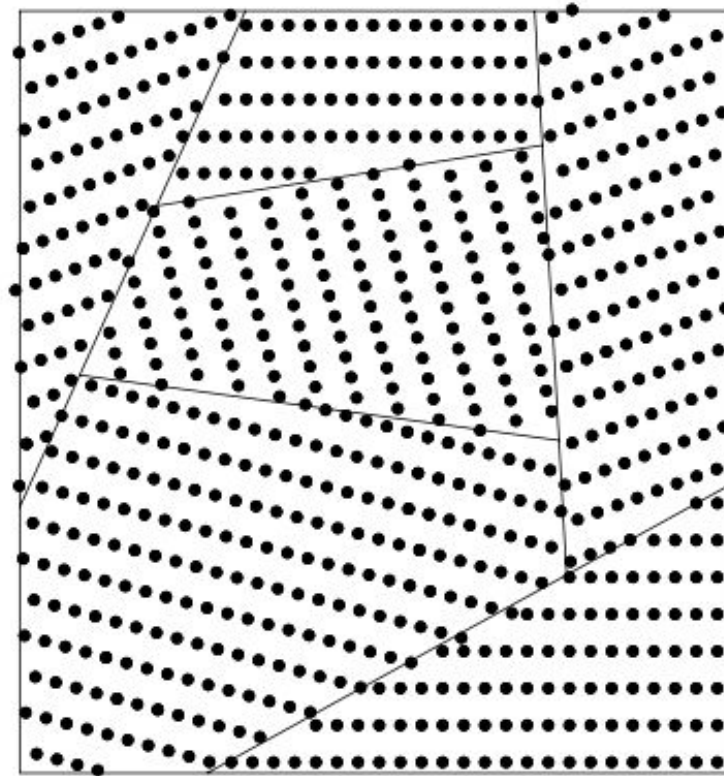


Векторная функция и её дивергенция, представленные в виде скалярного поля (красный цвет указывает на повышение, зелёный обозначает уменьшение)

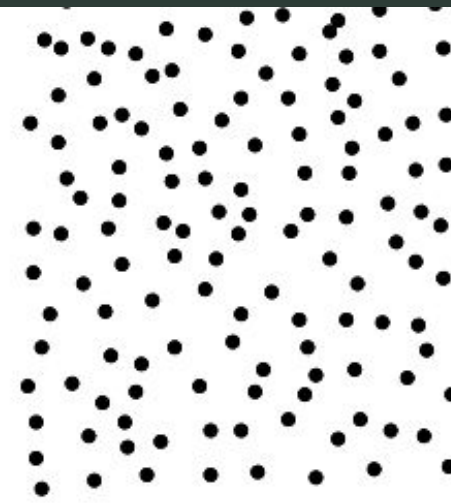




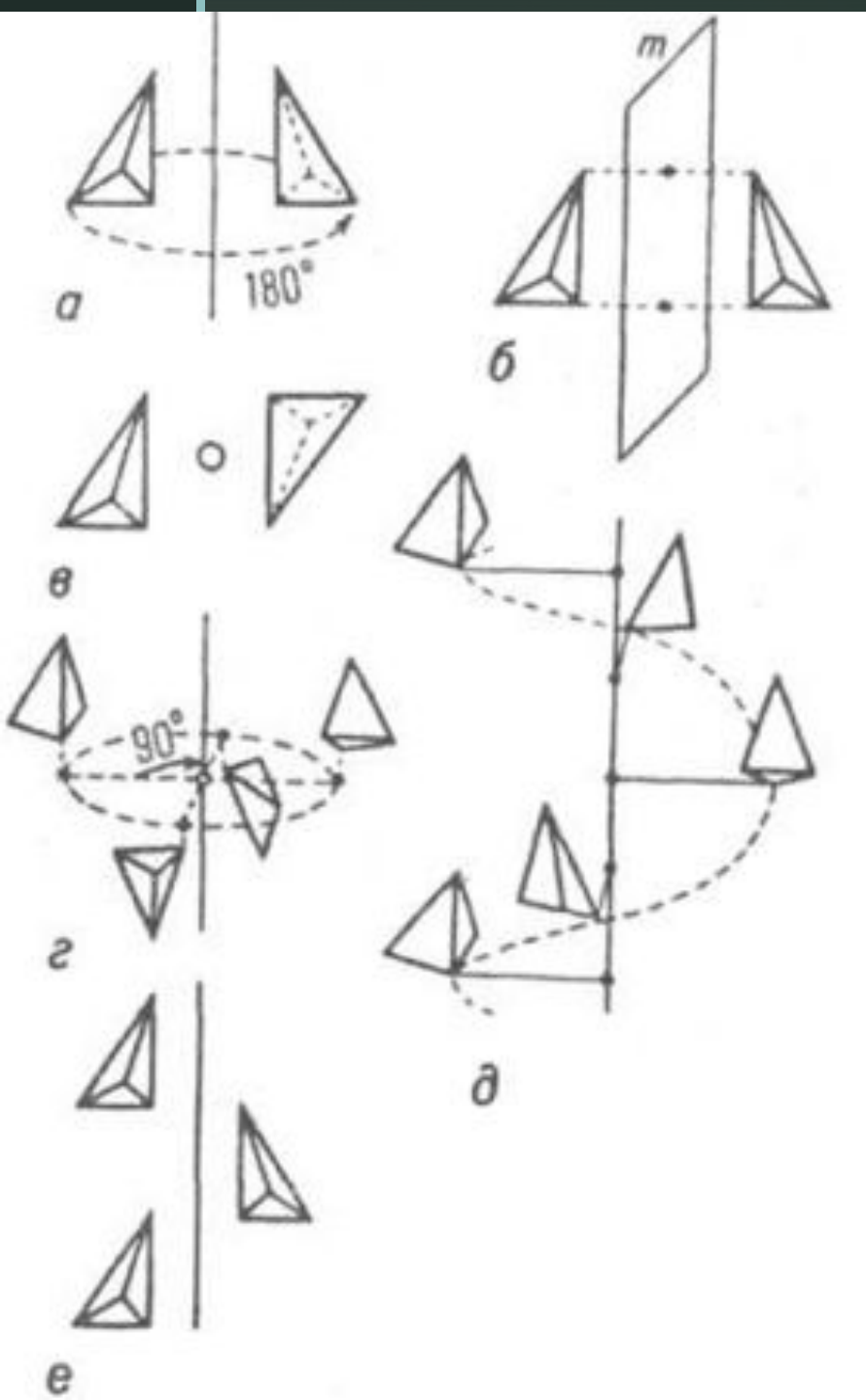
Кристалл  
(монокристалл)



Поликристалл



Аморфное  
состояние



Симметрия кристаллов. При некоторых геометрических преобразованиях кристалл способен совмещаться с самим собой, оставаясь неизменным (инвариантным)  
 а) поворот; б) отражение; в) инверсия; г) 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).





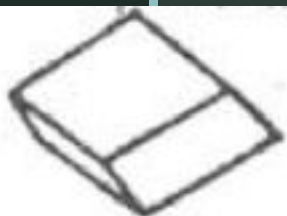
Пирамида



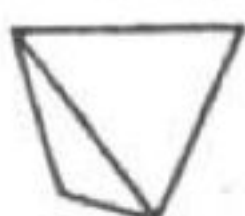
Дипирамида



Призма



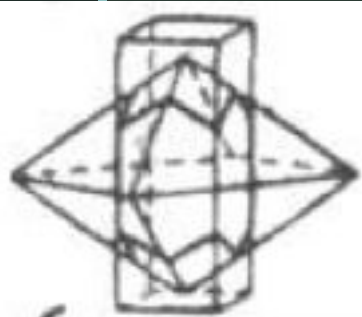
Ромбоздр

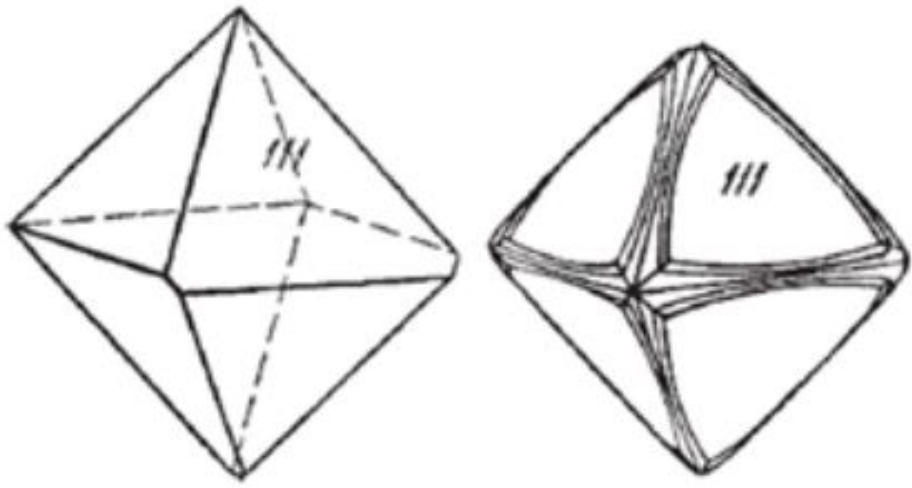


Тетраэдр

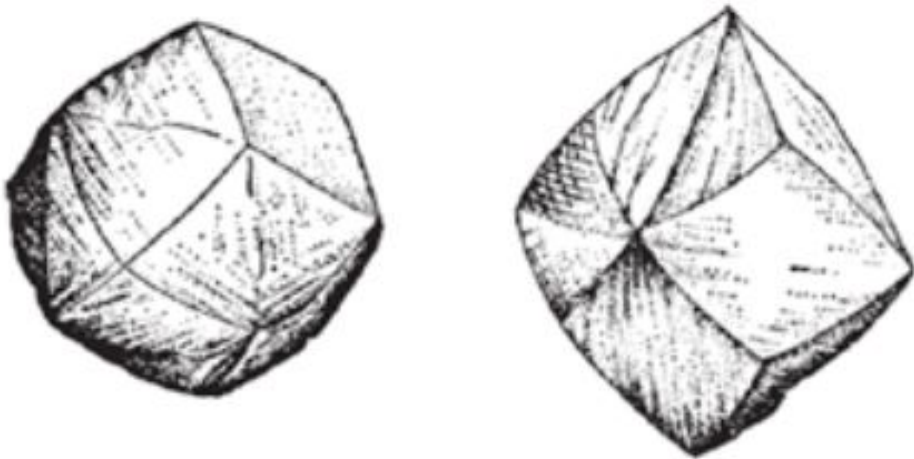


Октаэдр

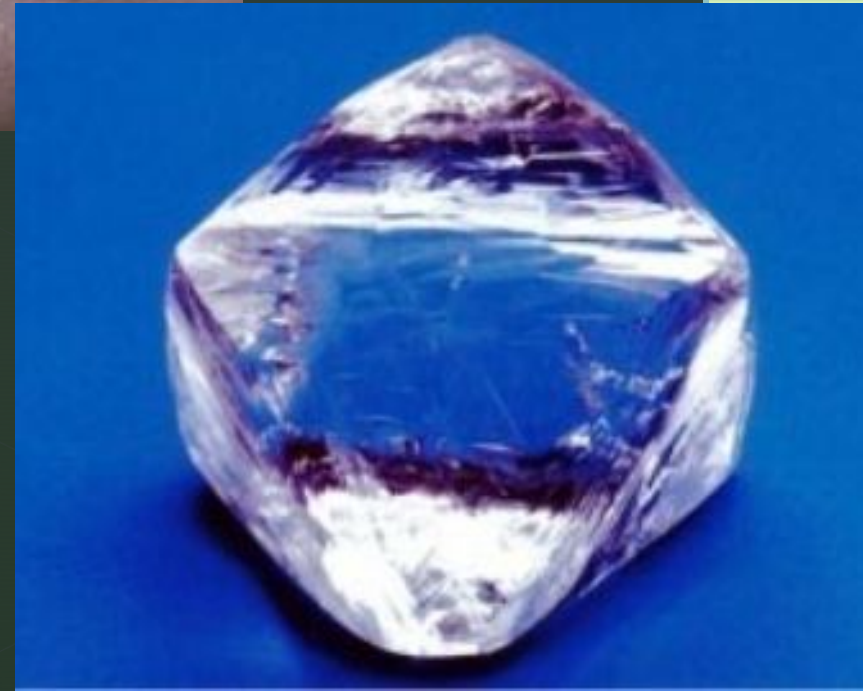




Кристаллы алмаза октаэдрического облика



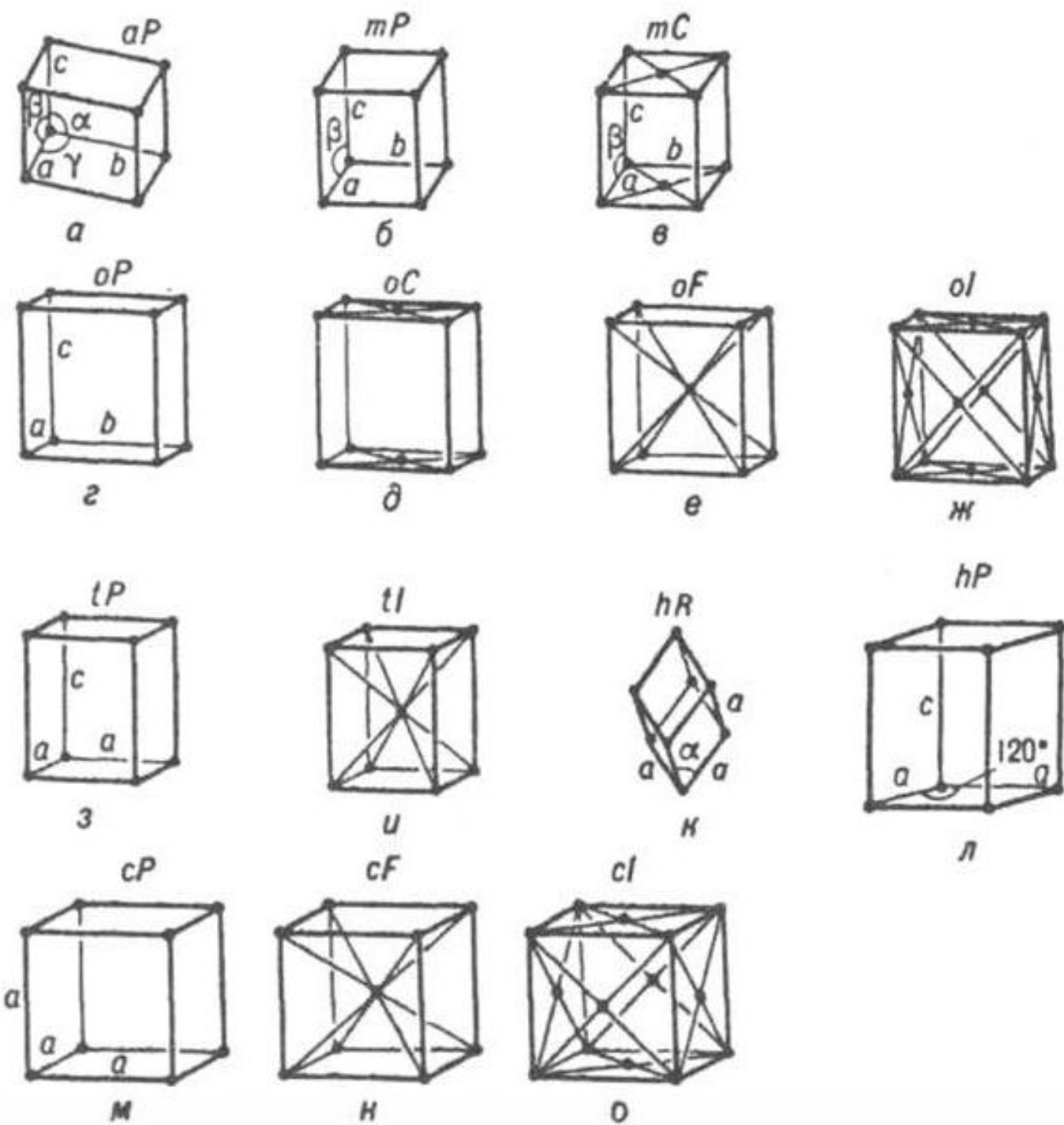
Кривогранные кристаллы алмаза





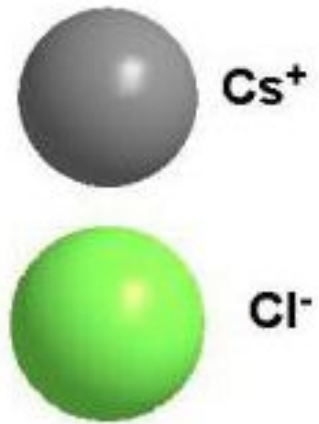
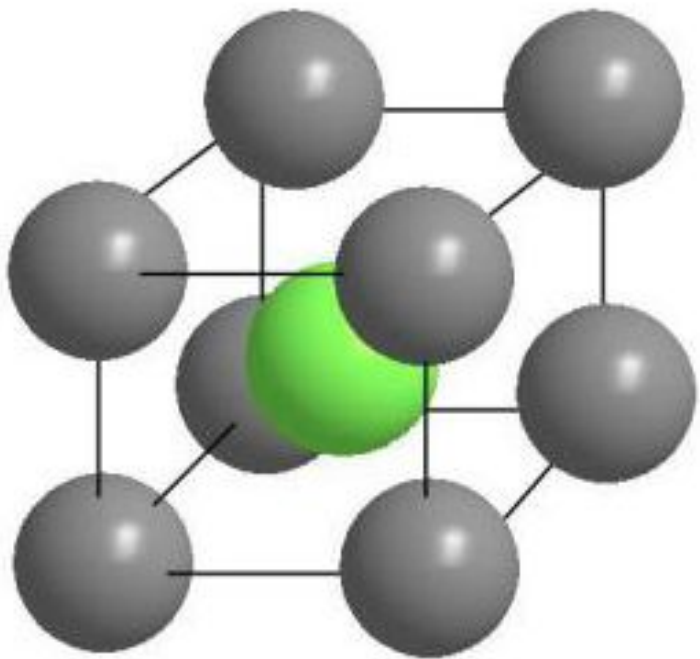
# ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

Сингония	Символ вида симметрии		Сингония	Символ вида симметрии	
	международный (федоровский)	по Шён-флису		международный (федоровский)	по Шён-флису
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	$C_1$	Тригон. $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3	$C_3$
Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	1	$C_1 = S_2$		32	$D_3$
	$m$	$C_{1h} = C_s$		$3m$	$C_{3v}$
Ромбич. $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	$C_2$		$\bar{3}$	$C_{3i}$
	$2/m$	$C_{2h}$		$3m$	$D_{3d}$
Тетрагон. $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$mm2$	$C_{2v}$	Гексагон. $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	$C_{3h}$
	222	$D_2 = V$		$6m2$	$D_{3h}$
	$mmm$	$D_{2h} = V_h$		6	$C_6$
	4	$C_4$		622	$D_6$
	$4/m$	$C_{4h}$		$6/m$	$C_{6h}$
	$4mm$	$C_{4v}$		$6mm$	$C_{6v}$
	422	$D_4$		$6/mmm$	$D_{6h}$
	$4/mmm$	$D_{4h}$			
	$\bar{4}$	$S_4$	Кубич. $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23	$T$
	$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$		$m\bar{3}$	$T_h$
				$\bar{4}3m$	$T_d$
				432	$O$
				$m\bar{3}m$	$O_h$

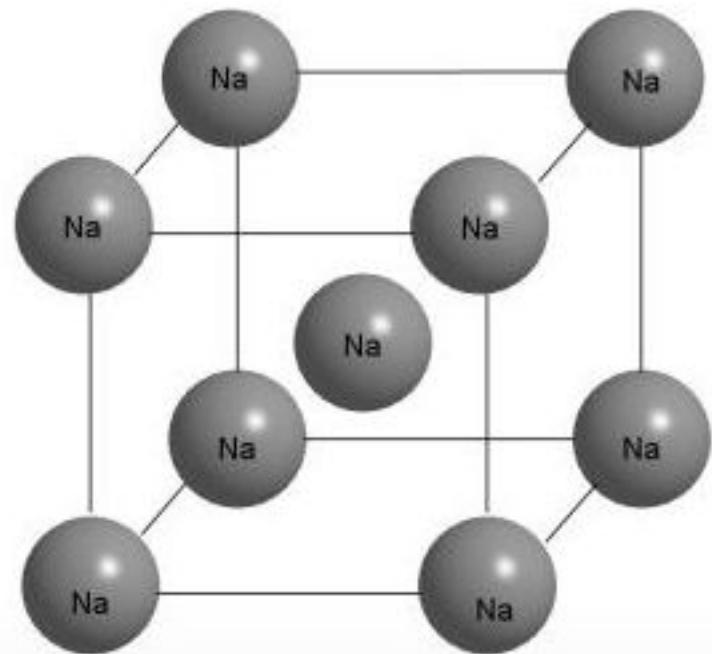


Решетки Браве: а – триклинная; б, в – моноклинные; г-ж – ромбические; з, и – тетрагональные; к – ромбоэдрическая; л – гексагональная; м-о – кубические. а, б, г, з, к, м – примитивные; в, д, л – базоцентрированные; объемноцентрированные; Гранецентрированные.

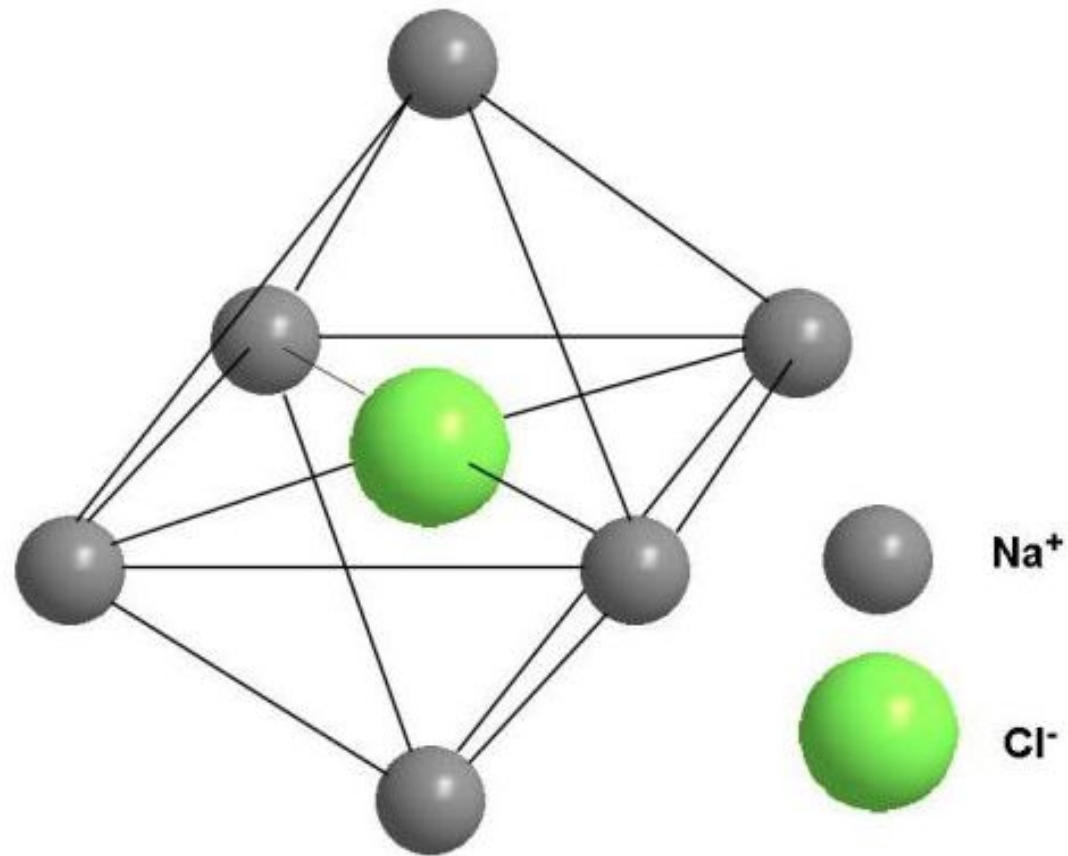




К каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц – *координационное число*



NaCl – ГЦК  
CsCl – ОЦК  
Na – ?



<b>H<sup>1</sup></b> 3K hcp 3.75 6.12																	<b>He<sup>4</sup></b> 2K hcp 3.57 5.83						
<b>Li</b> 78K bcc 3.491	<b>Be</b> hcp 2.27 3.59															<b>B</b> rhomb	<b>C</b> diamond 3.567	<b>N</b> 20K cubic 5.66 (N <sub>2</sub> )	<b>O</b> complex (O <sub>2</sub> )	<b>F</b>	<b>Ne</b> fcc 4.46		
<b>Na</b> 5K bcc 4.225	<b>Mg</b> hcp 3.21 5.21	<i>Кристаллическая структура</i> <i>Постоянная решетки a, Å</i> <i>Постоянная решетки b, Å</i>																<b>Al</b> fcc 4.05	<b>Si</b> diamond 5.430	<b>P</b> complex	<b>S</b> complex	<b>Cl</b> complex (Cl <sub>2</sub> )	<b>Ar</b> 4K fcc 5.31
<b>K</b> 5K bcc 5.225	<b>Ca</b> fcc 5.58	<b>Sc</b> hcp 3.31 5.27	<b>Ti</b> hcp 2.95 4.68	<b>V</b> bcc 3.03	<b>Cr</b> bcc 2.88	<b>Mn</b> cubic complex	<b>Fe</b> bcc 2.87	<b>Co</b> hcp 2.51 4.07	<b>Ni</b> fcc 3.52	<b>Cu</b> fcc 3.61	<b>Zn</b> hcp 2.66 4.95	<b>Ga</b> complex	<b>Ge</b> diamond 5.658	<b>As</b> rhomb	<b>Se</b> hex chains	<b>Br</b> complex (Br <sub>2</sub> )	<b>Kr</b> 4K fcc 5.64						
<b>Rb</b> 5K bcc 5.585	<b>Sr</b> fcc 6.08	<b>Y</b> hcp 3.65 5.73	<b>Zr</b> hcp 3.23 5.15	<b>Nb</b> bcc 3.30	<b>Mo</b> bcc 3.15	<b>Tc</b> hcp 2.74 4.40	<b>Ru</b> hcp 2.71 4.28	<b>Rh</b> fcc 3.80	<b>Pd</b> fcc 3.89	<b>Ag</b> fcc 4.09	<b>Cd</b> hcp 2.98 5.62	<b>In</b> tetr. 3.25 4.95	<b>Sn (α)</b> diamond 6.49	<b>Sb</b> rhomb	<b>Te</b> hex chains	<b>I</b> complex (I <sub>2</sub> )	<b>Xe</b> 4K fcc 6.13						
<b>Cs</b> 5K bcc 6.045	<b>Ba</b> bcc 5.02	<b>La</b> hex. 3.77 ABAC	<b>Hf</b> hcp 3.19 5.05	<b>Ta</b> bcc 3.30	<b>W</b> bcc 3.16	<b>Re</b> hcp 2.76 4.46	<b>Os</b> hcp 2.74 4.32	<b>Ir</b> fcc 3.84	<b>Pt</b> fcc 3.92	<b>Au</b> fcc 4.08	<b>Hg</b> rhomb	<b>Tl</b> hcp 3.46 5.52	<b>Pb</b> fcc 4.95	<b>Bi</b> rhomb	<b>Po</b> sc 3.34	<b>At</b> —	<b>Rn</b> —						

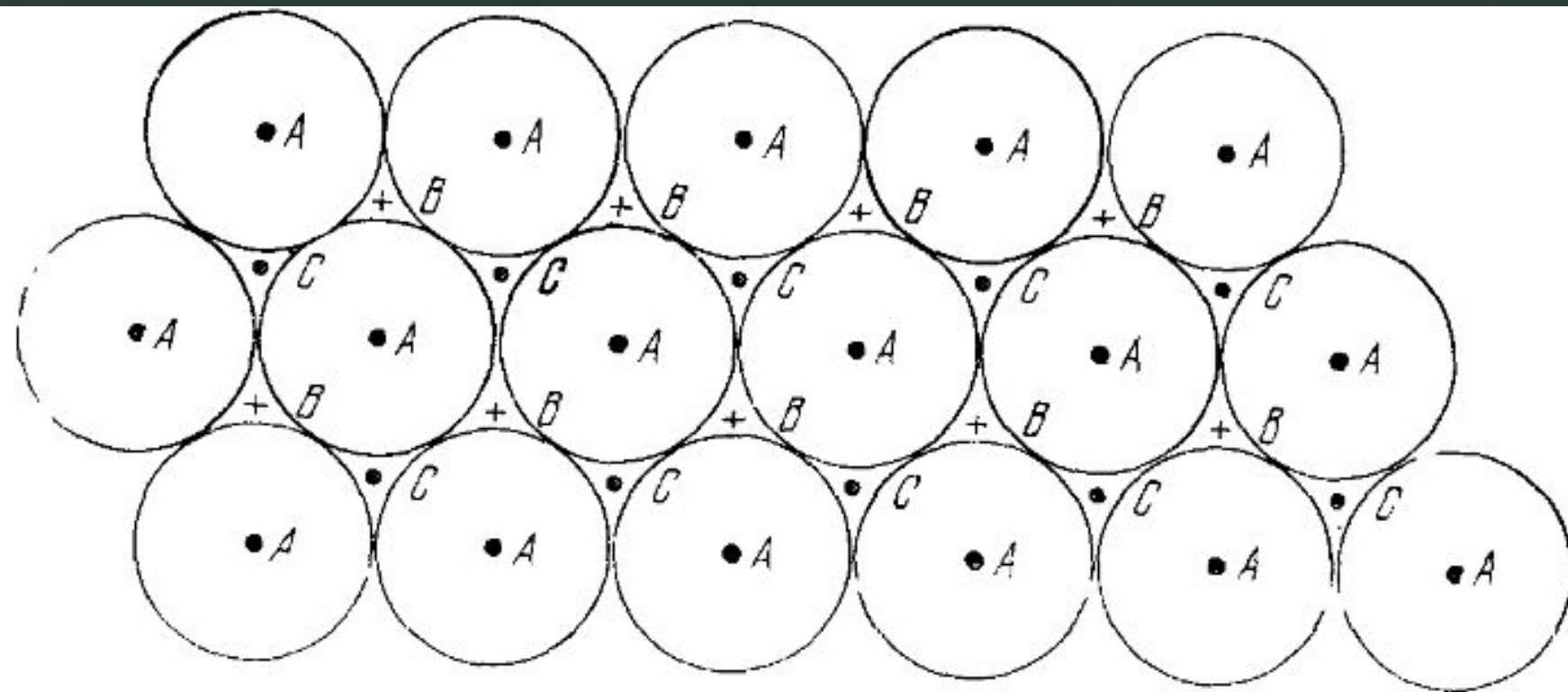
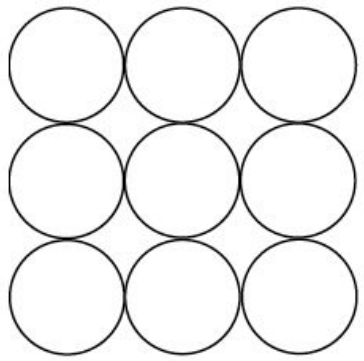
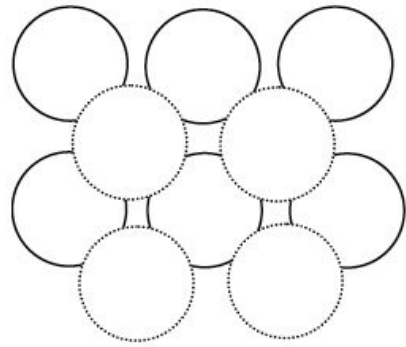


Рис. 1.27а. Плотнупакованные слои твердых шаров. Центры шаров помещены точками *A*. Шары второго слоя можно разместить над шарами первого слоя таким образом, что их центры займут положения *B* (или, что эквивалентно, положения *C*). Если шары второго слоя занимают положения *B*, то укладку шаров третьего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

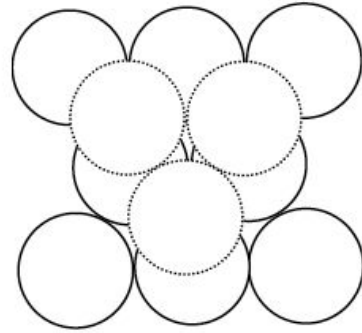




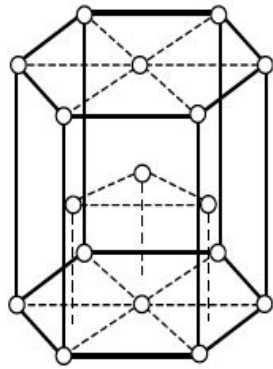
а



б



в



г

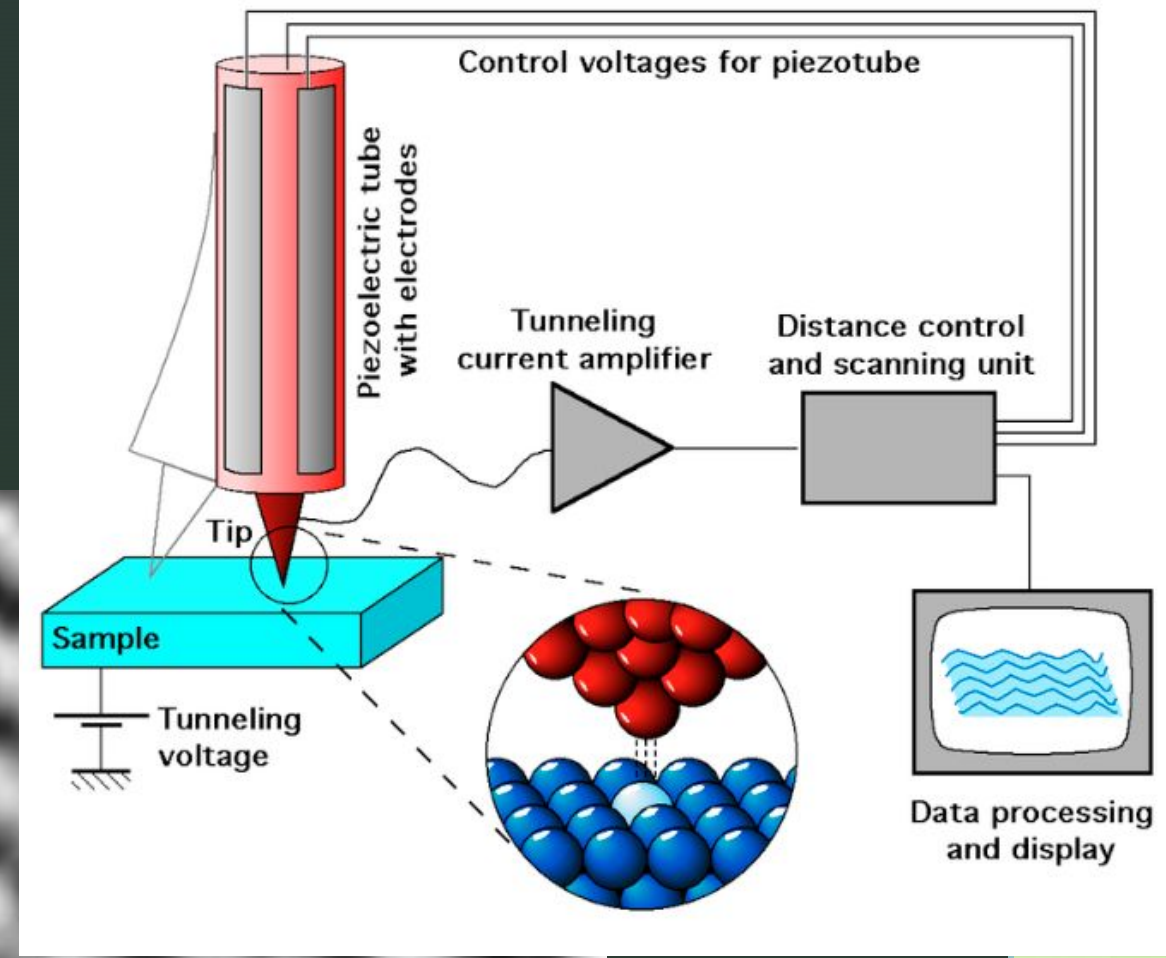
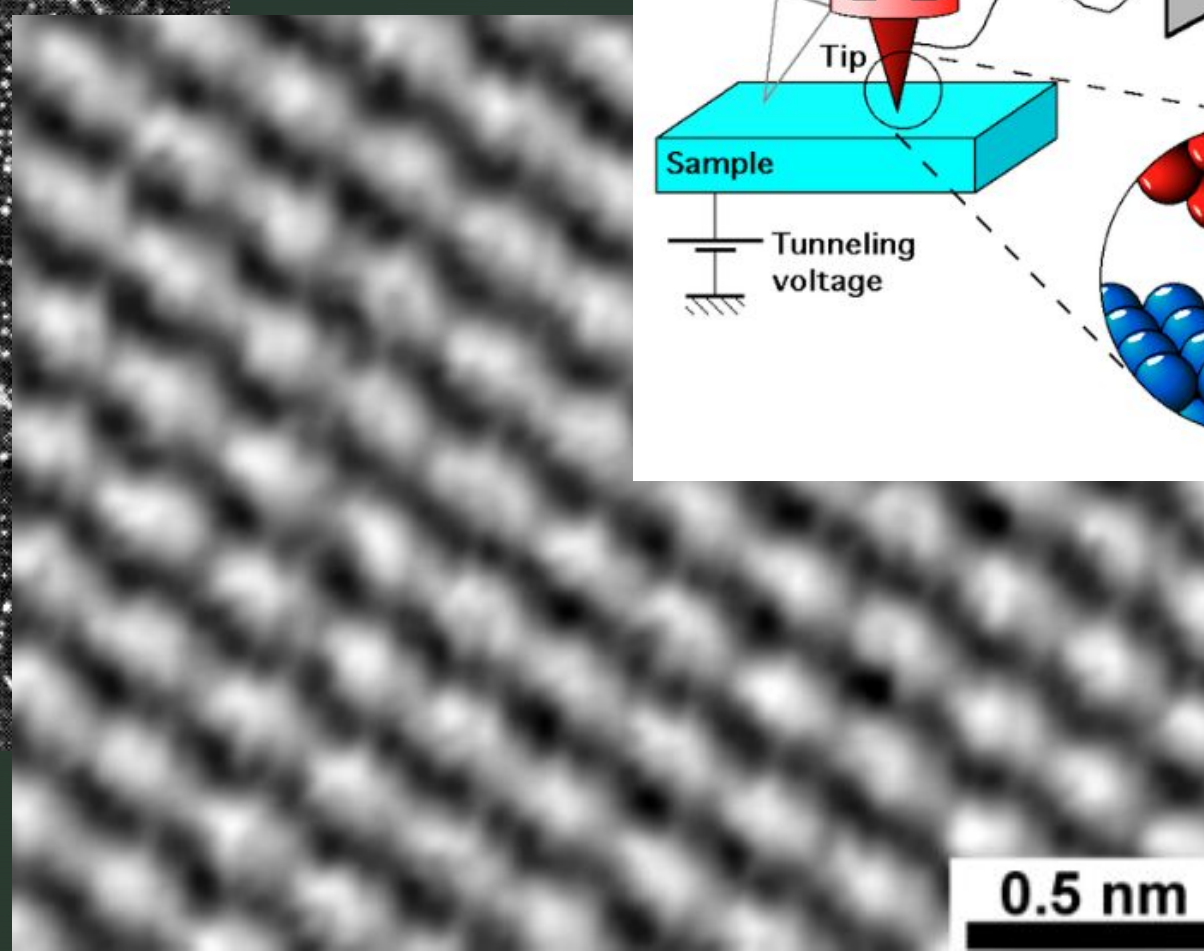
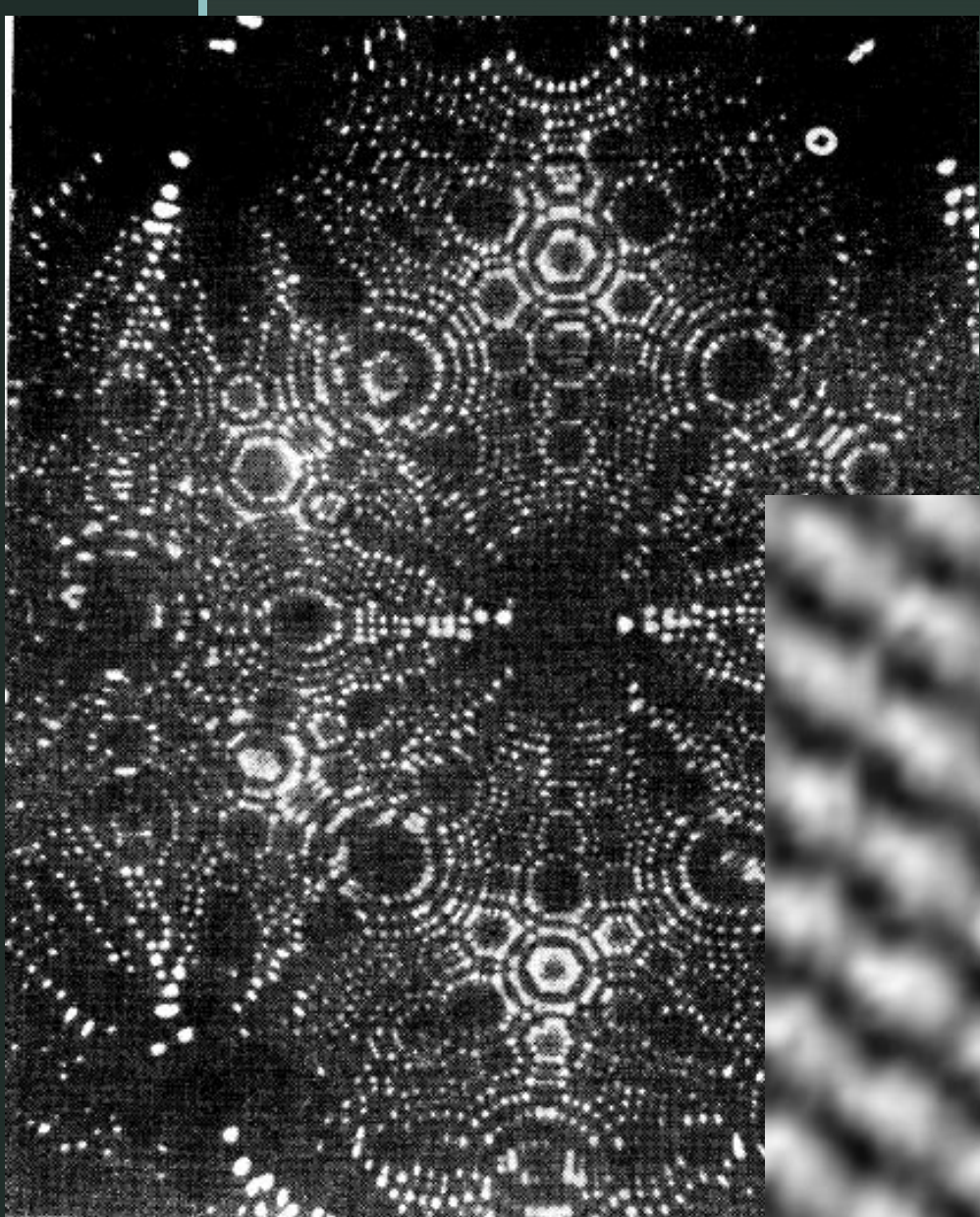
Рис.1.15. Упаковка атомов в случае ПК (а), ОЦК (б), ГПУ и ГЦК (в) решеток; ГПУ решетка атомов (г)

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

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

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





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

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

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  $\lambda_B$  равна

$$\lambda_B = 2\pi\hbar / p. \quad (2.3)$$



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

$$E'_n(\vec{R}) = E_{on}c \frac{\exp(ik|\vec{R} - \vec{\rho}_n| - i\omega t)}{|\vec{R} - \vec{\rho}_n|}, \quad (2.7)$$

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-

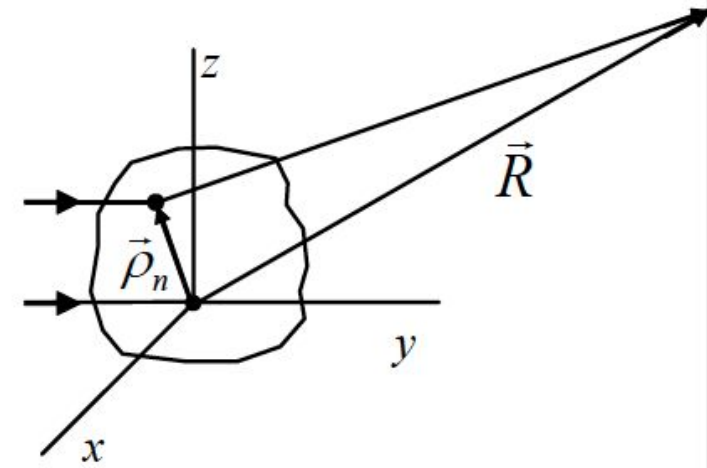
Результирующая напряженность электрического поля равна

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

где  $N$  - число ячеек в кристалле.

$$\begin{aligned} |\vec{R} - \vec{\rho}_n| &= \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho}_n)(\vec{R} - \vec{\rho}_n)} = \sqrt{R^2 - 2\vec{R}\vec{\rho}_n + \rho_n^2} = \\ &= R\sqrt{1 - \frac{2\rho_n \cos \varphi}{R} + \frac{\rho_n^2}{R^2}} \approx R - \rho_n \cos \varphi + \frac{\rho_n^2}{2R}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

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



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

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

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

Окончательно получаем

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

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

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

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

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



# Дифракция фотонов, нейтронов и электронов

**X-Ray:**  $\lambda$ ,  $\varepsilon=hf$ , где  $h$  – постоянная  
Планка= $6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж\*сек

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

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  $\lambda$ ,  
 $\varepsilon=h^2/2M_N\lambda^2$ , где  $h$  – постоянная  
Планка= $6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж\*сек,  $M_N=1.675 \cdot 10^{-24}$  г  
 $\lambda=1\text{Å}$  при  $\varepsilon \sim 0.08$  эВ

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

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

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

# Дифракция фотонов, нейтронов и электронов

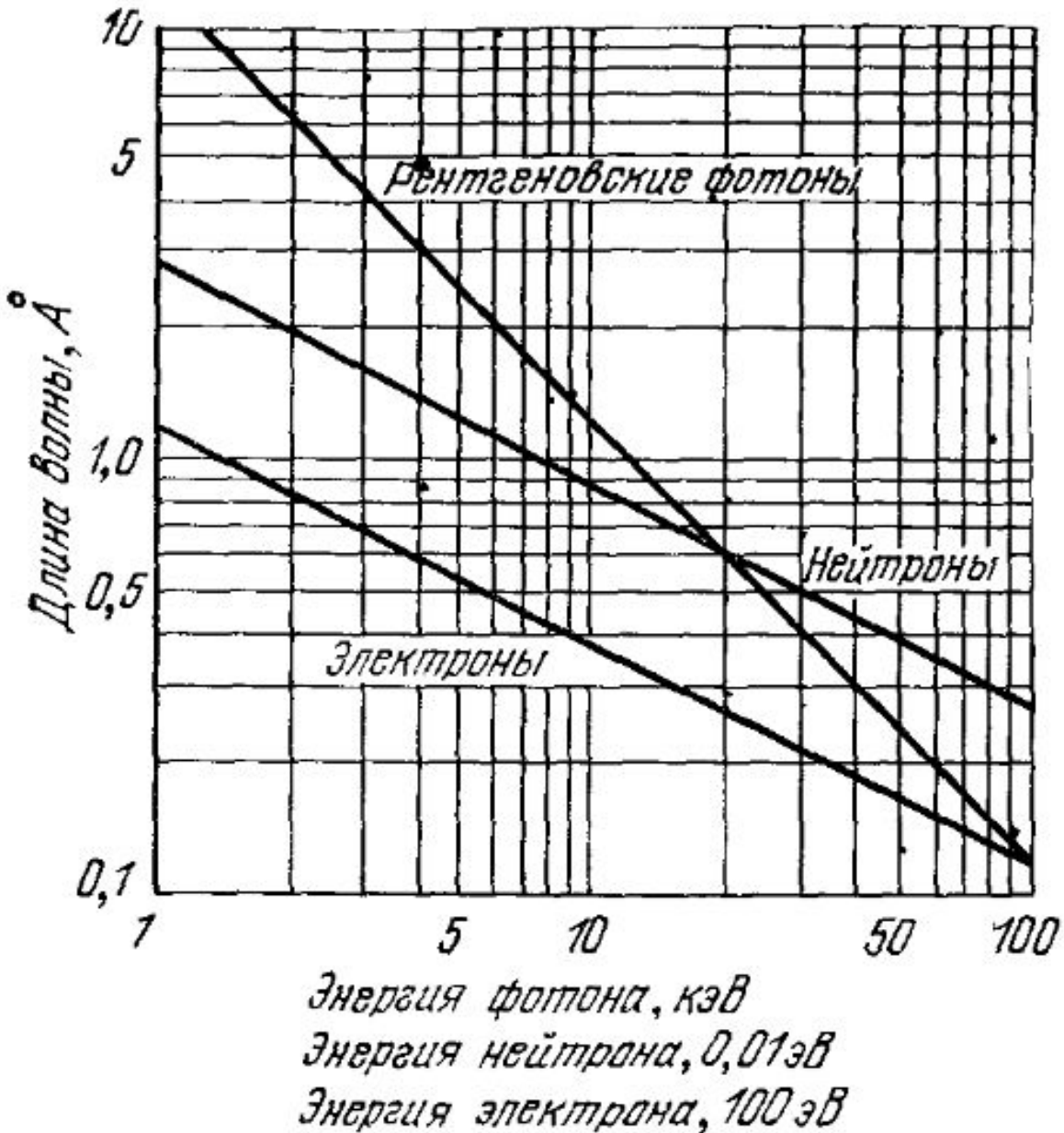


Рис 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов

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

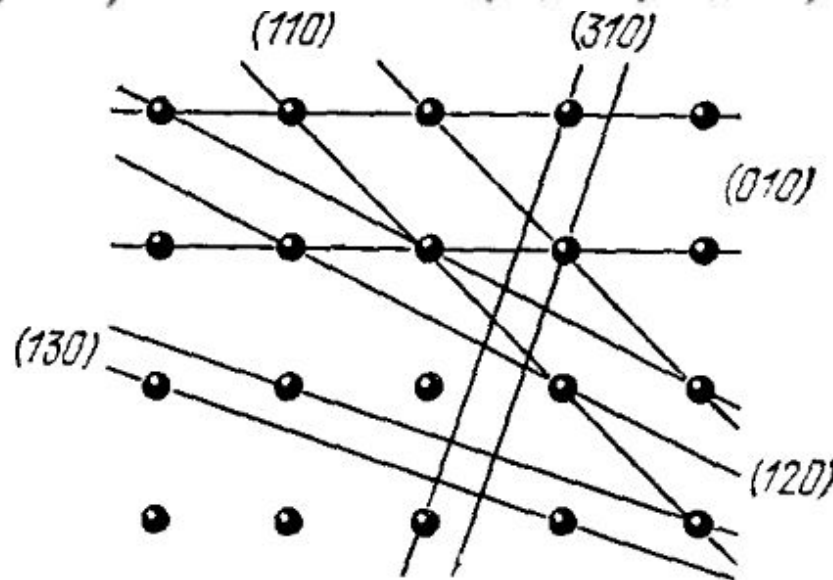
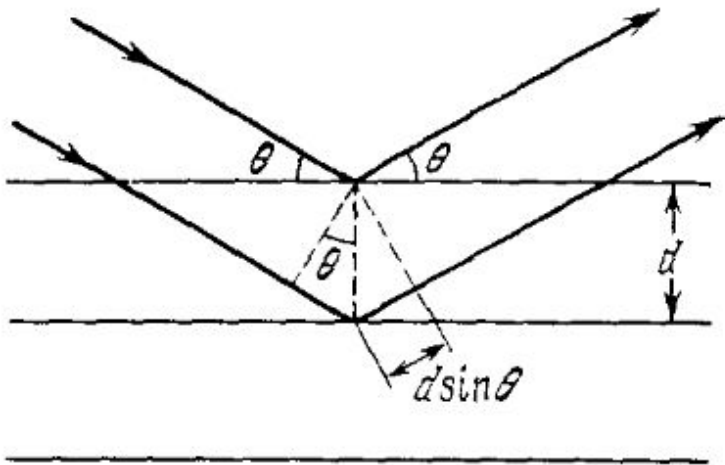
# Закон Брегга-Вульфа (1913)

## Упругое рассеяние

Может ли быть рассеяние на видимом свете?

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

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

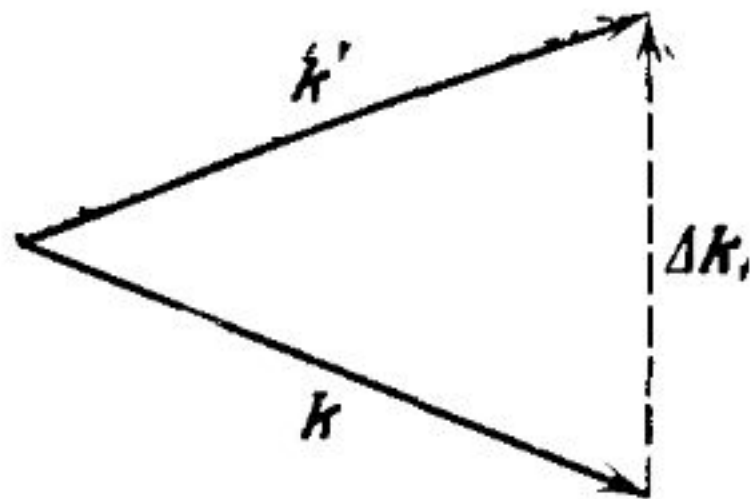




$$\Delta \mathbf{k} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C},$$

## Обратная решетка

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



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

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

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

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = 0, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = 0,$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = 0, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = 2\pi, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = 0,$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi.$$

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

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

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

$$\mathbf{a} * \mathbf{b} \times \mathbf{c} = ? = \mathbf{b} \times \mathbf{c} * \mathbf{a} = ? = \mathbf{a} * \mathbf{c} \times \mathbf{b}$$

Положение узлов кристаллической решетки  $\rho_{mnp}$  определяется выражением:

$$\rho_{mnp} = ma + nb + pc \quad (m, n, p \text{ — целые числа}). \quad (2.29)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \rho_{mnp} &= (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) \cdot (ma + nb + pc) = \\ &= 2\pi (hm + kn + lp) = 2\pi \cdot (\text{целое число}). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

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



# Фурье анализ периодических функций

Концентрация электронов в кристалле  $n(\rho)$  где  $\rho$  - 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

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

Запишем  $n(\rho + \rho_{mnp})$ , где  $\rho_{mnp} = ma + nb + pc$  - трансляция кристаллической решетки

$$n(\rho + \rho_{mnp}) = \sum_K n_K \exp(iK \cdot \rho) \exp(iK \cdot \rho_{mnp})$$

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

$$K \cdot (ma + nb + pc) = 2\pi \cdot (\text{целое число}) \quad \text{или} \quad \mathbf{G} \cdot \rho_{mnp} = 2\pi \cdot (\text{целое число})$$

Перепишем как

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

# Законы сохранения при рассеянии

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

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

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

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

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

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

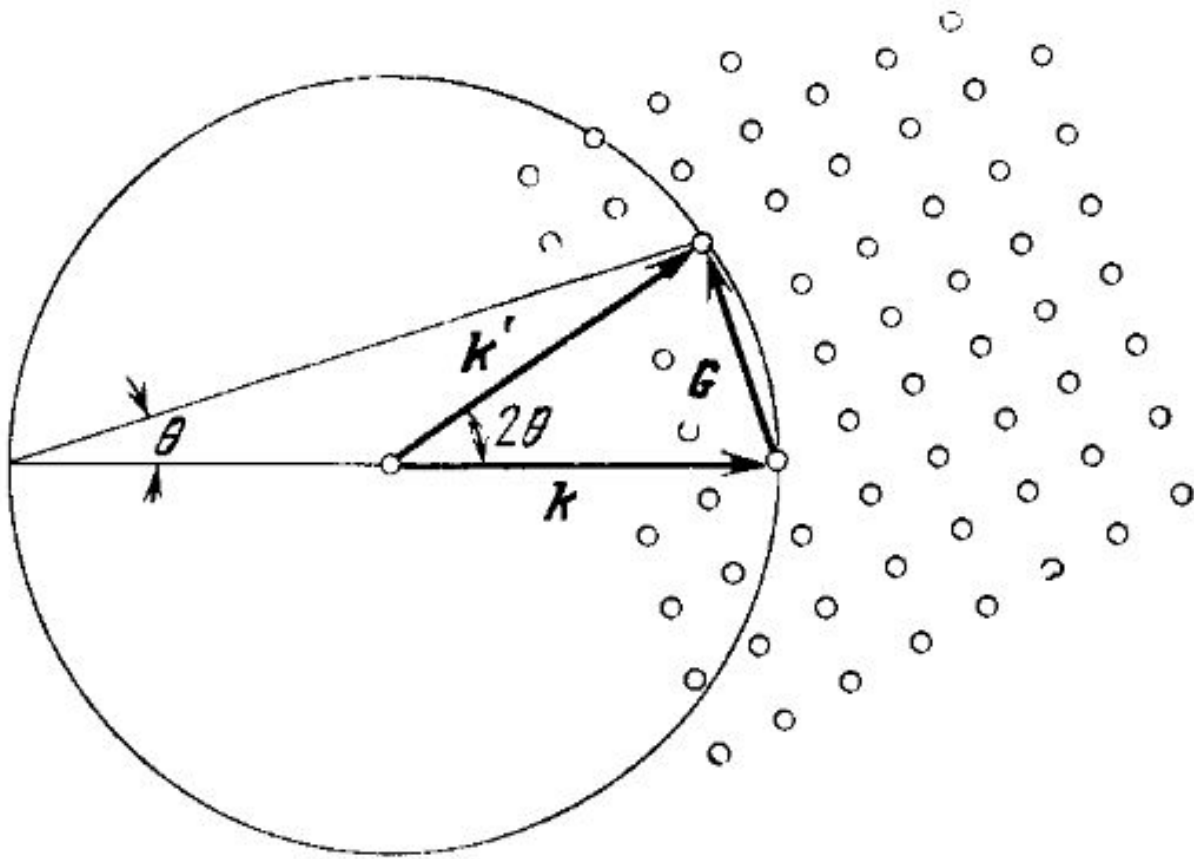
Возведем обе части соотношения (2.38) в квадрат и получим:

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

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

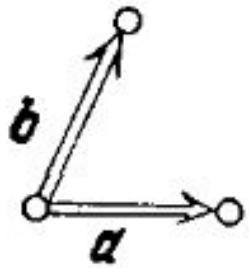
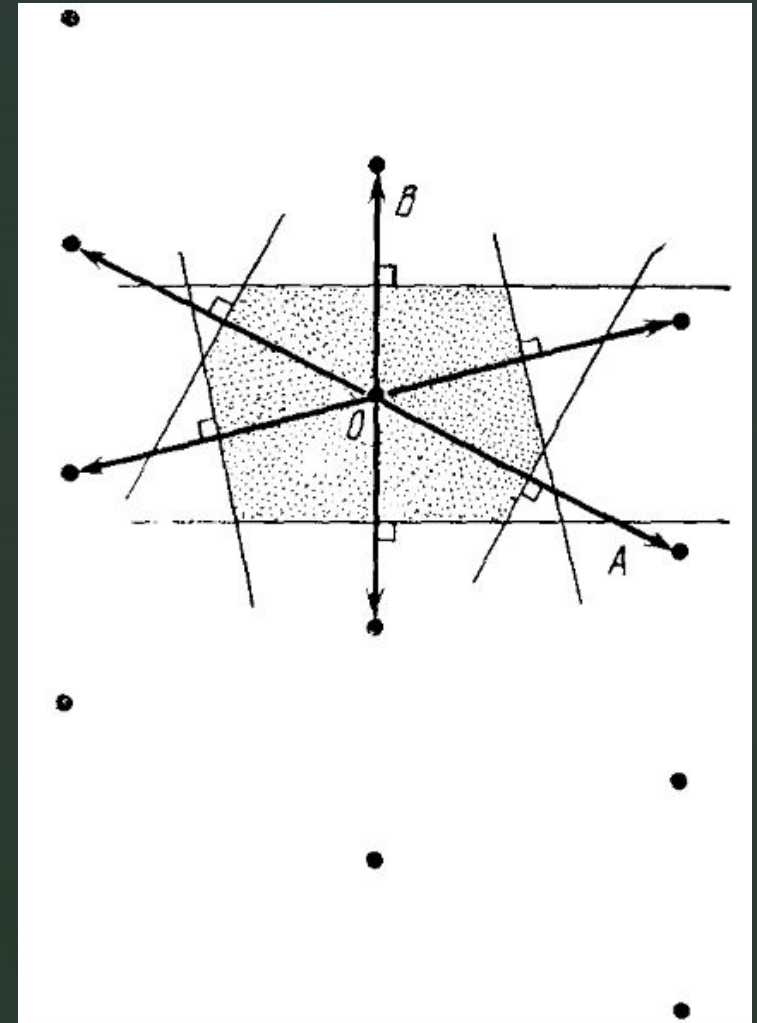
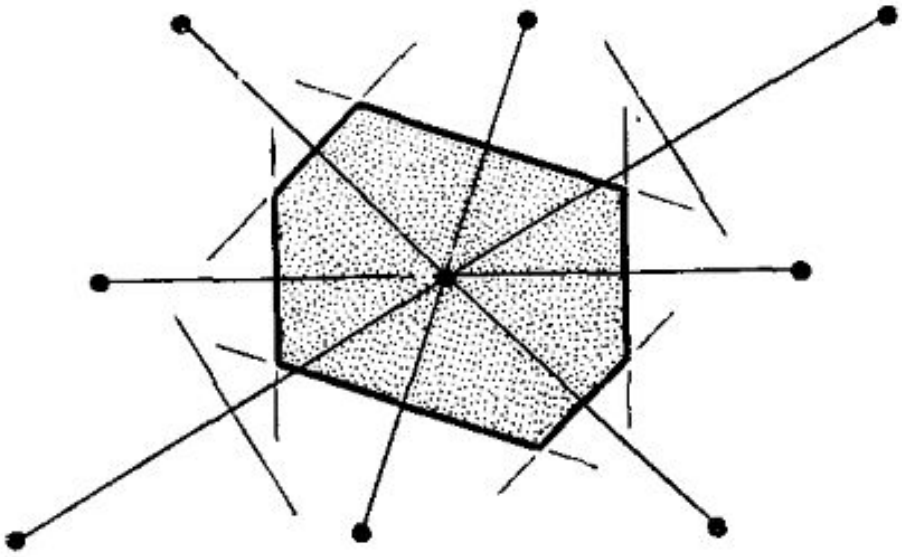
$$\boxed{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0.} \quad (2.40)$$

# Построение Эвальда Правила отбора

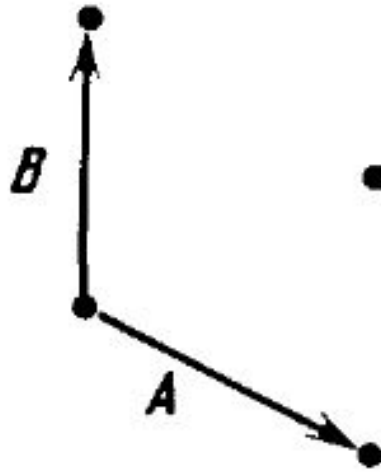




Примитивная ячейка Вигнера  
– Зейтца  
Зона Бриллюэна – ячейка В-З  
в обратной решетке

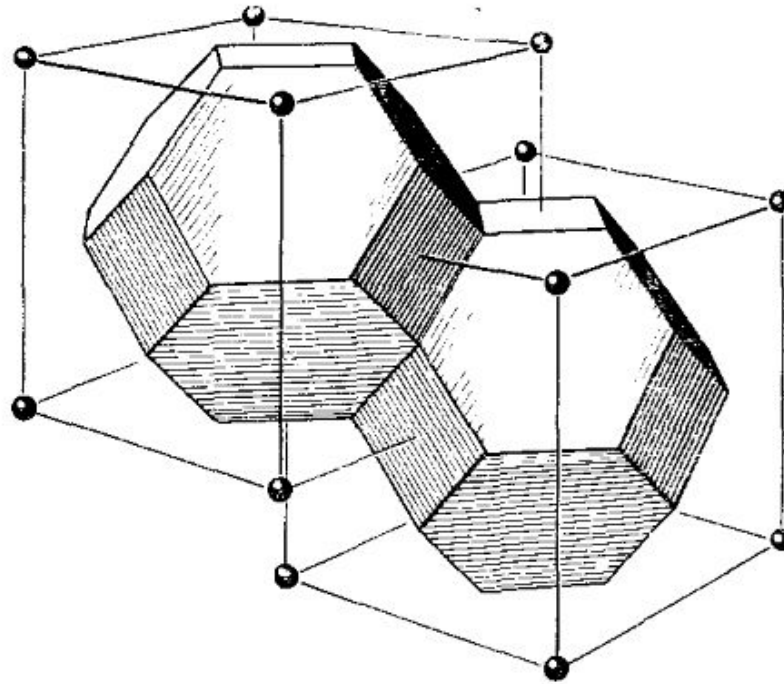
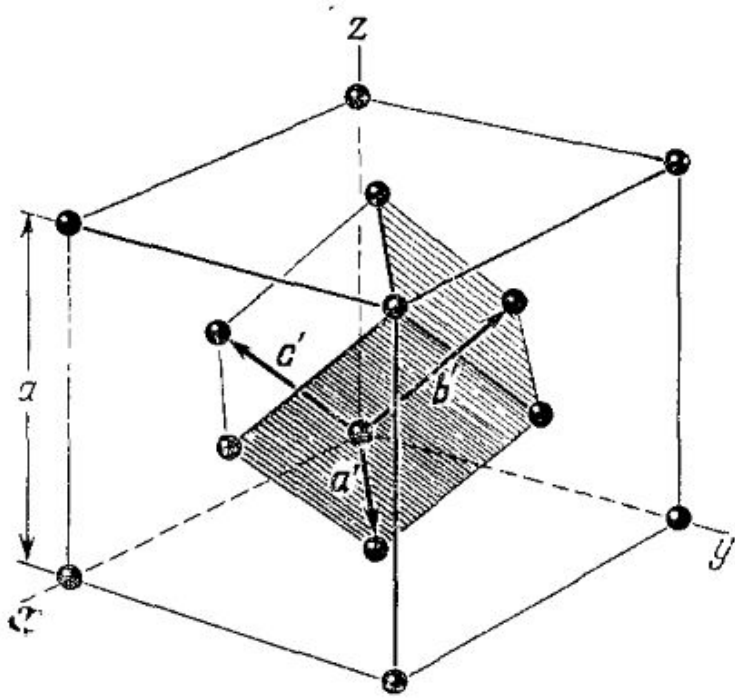


Кристаллическая  
решетка



Обратная  
решетка

# ГЦК решетка



Примитивные базовые вектора ГЦК решетки; обратная решетка

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

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

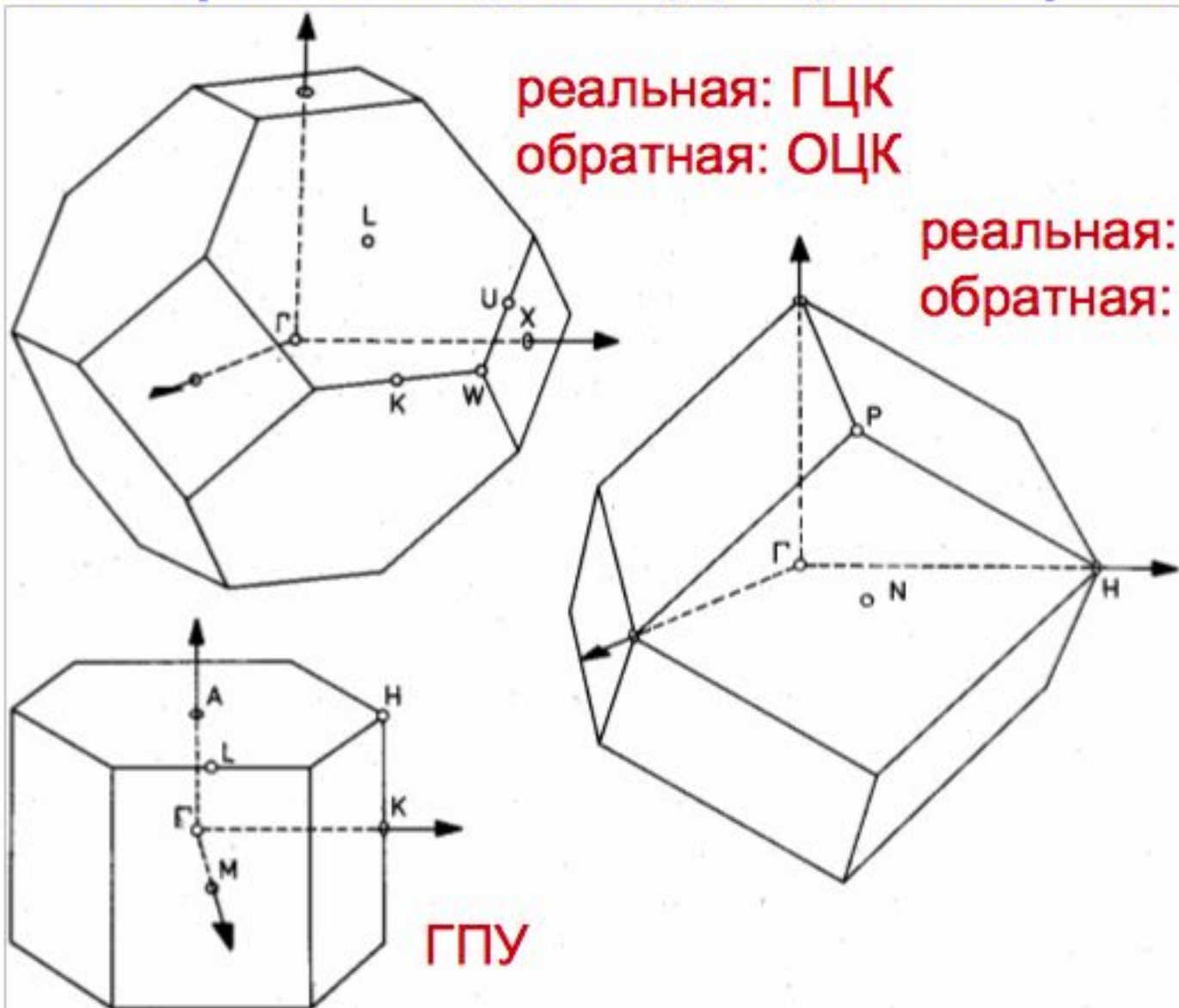
$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times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

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

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

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

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



реальная: ГЦК  
обратная: ОЦК

реальная: ОЦК  
обратная: ГЦК

ГПУ



# Форм-фактор

Условия дифракции

$$a \cdot \Delta k = 2\pi h, \quad b \cdot \Delta k = 2\pi k, \quad c \cdot \Delta k = 2\pi l$$

Для отражения

$$G(hkl) = hA + kB + lC$$

можно обозначить отражение как  $(hkl)$  и его интенсивность определяется плотностью электронных состояний, рассеивающих волны. Вокруг  $j$  атома

$$c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp})$$

и тогда общая плотность рассеивающих электронов

$$n(\rho) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp})$$

Атомный форм-фактор

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

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

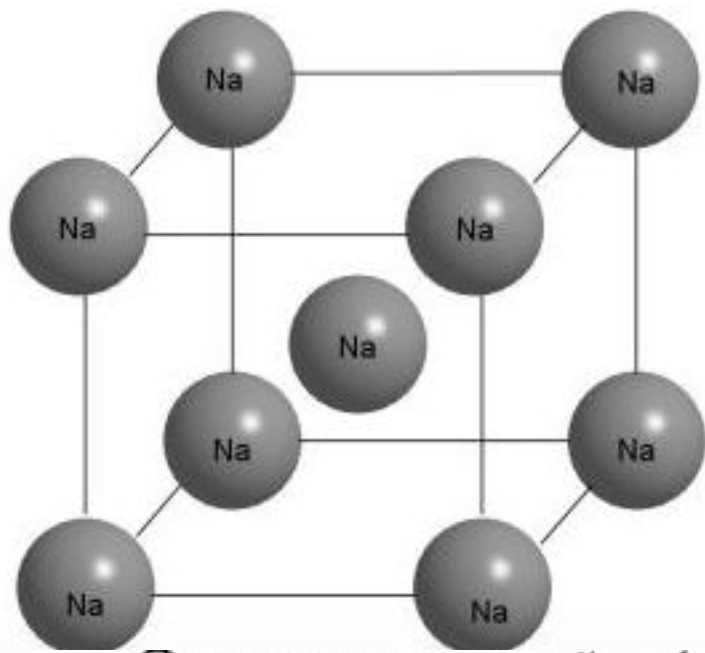
$$\mathcal{P}_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\boldsymbol{\rho}_j \cdot \mathbf{G})$$

называется *структурным фактором* базиса.

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

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

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



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

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

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

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



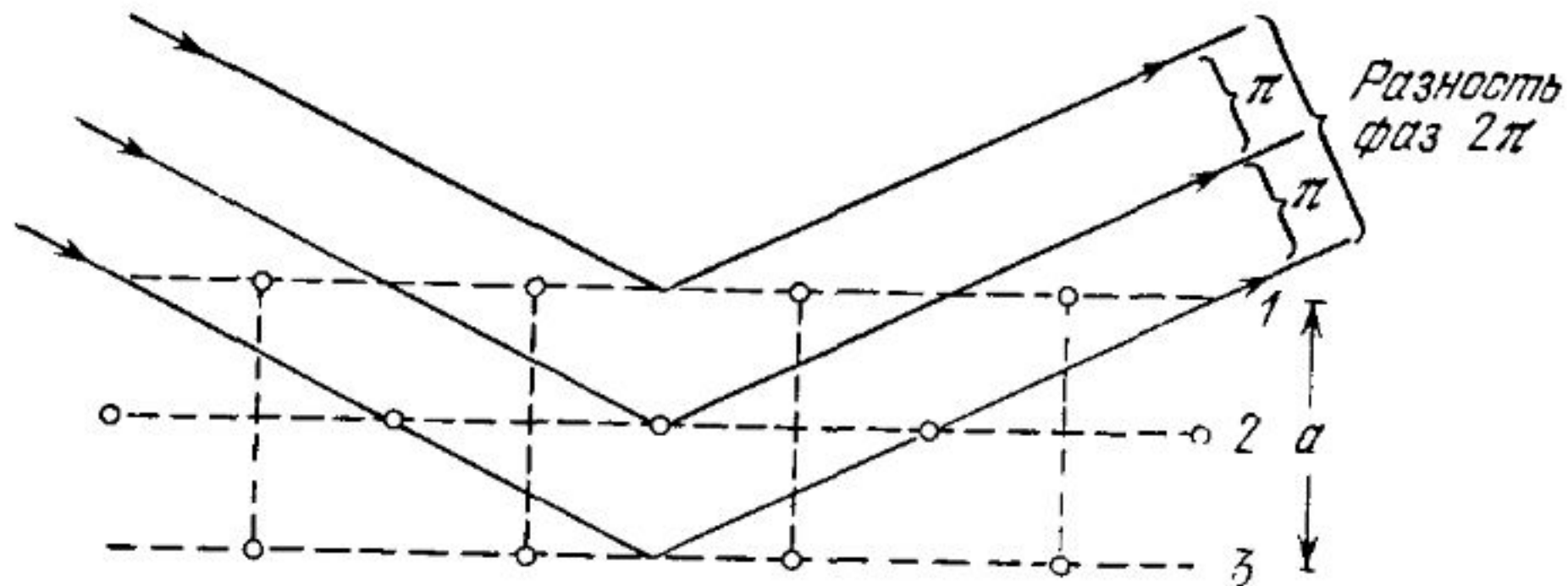
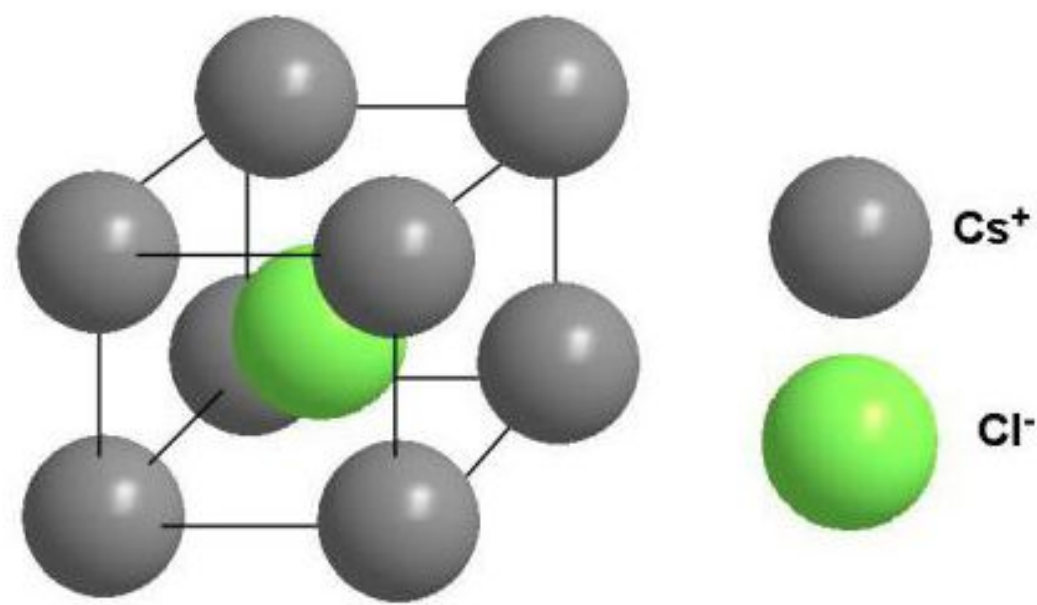
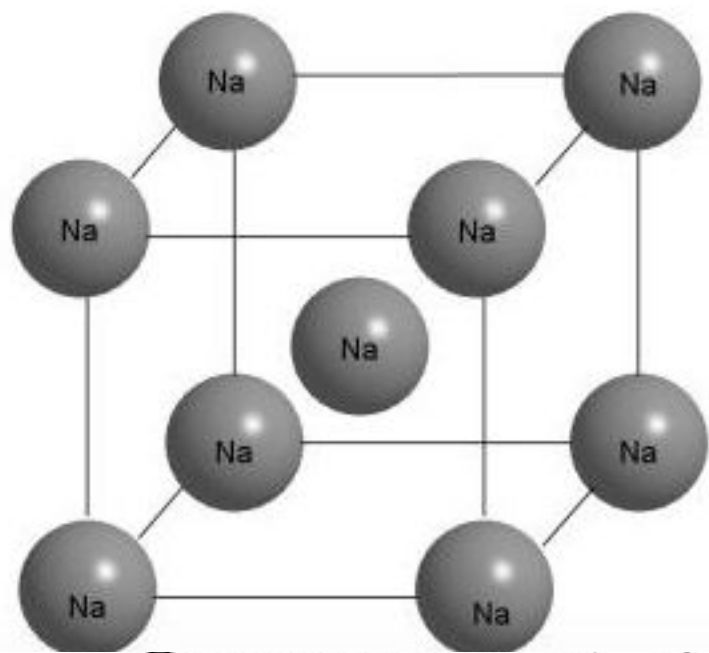


Рис. 2.30. Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки. 1, 2, 3 — рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна  $\pi$ , так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна  $1 + e^{-i\pi} = 1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



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  $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ . Тогда (2.61) принимает вид

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

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

# Атомный форм-фактор

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



# Температурная зависимость линий отражения x-Ray

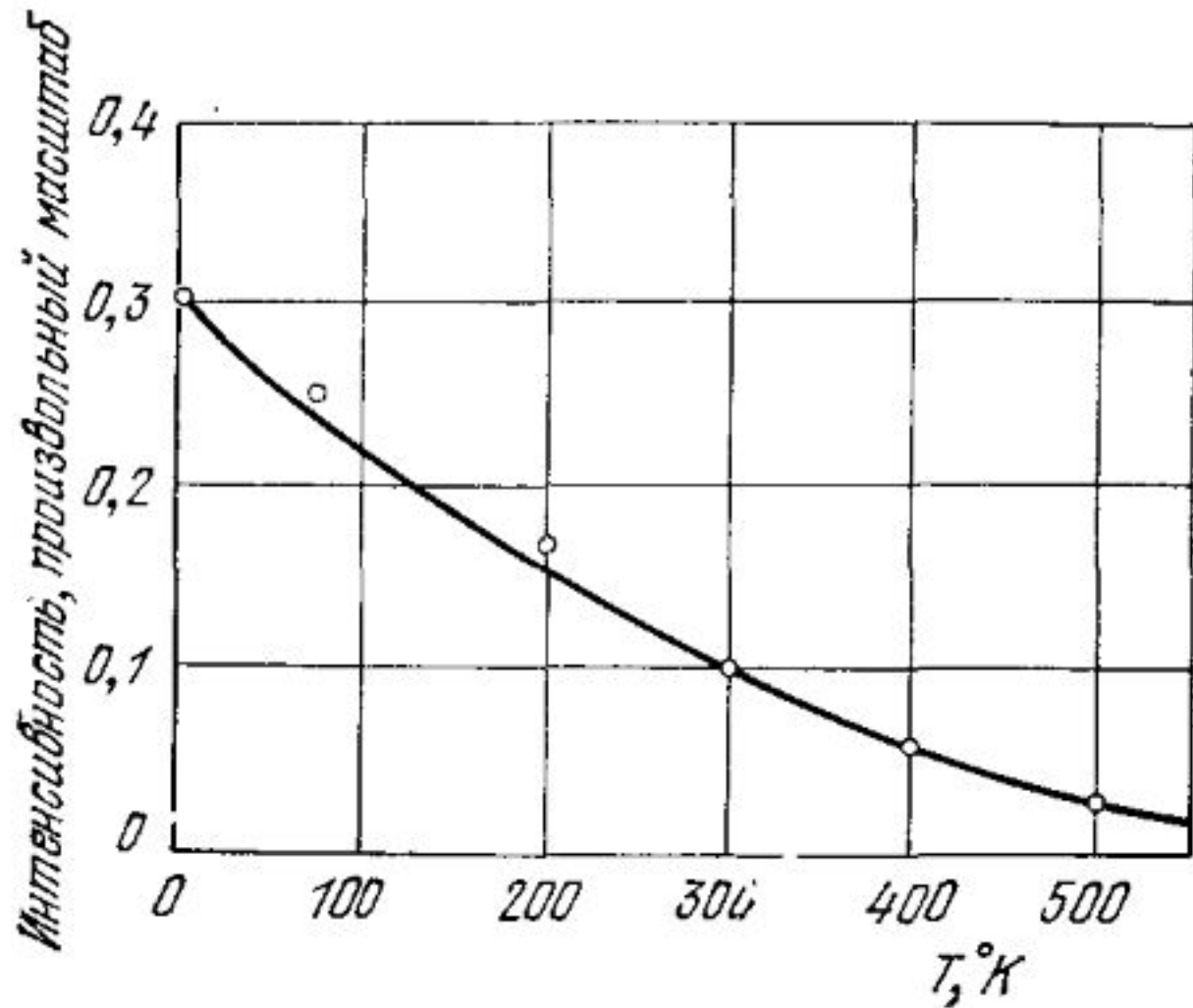


Рис. 2.34. Температурная зависимость интегральной интенсивности рентгеновского излучения  $\text{MoK}\alpha$ , отраженного от плоскостей (800) меди [11].

Пусть положение атома в момент времени  $t$  задано как:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}(t)$$

Колебания случайные и независимые друг от друга

Тогда  $\langle \mathcal{A} \rangle = \mathcal{A}_0 \langle \exp(-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}) \rangle$  где  $G$  изменение волнового вектора при отражении

Экспоненциальный множитель уменьшает интенсивность пика. Разложим множитель в ряд

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

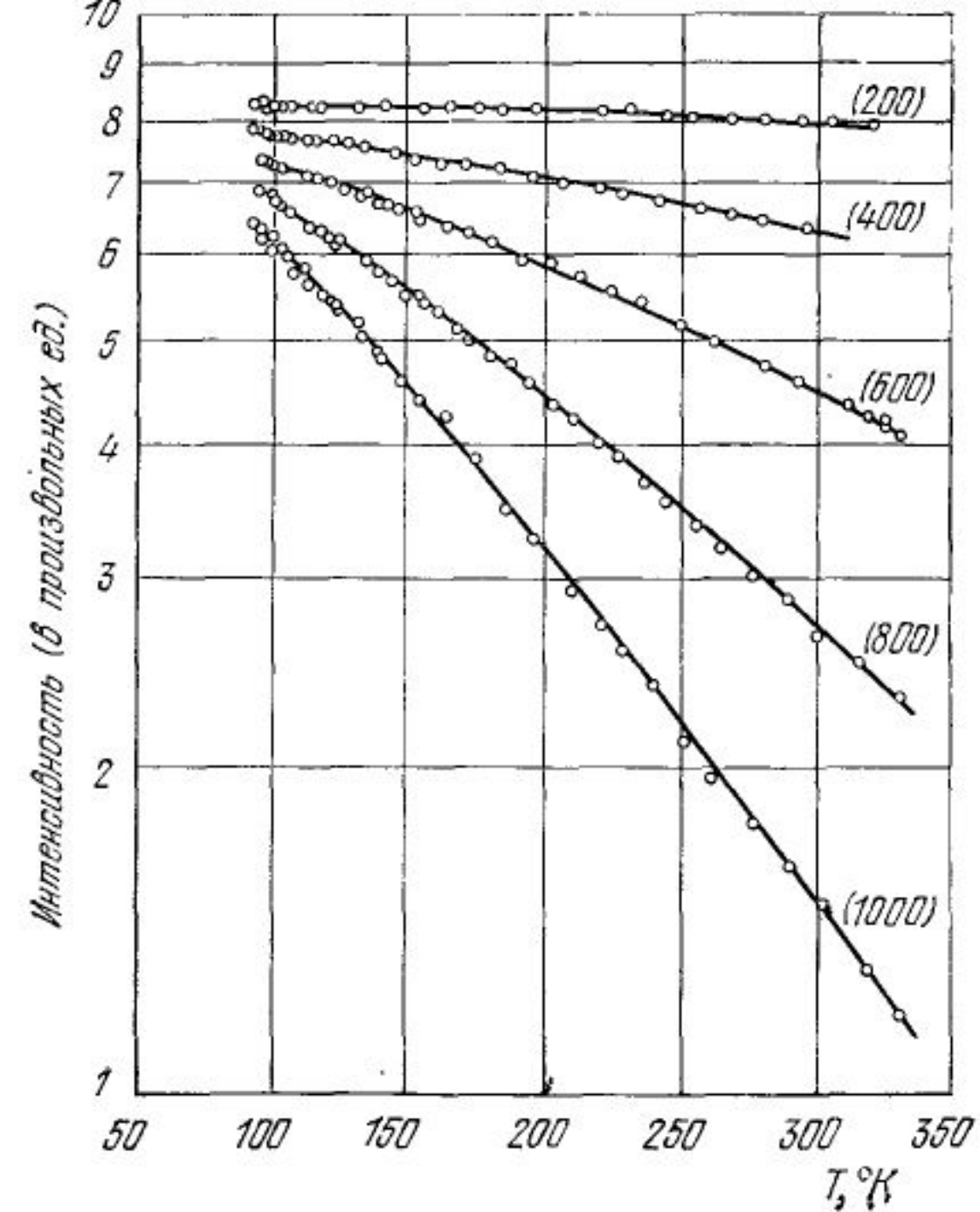
$$\langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G})^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2$$

Но при этом можно учесть, что

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

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

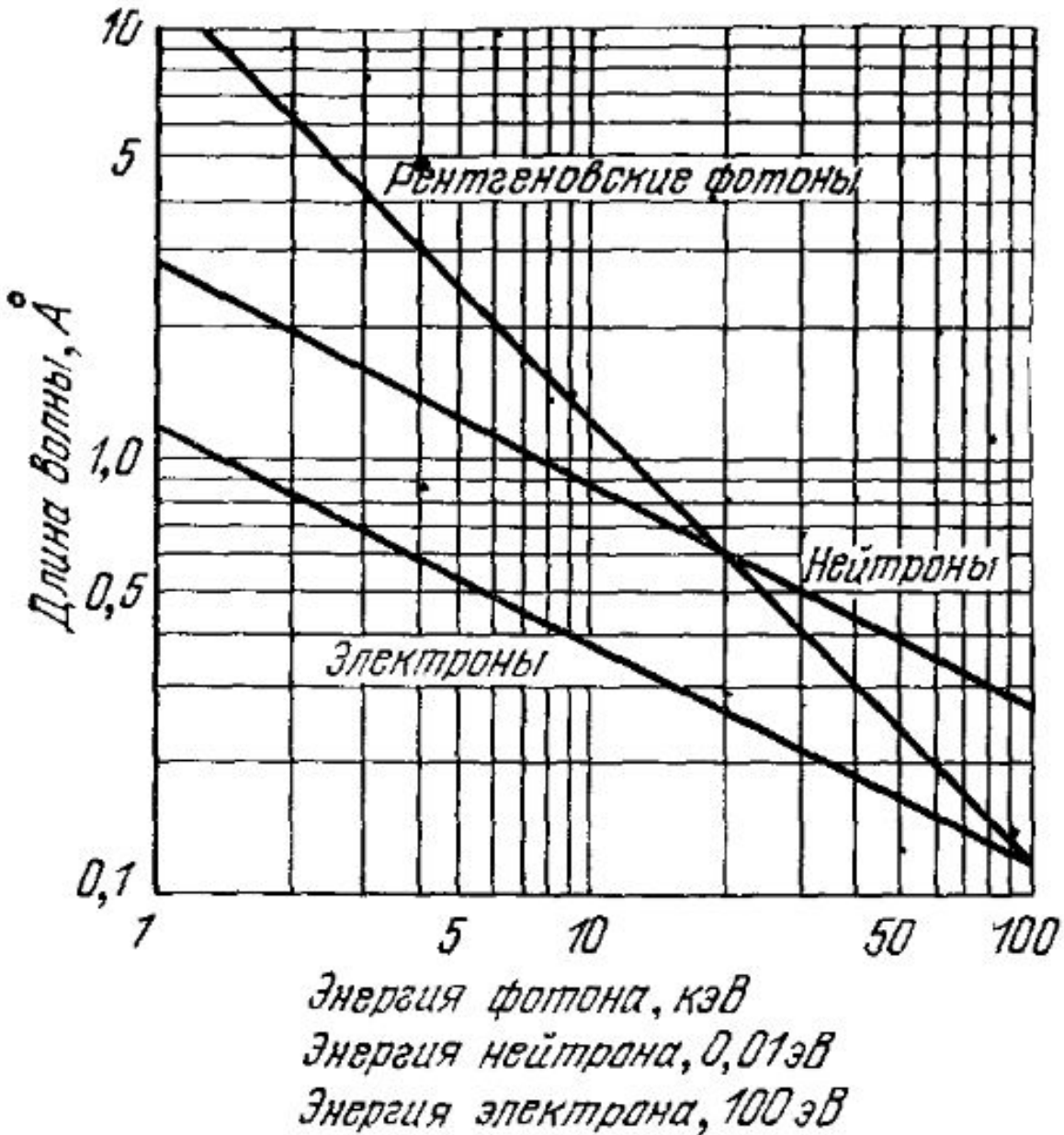


Рис 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов