ПОДМОСКОВНЫЙ ФИЛИАЛ
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

В. Шехтман, Р. Диланян

ВВЕДЕНИЕ В РЕНТГЕНОВСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЮ

Учебное пособие для студентов и аспирантов, обучающихся по специальностям: «физика конденсированных сред», «физическое материаловедение»

Черноголовка • 2002

УДК 548.955
ББК 22.37
Ш 54

Ш 54 **В.Ш. Шехтман, Р.А. Диланян. Введение в рентгеновскую кристаллографию** / ИФТТ РАН, Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова. Черноголовка – Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2002. – 144 с., 86 ил., 8 таб., 23 лит.

Предлагаемая читателю книга включает в себя содержание лекционного курса по рассматриваемому направлению физического материаловедения. Изложение требует знакомства читателя с основами физики и химии и не предполагает предварительной подготовки в области кристаллографии.

Книга построена так, чтобы ее могли использовать студенты и аспиранты в процессе обучения, а также инженеры и научные сотрудники смежных специальностей, имеющие необходимость применить в практике лабораторий современные подходы структурной кристаллографии.

Авторы признательны коллегам Эрнесту Витальевичу Суворову и Ирине Ильиничне Зверьковой за ценные советы, предоставленные материалы и внимательный анализ текста при подготовке к печати, особо благодарны И.К. Бдикину, С. Валасаняну, К.А. Абраамяну, Г.Н. Карповой за помощь в подготовке рукописи.

УДК 548.955
ББК 22.37
Ш 54

ISBN 5-901675-07-X

© Шехтман В.Ш., Диланян Р.А., 2002.
© Подмосковный филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, 2002.
© Институт физики твердого тела РАН, 2002.
© Институт проблем химической физики РАН, 2002.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 7

Часть 1. Элементы кристаллографии 9

Глава 1.1. **Геометрическое описание трансляционной решетки. Понятия и термины** 9
1.1.1. Решетка узлов 9
1.1.2. Ориентационные характеристики (индицирование) 10
1.1.3. Систематика кристаллографии 12

Глава 1.2. **Точечные группы** 14
1.2.1. Симметрические преобразования 14
1.2.2. Алгебра групп симметрии 16
1.2.3. Кристаллографические группы конечного порядка 19
1.2.4. Иерархия симметрий. Предельные группы Кюри 23

Глава 1.3. **Пространственные группы** 27
1.3.1. Решетки Браве 27
1.3.2. Трансляция как операция симметрии 28
1.3.3. Открытые элементы симметрии – винтовые оси, плоскости скользящего отражения 28
1.3.4. Генерирование элементов симметрии в ячейке 31
1.3.5. Символика пространственных групп 32
1.3.6. Примитивные пространственные группы для mm2 33

Глава 1.4. **Полное описание известной структуры кристалла** 34
1.4.1. Общие замечания. Кристаллографическая терминология 34
1.4.2. Примеры описания структур 35

Глава 1.5. **Принципы плотнейшей упаковки. Политипия** 39
1.5.1. Общие замечания. Кое-что из кристаллохимии 39
1.5.2. Плотнейшая упаковка шаров 39
1.5.3. Бинарные соединения 41
1.5.4. Алмазная упаковка. Политипные структуры 42

Глава 1.6. **Дифракционный эффект в кристалле. Обратная решетка** 45
1.6.1. Уравнения Лауэ 45
1.6.2. Уравнение Брэгга-Вульфа 46
1.6.3. Обратная решетка 47
1.6.4. Уравнение дифракции в векторной форме 48
1.6.5. Дифракционные схемы в представлении обратной решетки 50

Часть 2. Источники излучений и экспериментальная техника 52

Глава 2.1. **Техника рентгеновского эксперимента** 52
2.1.1. Рентгеновские лучи 52
2.1.2. Источники рентгеновского излучения 54
2.1.3. Детекторы для регистрации рентгеновского излучения 55
2.1.4. Рентгеновские аппараты и камеры 56

Глава 2.2. **Источники синхротронного излучения** 59

Глава 2.3. **Источники нейтронов** 62

Глава 2.4. **Аппараты для электронной дифракции** 64

Часть 3. Основы теории рассеяния на периодической атомной структуре 66

Глава 3.1. **Рассеяние рентгеновских лучей. Атомная амплитуда** 66
3.1.1. Элементарный акт рассеяния 66
3.1.2. Температурная поправка (тепловой фактор) 69
3.1.3. Атомный фактор рассеяния для электронов 69
3.1.4. Атомный фактор (сечение) рассеяния для тепловых нейтронов 70

Глава 3.2. **Рассеяние на элементарной ячейке. Структурная амплитуда** 73
3.2.1. Общие положения 73
3.2.2. Анализ структурных амплитуд. Систематические погасания 74
3.2.3. Конфигурация обратной решетки и пространственная группа 76

Глава 3.3. **Рассеяние на кристалле. Интерференционная функция Лауэ** 78
3.3.1. Постановка задачи 78
3.3.2. Схема решения 78
3.3.3. Форма и размеры узлов обратной решетки 80

Глава 3.4. **Разложение в ряд Фурье и принципы структурного анализа** 82
3.4.1. Трехмерный ряд электронной плотности 82
3.4.2. Семейство волн Фурье и обратная решетка кристалла 84
3.4.3. Об обратной задаче дифракции. Синтез Фурье 85
3.4.4. Синтез Паттерсона 85

Глава 3.5. **Интенсивность рефлексов. Эффекты динамической теории** 88
3.5.1. Интегральная интенсивность 88
3.5.2. Парадоксы теории. Первичная экстинкция 91
3.5.3. Идеальный кристалл. Эффект Боррмана. Рентгеновская интерферометрия 94

Часть 4. Экспериментальные направления в структурном анализе 97

Глава 4.1. **Расшифровка ранее неизвестной кристаллической структуры** 97
4.1.1. Первичная аттестация монокристалла. Метод Лауэ 98
4.1.2. Характеристики решетки. Метод вращения (качания) 100
4.1.3. Экспериментальная база для полной расшифровки 102
4.1.4. Маршруты определения атомной структуры кристалла 103

Глава 4.2. **Рентгендифракционная аттестация материалов** 107
4.2.1. Рентгенограмма поликристаллического объекта 107
4.2.2. Идентификация фазового состава 109
4.2.3. Размер зерна. Нанокристаллические и аморфные материалы 111
4.2.4. Качественный фазовый анализ. Диаграммы состояния 113
4.2.5. Дифракционная микроскопия 115

Часть 5. Кристаллография в физическом материаловедении 116

Глава 5.1. **Структурные перестройки и реальная структура кристаллов** 117
5.1.1. Явления упорядочения 117
5.1.2. Возможности нейтронографии. Магнитное упорядочение 119
5.1.3. Дюралюминий. Зоны Гинье-Престона 121
5.1.4. Бездиффузионные превращения 123

Глава 5.2. **Новые тенденции в кристаллографии** 128
5.2.1. Термин: апериодический кристалл. Модулированные структуры. Несоизмеримые композиты 128
5.2.2. Квазикристаллы 130
5.2.3. Фуллерены 133

Вместо заключения. «О чем не было сказано» 137

Литература 140

Приложения 141

РЕЦЕНЗИЯ
на книгу профессора В.Ш. Шехтмана и Р.А. Диланяна «Введение в рентгеновскую кристаллографию»

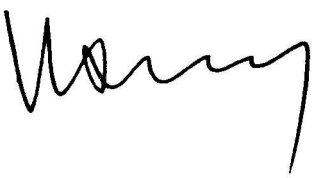
Предлагаемая к изданию книга проф. В.Ш. Шехтмана и Р.А. Диланяна «Введение в рентгеновскую кристаллографию» предназначена в качестве учебного пособия по анализу структуры твердых тел для студентов, стажеров, аспирантов и инженеров, научных либо производственных лабораторий. В книге на интересном фактическом материале показано развитие подходов структурного анализа кристаллов, начиная с первоначальных основ кристаллографии до принципов строения разнообразных современных материалов. Автор приводит многочисленные исторические и очень любопытные отступления, которые заметно препятствуют статичности учебного материала.

Среди учебной литературы, посвященной аналогичным вопросам, имеется множество книг и брошюр, которые освещают разнообразные вопросы рентгеновской кристаллографии. Однако, несомненно, имеется потребность в изданиях, отражающих состояние кристаллографической науки и экспериментальной техники. Кроме того, в отечественной учебной литературе практически отсутствуют источники, достаточно полно охватывающие одновременно и рентгенодифракционный анализ и экспериментальные задачи физического материаловедения. Предлагаемая книга успешно восполняет этот пробел как в отечественной, так и зарубежной учебной литературе.

Книга написана хорошим языком, содержит много интересных иллюстраций и не требует для понимания эксперимента освоения специальных курсов. Все, что необходимо знать для успешного чтения книги, – это программа общей физики для университета либо технического вуза. Книга проф. В.Ш. Шехтмана и Р.А. Диланяна интересна еще и тем, что в ней приведены многочисленные аспекты современных экспериментальных задач, посвященных структурным перестройкам, реальной структуре и фазовым превращениям. Рассмотрены особенности уникальных проблем, связанных с новой модификацией углерода – фуллереном, с качественно новыми понятиями, которые объединяются термином апериодический кристалл – полидоменные структуры, модулированные структуры, квазикристаллы с симметрией пятого порядка. Предлагаемая книга вводит читателя в мир современного структурного анализа и позволяет познакомиться с современным лабораторным оборудованием, дает навыки исследования структур различных материалов.

По своему содержанию книга является обобщением опыта многолетнего преподавания курса для студентов Московского физико-технического института, физического факультета Подмосковного филиала МГУ в Научном центре в Черноголовке. В книге изложены основы физики дифракции, современной кристаллографии и экспериментальные методы исследования структуры материалов. Данное пособие составляет основу для более глубокого изучения различных глав современного структурного анализа.

Представленный труд окажется полезным не только для студентов, но и для физиков-экспериментаторов, использующих в своей работе разнообразные методы исследования структурной кристаллографии. Он может также использоваться в качестве учебного пособия для стажеров-исследователей, аспирантов и инженеров, предполагающих использовать в практической деятельности новые методы исследования структуры кристаллов.



Академик РАН
Ю.А. ОСИПЬЯН

ВВЕДЕНИЕ

Содержание, цели и объем курса

Данный курс включает в себя: опорные понятия кристаллографии; собственно рентгеноструктурный анализ; кратко – возможности синхротронного излучения, дифракции электронов, ядерного и магнитного рассеяния нейтронов; современные экспериментальные задачи структурного анализа; обзор ведущих тенденций физического материаловедения. Объем книги соответствует курсу лекций продолжительностью в один учебный семестр. Эффективное закрепление материала предполагает последующее выполнение практикума из пяти лабораторных работ в соответствии с изданием: «Рентгенодифракционные и электронно-микроскопические методы анализа атомно-кристаллической структуры материалов» (методическое пособие для студентов и аспирантов) под редакцией Шехтмана В.Ш. и Суворова Э.В, ИФТТ РАН, Подмосковный филиал МГУ им, М.В. Ломоносова, Черноголовка, 2000).

Востребованность этого курса определяется важной ролью современного знания о структуре конденсированных сред для специализации по физике твердого тела и физическому материаловедению. В каком-то смысле активное становление этих самостоятельных разделов физики совпадает по времени – начало предыдущего века – с открытием прямого метода исследования атомной структуры кристаллов.

Интересен комментарий М. Лауэ*: «История физики дает нам примеры того, как две совершенно независимые, развитые различными школами теории, например волновая теория рентгеновских лучей и атомная теория кристаллов, неожиданно сходятся и свободно соединяются друг с другом». Известно, что последствиями этого открытия явились и установление природы рентгеновских лучей и развитие фундаментальных понятий атомной спектроскопии, связанных с моделью строения атома. Наш предмет в данном случае сосредоточен на структурной ветви. Эта ветвь и сейчас демонстрирует тенденцию к внезапным прорывам и парадоксальным озарениям. Близкие известные примеры – проблематика квазикристаллов, апериодические кристаллы с несоизмеримой модуляцией, фуллерены, разнообразный мир сложных оксидов со сверхпроводящими свойствами. Соответственно, расширяется и вся совокупность задач – от твердого тела, как конструкционного материала, к кристаллу, как прибору, и к элементной базе процессора. Это не только является основанием для оптимистических прогнозов, но и определяет необходимость дополнения имеющейся учебно-научной литературы.

По поводу заголовка данной книги. Использование словосочетания «рентгеновская кристаллография» (X-ray crystallography**) на наш взгляд логически оправдано, ввиду выраженного взаимопроникновения указанных выше оптических и структурных принципов. Построение этой области науки также предполагает взвешенное разделение внимания между принципами теории рассеяния (с соответствующими экспериментальными

* М. Лауэ. История физики. ГИТТЛ. М., 1956, стр.13

** См. например: International tables for X-ray crystallography, vol.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1969; впервые, по-видимому, в книге R. James. X-ray crystallography. Methuen, London, 1929)

приемами) и кристаллографическими понятиями – от канонического описания до реальных структурных процессов. Последовательность изложения в тексте определяется также этой биполярностью.

В первой части сравнительно лаконично излагаются основы строения кристаллов. При этом используются подходы стандартной геометрической кристаллографии; специальное внимание уделяется терминологии и классификации. По возможности даются приемы активного использования матричной алгебры для групп симметрии, имея в виду выход за рамки формального перечисления структурных классов и описания кристаллов в «ботанической» схеме. В главе 1.6 устанавливаются исходные логические связи с основными уравнениями дифракции; через понятие обратной решетки даются контуры дифракционной проблематики, как набора экспериментальных схем.

Вторая часть – методическая – дает общее представление о приборном оснащении рентгеновских лабораторий. Специальное внимание уделяется технике синхротронного излучения, приборов стандартной электронографии и дифракции медленных электронов. Кратко описаны источники тепловых нейтронов для исследовательских задач. В специальном приложении приведен список крупнейших мировых центров коллективного пользования – синхротронных источников и исследовательских реакторов.

Третья часть построена по традиционной схеме изложения основ рентгеновской дифракционной оптики. В первых четырех главах выстраивается стандартная логическая последовательность – атомная амплитуда, структурная амплитуда, интерференционная функция Лауэ, разложение электронной плоскости в трехмерный ряд Фурье, подходы к решению обратной задачи дифракции. Иллюстрируется специфика дифракционных задач с использованием де-бройлевских волн: электронография, когерентное рассеяние нейтронов – ядерное и магнитное. Особенности отказа от первого борновского приближения – эффекты динамической теории – являются предметом заключительной главы 3.5.

В четвертую часть выделены типовые направления экспериментальных задач дифракционного анализа. Число принципиально интересных и разнообразных структурных ситуаций весьма велико и требуются заметные ограничения, исходя из объема данного повествования. В данном разделе мы пытались выдержать «равновесие» между востребованными традиционными приемами аттестации атомно-структурных характеристик и новыми возможностями при использовании современной техники.

В композиции пятой части представлено несколько характерных задач, связанных с преобразованиями кристаллической структуры в металлических системах. Специальное внимание уделено атомным конфигурациям полидоменного кристалла, возникающим при бездиффузионных превращениях. Заключительная глава вводит в рассмотрение неординарные структуры – апериодический кристалл, квазикристалл, фуллерен, как существенно новые направления в развитии кристаллографии.

Книга построена так, чтобы ее могли использовать студенты и аспиранты в процессе обучения, а также инженеры и научные сотрудники смежных специальностей, имеющие необходимость применить в практике лабораторий современные подходы структурной кристаллографии.

Часть 1
ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Глава 1.1
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ РЕШЕТКИ. ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

1.1.1. Решетка узлов

Общие замечания. Первичным построением, которое используется для описания кристаллов (см. рис. 1.1.1), является трехмерная трансляционная решетка узлов. В принятом графическом исполнении единичный узел решетки, изображаемый точкой, является тем элементом, который бесконечно воспроизводится на базе сетки координатных некомпланарных направлений. При этом уместными кажутся несколько предварительных замечаний.

- Узел решетки в виде точки служит лишь символом, используемым для описания трансляции как операции симметрии.
- С самого начала следует учесть, что в полной кристаллографической трактовке понятие узла трансляционной решетки заметно удалено от интуитивного образа математической точки в виде сферы исчезающе малого диаметра. Если оставаться в рамках наглядных представлений, любые точки в координатах кристаллического пространства – это «очень маленькие» фигурки отнюдь не сферической, а более низкой симметрии. Ниже будет показано, что точка с заданными координатами позиции внутри ячейки в общем случае соответствует асимметричному геометрическому образу.

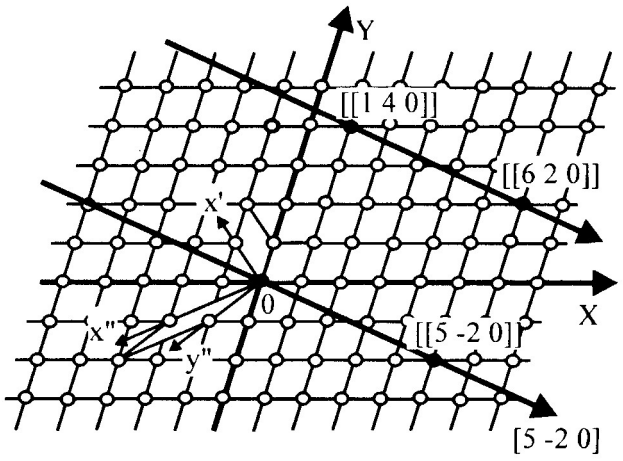


Рис. 1.1.1. Трансляционная решетка узлов в координатной плоскости XY

- Другим «предостережением» является необходимость четкого разделения терминов «трансляционная (кристаллическая) решетка» и «кристаллическая структура». Виды решеток, их число в пространстве заданной мерности – все это относится к разряду задач математических по разделу наглядной геометрии (intuitive geometry). Атомно-кристаллическая структура – это качественно иное понятие из области физики и химии материалов. Число расшифрованных структур насчитывает десятки тысяч; лишь в случае нескольких простейших примеров для чистых элементов положение всех атомов в ячейке оказывается идентичным с позициями узлов решетки. Введение понятий «сложная решетка», «базис решетки», рекомендуемое в некоторых пособиях, не может служить основой для рационального анализа многообразных атомных структур.

В данной главе кратко рассматриваются геометрические, в большей степени терминологические аспекты общепринятого описания трансляционной решетки. Проблемы раз-

вернутого обоснования, в котором последовательно используются принципы симметрии, будут предметом последующих глав.

Элементарная ячейка. В абстрактной постановке узлы трехмерной решетки рассматриваются как вершины параллелепипедов. Выбранный элементарный параллелепипед – ***ячейка*** – путем параллельных переносов – ***трансляций*** – воспроизводит всю решетку.

Формальное изображение кристаллической решетки обычно поясняется построением, представленным на рис. 1.1.1. При этом задается набор трех базисных векторов a, b, c, которые определяют масштабы и направления параллельных переносов элементарной ячейки; эти трансляции без ограничений размножают исходный узел, помещенный в избранном начале координат. Возникающая при этом пространственная конфигурация узлов описывается как *примитивная* трансляционная решетка. Масштабы этого построения задают скалярные характеристики используемых базисных векторов – a, b, c, α, β, γ – постоянные (иначе «периоды» или «параметры») решетки. Выбор базисных векторов определяет характерный вид элементарного параллелепипеда для наглядного описания данной решетки и число узлов, «принадлежащих» одной ячейке. Так, каждая из вершин параллелепипеда является общей для восьми соседних ячеек и, следовательно, к одной примитивной ячейке может быть отнесен один узел. В непримитивных ячейках имеются узлы в центрах (параллелограммов) граней, либо в центре (параллелепипеда) ячейки. Ниже описываются конфигурации различных типов ячеек в принятой номенклатуре.

Принятые обозначения элементарных параллелепипедов:

P – примитивная ячейка, узлы только в вершинах параллелепипеда; вектора трансляции только тривиальные a, b, c; на одну элементарную ячейку приходится один узел.

p – двумерная примитивная решетка.

A – бокоцентрированная ячейка, узлы располагаются не только в вершинах параллелепипеда, но и в центрах граней, параллельных координатной плоскости Y0Z; сохраняются тривиальные вектора a, b, c; добавляется специальный вектор трансляции $(b + c)/2$; на одну элементарную ячейку приходится два узла.

В кристаллографических таблицах в зависимости от выбора осей координат используются также обозначения:

B – бокоцентрированная, со специальным вектором $(a+c)/2$.

C – базоцентрированная, со специальным вектором $(a+b)/2$.

c – двумерная центрированная решетка.

I – объемноцентрированная ячейка; дополнительный узел в центре параллелепипеда; специальный вектор трансляции $(a + b + c)/2$; на одну элементарную ячейку приходятся два узла.

F – гранецентрированная ячейка; узлы в центрах всех граней; три специальных вектора трансляций $(a + b)/2$, $(a + c)/2$, $(b + c)/2$; на одну элементарную ячейку приходятся четыре узла.

1.1.2. Ориентационные характеристики (индицирование)

Индексы узловых прямых. Позиция узла в вершине ячейки обозначается как набор «числа шагов» (то есть трех целочисленных трансляций: m, n, p), отсчитываемых от начала координат. Эти числа даются в двойных квадратных скобках без разделения запятыми. Рациональную узловую прямую всегда можно провести через два узла – например, [[140]] и [[620]] на рис. 1.1.1 – и на ней, в принципе, будет расположено неограниченное количество узлов. Для определения индексов этого направления необходимо произвести параллельный перенос данной прямой, чтобы включить в нее нулевой узел в начале координат. Теперь координаты первого узла [[5 –2 0]] определяют индексы [5 –2 0] данного семейства узловых прямых. В этих обозначениях характеристика радиус-вектора $R = ma + nb + pc$, исходящего из начала координат, фиксируется в качестве индексов направления [m n p] в одинарных квадратных скобках.

Период идентичности (повторяемости). Каждая узловая прямая может рассматриваться как периодическая одномерная цепочка. Ее размерной характеристикой служит период идентичности Imnp, или модуль радиус-вектора для первого узла на линии из данного семейства, проходящей через начало координат: $I_{mnp} = |R_{mnp}|$.

Именно измерение периодов идентичности вдоль диагональных направлений типа [110] и [111] позволяет экспериментально различить центрированную элементарную ячейку и установить тип решетки. Постоянные решетки *a*, *b*, *c* в этой терминологии определяются как периоды идентичности вдоль координатных осей X, Y, Z, то есть направлений [100], [010], [001]. Величина периода повторяемости I_{mnp} возрастает при увеличении численных значений индексов узловой прямой.

Индексы плоскостей. Рассматриваются системы плоскостей, которые проходят через узлы решетки. Произвольная рациональная плоскость может быть проведена через любые три узла в решетке и содержит в принципе неограниченное количество узлов. Ориентацию узловой плоскости задает вектор нормали, проведенный из начала координат; длина отрезка этой нормали между двумя соседними параллельными плоскостями задает *d – межплоскостное расстояние*. Таким образом, решетка представлена как система параллельных узловых плоскостей, которые расположены на равных расстояниях и включают все узлы решетки (рис. 1.1.2а). В качестве характеристик ориентации плоскости вводятся обозначения индексов Миллера, основанные на простых геометрических соотношениях в решетке. Для этого в системе параллельных узловых плоскостей следует выбрать плоскость, ближайшую к началу координат; на каждой из осей такая плоскость отсекает отрезок, который является целочисленной долей базисного вектора: *a*/*h*, *b*/*k*, *c*/*l*. Полученные три взаимно простых целых числа используются как индексы плоскости (*h k l*); они характеризуют в осях решетки ориентацию данной системы параллельных узловых плоскостей. Примеры индицирования представлены на рис. 1.1.2а. На этой схеме ось Z считается перпендикулярной к плоскости чертежа; соответственно, для всех плоскостей, параллельных Z, индекс *l* = 0. Более общий случай представлен на рис. 1.1.2б.

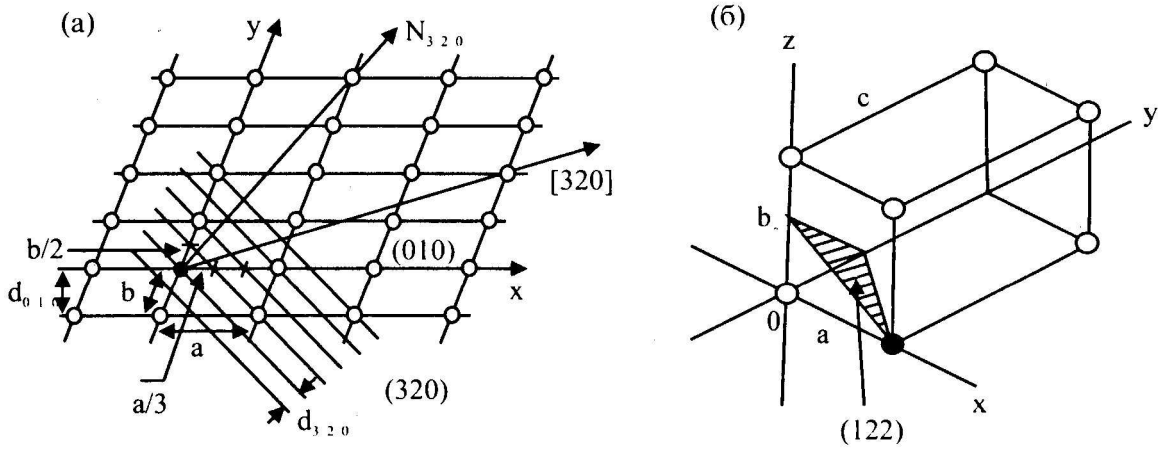


Рис. 1.1.2. Примеры индицирования кристаллографических плоскостей.
(а) – плоскость параллельна оси 0Z; (б) – общий случай

Межплоскостное расстояние. При заданных параметрах решетки величина межплоскостного расстояния определяется индексами данной системы плоскостей. Для ортогональных решеток эта связь представляется обычно в виде квадратичной формы:

$$1/d^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2$$

Простейшей оказывается зависимость для кубической сингонии:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2.$$

Общий вид, действительный для всех сингоний:

$$1/d^2 = [s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + s_{12}hk + s_{23}kl + s_{13}hl]/V^2,$$

$$V^2 = a^2b^2c^2[1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma)],$$

$$s_{11} = b^2c^2\sin^2(\alpha);\ s_{22} = a^2c^2\sin^2(\beta);\ s_{33} = a^2b^2\sin^2(\gamma);$$

$$s_{12} = abc^2[\cos(\alpha)\cos(\beta) - \cos(\gamma)];\ s_{23} = a^2bc[\cos(\beta)\cos(\gamma) - \cos(\alpha)];$$

$$s_{13} = ab^2c[\cos(\gamma)\cos(\alpha) - \cos(\beta)].$$

Видно, что наибольшее значение d всегда отвечает одной из координатных плоскостей типа {100}; увеличение числовых значений индексов во всех случаях соответствует уменьшению межплоскостного расстояния; различия между примитивными и центрированными решетками здесь количественно не фиксируются. В практических задачах следует иметь в виду возможные взаимодействия систем индексов для узловых прямых и плоскостей.

Зона плоскостей. Если плоскость параллельна одной из осей координат, соответственный индекс обращается в нуль. Вследствие этого, например, координатная ось Z, то есть прямая с индексами [001], является геометрическим местом пересечения всех плоскостей с индексами (*hk*0).

Имеется общее для всех сингоний условие параллельности узловой прямой [mnp] и плоскости с индексами (*hkl*): m*h* + n*k* + p*l* = 0. Совокупность плоскостей, удовлетворяющих подобному соотношению, обозначается как зона плоскостей, а соответствующая прямая [mnp] является *осью зоны.*

Для любых двух плоскостей $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ индексы оси зоны, которая их «объединяет», определяются из системы уравнений :

$$mh_1 + nk_1 + pl_1 = 0,$$

$$mh_2 + nk_2 + pl_2 = 0$$

как набор трех взаимно простых чисел.

Об индексах нормали. Только в конфигурации кубической решетки нормаль к плоскости (*hkl*) всегда соответствует узловой прямой с индексами

$$m = h,\ n = k,\ p = l.$$

Для других сингоний в общем случае нормаль к узловой плоскости может не описываться как узловая прямая с рациональными индексами. В качестве иллюстрации на рис. 1.1.2а можно видеть, что направления для узловой прямой [320] и нормали к плоскости (320) существенно расходятся. Здесь же показано, например, что в косоугольной системе численное значение межплоскостного расстояния d_{010} не совпадает с параметром "*b*" элементарной ячейки.

1.1.3. Систематика кристаллографии

Геометрические характеристики решетки позволяют пояснить логическую последовательность в кристаллографической классификации.

Сингония – 7. Первичной характеристикой является кристаллическая система – *сингония.* В простейшем описании принадлежность к определенной системе контролируют специальные углы между осями координат и соотношения равенства между отдельными параметрами элементарной ячейки. Геометрические условия выбора ячеек в табл. 1.1 описывают конфигурации базисных векторов для одномерных (1D), двумерных (2D) и трехмерных (3D) решеток. Для трехмерных структур обозначаются семь сингоний: триклинная, моноклинная, (орто)ромбическая, тетрагональная, тригональная (ромбоэдрическая), гексагональная, кубическая. Низшей «по рангу» оказывается триклинная сингония, для которой исключены особые соотношения в решетке. Заметим, что в этом случае для базисных векторов возможно неограниченное количество вариантов. Например, на схеме рис. 1.1.1 отмечены различные параллелограммы, совмещенные вершинами в начале координат. Каждый из них, в принципе, может служить элементарной ячейкой для триклинной примитивной решетки. Подчеркнем, что здесь нет ограничений для углов между координатными осями. Поэтому в гипотетической структуре даже решетка с квадратной элементарной ячейкой (при отсутствии осей симметрии) может принадлежать к триклинной сингонии.

Точечные группы – 32. С точки зрения атомной структуры предыдущий пример показывает, что геометрические условия не следует считать самодостаточным признаком для выбора сингонии. Определяющими оказываются возможные преобразования симметрии для данной структуры; форма ячейки лишь должна отображать эти свойства. В такой трактовке каждая сингония становится объединением точечных групп, как множеств конечного порядка с заданным сочетанием операций симметрии. В приведенном построе-

нии табл. 1.1 представлена эта рубрикация. Принципиальная основа свойств симметрических преобразований в трансляционных решетках обсуждается в главе 1.2.

Решетки Браве (или трансляционные группы) – 14. При описании возможных элементарных ячеек сначала выделяется геометрическая, наглядная сторона. В формальном представлении для трехмерного пространства к примитивным решеткам в каждой из сингоний добавляются еще семь центрированных решеток – в моноклинной, орторомбической, тетрагональной и кубической сингониях (см. табл. 1.1). Соответственно, в случае двумерных сеток возможно пять примитивных ячеек и лишь один случай центрированной ячейки – для прямоугольной решетки. В последовательном изложении гл. 1.3 дана трактовка трансляционных решеток как групп симметрии бесконечного порядка.

Пространственные группы – 230. Это объединяющая система для всех уровней симметрии кристаллической решетки и атомной структуры. На базе этих групп бесконечного порядка основано полное стандартное описание структуры кристаллов. В главе 1.3 дается систематическое изложение особенностей трансляционных и пространственных групп.

Таблица 1.1. **Кристаллические системы. Группы симметрии. Решетки Браве**

	Символ	Сингония	Кристаллографические группы	Число пр. групп	Система координат		Решетка Браве
					Условия выбора элементарной ячейки	Измеряемые параметры решетки	
1D	–	–	1, *m*	2	нет	*a*	–
2D	*m*	косоугольная	1, 2	2	нет	*a, b, γ*	*mp*
	o	прямоугольная	*m*, 2*mm*	7	$\gamma = 90°$	*a, b*	*op* *oc*
	t	квадратная	4, 4*mm*	3	$\alpha = \beta$ $\gamma = 90°$	*a*	*tp*
	h	гексагональная	3, 6, 3*m*, 6*mm*	5	$\alpha = \beta$ $\gamma = 120°$	*a*	*hp*
3D	*a*	триклинная	1,1	2	нет	*a, b, c* α, β, γ	*aP*
	m	моноклинная	2, *m*, 2/*m*	13	*b* – особая ось $\alpha = \gamma = 90°$ *c* – особая ось $\alpha = \beta = 90°$	*a, b, c*, β *a, b, c*, γ	*mP* *mS* *(mC, mA)* *mP* *mS* *(mA, mB)*
	o	орторомбическая	222, *nm*2, *mmm*	59	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*a, b, c*	*oP* *oS* *(oC,oA,oB)* *oI* *oF*
	t	тетрагональная	4, -4, 4/*m*, 422, 4*mm*, 42*m*, 4/*mmm*	68	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*a, c*	*tP* *tI*
	c	кубическая	23, *m*3, 432, 43*m*, *m*3*m*	36	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*a*	*cP* *cI* *cF*
	h	тригональная	3, -3, 32, 3*m*, 3*m*	18 7	$a = b$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$ гексагональные оси $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ ромбоэдричес-кие оси	*a, c* *a*, α	*hP* *hR*
	h	гексагональная	6, –6, 6/*m*, 622, 6*mm*, 62*m*, 6/*mmm*	27	$a = b$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	*a, c*	*hP*

Глава 1.2
ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ

1.2.1. Симметрические преобразования

Общие замечания. Постоянное использование принципов симметрии является отличительной особенностью кристаллографии как междисциплинарного научного направления. Несомненно, что профессиональное применение этих принципов проявляется наглядно в весьма древнем мировом опыте в области конструкции сооружений и предметов искусства – симметрия здания, скульптуры, колоннады, бордюра... Отметим, что это отнюдь не были лишь интуитивные проявления простейших видов зеркальной симметрии. В качестве характерного «бытового» примера на рис. 1.2.1 представлена распространенная конструкция 45-градусного паркета, имеющая достаточно высокий уровень симметрии двумерной периодической структуры.

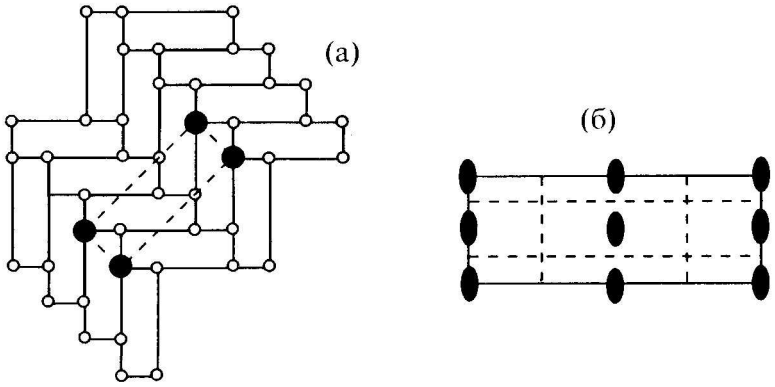


Рис. 1.2.1. (а) Схема паркета; (б) Двумерная группа симметрии p2gg

Для кристаллографических исследований разработка проблем симметрии стала ключевой в первый же период развития. Начиная с Гюйгенса и Гаюи, в работах Браве, Федорова, Шенфлиса, Гесселя, Кюри, Гадолина, Барлоу в XIX веке и далее в работах XX века это направление обеспечило формирование большой области знания. Ныне имеется достаточно разветвленная система понятий и аналитических методов с последующим выходом на иерархические связи, обобщенную симметрию и пространства высокой мерности. Мы будем использовать для целей курса ту принципиальную часть кристаллографии, которая необходима для логики изложения и практического использования.

Основой подхода при этом служит представление кристалла в терминах теории дискретных правильных точечных систем. Геометрическая трактовка кристаллической решетки в первичной наглядной форме была дана выше. Для конкретного освоения структурной кристаллографии необходимо применение основных понятий и аналитического аппарата алгебры групп симметрии.

Поворотные оси. Вводится определение: *симметрическое преобразование* - это такое линейное преобразование предмета, которое совмещает его с самим собой. В кристалле точка M(x,y,z) преобразуется в точку M*(x^*,y^*,z^*), обладающую той же плотностью электронов. Первичными элементами, с которых полезно начать рассмотрение, являются поворотные оси или оси симметрии. Простейшим наглядным примером может служить пирамида с квадратным осно-

ванием. Высота пирамиды, восставленная из центра к вершине, есть элемент симметрии – поворотная ось четвертого порядка. Этот термин означает, что при полном повороте вокруг этой оси предмет совмещается сам с собой четыре раза; иначе говоря, для данной оси элементарный поворот $\alpha = 90°$. Для кристаллической решетки доказуемы представленные ниже положения:

a) Поворотная ось является рациональной узловой прямой и перпендикулярна одной из узловых плоскостей.

b) Элементарный поворот должен быть таким, чтобы $2\cos(\alpha) = t$(целое).

Доказательство :

Рассмотрим фрагмент узловой решетки на плоскости (рис. 1.2.2). Через концы отрезка AB перпендикулярно чертежу проходят *оси симметрии n – порядка*, т.е. оси с углом поворота 360/*n*. Произведя два раза элементарные повороты, получаем из точек A и B точки B* и A* , которые также должны быть узлами решетки. Тогда $A^*B^* = t\mathrm{AB}$, где t – целое число. Дальше записываем

$$A^*B^* = AB + 2AB\cos(180 - \alpha) = AB(1 + 2\cos\alpha);$$

тогда $1+2\cos\alpha=t$.

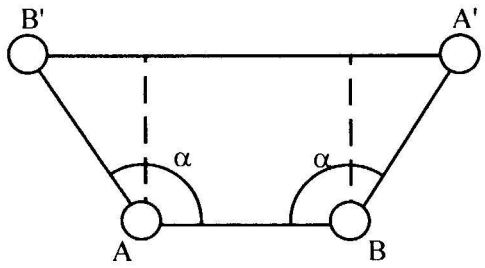


Рис. 1.2.2. Действие оси симметрии с элементарным поворотом α

Отсюда следуют возможные значения элементарных углов

$\cos(\alpha)$	0	±1/2	±1
α	[90°]	[60°], [120°]	[180°]
Порядок оси	4	6, 3	2

Инверсионные оси. Назовем инверсией такой вид симметрии, при котором каждая точка (x, y, z) связана с эквивалентной точкой $(-x, -y, -z)$ через специальную операцию «отражение в центре симметрии». На этой базе для кристаллических тел возможна комбинация поворотной оси с центром симметрии, расположенным на этой оси. Так вводятся инверсионно-поворотные или инверсионные оси (см. рис. 1.2.3):

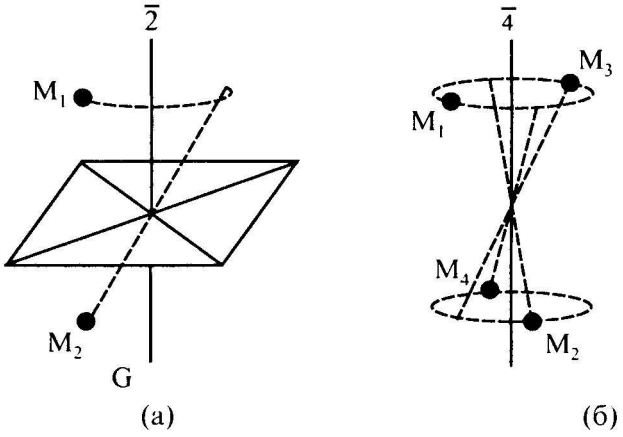


Рис. 1.2.3. Инверсионные оси: второго порядка (а), четвертого порядка (б)

$\bar{1}$ центр инверсии – в формальном описании поворот на 360°+инверсия;

$\bar{2}$ поворот на 180°+инверсия; эта операция эквивалентна действию плоскости зеркального отражения $m = \bar{2}$;

$\bar{3}$ поворот на 120°+инверсия; полный набор этих операций эквивалентен суммарному действию элементов $\bar{3}=3+\bar{1}$;

$\bar{4}$ поворот на 90°+инверсия;

$\bar{6}$ поворот на 60°+инверсия; полный набор этих операций эквивалентен суммарному действию элементов $\bar{6}=3+m$.

Отметим качественное отличие от поворотных осей – действие инверсионной оси не может быть представлено физически реализуемым поворотом.

Итак, имеется первоначальный реестр элементов и операций симметрии, которые не противоречат конфигурации трансляционной решетки и, следовательно, возможны в кристаллической структуре:

Оси	1	2	3	4	6	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Центр Инверсии	$\bar{1}$							
Плоскость симметрии	m							

При дальнейшем расмотрении целесообразно использовать не только логику геометрической (наглядной) трактовки, но и алгебраические приемы теории групп.

1.2.2. Алгебра групп симметрии

Сводка определений для абстрактных групп. Известны четыре групповые аксиомы, которые должны быть действительны для множества {G}, называемого группой.

1) Существование операции умножения $g_i \times g_j = g_k \in G$, если $g_i, g_j \in G$.

2) Ассоциативность умножения $(g_i \times g_j) \times g_k = g_i \times (g_j \times g_k)$.

3) Существование единичного элемента $e \times g_i = g_i \times e = g_i$, где $e \in G$.

4) Существование обратного элемента $g_i \times g_i^{-1} = e$, где $g_i^{-1} \in G$.

Совокупность элементов группы записывается как $\{e, g_1, g_2, \ldots, g_{n-1}\} = G$.

Число элементов группы –n – называется порядком группы; существуют группы как конечных порядков, так и бесконечные.

Абелева группа: элементы коммутируют и безразлична последовательность выполнения операции умножения $g_i \times g_j = g_j \times g_i$.

Циклическая группа: если все элементы можно получить возведением в степень одного элемента (генератора) группы $G = \{g, g^2, \ldots, g^n = e\}$.

Таблица умножения группы (*квадрат Кэли*) используется для анализа состава группы

	e	$\mathbf{g_1}$	$\mathbf{g_2}$	$\mathbf{g_3}$	·
e	e	g_1	g_2	g_3	·
$\mathbf{g_1}$	g_1	g_1^2	g_1g_2	g_1g_2	·
$\mathbf{g_2}$	g_2	g_2g_1	g_2^2	g_2g_3	·
$\mathbf{g_3}$	g_3	g_3g_1	g_3g_2	g_3^2	·
·	·	·	·	·	·

Подгруппу H⊂G характеризует целое число – индекс подгруппы l=n/h, где h – порядок группы H. Умножение одного элемента на все элементы группы $g_iG=G$ называется сдвиг по группе, если $g_i \in G$. Обратный элемент для произведения $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$.

Элемент симметрии, как циклическая группа вращений.

Каждый из перечисленных выше элементов симметрии можно рассматривать как геометрический символ определенной группы, изоморфной некоторой абстрактной группе. Для их описания будем использовать обозначения операций, которые приняты по международным стандартам кристаллографической номенклатуры. Единичным элементом в составе кристаллографических групп всегда служит ось 1 – это оператор отождествления, или тривиальное вращение на 360°. Каждый из элементов группы имеет обозначение соответствующего оператора поворота. Рассмотрим некоторые ситуации возрастающей сложности для циклических кристаллографических групп.

a) Простейшей является группа 1 , то есть низшая группа триклинной сингонии.

b) Далее следует абстрактная группа второго порядка $\{e, A\}$; здесь должно действовать определяющее соотношение $A^2=e$, или $A=A^{-1}$. Такому условию с очевидностью удовлетворяют три элемента симметрии: $\bar{1}=\{1, \bar{1}\}$; $2=\{1, 2\}$; $m=\{1, m\}$. Иначе говоря, имеется три группы вращений, которые изоморфны одной абстрактной группе. Если обратиться к табл. 1.1, видно, что группы кристаллографически не равноценны, поскольку разнесены по двум сингониям – триклинной и моноклинной.

c) Единственная кристаллографическая группа третьего порядка – это циклическая группа $3=\{1, 3, 3^2=3^{-1}\}$ тригональной сингонии. Здесь действует очевидное соотношение: $A^3=e$ в форме $3^3=1$.

d) Абстрактная циклическая группа четвертого порядка $\{e, A, A^2, A^{-1}\}$ реализуется в двух группах тетрагональной сингонии: 4 и $\bar{4}$, где выполняются условия типа $4^2=2$, $4^3=4^{-1}$.

e) Циклической группе шестого порядка изоморфны: в гексагональной сингонии поворотная ось 6 и инверсионная ось $\bar{6}$; в тригональной сингонии – инверсионная ось $\bar{3}$, которая имеет состав: $\bar{3}=\{1, \bar{3}, 3^{-1}, \bar{1}, 3, \bar{3}^{-1}\}$.

Иллюстрацией служат стереографические проекции для осей вдоль [001] на рис. 1.2.4.

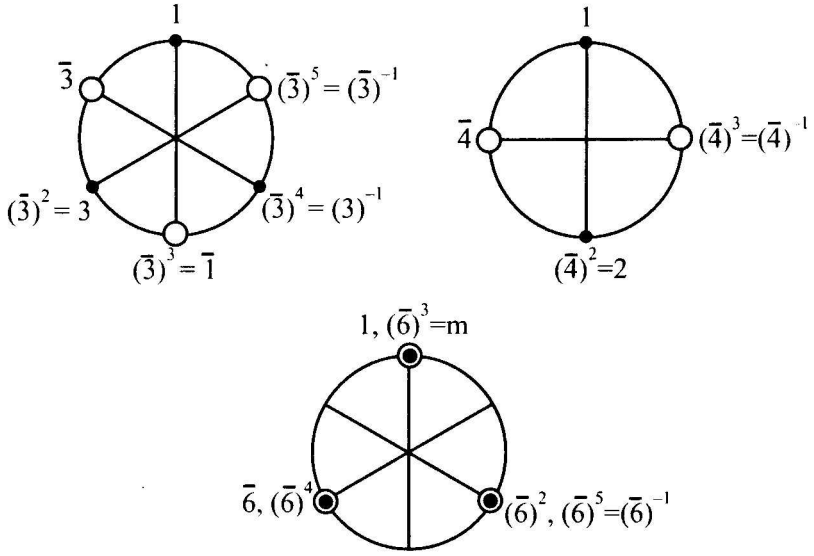


Рис. 1.2.4. Действия инверсионных осей в стереографической проекции

Отметим, что в принятой терминологии:

– элемент симметрии есть образ циклической группы поворота;

– операция симметрии есть элемент точечной группы симметрии;

– произведением элементов группы называем последовательное выполнение операций.

Матрица поворота. При последующем рассмотрении точечных групп в полном объеме целесообразно перейти к матричному описанию операций. Это позволяет использовать не только наглядные построения, но и стандартные алгебраические процедуры для активного анализа групп.

В этой терминологии каждому из перечисленных ранее элементарных поворотов сопоставляется оператор линейного преобразования – квадратная матрица размерности (3 × 3):

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} = (C_{ik})$$

здесь элементы матрицы – направляющие косинусы $C_{ik} = \cos(X'_iX_k)$; преобразование устанавливает связь исходной $X_1X_2X_3$ и новой $X'_1X'_2X'_3$ систем координат. В принятой классификации матрица поворота – это *унитарная, вещественная ≡ ортогональная матрица*. Алгебраические признаки данной категории –

a) транспонированная матрица как обратный элемент

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_{11} & C_{21} & C_{31} \\ C_{12} & C_{22} & C_{32} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

b) взаимозависимость матричных элементов

$$C_{11}^2 + C_{22}^2 + C_{33}^2 = 1$$
$$C_{11}C_{21} + C_{12}C_{22} + C_{13}C_{23} = 0$$

или в сокращенной записи

$$\sum C_{ik} \cdot C_{jk} = \delta_{ij}, \text{ где } \delta_{ij}=0\ (i\neq j),\ \delta_{ij}=1\ (i=j);$$

c) детерминант принимает два значения $\det(C_{ik})=|C_{ik}|=1$.

В этой записи можно зафиксировать разделение операций симметрии:

$|C_{ik}|=+1$: чистое вращение (операция первого рода; конгруэнтная);

$|C_{ik}|=-1$: присутствие инверсии (операция второго рода, энантиоморфная).

Действие оператора линейного преобразования на точку (x, y, z) описывается как результат умножения (слева) квадратной матрицы на матрицу-столбец:

$$(C_{ik})R=R^*.$$

Примеры матриц:

Поворотная ось 2 вдоль z:

$$\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ z\end{pmatrix}\quad |C_{ik}|=+1.$$

Поворотная ось 4 вдоль z:

$$\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}y\\ -x\\ z\end{pmatrix}\quad |C_{ik}|=+1.$$

Плоскость симметрии m перпендикулярно z:

$$\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\ y\\ -z\end{pmatrix}\quad |C_{ik}|=-1.$$

Эффект перемножения двух матриц означает последовательное действие двух операций поворота, которое эквивалентно действию результирующей матрицы – произведения. Например, запись произведения $\bar{1}\times 2=\mathrm{m}$ предполагает, что выполнив 2, а затем $\bar{1}$, получим преобразование m. Иначе говоря,

$$\bar{1}\times 2\times R=\mathrm{m}\times R.$$

Расшифровка матрицы поворота.

В этой символике вполне доступны приемы анализа основных особенностей ортогональной матрицы в конкретной записи. Ниже приводятся некоторые характерные примеры расшифровки свойств матрицы поворота. Так, очевидным образом восстанавливается порядок данного элемента симметрии. Для этого проводится возведение матрицы в степень, то есть последовательное выполнение данной операции поворота. На определенном шаге, соответствующем порядку циклической группы (=порядку оси), результатом серии преобразований оказывается единичная матрица, или оператор отождествления. Далее для получения ответа требуется лишь воспроизвести действие матрицы на пробный вектор и установить детерминант.

а) Дана матрица $\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\end{pmatrix}$; возведение в степень (2) дает $\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$.

Проверка действия: $\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}z\\ y\\ x\end{pmatrix}$.

Детерминант $|C_{ij}|=-1$

Ответ: диагональная плоскость симметрии куба, индексы (1 0 –1).

b) Дана матрица $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$;

возведение в степень (2) дает $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$, т.е ось 2 вдоль 0Y;

возведение в степень(3) дает $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ – обратный элемент для исходной матрицы. Следовательно, данная циклическая группа имеет порядок 4.

Проверка действия: $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z \\ -y \\ -x \end{pmatrix}$.

Детерминант $|C_{ij}|=-1$

Ответ: инверсионная ось $\bar{4}$ вдоль y, направление [010].

1.2.3. Кристаллографические группы конечного порядка

Общие замечания. Итак, в предыдущем параграфе представлены 10 циклических групп, каждой из которых сопоставляется единственный генератор – одна из осей симметрии. Мы видели, что отбор «легитимных» порядков осей симметрии для кристалла контролируется сохранением дальнего порядка в трехмерной трансляционной решетке. Общий набор кристаллографических групп должен включать и нециклические группы конечных порядков, основанные на сочетаниях известных генераторов. Построение таких групп вполне доступно приемам матричной алгебры, однако теперь в комбинаторных вариантах вступают в действие качественно новые ограничения. Здесь главным становится требование, чтобы итогом взаимодействия генераторов и их производных было конечное множество элементов группы. Это означает, что при алгебраической проверке квадрат Кэли должен быть замкнут. Например, если пересекаются две поворотные оси, произвольный угол их пересечения создаст лишь ситуацию неограниченного размножения все новых осей. Таким образом, контролирующим фактором становятся специальные взаимные углы пересечения осей, при которых обеспечено генерирование ограниченного числа элементов группы. Ниже приведены все взаимные углы, которые возможны между осями симметрии в кристаллографических точечных группах:

∠22	60°	90°	120°
∠33	70°32'	109°28'	
∠44	90°		
∠32	35°16'	90°	
∠42	45°	90°	
∠62	90°		
∠43	54° 44'		

Отметим жесткие ограничения на возможность неортогональных комбинаций разноименных осей: для порядков выше 2 показан лишь единственный такой вариант в кубической сингонии. Существенно, что вне кристаллографической симметрии подобный феномен реализуется только на базе сочетания осей 5-го и 3-го порядков в группах икосаэдрической сингонии. Ниже будет показано, что именно эти группы характеризуют структуру квазикристаллов, лишенных трансляционной симметрии.

Сводные данные о точечных группах. В трехмерных трансляционных системах возможны 32 точечные группы; им изоморфны в совокупности 18 абстрактных групп, которые перечислены в табл. 1.2 вместе с определяющими соотношениями.

О символике групп. В научной литературе использовались различные обозначения точечных групп; в том числе часто можно встретить символику, основанную на числе осей симметрии в группе:

C – одна ось, D и T – две оси, O – три оси.

В структурном анализе оптимальной является стандартная международная система, в основе которой описанная выше символика элементов симметрии. В обозначениях каждой группы приведены достаточные генераторы: те операторы, которые путем матричных операций позволят восстановить все элементы группы. По расположению символа можно узнать – вдоль какой узловой прямой проходит данная ось симметрии (или какой прямой перпендикулярна данная плоскость симметрии). В каждой из сингоний обусловлена логическая последовательность важных направлений:

моноклинная	[010]	тригональная	[111][110]
орторомбическая	[100][010][001]	гексагональная	[001][100][110]
тетрагональная	[001][100][110]	кубическая	[100][111][110]

Именно эти обозначения используются в построении табл. 1.1 и 1.2.

Краткие замечания:

a) *О терминологии.* В каждой сингонии точечная группа, обладающая высшей (по порядку) симметрией, обозначается, как голоэдрическая. Каждая из этих групп является центросимметричной.

b) *О точечных группах кубической сингонии.* В интуитивном представлении фигура куба (благодаря квадратным граням) всегда характеризуется тремя осями четвертого порядка. Кристаллографический подход дает более строгую градацию: необходимым и достаточным признаком кубической симметрии являются четыре оси 3-го порядка вдоль пространственных диагоналей куба; оси 4-го порядка вдоль ребер кубической ячейки характеризуют лишь три из пяти точечных групп кубической сингонии. Для низших групп – 23 и m3 – вдоль ребер ориентированы оси 2-го порядка. Это формальное описание не противоречит наглядной реализации: простейшую модель с той же симметрией можно изготовить, если надлежащим образом заштриховать грани куба.

Таблица 1.2. **Точечные группы симметрии**

Порядок группы	Группа (сингония)	Определяющие соотношения абстрактной группы
1	1(трикл)	$A = e$
2	$\bar{1}$ (трикл), 2(мон), *m*(мон)	$A^2 = e$
3	3(триг)	$A^3 = e$
4	4(тетр), $\bar{4}$ (тетр)	$A^4 = e$
4	2/*m*(мон), *mm*2(орт), 222(орт)	$A^2 = B^2 = (AB)^2 = e$
6	6(гекс), $\bar{6}$ (гекс), $\bar{3}$ (триг)	$A^6 = e$
6	32(триг), 3m(триг)	$A^3 = B^2 = (AB)^2 = e$
8	*mmm*(орт)	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^2 = e$
8	4/*m*(тетр)	$A^4 = B^2 = ABA^3B = e$
8	4mm(тетр), 422(тетр), $\bar{4}$ 2m(тетр)	$A^4 = B^2 = (AB)^2 = e$
12	6/*m*(гекс)	$A^6 = B^2 = ABA^5B = e$
12	$\bar{3}$ /*m*(триг), $\bar{6}$ *m*2(гекс), 6*mm*(гекс), 622(гекс)	$A^6 = B^2 = (AB)^2 = e$
12	23(куб)	$A^3 = B^2 = (AB)^3 = e$
16	4/*mmm*(тетр)	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^4 = e$
24	432(куб), $\bar{4}$ 3*m*(куб)	$A^4 = B^2 = (AB)^3 = e$
24	*m*3(куб)	$A^3 = B^2 = (A^2BAB)^2 = e$
24	6/*mmm*(гекс)	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^6 = e$
48	*m* $\bar{3}$ *m*(куб)	$A^4 = B^6 = (AB)^2 = e$

Орбиты групп: эквивалентные позиции точек.

При описании структуры важными характеристиками являются конфигурации, возникающие при воздействии совокупности элементов группы на точку или на плоскость. Результаты такого размножения, которые обозначаются термином – орбита, соответствуют представлению группы в виде пространственных фигур.

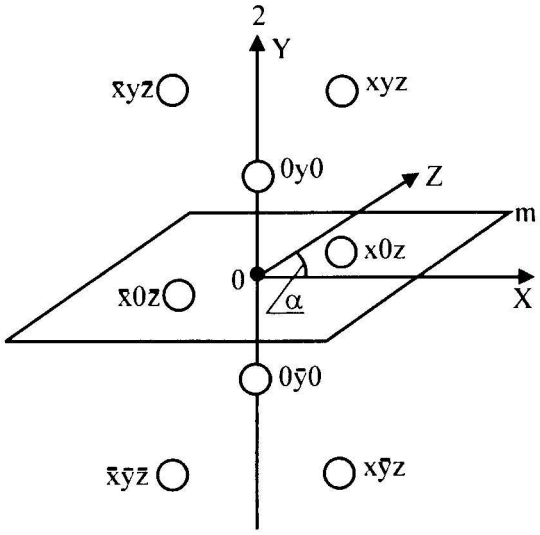


Рис. 1.2.5. Орбиты точек для группы 2/m

Рассмотрим простейшую иллюстрацию на рис. 1.2.5 для группы моноклинной сингонии 2/m {1, 2, m, $\bar{1}$}. Воздействие всех элементов групп на точку с произвольными значениями координат (x,y,z) создает орбиту кратности 4 (= порядку группы), именуемую как общая позиция из четырех эквивалентных точек. Система частной позиции возникает, если исходную точку расположить на элементе (пересечении элементов) симметрии; действие данного элемента исключается, кратность позиции сокращается вдвое, вчетверо, и т.д. Фрагмент данных из справочника для группы P2/m приведен в табл. 1.3 как пример стандартного описания эквивалентных позиций. Здесь цифра в начале строки обозначает кратность позиции; буквы в скобках есть алфавитная нумерация строк по Уайкофу; далее указана симметрия точки в данной позиции и затем координаты точек представления.

Таблица 1.3. **Фрагмент данных из справочника для группы P2/m**

4	(o)	1	x, y, z; $-x, y, -z$; $x, -y, z$; $-x, -y, -z$
2	(m)	m	$x, 0, z$; $-x, 0, -z$
2	(i)	2	$0, y, 0$; $0, -y, 0$
1	(a)	2/m	0, 0, 0

Координаты точек в эквивалентных позициях служат основой при кратком стандартном описании атомной структуры любой сложности. Кроме того, это представление допускает в каждом случае естественную трактовку структуры: определенной эквивалентной позиции с данной симметрией положения сопоставляются атомы одного сорта.

Рассмотрим гипотетический пример: пусть соединение с произвольной химической формулой DF_2G_6 содержит девять атомов в элементарной ячейке группы 2/*m*. Априорные предположения, которые можно сделать на базе таблицы: атомы D располагаются в однократной позиции (a); атомы F занимают одну из двукратных позиций, которую нужно определить. Для шести атомов элемента G следует предположить варианты – либо общая позиция (o) + одна из двукратных, либо три двукратных позиции; в любом случае атомы этого элемента в структуре оказываются разделены по свойствам, поскольку позиции, в которых они находятся, различаются по симметрии.

Орбиты групп: простые формы плоскостей.

Применение совокупности операций симметрии группы к узловой плоскости решетки генерирует набор эквивалентных граней некоторой фигуры – замкнутого или незамкнутого многогранника. Эта фигура является орбитой данной группы и обозначается как *закрытая* или *открытая*, *простая форма*. Аналогично точечным орбитам, простая форма {*h k l*} общего типа возникает при воздействии элементов симметрии на плоскость с произвольными индексами. Число граней этой простой формы совпадает с порядком группы и наглядно отображает уровень симметрии: например, в моноклинной сингонии открытый четырехгранник – ромбическая призма для группы 2/m , в кубической сингонии – замкнутый 48-гранник для высшей симметрии *m*3*m*

Таблица 1.4. **Примеры описания простых форм в Международных таблицах**

				Unique axis *b*	Unique axis *c*
2/m C_{2h}					
4	*c*	*1*	Rhombic prism *Rectangle through origin (o)*	*(h,k,l) (-h,k,-l) (-h,-k,-l) (h,-k,l)*	*(h,k,l) (-h,-k,l) (-h,-k,-l) (h,k,-l)*
2	*b*	*m*	Pinacoid or parallelohedron *Line* segment *through origin (m)*	*(h,0,l) (-h,0,-l)*	*(h,k,0) (-h,-k,0)*
2	*a*	*2*	Pinacoid or parallelohedron *Line* segment *through origin (i)*	*(0,l,0) (0,-l,0)*	*(0,0,l) (0,0,-l)*
m3 T_h					
24	*d*	*1*	Didodecahedron or diploid or dyakisdodecahedron *Cube & octahedron &* *pentagon-dodecahedron (l)*		*(h,k,l) (-h,-k,l) (-h,k,-l) (h,-k,-l)* *(l,h,k) (l,-h,-k) (-l,-h,k) (-l,h,-k)* *(k,l,h) (-k,l,-h) (k,-l,-h) (-k,-l,h)* *(-h,-k,-l) (h,k,-l) (h,-k,l) (-h,k,l)* *(-l,-h,-k) (-l,h,k) (l,h,-k) (l,-h,k)* *(-k,-l,-h) (k,-l,h) (-k,l,h) (k,l,-h)*
			Tetragon-trioctahedron or trapezohedron or deltoid-icositetrahedron (for $\lvert h \rvert < \lvert l \rvert$) *Cube & octahedron &* *rhomb-dodecahedron* *(for $\lvert x \rvert < \lvert z \rvert$)*		*(h,h,l) (-h,-h,l) (-h,h,-l) (h,-h,-l)* *(l,h,h) (l,-h,-h) (-l,-h,h) (-l,h,-h)* *(h,l,h) (-h,l,-h) (h,-l,-h) (-h,-l,h)* *(-h,-h,-l) (h,h,-l) (h,-h,l) (-h,h,l)* *(-l,-h,-h) (-l,h,h) (l,h,-h) (l,-h,h)* *(-h,-l,-h) (h,-l,h) (-h,l,h) (h,l,-h)*
			Trigon-trioctahedron or trisoctahedron (for $\lvert h \rvert > \lvert l \rvert$) *Cube truncated by octahedron* *(for $\lvert x \rvert < \lvert z \rvert$)*		
12	*c*	*m..*	Pentagon-dodecahedron or dihexahedron or pyritohedron *Irregular icosahedron* *(= pentagon-dodecahedron* *+ octahedron) (j)*		*(0,k,l) (0,-k,l) (0,k,-l) (0,-k,-l)* *(l,0,k) (l,0,-k) (-l,0,k) (-l,0,-k)* *(k,l,0) (-k,l,0) (k,-l,0) (-k,-l,0)*
			Rhomb-dodecahedron *Cuboctahedron*		*(0,l,l) (0,-l,l) (0,l,-l) (0,-l,-l)* *(l,0,l) (l,0,-l) (-l,0,l) (-l,0,-l)* *(l,l,0) (-l,l,0) (l,-l,0) (-l,-l,0)*
8	*b*	*.3.*	Octahedron *Cube (i)*		*(l,l,l) (-l,-l,l) (-l,l,-l) (l,-l,-l)* *(-l,-l,-l) (l,l,-l) (l,-l,l) (-l,l,l)*
6	*a*	*2m..*	Cube or hexahedron *Octahedron (e)*		*(l,0,0) (-l,0,0)* *(0,l,0) (0,-l,0)* *(0,0,l) (0,0,-l)*
23 T					
12	*c*	*1*	Pentagon-tritetrahedron or tetartoid or tetrahedral pentagon-dodecahedtron *Snub tetrahedron (= pentagon-tritetrahedron-* *+ two terahedra) (j)*		*(h,k,l) (-h,-k,l) (-h,k,-l) (h,-k,-l)* *(l,h,k) (l,-h,-k) (-l,-h,k) (-l,h,-k)* *(k,l,h) (-k,l,-h) (k,-l,-h) (-k,-l,h)*
			Trigon-tritetrahedron or tristetrahedron (for $\lvert h \rvert < \lvert l \rvert$) *Tetrahedron truncated by tetrahedron* *(for $\lvert x \rvert < \lvert z \rvert$)* Tetragon-tritetrahedron or deltohedron or deltoid-dodecahedron (for $\lvert h \rvert > \lvert l \rvert$) *Cube & two tetrahedra (for $\lvert x \rvert < \lvert z \rvert$)*		*(h,h,l) (-h,-h,l) (-h,h,-l) (h,-h,-l)* *(l,h,h) (l,-h,-h) (-l,-h,h) (-l,h,-h)* *(h,l,h) (-h,l,-h) (h,-l,-h) (-h,-l,h)*
			Pentagon-dodecahedron or dihexahedron or pyritohedron *Irregular icosahedron* *(= pentagon-dodecahedron* *+ octahedron)*		*(0,k,l) (0,-k,l) (0,k,-l) (0,-k,-l)* *(l,0,k) (l,0,-k) (-l,0,k) (-l,0,-k)* *(k,l,0) (-k,l,0) (k,-l,0) (-k,-l,0)*
			Rhomb-dodecahedron *Cuboctahedron*		*(0,l,l) (0,-l,l) (0,l,-l) (0,-l,-l)* *(l,0,l) (l,0,-l) (-l,0,l) (-l,0,-l)* *(l,l,0) (-l,l,0) (l,-l,0) (-l,-l,0)*
6	*b*	*2..*	Cube or hexahedron *Octahedron (f)*		*(l,0,0) (-l,0,0)* *(0,l,0) (0,-l,0)* *(0,0,l) (0,0,-l)*
4	*a*	*.3.*	Tetrahedron *Tetrahedron (e)*		*(l,l,l) (-l,-l,l) (-l,l,-l) (l,-l,-l)* *or (-l,-l,-l) (l,l,-l) (l,-l,l) (-l,l,l)*

на рис. 1.2.6. Специальное положение исходной плоскости – перпендикулярно оси симметрии, либо параллельно зеркальной плоскости – выключает действие данного элемента симметрии; возникает простая форма частного типа меньшей кратности.

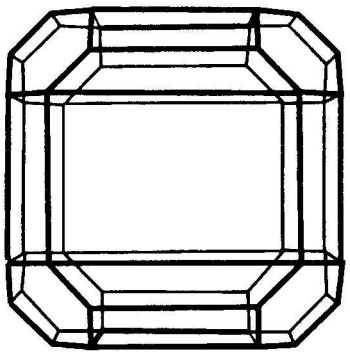


Рис. 1.2.6. Простая форма общего типа (48-гранник) для группы *m3m*

Суммарно, 47 типов простых форм могут являться представлениями точечных групп. Символ простой формы записывается в фигурных скобках и соответствует набору эквивалентных плоскостей с учетом симметрии данной группы. Так, символ {111} для всех систем, кроме кубической, не затрагивает действие поворотных осей и дает конфигурацию общего типа; например, для упомянутой группы 2/m моноклинной сингонии этому сопоставляются четыре грани, как и для общей формы плоскостей. Для группы 23 кубической системы в обозначениях {111} выключается действие осей 3-го порядка; фиксируется частная форма – тетраэдр (после трехкратного вырождения формы общего типа кратности 12). Для группы m3 (кратности 24) такое же вырождение формирует восьмигранник – октаэдр. Отдельные примеры описания простых форм, приведенные в табл. 1.4, иллюстрируют обозначения и терминологию Международных таблиц (International Tables for Crystallography, Vol. A, ed. by Theo Hahn).

В литературе находит также применение и способ обозначения точечной симметрии по многограннику, соответствующему простой форме общего типа. Группа при этом именуется *кристаллическим классом*, а названия многогранников построены на корнях греческого языка. Итак, если встречается, например, определение: класс призматический (*crystal class – prismatic, monoclinic holohedral*) – это тождественно группе 2/m; класс гексакисоктаэдрический (*hexakis-octahedral*) — группа m3m и т.п.

В качестве резюме заметим, что физической реализации изложенной выше своеобразной топологии орбит плоскостей соответствуют особенности естественной огранки как сочетания закрытых и открытых простых форм данного кристалла. Поэтому уместно подчеркнуть, что система взглядов на простые формы развивалась естественным образом в период выхода кристаллографии из рамок описательной минералогии. Для эволюции всего кристаллографического направления в XVIII–XIX вв. оказалось весьма важным решение своеобразной «обратной задачи» симметрии при исследовании сложной огранки природных минералов. Именно на базе экспериментально найденных углов между гранями кристаллов удалось выявить принципы симметрии кристаллических классов и затем детально разработать саму гипотезу трансляционной решетки заметно ранее кардинальных экспериментальных открытий и нобелевских премий.

1.2.4. Иерархия симметрий. Предельные группы Кюри

Взаимные связи точечных групп. Содержание книги имеет естественные области соприкосновения со смежными разделами физики кристаллов и теории строения твердых тел, включая фазовые переходы. В данном параграфе будут кратко рассмотрены особенности суб-, супер- групповых взаимных зависимостей в системе точечных групп.

В терминах групповой алгебры иерархические связи внутри сообщества точечных групп могут реализоваться:

либо в виде включения всех элементов низшей группы в высшую

$$H \subset G,$$

либо как пересечение двух групп по некоторой общей низшей подгруппе

$$H = G \cap T.$$

Простейший пример: тетрагональную группу 4 невозможно включить в качестве подгруппы в гексагональную группу 6; однако очевидны соподчинения $2 \subset 4$ и $2 \subset 6$; следовательно пересечением указанных двух групп является:

$$2 = 4 \cap 6.$$

Соответственно, если некоторое соединение может иметь структурные модификации указанных (*t*) и (*h*) сингоний, при их взаимном превращении исключается вариант с фазовым превращением второго рода.

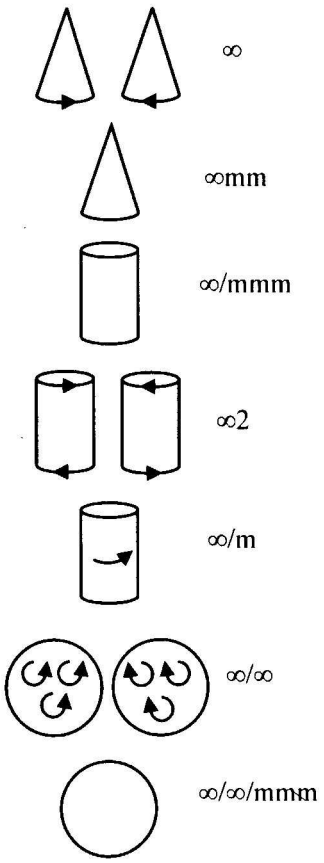


Рис. 1.2.7. Фигуры вращения – предельные группы Кюри

В этой постановке оказываются естественными (априорно, только из соображений симметрии) усложненные механизмы структурных переходов в таких распространенных системах, как сталь (о.ц.к.⇔г.ц.к.), кристаллы соединений III–V , и II–VI полупроводников (куб.⇔гексагон.).

В справочниках затабулированы полные разветвленные цепи взаимного подчинения, которые очевидным образом исходят от двух независимых «вершин», каковыми являются группы гексагональной и кубической сингоний. Сводка этих зависимостей представлена в табл.1.5.

Связь с симметрией физических свойств кристаллов.

В задачах кристаллофизики принципы систематического описания физических явлений в кристаллах являются самостоятельным обширным направлением, в котором используются методологии тензорной алгебры и теории групп. В контексте данного курса мы лишь кратко обозначим взаимные связи между симметрией, присущей свойству, и симметрией кристалла – носителя данного свойства.

Итак, в рассмотрение необходимо включить группы бесконечного порядка, которые отображают симметрию свойств В качестве генераторов в составе этих групп присутствуют оси ∞ с бесконечно малым элементарным поворотом. Наглядное представление о таких группах дает геометрический образ фигуры вращения, имитирующей симметрию свойства. Существует семь типов таких фигур, которые показаны на рис. 1.2.7: неподвижный конус, вращающийся (правый или левый) конус, неподвижный цилиндр, вращающийся цилиндр, скрученный (правый или левый) цилиндр, неподвижный шар, шар с вращениями (правыми или левыми). Каждая из семи указанных предельных экстраполяций (образцовых фигур) может служить супергруппой для кристаллографических точечных групп, как показано схематически в табл. 1.6.

Исходные формулировки для соотношения симметрий физических полей и явлений в кристаллах связаны с известными работами Пьера Кюри. Определяющим является действие принципа суперпозиции симметрий: «Группа симметрии двух (или многих) объектов, рассматриваемых как целое, является общей высшей подгруппой групп симметрии этих объектов, определяемой с учетом взаимного расположения их элементов симметрии». Иллюстрацией роли взаимного расположения может служить рис. 1.2.8, на котором путем перемещений двух тел (шара и цилиндра) кардинально понижается класс симметрии комплекса этих фигур.

Другая важная закономерность в кристаллофизике носит наименование принципа Неймана: «Группа симметрии любого физического свойства, которым обладает кристалл, должна включать в себя все элементы точечной группы кристалла». Отметим «запретительный» характер этих принципов – принадлежность кристалла к данной точечной группе ограничивает возможные проявления его физических свойств. Преобразование симметрии соответственно оказывается весьма важным аспектом структурных переходов, которые сопровождаются эволюцией свойств. Характерным примером может служить сегнетоэлектрический фазовый переход. Примем во внимание, что электрический вектор спонтанной по-

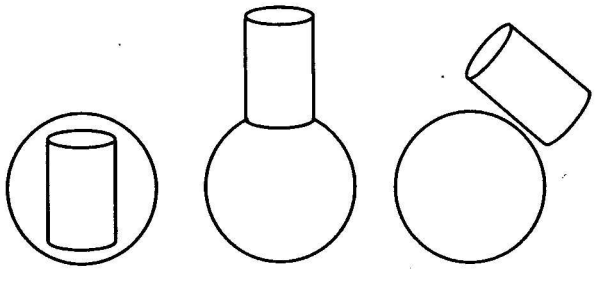


Рис 1.2.8. Иллюстрация принципа суперпозиции симмметрий:
(а) ∞/mmm – цилиндр, (б) ∞mm – конус,
(в) m – плоскость

Таблица 1.5. **Иерархия точечных групп**

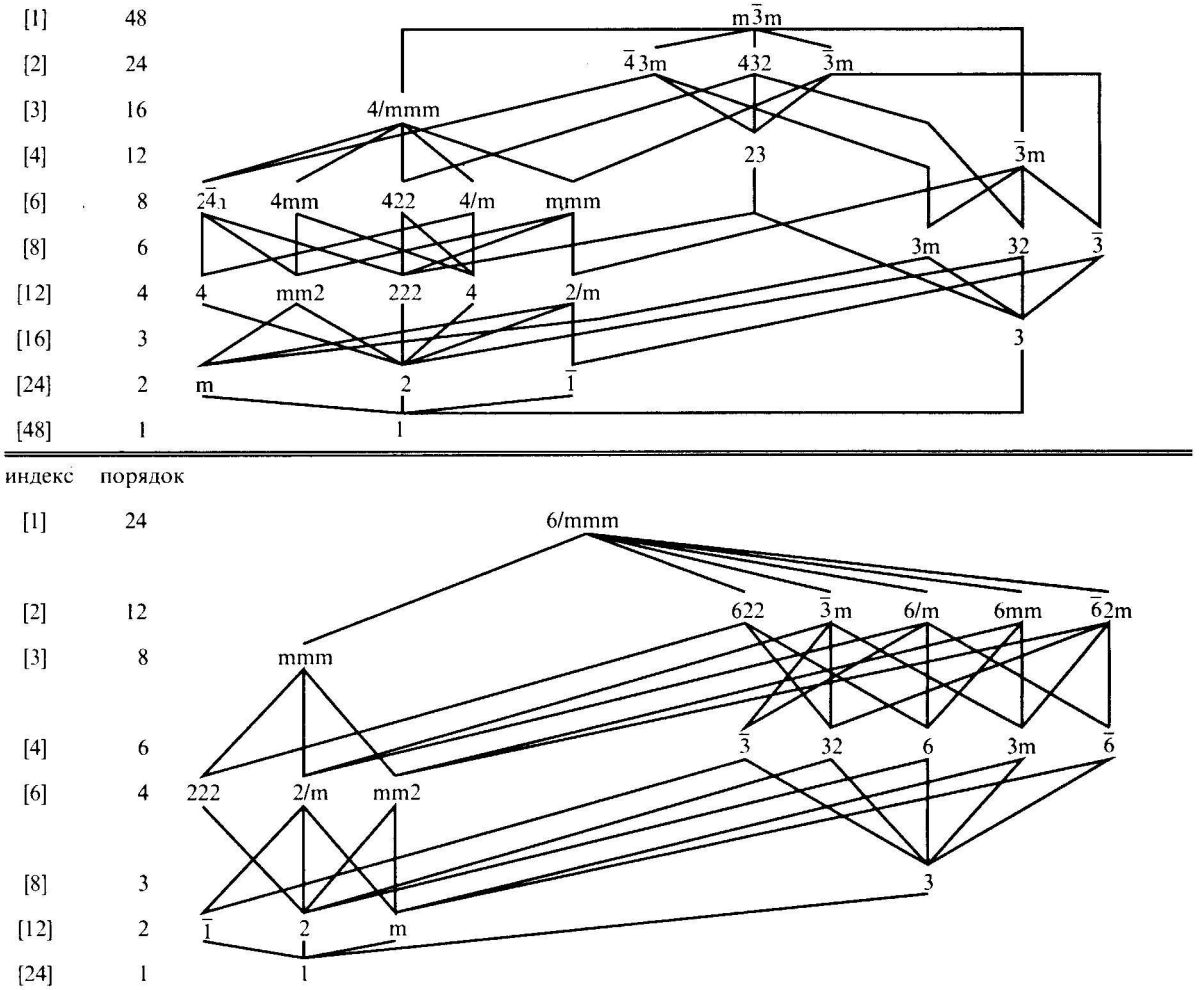
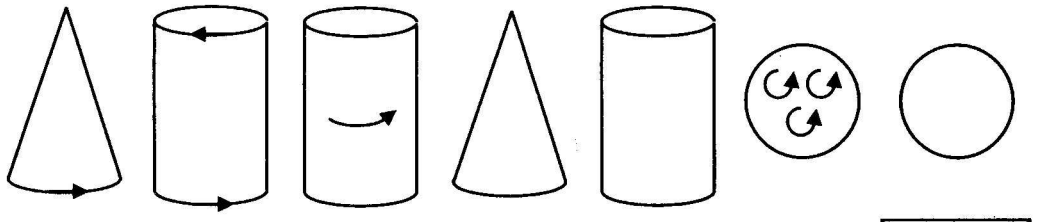


Таблица 1.6. **Система подчинения семейства предельных групп Кюри**

Порядок группы	Семейства предельных групп						
∞	∞	∞22	∞/m	∞mm	∞/mm	∞/∞	∞/∞/mmm



120							m35
60						235	
48							m3m
24					6/mmm	432	
16					4/mmm		m3, 432
12		622	6/m	6mm	–6m2, –3m	23	
8		422	4/m	4mm	mmm, –42m		
6	6	32	–3, –6	3m			
4	4	2222	–4, 2/m	mm2			
3	3						
2	2		–1, m				

ляризации представляет предельную группу конуса ∞mm, в которой отсутствует центр инверсии. Отсюда следует: если исходная структура кристалла в параэлектрической фазе является центросимметричной, то переход в сегнетоэлектрическую фазу с необходимостью сопровождается атомной перестройкой, приводящей к утрате центра инверсии. Именно такого рода превращения установлены для титаната бария: (m3m ⇒ 4mm), для триглицинсульфата (2/m ⇒ 2) и ряда других соединений.

Икосаэдрические точечные группы.

Иерархия предельных групп Кюри позволяет пояснить отмеченные ранее парадоксальные ситуации, связанные с некристаллографической симметрией 5-го порядка. Для наглядности используем «кристаллографический аспект» пяти правильных многогранников – идеальных фигур Платона (рис. 1.2.9). Простейшие фигуры – тетраэдр, куб, октаэдр - уже представлены в данной главе в качестве частных форм групп кубической сингонии. Естественно, что более сложные – двадцатигранник с треугольными гранями (правильный икосаэдр), двенадцатигранник с пятиугольными гранями (правильный пентагон – додекаэдр) имеют подобные качества. В терминах групповой алгебры они представляют специальные орбиты плоскостей для двух точечных групп конечного порядка. В принятых обозначениях эти группы: 235 (60-го порядка) и m35 (120-го порядка) образуют икосаэдрическую сингонию. Каждая из групп содержит шесть осей 5-го порядка, десять осей 3-го порядка, пятнадцать осей 2-го порядка.

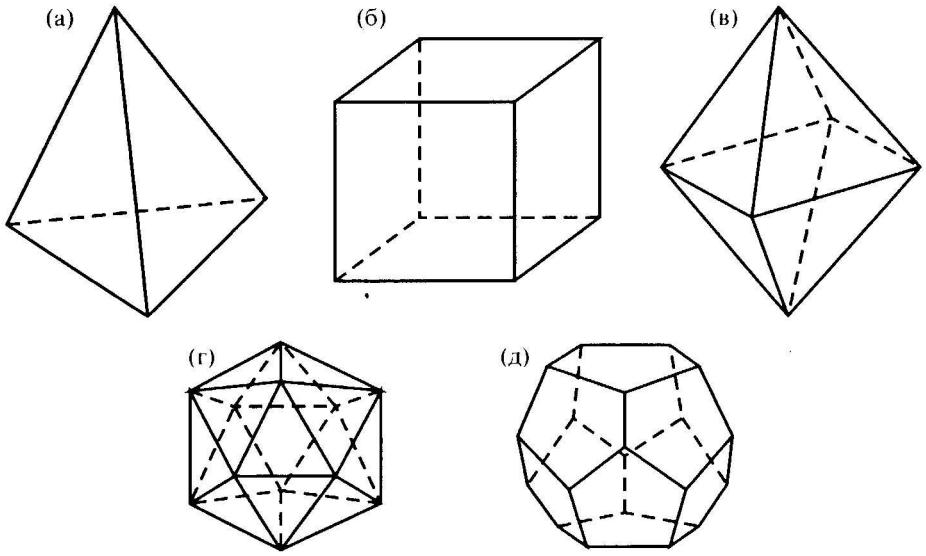


Рис. 1.2.9. Идеальные фигуры Платона - (а) тетраэдр; (б) гексаэдр (куб); (в) октаэдр; (г) икосаэдр; (д) пентагон-додекаэдр

Теперь рассмотрим схему табл. 1.6, где точечные группы разделены по семействам предельных групп Кюри. Видно, что для всех групп конуса и цилиндра число подгрупп неопределенно велико: порядок главной оси N задает число ребер правильного многоугольника в основании пирамиды или призмы, а в пределе N ⇒ ∞. Иное положение среди подгрупп шара, допускающих неортогональное пересечение осей симметрии. Здесь для конечных групп (независимо от существования трансляционной решетки) действуют жесткие ограничения: порядки осей только 2, 3, 4, 5; комбинации осей под заданными углами только: 4 + 3 + 2, 2 + 3, 2 +3 + 5. Всего, с учетом центра инверсии, для предельной группы шара возможны лишь семь конечных подгрупп: в кубической сингонии – пять групп – кратность до 48, в икосаэдрической сингонии – две группы – кратность до 120. Итак, отказ от условия трансляционной периодичности дополняет стандартный реестр только группами икосаэдрической сингонии. При этом можно указать и на взаимные связи внутри семейства шара: две группы «низшего куба» подчиняются также икосаэдрическим группам. В качестве примера обратим внимание на пересечение m35 ∩ m3m=m3.

Неожиданное обнаружение нового феномена в современном физическом материаловедении – квазикристаллов - продемонстрировало реальность икосаэдрической конфигурации как ближайшей альтернативы трансляционному дальнему порядку.

Глава 1.3
ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

1.3.1. Решетки Браве

Важным разделом кристаллографической классификации является определение типов трансляционных решеток. Теоретический анализ, восходящий к работам Огюста Браве, дает строго ограниченное число качественно различных решеток, или 14 возможных элементарных параллелепипедов. При построении элементарных ячеек принято придерживаться следующей последовательности правил:

a) Симметрия ячейки совпадает с высшей (голоэдрической) для данной сингонии;

b) При учете условия (a) число прямых углов между осями максимально;

c) При учете условий (a) и (b), объем ячейки минимальный.

Примечание. Исполнение условия (c) иногда нарушается.

Ранее в Гл. 1.1 были приведены исходные формы ячеек: P – примитивная, A, B, C – боко- (базо-) центрированная, I – объемноцентрированная, F – гранецентрированная. Примитивные ячейки представлены во всех сингониях. Перечислим распределение всех семи центрированных решеток Браве:

Моноклинная	1) A = C = I = F		
Орторомбическая	2) A = B = C	3) I	4) F
Тетрагональная	5) I = F		
Кубическая	6) I	7) F	

Знак (=) означает, что конфигурация узлов совпадает при альтернативном выборе осей. Характерный пример на рис. 1.3.1 – для тетрагональной решетки объемно- и гранецентрированная ячейки равноценны.

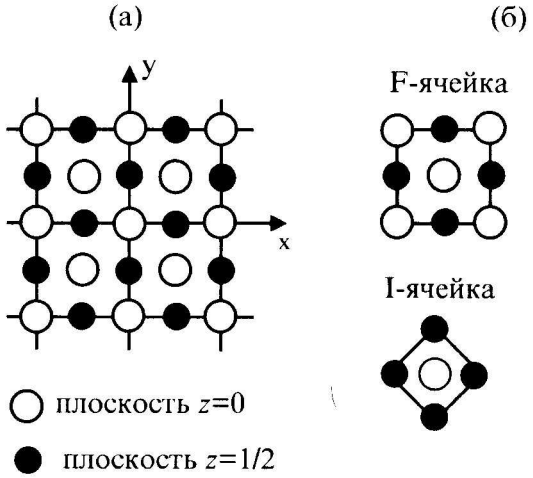


Рис. 1.3.1. Выбор ячеек для центрированных тетрагональных решеток.
(а) – конфигурация узлов; (б) – варианты выбора

Не участвуют в рассмотрении три сингонии:

Триклинная – *при произвольном выборе осей центрированные ячейки исключены.*

Тригональная, Гексагональная – *при заданных углах 60° и 120° центрированные ячейки исключены.*

Детали выбора ячеек представлены в табл. 1.1.

1.3.2. Трансляция как операция симметрии

При переходе на язык групповой алгебры сказанное о решетках Браве соответствует заданию трансляционных групп бесконечного порядка:

- Вводится обозначение вектора трансляции t, который определяет переход от точки r к физически неразличимой точке r'.
- Оператор трансляции $T(t)$ вводится условием: $r' = T(t)r = r + t$.
- Операция умножения для группы трансляций есть векторное сложение: $t1 + t2 = t3 \in T$.
- Единичный элемент – нулевая трансляция $T(0) = E$.
- Обратный элемент – вектор обратного знака $(T(t))^{-1} = T(-t)$.

Каждая из трансляционных групп характеризуется как циклическая, абелева, бесконечного порядка. Элемент группы – вектор трансляции:

$$t = p_1 a + p_2 b + p_3 c + t_c, \text{ где } p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots \pm 8.$$

t_c – непримитивная трансляция для центрированных решеток.

Именно сочетание точечных (конечных) и трансляционных (бесконечных) групп формирует пространственные группы симметрии. Особенностью таких групп является расширение действующего списка элементов симметрии.

1.3.3. Открытые элементы симметрии – винтовые оси, плоскости скользящего отражения

Итак, ставится задача о взаимодействии трансляции с операциями поворотных осей. Чтобы «не утонуть» в многочисленных затабулированных подробностях, целесообразно использовать рациональную технику с матрицами Зейтца и Вигнера. Для операций симметрии вводится совокупная 4-матрица:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ t & A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ t_2 & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ t_3 & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

Здесь

$$1 \equiv 1, 0 \equiv \{0, 0, 0\}; \hat{t} = \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}; \hat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}.$$

Для координаты точки r дается матрица-столбец

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} 1 \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Тогда действие операции на точку записывается как

$$r' = Ar + t; \begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ t & A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ t + Ar \end{pmatrix}.$$

Чистый поворот $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}$, чистая трансляция $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ t & E \end{pmatrix}$.

Рассмотрим свойства совокупной матрицы для конкретной поворотной оси и трансляции.

Пример: ось второго порядка вдоль [010].

Запишем исходную матрицу (без предварительных условий для возможных трансляций); после возведения в квадрат на месте поворотной части получим оператор отождествления:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & -1 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 1 & 0 \\ t_3 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & -1 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 1 & 0 \\ t_3 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2t_2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Теперь следует принять, что и трансляция вдоль y должна приводить к тождественной точке $2t_2 = 1$ или $t_2 = 1/2$. В результате получаем матрицу:

$$2_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

действие которой иллюстрирует новый элемент симметрии – винтовая ось второго порядка вдоль [010] (см. рис. 1.3.2а):

$$2_1 \cdot \vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -x \\ y+1/2 \\ -z \end{pmatrix}.$$

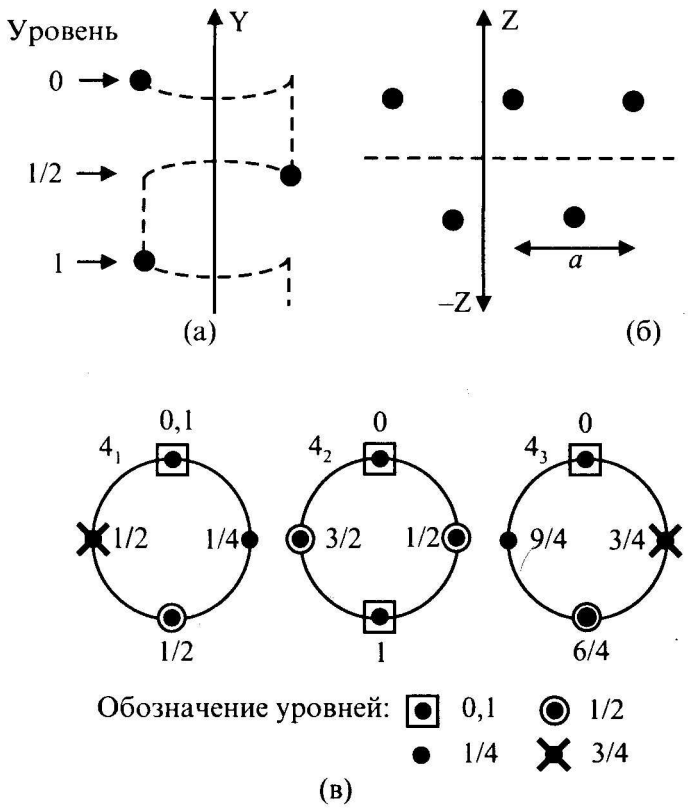


Рис. 1.3.2. Примеры действия открытых элементов симметрии

Пример: плоскость m перпендикулярна [001].

Запишем исходную матрицу (без предварительных условий для возможных трансляций); после возведения в квадрат на месте поворотной части получим оператор отождествления:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & 1 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 1 & 0 \\ t_3 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & 1 & 0 & 0 \\ t_2 & 0 & 1 & 0 \\ t_3 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2t_1 & 1 & 0 & 0 \\ 2t_2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Теперь возможны три варианта, когда тождественная точка получается при трансляции вдоль [100], $2t_1 = 1$; либо вдоль [010], $2t_2 = 1$; либо вдоль диагонали [110], $2(t_1 + t_2) = 1$. Действие каждой из полученных матриц

$$a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; b = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; n = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

иллюстрирует операцию нового элемента симметрии – *плоскость скользящего отражения* с заданной ориентацией (см. рис. 1.3.2б).

Пример: ось четвертого порядка вдоль [001].

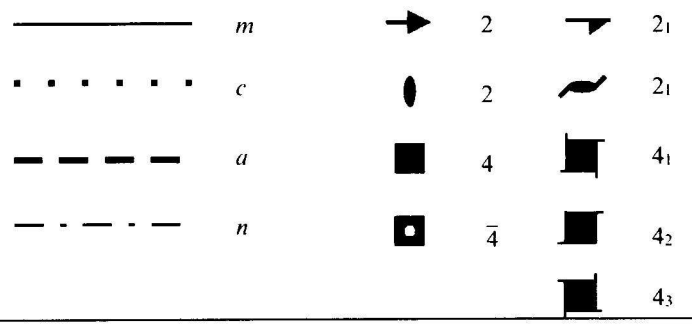
Запишем исходную матрицу (без предварительных условий для возможных трансляций); после возведения в четвертую степень на месте поворотной части получим оператор отождествления:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ t_1 & 0 & 1 & 0 \\ t_2 & -1 & 0 & 0 \\ t_3 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 4t_3 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Таблица 1.7. **Реестр элементов симметрии, используемых в обозначениях пространственных групп**

Поворотные оси	1	2	3	4	6	
Инверсионные оси			$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$	*закрытые*
Плоскости симметрии	m					
Винтовые оси		2_1	3_1	4_1	6_1	
			3_2	4_2	6_2	
				4_3	6_3	
					6_4	
					6_5	
Плоскости скользящего отражения	*a*	*b*	*c*	*n*	*d*	

Некоторые обозначения



Теперь разрешены три варианта: $4t_3$=1, или 2, или 3. Тождественная точка получается после поворота на 90° при трансляции вдоль z на 1/4, или 1/2, или 3/4 (см. рис. 1.3.2 в–д). Получаем три типа винтовых осей 4-го порядка: 4_1, 4_2, 4_3; элементарная трансляция задана дробью (нижний индекс)/(порядок оси). Построение показывает, что оси 4_1 и 4_3 энантиоморфны, т. е. различаются лишь направлением вращения. В стандартных обозначениях левому винту всегда сопоставляется меньший нижний индекс.

Представленные примеры показывают, что винтовые оси, плоскости скользящего отражения, как и трансляция (иначе – винтовая ось первого порядка), отображают бесконечные циклические группы. В литературе принято обозначать их как *открытые элементы симметрии*. Соответственно, термин – *закрытые элементы симметрии* – относится к поворотным и поворотно-инверсионным осям в составе точечных групп.

Полный реестр элементов симметрии, формирующих пространственные группы, представлен в табл. 1.7.

1.3.4. Генерирование элементов симметрии в ячейке

Итак, шаг за шагом проясняется состав пространственной группы симметрии:

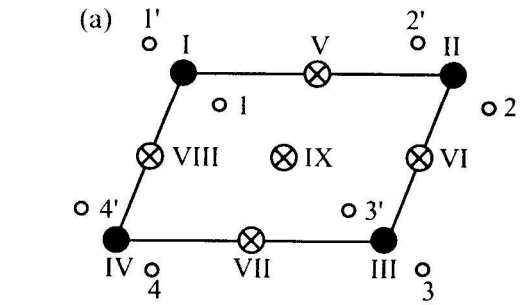
- в ее основе одна из трансляционных групп (бесконечного порядка);
- в нее входит одна из точечных групп (конечного порядка);
- разрешенный набор элементов симметрии дополняют винтовые оси и плоскости скользящего отражения;
- элементы симметрии размножены трансляциями по всем узлам решетки.

Далее необходимо рассмотреть непосредственный эффект единичной операции трансляции – прямое генерирование новых позиций поворотных, инверсионных и винтовых осей в ячейке. В терминах групповой алгебры такое генерирование описывается как результат операции умножения элементов группы бесконечного порядка. Рассмотрим некоторые характерные ситуации:

а) *Размножение центров инверсии.* На схеме рис. 1.3.3а центр симметрии обозначен в начале координат и, следовательно, во всех вершинах ячейки. Видно, что взаимно инверсная конфигурация точек 1–1' при трансляции вдоль ребра воспроизводится в эквивалентной конфигурации 2–2'. Но тогда точки 1–2' и 1'–2 оказываются попарно взаимно инверсными; новый центр инверсии располагается в середине верхнего ребра. Подобные же связи возникают с точками 3–3', 4–4' за счет новых центров инверсии в серединах всех ребер и диагоналей параллелограмма.

В аналитической форме предыдущего параграфа это можно проиллюстрировать в виде умножения матрицы «чистой» инверсии относительно начала координат на матрицу «чистой» трансляции:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$



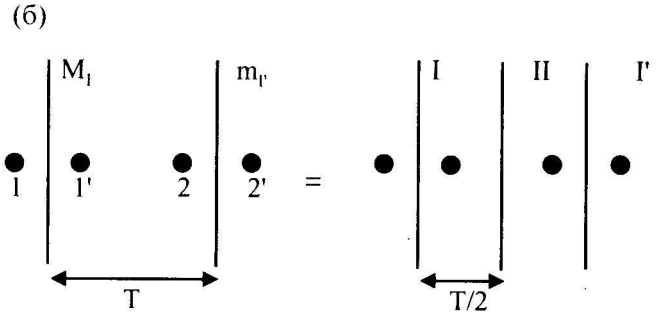


Рис. 1.3.3. Размножение при трансляции:
(а) центров инверсии; (б) зеркальных плоскостей

Результат умножения : $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ есть оператор центра инверсии в середине ребра (см. рис. 1.3.3). Итак, для центросимметричной группы центры инверсии располагаются не только в узлах решетки, но и в серии специальных позиций в каждой ячейке. Итого, на ячейку приходится 8 независимых центров инверсии: 1– сопоставляется вершинам параллелепипеда, 3 – центрам граней, 3 – серединам ребер, 1 – центру объема.

б) *Размножение плоскостей симметрии.* Здесь используется сходная логика: на схеме – Трансляция T + плоскость m дает плоскость m на T/2 (см. рис. 1.3.3б).

в) *Генерирование осей на пересечениях плоскостей.* Здесь можно говорить о двух «жанрах» возникновения новых осей симметрии в ячейке. Если две плоскости зеркальной симметрии встречаются под углом α, линия пересечения всегда эквивалентна поворотной оси с элементарным углом 2α. Если в пересечениях участвуют плоскости скользящего отражения, результат – поворотная ось или винтовая, и их расположение – зависит от угла пересечения и направления трансляции.

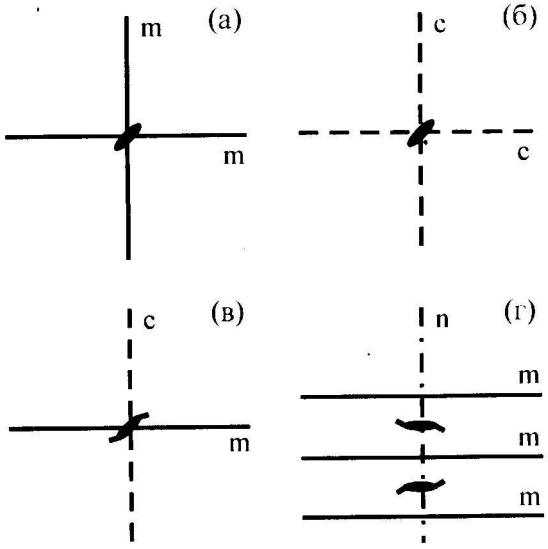


Рис. 1.3.4. Генерирование осей симметрии при пересечении плоскостей симметрии

Несколько наглядных вариантов ортогональных пересечений представлены на рис. 1.3.4:

- поворотная ось второго порядка:
  (а) как след пересечения двух зеркальных плоскостей mm;
  (б) как след пересечения двух плоскостей скользящего отражения cc;
- винтовая ось второго порядка:
  (в) как след пересечения зеркальной и скользящей плоскости mc;
  (г) в смещенной позиции по отношению к линии пересечения mn.

1.3.5. Символика пространственных групп

В формальном описании пространственная группа представляет собой группу бесконечного порядка, как сочетание одной из трансляционных групп с одной из точечных групп. Общее число 230 возможных групп в 3D измерении установлено в 1891 г. Е.С.Федоровым и А.Шенфлисом. Количество пространственных групп в каждой сингонии представлено в табл. 1.1.

Обозначения пространственных групп содержат символику, введенную выше. Первым записывается символ решетки Браве; далее, в условной последовательности направлений (как и для точечных групп (см. 1.2.3)), даны генераторы группы из числа открытых и закрытых элементов симметрии; часто приводится порядковый номер группы в Международных таблицах. В литературе могут использоваться краткие и полные обозначения для определенной группы. Краткая символика содержит набор достаточных генераторов, позволяющих воспроизвести состав группы. В полное обозначение включены все оси симметрии (вдоль той же последовательности направлений); в низших сингониях символ 1 обозначает отсутствие оси симметрии вдоль данной координатной оси; это позволяет отметить особую ось и выбор ячейки. Например:

моноклинная	гр. № 14	P $2_1/c$	или	P 1 $2_1/c$ 1
орторомбическая	гр. № 63	C mcm	или	C 2/m 2/c $2_1/m$
кубическая	гр. № 206	I a 3	или	I $2_1/a$ $\bar{3}$
кубическая	гр. № 226	F m3c	или	F 4/m $\bar{3}$ 2/c

Наряду с символикой для описания пространственной группы используется графическая форма: изображается расположение всех элементов симметрии в элементарной ячейке; изображается орбита точек общего положения в пределах элементарной ячейки. Для каждой группы в таблицу внесены: координаты правильных систем точек в общей и в частных эквивалентных позициях. Это представление группы через орбиты точек является основой описания атомно-кристаллической структуры.

1.3.6. Примитивные пространственные группы для mm2

Генезис каждой пространственной группы имеет в качестве стартовой точки определенную точечную группу. Или иначе, каждая точечная группа допускает вывод серии соответственных пространственных групп. В качестве примера можно кратко познакомиться с логической цепочкой такого вывода для одной из групп орторомбической сингонии.

Согласно табл. 1.1, в этой сингонии 59 пространственных групп; из них 22 группы принадлежат к сообществу группы mm2. Выберем в качестве исходной эту группу. Ограничим задачу до пространственных групп с примитивной решеткой. Достаточными генераторами данной точечной группы являются две плоскости симметрии, которые расположены перпендикулярно 0X и 0Y соответственно. При переходе к пространственным группам для этих зеркальных плоскостей появляются в качестве производных плоскости скользящего отражения; итого получаем варианты:

(100) m, b, c, n=(b+c)/2
(010) m, a, c, n=(a+c)/2.

Далее пространственные группы формируются из парных комбинаций плоскостей симметрии. Простая комбинаторика дает число 16; с учетом кристаллографической тождественности (типа ma=bm) остается десять пространственных групп:

Pmm2, $Pmc2_1$, Pcc2, Pma2, $Pca2_1$, Pnc2, $Pmn2_1$, Pba2, $Pna2_1$, Pnn2.

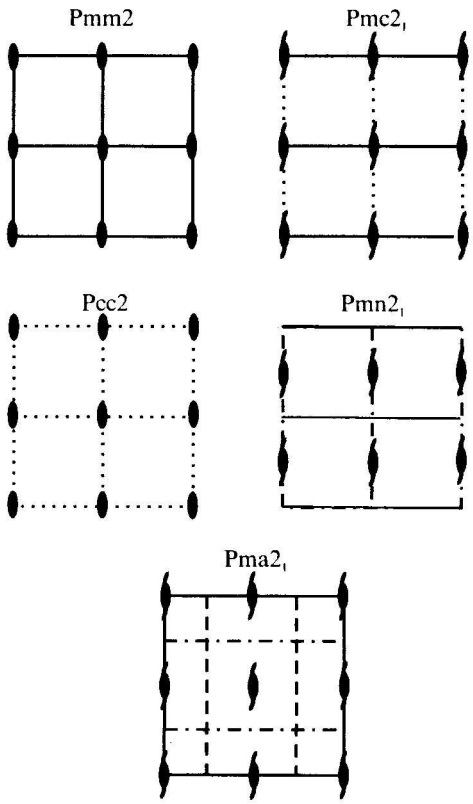


Рис. 1.3.5. Примеры изображения примитивных пространственных групп (для точечной группы mm2)

Иллюстрация расположения элементов симметрии в группах № 25–27, 31, 33 приведена на рис. 1.3.5.

Сходные обозначения используются для двумерных групп. В этом случае открытыми элементами симметрии являются только линии скользящего отражения, которые обозначаются g. В качестве примера может служить группа p2gg, симметрия которой соответствует конструкции бытового паркета, представленной на рис. 1.2.1.

Глава 1.4
ПОЛНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРЫ

1.4.1. Общие замечания. Кристаллографическая терминология

Задачи данного раздела связаны с приобретением минимальных практических навыков при использовании стандартной информации с учетом общепринятых правил описания количественных характеристик структуры исходя из современной систематики кристаллов.

Само появление этих правил можно лишь условно связать с традициями классической минералогии, построенной (по крайней мере, с XVIII века) в значительной степени на систематическом анализе внешней огранки кристалла. Описание атомной структуры в задачах физического материаловедения и кристаллохимии заметно удалено как от этой вынужденно «ботанической» классификации, так и от чисто геометрической трактовки типа задачи на построение. Необходимость стандартизации здесь подкрепляется и объемом структурной информации. С момента открытия дифракции рентгеновских лучей темп расшифровки структур был постоянно нарастающим. Так, за первое десятилетие, согласно монографии P.P. Ewald, Kristalle und Rontgenstrahlen, 1923, Berlin, были определены структуры 40 чистых элементов и примерно 140 соединений. В книге Г.Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, 1954, Москва, уже представлены структурные данные для нескольких тысяч индивидуальных веществ. К настоящему времени количество полностью либо частично расшифрованных структур находится на уровне десятков тысяч (например, в базе данных Международного центра порошковой дифракции ICPDS более 50000 карточек). Это достаточно большой массив, поскольку даже для «сообщества» не самых сложных металлических и полупроводниковых фаз известны структуры с числом атомов в элементарной ячейке, достигающим нескольких десятков. Отсюда следует необходимость для практических целей стандартной информационной схемы, в сжатой форме включающей и свойства симметрии, и координаты атомных позиций, и главные дифракционные свойства данной структуры.

В такой постановке сведения об известной структуре содержат определенный набор характеристик, условно соответствующих двум уровням информации:

- первичные данные – структурный тип; сингония; точечная группа; решетка Браве; постоянные решетки;
- полные данные – включены предыдущие, а также – число атомов в элементарной ячейке; пространственная группа; распределение атомов по эквивалентным позициям пространственной группы; численные координаты каждого атома в эквивалентной позиции.

Таким образом, последовательное описание конкретной структуры только начинается с первичных данных, которые получают из оригинального источника, например журнальная публикация, база данных ICPDS и т.п. Полное представление о пространственной конфигурации атомов в элементарной ячейке, об особенностях дифракционной кар-

тины требует привлечения специальных таблиц: International Tables for Crystallography, vol. A., Изд. Международного Союза Кристаллографов.

Особенности этой задачи целесообразно рассмотреть на характерных структурах полупроводниковых и металлических фаз.

1.4.2. Примеры описания структур

КРЕМНИЙ, Si

Структурный тип алмаза, или иначе обозначается A4, или иначе обозначается cF8 (Последнее обозначение рациональное: c – кубическая сингония;
F – гранецентрированная решетка
8 – восемь атомов в ячейке)

Сингония	– кубическая;
Точечная группа	– m3m;
Решетка	– гранецентрированная;
Параметр	– a = 5.420 ангстрем;
Число атомов в элементарной ячейке	– A = 8;
Пространственная группа	– Fd3m;
Порядковый номер группы в таблицах	– No 227;
Атомы располагаются в позиции	– 8(*c*).

В пространственной группе № 227 позиции частного эквивалентного положения 8(*c*) описываются, как

(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +

.....

Si 8 (c) 0,0,0; 1/4, 1/4, 1/4

Для позиции 8(*c*) наряду с общим условием $h+k$=2n, $k+l$=2n, $h+l$=2n действуют специальные условия $h+k+l$=2n+1, либо $h+k+l$=4n.

Состав структурного семейства – C, Ge, Si, Sn (серое олово).

ФОСФИД ГАЛЛИЯ, GaP

Структурный тип сфалерита, или цинковой обманки (иначе B3; иначе cF8).

Сингония	– кубическая;
Точечная группа	– $\bar{4}$3m;
Решетка	– гранецентрированная;
Параметр	– a=5.436 ангстрем;
Число атомов в элементарной ячейке	– A=8;
Число формульных единиц (GaP) в ячейке	– M=4;
Пространственная группа	– F$\bar{4}$3m;
Порядковый номер группы в таблицах	– № 216;
Атомы располагаются в позициях	– 4(a) и 4(c).

Позиции частных эквивалентных положений 4(a) и 4 (c) описываются, как

(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +

.....

P 4 (c) 1/4, 1/4, 1/4

Ga 4 (a) 0, 0, 0

Условия, ограничивающие возможные отражения, – только общие для ГЦК решетки: $h+k$, $k+l$, $h+l$=2n. Эта структура весьма близка к предшествующей структуре алмаза. Видно, что в сфалерите сохраняются числовые значения координат, только атомы подразделены на два сорта. При этом бинарное соединение отличается от чистого элемента несколько пониженной симметрией, что непосредственно проявляется в менее строгих условиях погасания дифракционных максимумов.

Состав структурного семейства – более 150 соединений.

АЛЬФА – МОДИФИКАЦИЯ МАРГАНЦА, α-Mn

Структурный тип α-Mn, (иначе A12, иначе cI58).

Сингония	– кубическая;
Точечная группа	– $\bar{4}$3m;
Решетка	– объемноцентрированная;
Параметр	– a=8.896 ангстрем;
Число атомов в элементарной ячейке	– A=58;
Пространственная группа	– I$\bar{4}$3m;
Порядковый номер в таблицах	– № 217.

Атомы располагаются в позициях:

(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2) +

.....

Mn(1)	2	(a)	0, 0, 0	
Mn(2)	8	(c)	x, x, x; x, –x, –x; –x, x, –x; –x, –x, x	x = 0.317
Mn(3)	24	(g)	x, x, z; z, x, x; x, z, x; –x, x, –z;	
			–z, x, –x; –x, z, –x; x, –x, –z; z, –x, –x;	
			x, –z, –x; –x; –x, z; –z, –x, x; –x, –z, x	x=0.356 z=0.042
Mn(4)	24	(g*)	так же, как для позиции (*g*)	x=0.089 z=0.278

Данная структура имеет ряд поучительных особенностей, которые позволяют прокомментировать некоторые упрощенные представления и даже своеобразные «предрассудки» в истолковании структур:

- Только в простейших структурах (например, Cu, W и т.д.) каждый атом соответствует узлу решетки Браве. Здесь мы имеем объемноцентрированную ячейку и 58 атомов – следовательно, узлу решетки сопоставляется конфигурация из 29 атомов;
- Структура марганца парадоксально противоречит интуитивной логике – атомы чистого элемента оказались разделены в ячейке на четыре сорта. При этом геометрические оценки показывают, что эффективные радиусы атомов в позициях (a) и (c) превышают на 5.5 % таковые для позиций (g) (g*). Отметим, что нетривиальные физические свойства этого переходного металла (включая антиферромагнетизм) подкрепляют своеобразие этой структуры, имеющей признаки двух (четырех–) компонентного соединения.
- В отличие от предыдущих примеров, координаты атомов в ячейке не описываются простыми дробями. Более того, частное эквивалентное положение (орбита точек) 24(g) представлено в двух реализациях за счет разных числовых значений *x* и *z*. Это демонстрирует, что ни симметрия, ни топология в принципе не препятствуют формированию любого количества индивидуальных структур в пределах одной пространственной группы и даже одной орбиты. Требуется только учитывать степени свободы координат: например, для общего эквивалентного положения можно варьировать *x*, *y*, *z*; для позиции 24(g) – две переменных: x и z; для 8(c) – только *x*; позиция 2(a) – без варьируемых параметров.

Состав структурного семейства – 60 интерметаллических соединений.

ИНТЕРМЕТАЛЛИД, $ZrCo_2$

Структурный тип – фаза Лавеса $MgCu_2$ (иначе C15, иначе cF24).

Сингония	– кубическая;
Точечная группа	– m3m;
Решетка	– гранецентрированная;
Параметр	– a=6.940 ангстрем;
Число атомов в элементарной ячейке	– A=24;
Число формульных единиц	– M=8;
Пространственная группа	– Fd3m;
Порядковый номер в таблице	– № 227;

Атомы располагаются в позициях:

(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +

.....

Zr	8	(a)	0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4
Co	16	(d)	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8

Данный структурный тип весьма распространен в бинарных и многокомпонентных металлических системах. Во всех случаях на диаграмме состояния фаза Лавеса имеет фиксированный состав, соответствующий формуле AB_2. Этот феномен не может быть объяснен валентными соотношениями компонентов. Образование Лавес-фаз контролируется «размерным фактором»: компонент А, в позиции 8(а) должен характеризоваться большим атомным радиусом (на 22.5%), чем атомы компонента В в позиции 16(d).

Состав структурного семейства – около 500 двойных и тройных соединений.

ИНТЕРМЕТАЛЛИД, $Al_{12}W$

Структурный тип $Al_{12}W$, (иначе cI26).

Сингония	– кубическая;
Точечная группа	– m3;
Решетка	– объемноцентрированная;
Параметр	– a=7.580 ангстрем;
Число атомов в элементарной ячейке	– A=26;
Число формульных единиц в ячейке	– M=2;
Пространственная группа	– Im3;
Порядковый номер в таблице	– № 204.

Атомы располагаются в позициях:

(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2) +

.....

Al	24	(g)	0, y, z; z, 0, y; y, z, 0; 0, –y, –z; –z, 0, –y; –y, –z, 0; 0, y, –z; –z, 0, y; y, –z, 0; 0, –y, z; z, 0, –y; –y, z, 0;	y=0.184; z=0.309;
W	2	(a)	0, 0, 0	

Этот структурный тип можно рассматривать, как своеобразный «трамплин» на пути к икосаэдрическим конфигурациям квазикристаллов. Узел ОЦК решетки Браве здесь можно представить, как почти правильный икосаэдр, в вершинах которого находятся 12 атомов Al, а в центре фигуры – атом W. Эта система также контролируется размерными соотношениями – «плотная упаковка» двенадцати сфер (R_1) на поверхности центрального шара (R) определяется величиной $R_1 / R = 0.902$. Именно такое условие приблизительно выполняется для атомных радиусов у компонентов подобных структур – Mn, Cr, Mo, Tc, Re, W – в сравнении с атомами алюминия.

Состав структурного семейства – 6 соединений.

ФАЗА $Y\ Ba_2\ Cu_3\ O_{7-x}$

Структурный тип o P 13.

Сингония	– орторомбическая;
Точечная группа	– mmm;
Решетка	– примитивная;
Параметр	– a=3.827 Å, b=3.877 Å, c=11. 708 Å;
Число атомов в элементарной ячейке	– A=13;
Пространственная группа	– Pmmm;
Порядковый номер в Таблицах	– № 47.

Атомы располагаются в позициях:

Y	1	(h)	1/2, 1/2, 1/2	
Ba	2	(t)	1/2, 1/2, z ; 1/2, 1/2, –z;	z=0.184
Cu (1)	1	(a)	0, 0, 0	
Cu (2)	2	(q)	0, 0, z; 0, 0, –z;	z=0.355
O (1)	1	(e)	0, 1/2, 0	
O (2)	2	(q)	0, 0, z ; 0, 0, –z;	z=0.158
O (3)	2	(r)	0, 1/2, z; 0, 1/2, –z	z=0.377
O (4)	2	(s)	1/2, 0, z ; 1/2, 0, –z	z=0,378

Этот сложный оксид является одним из базовых материалов, вышедших на передний план в период интенсивного развития проблемы высокотемпературных сверхпроводников. Детали конфигурации атомов в ячейке (см. также гл. 4.1) сближают эти структуры с известными сегнетоэлектрическими кристаллами $BaTiO_3$. Ввиду этого в литературе данные соединения относят к обширному семейству, объединяемому структурным типом перовскитов.

Глава 1.5
ПРИНЦИПЫ ШАРОВОЙ УПАКОВКИ. ПОЛИТИПИЯ

1.5.1. Общие замечания. Кое-что из кристаллохимии

Весь предыдущий материал основан на описании кристаллической структуры, исходя из концепции трансляционной решетки. Изложенная теория правильных систем точек является замкнутой системой взглядов и позволяет последовательно трактовать разнообразные атомные структуры. Это описание, естественно, является в необходимой степени абстрактным и в задачах физического материаловедения может успешно дополняться разнообразными модельными схемами. В рамках данного курса целесообразно выделить развитый подход, который основан на описании структуры, как плотнейшей упаковки атомов. Исходная термодинамическая «подоплека» для тенденции твердых тел к компактному заполнению пространства на атомном уровне представляется физически обоснованной. В нашем изложении остановимся на основных понятиях, используемых при такой трактовке атомных структур.

В качестве элемента структуры здесь служит не точка (центр атома), а сфера, как геометрический образ атома. Соответственно, используется понятие – атомный радиус. Это не слишком стабильная характеристика при рассмотрении ионных кристаллов и молекулярных соединений, поскольку валентности и длины связей могут заметно варьироваться. Наоборот, в многочисленных металлических и полупроводниковых фазах величина атомного радиуса устойчива и определена из экспериментальных значений параметров решетки и координат атомов в ячейке. Простейшим примером является структурный тип меди – ГЦК, 4 атома в ячейке, cF4; здесь атомный радиус R вычисляется из расстояния между вершиной ячейки и центром грани, как $R = (a\sqrt{2})/4$. Для металлической меди параметр a=3.61 Å, поэтому получаем R=1.28 Å.

Одной из характеристик упаковки является *координационное число* (КЧ). В наглядной форме – это число ближайших соседей, окружающих атом в данной позиции структуры. Например, в структуре вольфрама атомы занимают только позиции узлов объемно-центрированной кубической решетки. Легко представить, что атом в центре ячейки имеет восемь соседей на равном расстоянии в вершинах ячейки, КЧ = 8.

Дальнейшее представление об этом разделе кристаллографии можно получить из анализа упаковки атомов в металлических фазах и в структурах семейства алмаза.

1.5.2. Плотнейшая упаковка шаров

Система обозначений. Исходная конфигурация в этом рассмотрении – плотная укладка шаров одинакового радиуса R на плоскости. Здесь каждый шар имеет шесть соседей на равных расстояниях; его окружают также шесть треугольных (в сечении) просветов – позиций возможной укладки шаров следующего слоя (рис. 1.5.1). При плотнейшей укладке требуется, чтобы шары второго слоя фиксировались над впадинами первого слоя. На этом этапе видно, что центры просветов можно подразделить на две группы, поскольку второй слой займет лишь половину впадин первого слоя. Обозначим наборы позиций для центров шаров: А – первый слой, В либо С – варианты для второго слоя. В этих обозначениях для третьего слоя разрешены два варианта: А либо С. Дальнейшая укладка слоев еще более расширяет комби-

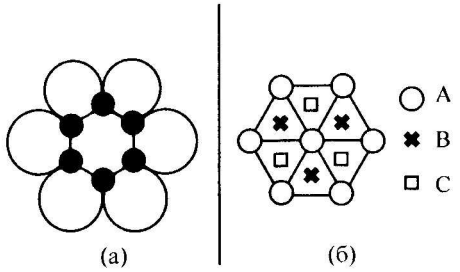


Рис. 1.5.1. Плотнейшая упаковка шаров: (а) – в плоском сечении; (б) в обозначениях слоев укладки

наторику. Поскольку для кристалла система укладки периодична, комбинация слоев должна повторяться, начиная с некоторого слоя. В этих терминах характеристикой структуры становится число слоев до первого повторения.

Размерные характеристики. Простой расчет по схеме рис. 1.5.1 показывает, что в плоском сечении суммарный материал шаров занимает фиксированную часть площади покрытия: *коэффициент заполнения площади* = 0.7777. В этом сечении все треугольные просветы равноценны; для каждого из них радиус вписанной окружности задан $r \approx 0.5774R$. При плотнейшей укладке шаров равного радиуса *коэффициент заполнения пространства* = 0.7405. Координационное число 12 характеризует окружение каждого атома в структуре. Просветы (поры) в структуре различаются по конфигурации многоугольника из окружающих атомов: *Тетраэдрическая пора* – окружена четырьмя атомами – радиус вписанной сферы $r_t = 0.225R$; *Октаэдрическая пора* – окружена шестью атомами – радиус вписанной сферы $r_0 = 0.414R$.

Обозначения типов упаковки включают последовательное перечисление слоев вдоль особого направления в рамках периода идентичности. Краткий символ выделяет число слоев и сингонию. В этих символах упаковка атомов в структуре некоторых металлов описывается следующим образом:

Число слоев	Тип упаковки	Символ	Простр. группа	Стр. тип
2	AB|A...	2H	$P6_3/mmc$	Mg
3	ABC|A...	3C	Fm3m	Cu
4	ABCB|A...	4H	$P6_3/mmc$	La
9	ABCBCACAB|A	9R	$R\bar{3}m$	Sm

Рассмотрим некоторые полезные примеры.

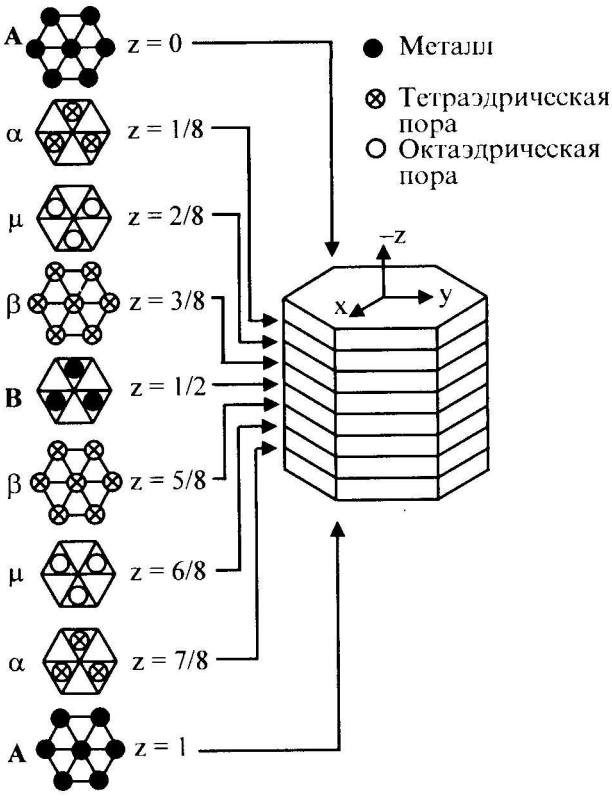


Рис. 1.5.2. Схема позиций для двуслойной гексагональной упаковки

Плотнейшая гексагональная упаковка (ПГУ).

В терминах предыдущей главы – это структурный тип магния с двумя атомами на гексагональную ячейку hP2. Альтернативная трактовка – двуслойная упаковка плоскостей семейства (001), показанная с серией сечений на рис. 1.5.2. Специальные значки иллюстрируют расположение тетраэдрических и октаэдрических пустот в этой структуре. Подсчет дает следующий баланс: в ячейке металлических атомов – 2, октаэдрических пустот – 2, тетраэдрических пустот – 4, итого на один атом приходится 1 октаэдрическая и 2 тетраэдрических поры.

Плотнейшая кубическая упаковка (ПКУ) реализуется только в одном варианте – это структурный тип меди с четырьмя атомами на ГЦК ячейку cF4. В новой трактовке это – трехслойная упаковка атомов плоскостей семейства (111), показанная на рис. 1.5.3. Здесь же можно видеть позиции центров специальных пустот: октаэдрические (О) – се-

редины всех ребер и центр объема – итого 4 на ячейку; тетраэдрические (Т) – в центрах малых кубиков (октантов) – итого 8 на ячейку. Таким образом, баланс пустот тот же: 1-О + 2-Т на один атом металла. В отличие от всех других плотнейших структур, здесь не одно, а четыре особых направления укладки – т. е. все пространственные диагонали куба. Весьма полезно обратить внимание на два аспекта «генетической» связи этой структуры и предыдущей. Первый относится к линейным размерам ячеек. Конфигурация атомов на плоскостях совпадает для $(001)_{Гекс}$ и $(111)_{Куб}$, а периоды укладок (вдоль нормалей к плоскостям) соотносятся, как 2:3. Поэтому, если при фазовом переходе возможно изменить порядок укладки слоев, проявятся простые соотношения между параметрами элементарных ячеек:

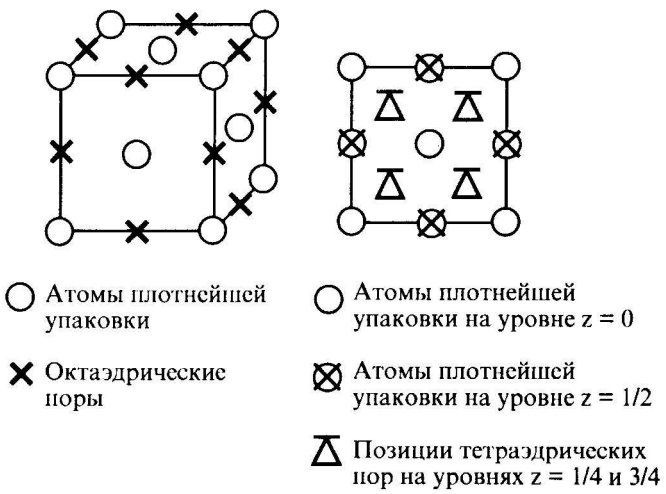


Рис. 1.5.3. Схема позиций для трехслойной кубической упаковки

$$a_{Гекс} = \frac{a_{Куб}}{\sqrt{2}}, \quad c_{Гекс} = \frac{2}{3} a_{Куб}\sqrt{3}.$$

Отсюда же следует точное соотношение $c/a = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}$, которое должно характеризовать идеальную плотнейшую 2Н упаковку. Действительно, только для кубической 3С упаковки заданы самосогласованные условия для шаров равного радиуса (длина пространственной диагонали куба всегда $a\sqrt{3}$). Для гексагональной сингонии такого условия нет. Поэтому на практике кристаллы с ПГУ структурой характеризуются определенными отклонениями от идеального осевого отношения 1.633. Так, магний оказывается близок к стандарту, заметны отклонения у титана и циркония (около 1.58), а, например, для цинка и кадмия это отношение аномально велико (более 1.85). Физические причины этого можно связать либо с невыполнением условия равенства радиусов всех атомов, либо с отклонениями от сферической формы.

Дефекты упаковки. Второй аспект, связывающий 3С и 2Н структуры определяется комбинаторикой слоев. В трехслойной упаковке впервые возникает конфигурация (*stacking faults*) – *ошибки укладки*, или *ошибки упаковки*.

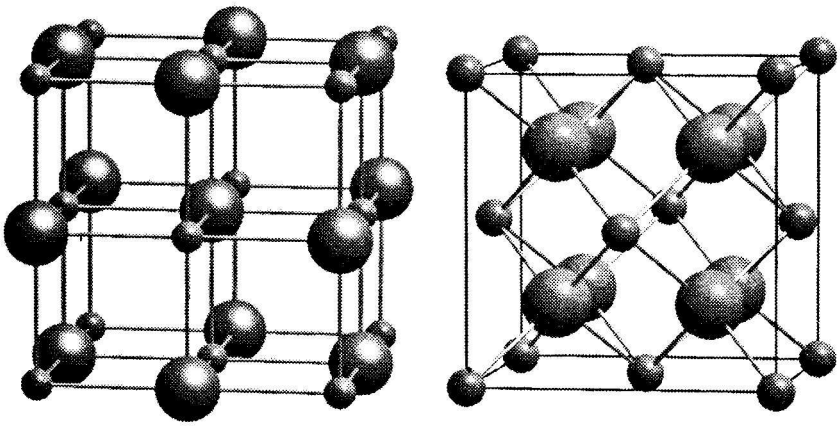
Предположим, что в процессе кристаллизации последовательность АВС... с некоторого слоя продолжается как альтернативная (и разрешенная) АСВ.... Тогда возникает блок равноправных кубических структур АВСАВСВАСВ..., в котором имеется разделяющий слой с гексагональной последовательностью ВСВ. Этот слой является одним из примеров возможных нарушений правильной укладки.

Отмеченные связи между прототипными упаковками проявляются в реальных структурных процессах. Именно необходимость решения структурных задач, связанных с металлическим кобальтом, потребовала разработки феномена дефекта упаковки. При экспериментальном исследовании полиморфного перехода ГЦК↔ПГУ выяснилось, что в этом металле может сохраняться метастабильное двухфазное состояние. Соответственно, на границах блоков наблюдаются дефекты укладки, как весьма тонкие прослойки гексагональной либо кубической фазы.

1.5.3. Бинарные соединения

При переходе к двухкомпонентным фазам использование модели плотнейшей упаковки также оказывается полезным. Здесь речь идет уже о заполнении двух групп позиций – основной кладки атомов и пустот между ними. Конкретной иллюстрацией вариантов упаковки атомов могут служить некоторые известные структуры.

Структурный тип NaCl. Эта структура имеет широкое распространение среди фаз с эквиатомным составом. В стандартном обозначении – cF8, ГЦК решетка, восемь атомов в элементарной ячейке. В терминах модели упаковки шаров один из компонентов занимает позиции основной укладки, а второй заполняет октаэдрические пустоты (см. рис. 1.5.4). Интересно, как проявляется здесь зависимость от соотношения атомных радиусов. Например, в базовом соединении – каменной соли – ионы хлора имеют больший радиус и они образуют плотнейшую упаковку; меньшие по размеру катионы (натрий) занимают все октаэдрические пустоты. В фазах металлических – карбидах, нитридах и т. п. – ситуация обратная. Так, в структуре TiC больший радиус имеют атомы титана, они формируют плотнейшую упаковку и атомы неметалла – углерода – заполняют позиции октаэдрических пустот.



(а) (б)

Рис. 1.5.4. Модели структур : (а) типа NaCl; (б) типа CaF2

Структурный тип CaF_2 (флуорит). В стандартном обозначении cF12, ГЦК решетка, двенадцать атомов в ячейке. Данную структуру можно трактовать, как плотнейшую упаковку, в которой второй компонент заполняет все тетраэдрические пустоты (см. рис. 1.5.4). В этом обширном семействе разнообразных фаз также можно наблюдать влияние соотношения атомных радиусов при изменении состава. В базовой структуре флуорита, а также в некоторых металлических гидридах (например, TiH_2) тетраэдрические позиции замещены атомами неметалла. Возможность антиизоморфного заполнения реализуется в структурах некоторых окислов, сульфидов, теллуридов (например, Na_2S, Li_2O и др.). Здесь атомы щелочных металлов располагаются в позициях с тетраэдрической координацией, а неметалл организует основную укладку.

Итак, отметим, что модель плотнейшей упаковки имеет свою область применения в рамках определенных допущений об атомных и ионных радиусах и природе связей в твердом теле. Существуют и другие геометрические схемы, которые основаны на анализе атомных цепочек, слоев, координационных многогранников. Приведенные примеры лишь контурно иллюстрируют простейшие подходы при трактовке многообразных структур. Весьма полезным оказалось распространение данной концепции на очень обширные семейства, объединяемые родством со структурой алмаза.

1.5.4. Алмазная упаковка. Политипия

Чистые элементы. Алмаз. Базовая структура алмаза известна как одна из (трех!) кристаллических модификаций углерода. К этому же структурному типу принадлежат кремний, германий и низкотемпературная модификация олова. Стандартное описание этой структуры на примере кремния приведено в 1.4.2. Здесь атомы Si занимают позиции частного эквивалентного положения 8(c) пространственной группы Fd3m. Это означает, что атомы находятся в узлах ГЦК ячейки и в четырех (из восьми) центров малых октантов, на которые можно поделить кубическую ячейку. Численные значения координат атомов являются прототипными для большого «алмазного» семейства материалов.

Рассмотрим этот структурный тип в терминах модели упаковки шаров. В такой трактовке имеется две трехслойных упаковки шаров одинакового радиуса. Построения показывают (см. рис. 1.5.5), что этому соответствует формирование структуры в виде специальной шестислойной упаковки атомных плоскостей семейства {111}. Обозначим последовательность,

как AA*BB*CC*A.... В отличие от плотнейшей кубической упаковки (ПКУ), здесь имеются две взаимно проникающие трехслойные упаковки ABC... и A*B*C*..., состоящие из плоскостей с одинаковой конфигурацией атомов и с заданной последовательностью параллельных сдвигов. В этом чередовании варьируются и расстояния от плоскости до плоскости: большее – $a\sqrt{3}/4$ между одноименными плоскостями (типа AA*); затем меньшее – $a(\sqrt{3}/3-\sqrt{3}/4)$ между разноименными (типа A*B)... и т. д. Такая структура имеет симметрию высокого уровня, но атомы плотно упакованы только в плоских сечениях. В объеме каждый атом находится в центре правильного тетраэдра, КЧ=4 и плотность материала невелика. В этом описании структуры алмаза, как квази-трехслойной упаковки по аналогии с ПКУ, кажется логически оправданным распространение данной схемы на гексагональные и ромбоэдрические последовательности. Для чистых элементов известен лишь квази-двухслойный вариант структуры – это лонсдейлит, или гексагональный алмаз, как фаза высокого давления для углерода. Наоборот, в случае бинарных соединений такая комбинаторика является весьма распространенной и контролирует структурные характеристики значительного списка технически важных полупроводниковых материалов.

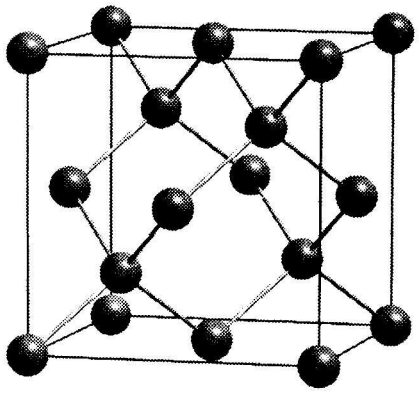


Рис. 1.5.5. Модель структуры алмаза

Бинарные соединения. Сфалерит, вюрцит. Обратим внимание, что все элементы с алмазной упаковкой принадлежат к IV группе Периодической системы элементов. В модельной интерпретации исходная валентность 4 согласована с геометрией тетраэдрической упаковки. В развитие этой трактовки бинарные эквиатомные соединения с подобной координацией образуют элементы, фланкирующие в таблице Менделеева данную группу (так называемые III–V, II–VI, I–VII соединения, которые входят в основной реестр полупроводниковых материалов). Примерами являются соединения InSb, GaAs, ZnS, BN, AlP, SiC и ряд других. Для указанных веществ характерен широкий набор родственных структур, описание которых в терминах данной главы выявляет их кристаллографическую общность. Начнем рассмотрение с характерной кубической структуры.

Фосфид галлия GaP, структурный тип сфалерита, или цинковой обманки ZnS представлен в параграфе 1.4.2. Эта структура весьма близка к предшествующей структуре алмаза. Видно, что в сравнении со структурой Si конфигурации центров атомов аналогичны, а числовые значения координат одинаковые. Эту аналогию можно проследить и в терминах укладки атомных плоскостей, если принять, что A, B, C – это слои атомов Ga, соответственно A*B*C* – это слои атомов P; тогда AA*BB*... и т. д. означает чередование и по компонентам соединения. Наглядный образ фрагмента структуры также изображает правильный тетраэдр – в вершинах фосфор, в центре галлий.

В структуре бинарных соединений хорошо видно расщепление задачи о комбинаторике слоев и связь различных упаковок алмазного типа. Так, при замене трех-(шести)слойной упаковки на дву-(четырех)слойную вместо кубического сфалерита получаем его гексагональный аналог – вюрцит.

Сульфид цинка, собственный структурный тип ZnS, вюрцит, иначе B2, или hP4. Пространственная группа P63mc. Атомы располагаются в позициях:

Zn:	2	(b)	1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z+1/2	z=0;
S:	2	(b)	1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z+1/2	z=0.375.

Основная укладка атомов серы образует гексагональную упаковку, атомы цинка, как и в сфалерите, занимают половину тетраэдрических позиций. Последовательность слоев записывается, как AA*BB*A...; знак (*) означает плоскость с атомами второго компонента.

Отметим, что для сульфида цинка обычный процесс кристаллизации из расплава сопровождается возникновением гексагональной модификации, которая при последующем охлаждении должна превратиться в стабильный сфалерит. В действительности на этом пути возможно возникновение различного рода двумерных дефектов и вариантов чередования структурных слоев.

Бинарные соединения. Политипия. В случае чистых металлов выход за пределы двух-, трех- слойных плотнейших упаковок является «исключительной прерогативой» редкоземельных элементов. Две такие упаковки, установленные для РЗМ, приведены в параграфе 1.5.2: это 4-слойная, структурный тип La, и 9-слойная, тип Sm. Для алмазного семейства, в сравнении с металлами, ситуация принципиально усложненная. Две базовые конструкции, кратко представленные выше, только открывают обширный список известных структур алмазного семейства. В структурном анализе этих материалов возникновение многослойных (четырех- и более) комбинаций является распространенным феноменом и получило наименование *политипия*. Здесь уместно подчеркнуть некоторые кристаллографические особенности.

В принципе, симметрия расматриваемых структур всегда контролируется присутствием осей третьего порядка в мотивах плотной упаковки шаров в плоском сечении. Тем самым задано, что такие структуры могут принадлежать лишь к сингониям – кубической, тригональной либо гексагональной. Теоретический анализ выделяет всего восемь пространственных групп из этих сингоний, которым могут соответствовать структуры плотнейшей упаковки. Другая характеристика плотнейшей или алмазной упаковки – число слоев в ячейке – может широко варьироваться для разных кристаллов. Иначе говоря, количество возможных на этой основе индивидуальных структурных типов ограничений не имеет.

Глава 1.6
ДИФРАКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛЕ. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

1.6.1. Уравнения Лауэ

Постановка задачи. Предметом данной главы является рассмотрение «геометрической» стороны дифракционных методов анализа атомной структуры кристаллов. Имеется в виду, что в проблеме рассеяния излучения на трехмерной кристаллической решетке выделяется лишь задача о направлениях дифракционных максимумов. При этом не конкретизируется природа волн – рентгеновские лучи или нейтроны, электроны, синхротронное излучение. Оставляется для последующих разделов и вся иерархия оптических принципов исследования основных характеристик кристаллической структуры. В каком-то смысле эта рациональная логическая схема воспроизводит историческую цепочку развития кристаллоструктурного направления в физике твердого тела и физическом материаловедении. Перечислим основные допущения в первоначальной постановке.

Объект – кристалл:

Трехмерная периодическая решетка из точечных рассеивающих центров (атомов); точки одинаковые, расположены в узлах решетки, отсутствуют дефекты структуры и тепловые колебания атомов.

Падающее излучение:

Длина волны соответствует условиям дифракции для данных периодов решетки; геометрия эксперимента – падение плоской волны, регистрация в дальнем поле.

Рассеянная волна:

Рассеяние упругое, когерентное; вторичное рассеяние отсутствует; пренебрегается поглощением первичного и вторичного излучения.

Переходя к записи основных уравнений, обратим внимание на то, что здесь двумерная (плоская) волна рассеивается на трехмерной системе рассеивающих центров. Такое сочетание не реализовывалось в оптике видимого света (до трехмерных голограмм Ю. Денисюка) и также не имеет аналогов в задачах радиоволнового диапазона. Это подчеркивает уникальность дифракционно-оптической задачи и определяет своеобразие многих эффектов при структурных экспериментах.

Уравнения дифракции.

В задаче о трехмерной дифракционной решетке последовательно рассматривается рассеяние на одномерных периодических цепочках, из которых состоит кристалл. Записывается система из четырех уравнений Лауэ:

$$\vec{a}(\vec{s}-\vec{s}_0)=H\lambda,$$
$$\vec{b}(\vec{s}-\vec{s}_0)=K\lambda,$$
$$\vec{c}(\vec{s}-\vec{s}_0)=L\lambda,$$
$$|s|^2=1.$$

Здесь s_0 – единичный вектор в направлении падающего луча; s – единичный вектор в направлении дифракционного максимума; a, b, c – вектора решетки; H, K, L – целые числа; λ – длина волны. Первое уравнение соответствует обычной задаче о рассеянии на одномерной дифракционной решетке с той особенностью, что точки размещены на прямой линии. Как видно на схеме рис. 1.6.1, в такой постановке направления на дифракционный максимум (данного порядка H) образуют коническую поверхность с α – углом полураствора. Следующим двум уравнениям сопоставляются условия рассеяния на одномерных цепочках вдоль осей координат y и z и аналогичного вида конусы дифракционных максимумов порядков K и L с характерными углами β и γ. Совместное выполнение условий дифракции для трех цепочек означает, что для данных уравнений вектор s в направлении максимума идентичен. Тогда вступает в действие четвертое уравнение, устанавливающее связь между направляющими косинусами вектора s (между углами α, β, γ).

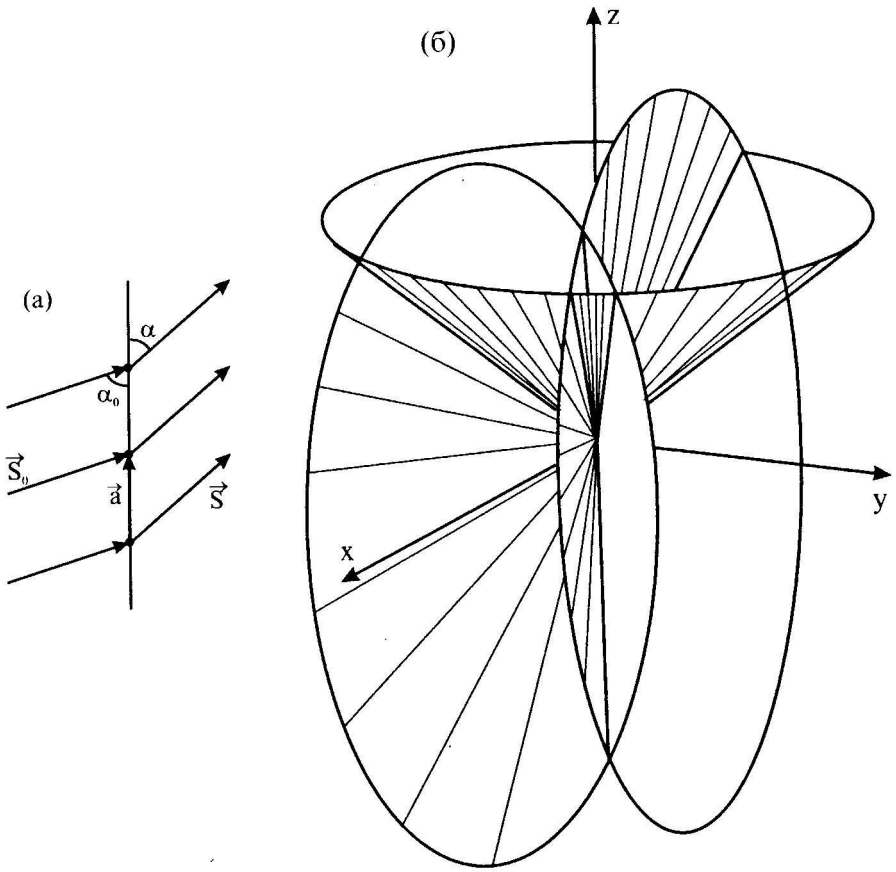


Рис. 1.6.1. Система уравнений Лауэ:
(а) – Дифракция на одномерной цепочке; (б) – Пересечение трех дифракционных конусов по одной образующей

Тем самым задача оказывается переопределена: три неизвестных – направляющие косинусы дифракционного луча – должны быть результатом решения системы из четырех уравнений. Очевидно, что в общем случае уравнения несовместны и только в специально созданных условиях формируется дифракционный максимум. В наглядной форме выполнение этих условий означает, что все три конуса пересекаются по общей образующей (см. рис. 1.6.1б). При заданной длине волны излучения для этого требуется специальная ориентация кристалла по отношению к падающему лучу.

1.6.2. Уравнение Брэгга-Вульфа

Система уравнений Лауэ четко описывает физическую картину конструктивной интерференции при рассеянии на кристаллической решетке. Однако эта аналитическая форма недостаточно конкретна для постановки экспериментов и обработки дифракционной

картины. В практическом плане эти задачи более доступны уравнению, связанному с именами В.Г. и В.Л. Брэггов и Ю.В.Вульфа.

В этой постановке кристалл представлен системой параллельных равноотстоящих атомных плоскостей. Сохраняются все допущения, которые были указаны выше. Теперь стандартная задача о разности хода двух рассеянных лучей при падении плоской волны выглядит, как показано схематически на рис. 1.6.2. Согласно схеме, две соседние плоскости рассеивают в фазе, если

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

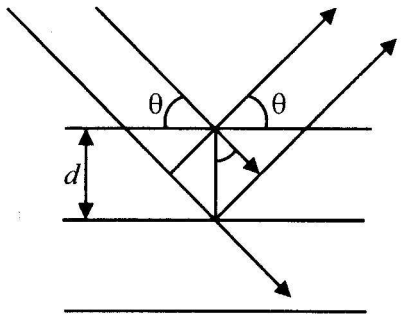


Рис. 1.6.2. Уравнение Брэгга-Вульфа (дифракция как отражение)

Видно, что в этой схеме акт дифракции формально представлен как отражение от атомной плоскости. Это особенное, избирательное отражение под фиксированным углом θ, который контролируется уравнением; соответственный смысл имеют и термины – *брэгговские отражения*, или *рефлексы*.

Естественно, что в данном уравнении сохраняется отмеченная главная специфика дифракции на трехмерной решетке: произвольное расположение кристалла в монохроматической плоской волне не гарантирует дифракционного эффекта. Так, если известны индексы (*hkl*), задано *d* – межплоскостное расстояние и λ – длина волны падающего излучения, то для получения дифракционного максимума требуется вычислить угол скольжения и соответственно расположить образец и детектор. Наоборот, если под определенным углом падает на кристалл полихроматическое излучение, уравнение выделяет λ – длину волны, которой будет соответствовать дифрагированный луч от некоторой плоскости.

В каждом конкретном варианте, чтобы наблюдать и регистрировать дифракционные максимумы, требуется специальное обеспечение эксперимента. Разнообразие схем структурного анализа кристаллов в определенном смысле можно классифицировать по способу преодоления (использования) избирательности условий дифракции. К числу факторов, управляющих формированием максимумов, принадлежат геометрические свойства объекта (ориентация, межплоскостные расстояния, разбиение на кристаллиты и т.д.), спектральный состав излучения, размеры и расположение источника, позиции и взаимное движение элементов схемы (образца, источника, детектора).

Единый подход к трактовке этих схем и рациональная постановка структурных исследований обеспечивается введением фундаментальных понятий обратного пространства и использованием соответствующих построений.

1.6.3. Обратная решетка

Так же, как в подходе к описанию кристаллической структуры, целесообразно двигаться поэтапно. В данной главе дается лишь в основном формальная схема, которая обеспечивает адекватную трактовку уравнений дифракции. Более полное представление о физической природе этой абстракции будет связано с содержанием последующих частей курса.

Основные определения. Известна решетка кристалла, которая определяется в системе координат *XYZ* тремя некомпланарными векторами *a*, *b*, *c*. Вводится пространство с осями координат *X*Y*Z**; ориентация новых базисных векторов задана векторными произведениями, а модули нормированы объемом элементарной ячейки исходной решетки:

$$a^* = \frac{[b\times c]}{V};\ b^* = \frac{[c\times a]}{V};\ c^* = \frac{[a\times b]}{V};\ V = a\cdot[b\times c].$$

На этих векторах строится координатная сетка нового пространства и решетка узлов. В метрике пространства используются обратные линейные величины, отсюда наименования – *обратное пространство*, *обратная решетка*.

Установим связи между первичными характеристиками исходной кристаллической и обратной решеток.

1) Для ортогональных сингоний оси координат X^*, Y^*, Z^* обратного пространства параллельны соответственным осям кристаллической решетки.

2) Очевидные соотношения, $a \cdot a^* = 1$, $a \cdot b^* = 0$, $a \cdot c^* = 0$ и т.д., определяются свойствами векторных призведений, представленных выше.

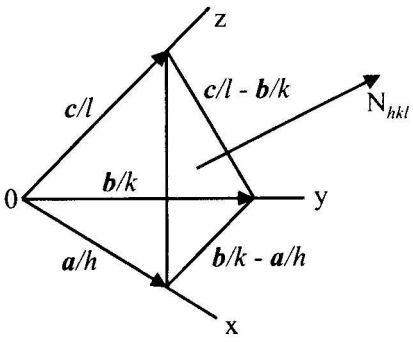


Рис. 1.6.3. Построение вектора нормали к плоскости (hkl)

3) Далее устанавливается соответствие между системой плоскостей в кристалле и цепочкой узлов в обратном пространстве. На схеме рис. 1.6.3 показана ближайшая к началу координат плоскость семейства (*hkl*) и вектор N_{hkl} нормали к ней. В этом построении точки пересечения плоскости с осями обозначены, как начала и концы вспомогательных векторов. На этих векторах в свою очередь строится векторное произведение, которое фиксирует направление нормали:

$$\left[\left(\frac{b}{k}-\frac{a}{h}\right)\times\left(\frac{c}{l}-\frac{b}{k}\right)\right]=\frac{[b\times c]}{k\cdot l}-\frac{[a\times c]}{h\cdot l}+\frac{[a\times b]}{h\cdot k}$$

в системе координат кристалла. Далее нормируем, умножая на скалярную величину $\frac{hkl}{V}$. Полученный результат:

$$h\cdot\frac{[b\times c]}{V}+k\cdot\frac{[c\times a]}{V}+l\cdot\frac{[a\times b]}{V}$$

можно рассматривать, как векторную координату точки в обратном пространстве. Итак, вектору нормали к кристаллографической плоскости (*hkl*) сопоставляется параллельный ему радиус-вектор узла обратной решетки с теми же индексами (целочисленными координатами):

$$\vec{g}_{nkl} = h\cdot\vec{a}^* + k\cdot\vec{b}^* + l\cdot\vec{c}^*.$$

4) Столь же наглядно устанавливается масштаб радиус-вектора для узла обратной решетки. Из предыдущего следует, что единичный вектор вдоль направления нормали к плоскости записывается, как $\vec{g}/|\vec{g}|$. Теперь, любой из радиус-векторов точек плоскости можно умножить скалярно на единичный вектор нормали; согласно рис. 1.6.3, это произведение дает межплоскостное расстояние

$$\frac{\vec{a}}{h}\cdot\frac{\vec{g}}{|\vec{g}|}=d \quad \text{или} \quad \frac{\frac{\vec{a}}{h}(h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*)}{|\vec{g}|}=d.$$

Учитывая $a \cdot a^* = 1$ и т. д., получаем

$$|\vec{g}_{hkl}|=\frac{1}{d}.$$

На основе сказанного можно кратко прокомментировать «устройство» обратной решетки: система координат однозначно привязана к осям кристаллической решетки; узлы (точки с целочисленными координатами) заданы индексами и параметрами кристаллографических плоскостей.

1.6.4. Уравнение дифракции в векторной форме

На базе полученных зависимостей можно записать векторное равенство, которое служит эквивалентом ранее представленным дифракционным уравнениям:

$$\vec{s}-\vec{s}_0=\lambda(H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*).$$

Действительно, если скалярно умножить правую и левую части этого выражения на вектор *a*, будет получено первое из уравнений Лауэ. Далее, производя поочередно умножение на вектора *b* и *c* получим последующие два уравнения. Итак, данная форма векторной записи заменяет систему уравнений Лауэ. Это лишь первая иллюстрация возможнос-

ти приложения понятий обратной решетки в дифракционных задачах. Для получения основного геометрического образа и необходимой рабочей формулы введем обозначения волновых векторов падающего и рассеянного излучения

$$\vec{k} = \frac{1}{\lambda}\vec{s}\,;\ \left|\vec{k}\right| = \frac{1}{\lambda}\,;\ \left|\vec{k}_0\right| = \frac{1}{\lambda}$$

и радиус-вектора узла обратной решетки

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^{\,*} + k\vec{b}^{\,*} + l\vec{c}^{\,*}\,.$$

Здесь величины $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$ являются индексами интерференции, кратными индексам кристаллографической плоскости. Теперь записывается основная форма векторного уравнения дифракции

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}\,.$$

Полученное векторное уравнение изображается построением рис. 1.6.4а. Учтем известные масштабы векторов k, k_0, g и обозначение угла 2θ между падающим и рассеянным лучом, тогда решение треугольника $<L, 000, hkl>$ в этом построении прямо воспроизводит уравнение $2d\sin(\theta) = \lambda$.

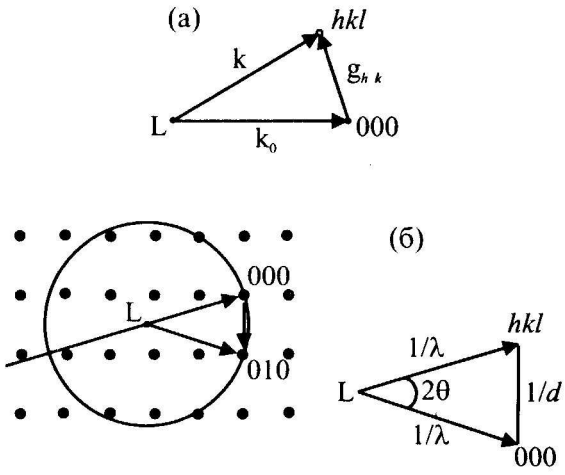


Рис. 1.6.4. Построение Эвальда

Порядки отражения – конфигурация обратной решетки. Обратим внимание, что в данной записи (как и в дальнейшем тексте) опущено обозначение n – порядка отражения. Это означает, что оно вошло делителем в d – межплоскостное расстояние. Иначе говоря, в обратном пространстве плоскость (hkl) отображается узлом первого порядка, соседствующим с (000) – началом координат; для последующих порядков отражения от этой плоскости модули радиус-векторов кратным образом возрастают по отношению к первому узлу

$$\left|\vec{G}\right| = \frac{n}{d}\,.$$

Такой способ (без n) записи дифракционного уравнения представляется логически оправданным при использовании обратного пространства. Собственно говоря, трехмерная решетка узлов появляется в обратном пространстве лишь на базе представления каждой кристаллографической плоскости через все ее порядки отражения. Действительно, в метрике (реального) пространства кристалла сечения с межплоскостными расстояниями d/n не являются узловыми плоскостями. Радиус-векторы всех кратных узлов обратной решетки отображают именно порядки отражения от соответствующих рациональных плоскостей в реальном пространстве. Это рассуждение подчеркивает, что обратная решетка есть геометрический образ, основанный не только на формальной метрике векторной алгебры, но и на дифракционных эффектах конкретного рассеивающего объекта. (Скептическое замечание: «А чего еще можно было бы ждать от пространства Фурье.....?!?!)

Построение Эвальда. Переход к векторным построениям в обратном пространстве регламентирует и облегчает трактовку всех основных ситуаций дифракционного эксперимента. На рис. 1.6.4б показано, как условие возникновения дифракционного максимума определяется прохождением сферы радиуса $1/\lambda$ через некоторый узел обратной решетки. Ориентация сферы задана направлением падающей плоской волны в осях кристалла, т. е. вектором k_0 в осях обратной решетки. Эта *сфера отражения,* или *сфера Эвальда,* является одним из базовых построений в структурном анализе. Можно для примера рассмотреть в этой схеме способы подхода к эксперименту. От-

меченная выше избирательность дифракции на трехмерной кристаллической решетке здесь проявляется в произвольной конфигурации сферы по отношению к системе точечных узлов обратной решетки. Принципиальные рамки дифракционного эксперимента зафиксированы в названии сферы ограничения, которая имеет удвоенный радиус в сравнении со сферой Эвальда. Общее количество узлов внутри этой сферы определяет число возможных дифракционных максимумов для данной длины волны излучения. Нижний предел конструктивной интерференции соответствует в этой схеме равенству радиуса сферы ограничения и минимального радиус-вектора обратной решетки:

$$2\vec{k}_0 = \vec{g}_{min} \text{ или } \frac{2}{\lambda} = \frac{1}{d}.$$

1.6.5. Дифракционные схемы в представлении обратной решетки

В краткой форме будет рассмотрено несколько распространенных методов, применяемых в рентгеноструктурном анализе. Как указывалось выше, основное внимание здесь уделено геометрическим параметрам формирования дифракционной картины.

Метод Лауэ (рис. 1.6.5).

- Объект – монокристалл.
- Излучение – полихроматическое, тормозной спектр ренгеновской трубки.

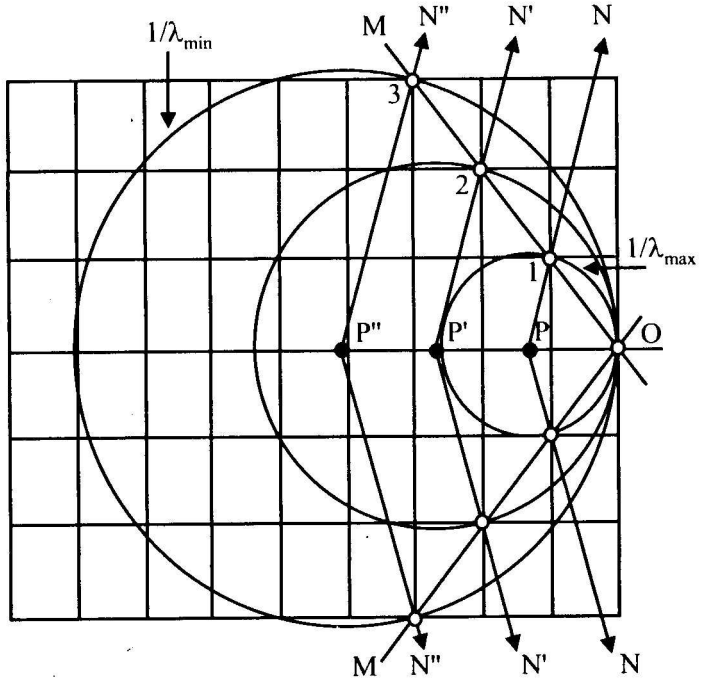


Рис. 1.6.5. Метод Лауэ

На чертеже непрерывное распределение длин волн спектра в интервале $\lambda_{min} \div \lambda_{max}$ отображается областью непрерывного набора сфер отражения; сферические границы области на схеме представлены двумя окружностями, проходящими через начало координат (000). Каждый узел обратной решетки, попавший в эту область, «выбирает» подходящую длину волны, на которой строится векторный треугольник Эвальда. Дифракционная картина, зафиксированная на лауэграмме, дает общую характеристику монокристалла и ориентационно отображает исследуемую решетку. Межплоскостные расстояния и порядки отражения из данных эксперимента не извлекаются, поскольку не контролируется действующая длина волны.

Метод является базовым для анализа точечной симметрии, определения сингонии кристалла и первичной аттестации образцов по ориентации осей.

Метод вращения (*качания*) (рис. 1.6.6).

- Объект – монокристалл.

- Излучение – монохроматическое.
- Образец предварительно сориентирован и вращается вокруг оси, перпендикулярной направлению первичного пучка.

Движение кристалла на схеме отображается вращением сетки обратной решетки вокруг оси, проходящей через (000) – нулевой узел в начале координат. Дифракционные максимумы возникают не одновременно – они «вспыхивают» по мере вращения кристалла при касании отдельных узлов обратной решетки и поверхности сферы отражения. Из дифракционной картины извлекаются линейные и ориентационные характеристики решетки.

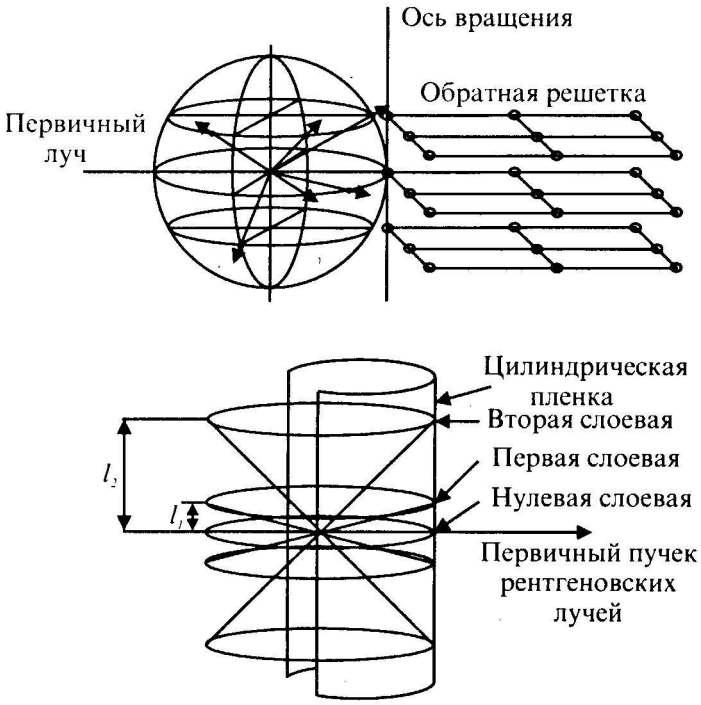


Рис. 1.6.6. Метод вращения

Базовый метод на этапе аттестации монокристалла и подготовки данных для решения полной структурной задачи.

Метод порошка (*Дебая-Шеррера*) (рис. 1.6.7).

- Объект – поликристаллический: шлиф, проволока, порошок.
- Излучение – монохроматическое.

В область первичного пучка попадает совокупность беспорядочно ориентированных кристалликов. Модельно, этому сопоставляется в обратном пространстве весьма большой набор одинаковых обратных решеток. Эти решетки имеют общий нулевой узел – начало координат (000), но беспорядочно разориентированы. В этом «жгуте» обратных решеток каждый из узлов решетки (*hkl*) многократно воспроизводится на поверхности сферы с центром в (000) и радиусом G*hkl*=1/*d*. Если в область первичного пучка попало достаточно большое количество разориентированных кристаллитов, то каждой точке на указанной сфере будет сопоставлен узел обратной решетки одного из кристаллитов. В пределе обратное пространство поликристаллического мелкозернистого объекта можно представить как совокупность концентрических сфер, каждая из которых отвечает определенному межплоскостному расстоянию. Этим создаются условия множественной дифракционной картины: в пересечении со сферой отражения возникают конуса дебаевских максимумов.

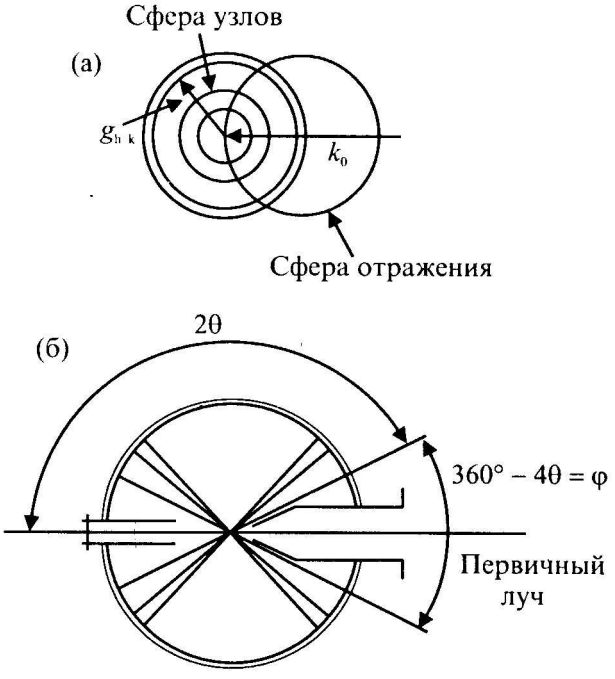


Рис. 1.6.7. Метод порошка:
(а) – графическая трактовка рентгеновской сьемки; (б) – расположение пленки в камере

Базовый метод анализа поликристаллических материалов – аттестация по межплоскостным расстояниям, определение периодов решетки, анализ многофазных систем, специальные структурные задачи.

Часть 2
ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Глава 2.1
ТЕХНИКА РЕНТГЕНОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1.1. Рентгеновские лучи

Хронологически – это первый вид жестких излучений, обеспечивший реально дифракционные структурные эксперименты. В современной терминологии к рентгеновскому диапазону электромагнитного излучения отнесены длины волн между 100–0.01 Å = 10–0.001 nm. Та область, которая практически используется в структурном анализе, занимает небольшую часть указанного интервала, а именно ≈ 2.5–0.5 Å.

В литературе, особенно справочной, можно встретить данные прежних исследований, где приводятся структурные параметры в кX, а не в ангстремах. При этом следует учитывать соотношение 1 kX=1.00202 Å. Происхождение этой масштабной единицы исторически связано с экспериментальными сложностями начального периода рентгеновской спектроскопии, когда неопределенность присутствовала и в параметрах решетки, и в значениях длин волн. Например, на этом этапе требовалось для определения длин волн рассчитать структурные константы эталонных кристаллов, исходя из независимых данных о плотности, числе Авогадро, заряде электрона. Возникшая небольшая погрешность была учтена в дальнейшем путем введения указанной единицы.

Спектр рентгеновских лучей возникает в результате взаимодействия электронного пучка достаточной энергии с материалом анода. Здесь можно выделить два вида преобразования энергии электронов в электромагнитное излучение: замедление электронов и возбуждение характеристических линий. Соответственно, в спектре, исходящем из окна рентгеновской трубки, имеются тормозная, непрерывная полоса и дискретный набор характеристических линий данного материала (см. рис. 2.1.1).

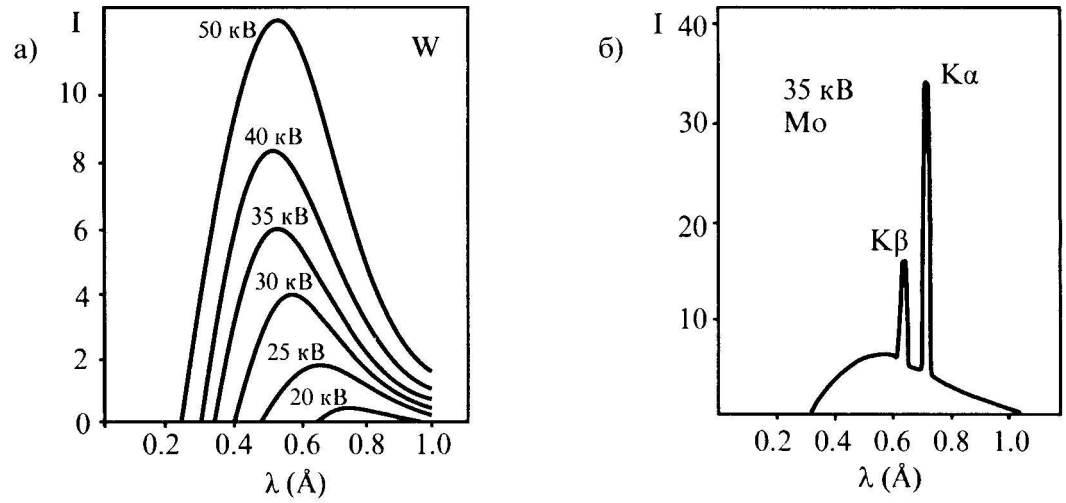


Рис. 2.1.1 Форма спектров излучения рентгеновских трубок
а) влияние напряжения на непрерывный "тормозной" спектр; б) Мо-анод, 35 кв, сочетание К-линий и непрерывного спектра

Отметим, что эффективность процесса излучения в рентгеновской трубке сравнительно мала: основная энергия электронного пучка переходит в тепло. Например, при 100 кВ для W-анода доля энергии излучения составляет 0.8% электрической мощности трубки; при 30 кВ для Cu-анода это значение снижается до 0.2%. Соответственно, в конструкции трубок предусматривается система водяного охлаждения анода; существенное увеличение анодного тока и светимости достигается в системах с вращающимся анодом.

Рассмотрим кратко особенности спектров. Здесь и далее используется понятие *интенсивность I* – это поток энергии за 1 с через 1 см^2 поверхности, перпендикулярной лучу. В оптике видимого света эта величина обозначается как освещенность. Для плоской монохроматической волны средняя по времени

$$I = \frac{c}{8\pi} E_o^2 .$$

Кривая распределения интенсивности на рис. 2.1.1 показывает типичный вид непрерывной части спектра. Коротковолновая граница λ_{min} определяется в соответствии с квантовой теорией из

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eU .$$

При подстановке значений физических констант получаем расчетную формулу $\lambda_{min}=12.395/U$ для минимальной длины волны в ангстремах в зависимости от анодного напряжения в киловольтах.

Форма кривой сплошного спектра определяется сложной комбинацией множества отдельных импульсов торможения электронов, и теоретический расчет ее затруднен. Согласно экспериментальным данным, максимальная интенсивность сплошного спектра I_{max} в стандартной геометрии соответствует примерно уровню 3/2 λ_{min} на шкале длин волн.

Характеристическая часть рентгеновского спектра определяется линиями коротковолновых серий. В стандартных обозначениях переходы K↔L уровней соответствуют K_{α_1}- и K_{α_2}-линиям; переходы K↔M энергетических уровней дают K_β-линии. В табл. 2.1 представлены потенциалы возбуждения и длины волн для различных анодов трубок, используемых в структурном анализе. Стандартными материалами для анодов служат элементы от Ti до Cu в Периодической таблице Менделеева, а также Ag, Mo, Au, W. В этих металлах больших периодов сочетаются необходимые качества – температура плавления, устойчивость от распыления – со спектральным интервалом, благоприятным для структурного дифракционного эксперимента.

Таблица 2.1. **Длины волн λ (А) интенсивных линий К-серий для распространенных анодов трубок**

Анод	β	α_1	α_2	$\alpha_{ср}$	Потенциал возбуждения (кВ)
Железо	1.7565	1.9360	1.9399	1.9373	7.1
Медь	1.3922	1.5405	1.5443	1.5418	8.9
Молибден	0.6322	0.7093	0.7135	0.7107	20.0
Серебро	0.4970	0.5594	0.5638	0.5608	25.5

Интенсивность К-линий может на два порядка превышать параметры сплошного спектра; лучший контраст достигается, если напряжение на трубке в 3–5 раз больше потенциала возбуждения. В стандартном электрическом режиме рентгеновской трубки для структурного анализа линейчатый К-спектр содержит три основные линии, различающиеся по интенсивности в соотношении $I_{\alpha_1}:I_{\alpha_2}:I_\beta=100:50:20$.

Интересен вопрос: каковы качества рентгеновского спектра в сравнении со спектрами в видимом оптическом диапазоне? Из экспериментальных преимуществ можно отметить простоту спектров, что облегчает использование рентгеновской трубки как «монохроматического» источника излучения. С другой стороны, характеристики когерентности для жесткого излучения оказываются ниже. Воспользуемся формулой $l=\lambda^2/\Delta\lambda$ для расчета дли-

ны когерентности. Известно, что естественная ширина линий слабо зависит от длины волны. Тогда, если принять для красного света Δλ=0.01 Å, получаем l=36 см; для Cu-K_α – Δλ=0.00027 Å и соответствующее значение l=1 мкм. Эти характеристики, помимо других факторов, усложняют возможности голографических подходов в рентгеновском диапазоне.

2.1.2. Источники рентгеновского излучения

В аппаратах для структурных исследований используются стандартные вакуумные рентгеновские трубки, рассчитанные на ускоряющее напряжение 50–60 кВ. Элементами конструкции трубки (см. рис. 2.1.2) являются: вольфрамовая нить накала, фокусирующая система, плоский металлический анод, 2–4 окна из бериллиевой фольги в корпусе трубки для выхода рентгеновских лучей. В рентгеновском аппарате электропитание осуществляется системой – высоковольтный трансформатор, выпрямляющее устройство, понижающий трансформатор для нити катода. Спектральный состав излучения задан материалом анода – медь либо покрытие из соответствующего металла на медной подложке. В распространенном варианте трубки анодный ток составляет 20–30 мА, что определяет электрическую мощность порядка 1 кВт. В такой трубке при размерах фокального (излучающего) пятна 1×10 мм удельная мощность на поверхности анода соответствует уровню 0.1 кВт/мм^2. Поддержание рабочего режима без повреждения металлической поверхности анода возможно лишь при интенсивном отборе основной энергии электронного пучка. Для этой цели служит встроенная в трубку система водяного охлаждения анода.

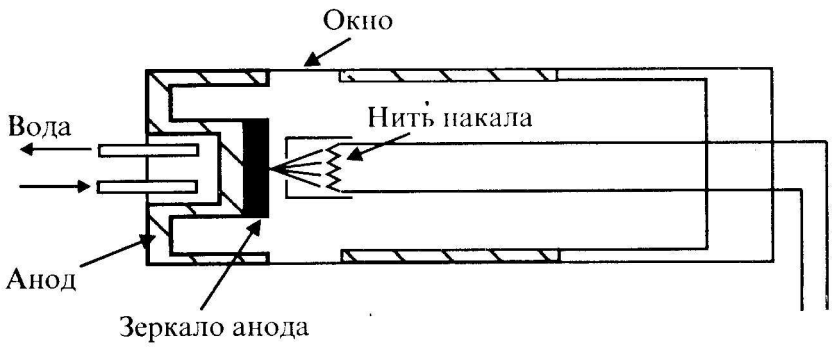


Рис. 2.1.2. Схема рентгеновской трубки для структурного анализа

В стандартной геометрии рентгеновские лучи, выходящие в окна трубки, составляют с поверхностью анода угол примерно 6°. Этим обеспечивается повышение плотности потока в коллимирующей системе дифракционной камеры. Например, в 4-оконной трубке эффективный размер в зависимости от позиции окна по отношению к штриховому фокусу будет составлять 1×1 мм либо 0.1×10 мм (см. рис. 2.1.3 а, б).

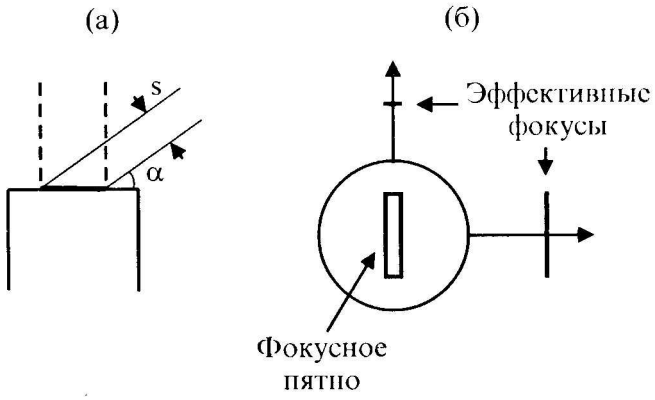


Рис. 2.1.3. Варианты эффективного фокуса 4-оконной трубки

Для специальных случаев съемки разработаны острофокусные трубки. Здесь размеры анодного пятна сведены до уровня десятков микрон. Анодный ток в этом случае заметно меньше и, соответственно, основная тепловая энергия отводится за счет теплопроводности и естественного воздушного охлаждения корпуса трубки. Так, трубка с размером фокуса 50 мкм имеет рабочие характеристики – анодный ток 0.5 мА и мощность 25 Вт. При площади фокусного пятна ≈0.002 мм^2 этим определяется удельная мощность на уровне >10 кВт/мм^2. При этом светимость источника оказывается высокой, хотя общая плотность потока квантов понижена.

Существенное повышение мощности излучения обеспечивает специализированная система – аппарат с вращающимся анодом. В этом случае в конструкции аппарата с вакуумной непрерывной откачкой используется полый цилиндрический анод, охлаждаемый водой. Штриховое пятно электронного пучка концентрируется на аноде параллельно образующей цилиндра. В процессе работы анод вращается с большой скоростью, и эффек-

тивный отвод тепла позволяет использовать рабочий режим анодного тока 200 мА и более, т.е. мощность до 5–10 кВт. За счет этого интенсивность первичного пучка возрастает более чем на порядок, в сравнении с обычным аппаратом. Это оказывается весьма существенно для реализации дифракционных экспериментов с камерой высокого давления, а также для анализа быстропротекающих структурных процессов. Дальнейшее повышение уровня мощности в рентгеновском диапазоне достигается только при работе специальных станций на источниках синхротронного излучения.

2.1.3. Детекторы для регистрации рентгеновского излучения

Для регистрации рентгеновского излучения применяются газовые счетчики (Гейгера, пропорциональные), а также сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. Требования к детекторам обусловлены необходимыми рабочими характеристиками, заданными их конструкцией:

- широкий интервал длин волн излучения (0.5–2.5 Å);
- большой диапазон скоростей счета (10^{-1}–10^{6} имп/с);
- высокая точность измерений;
- необходимость измерений интенсивности дифракционных линий, накладывающихся на линии и фон с близкой длиной волны (α_1, α_2 и β – линии, «белый» фон, флюоресцентное излучение и т.д.)

Счетчик Гейгера. Счетчик заполнен инертным газом и снабжен специальными электродами. В газовом счетчике в результате воздействия рентгеновского кванта происходит ионизация атомов и образование фотоэлектронов. Приложенное напряжение обеспечивает каскад вторичной ионизации и газовый разряд, который регистрируется измерительной схемой. Если энергия падающего рентгеновского кванта приводит к образованию N пар ионов, то заряд, собирающийся на аноде, будет равен BNe, где e – заряд электрона, B – коэффициент газового усиления. На рис. 2.1.4 представлена типичная зависимость скорости счета от приложенного напряжения. Величина напряжения определяет, работает ли газовый детектор в возможных режимах – *ионизационной камеры, счетчика Гейгера, пропорционального счетчика.*

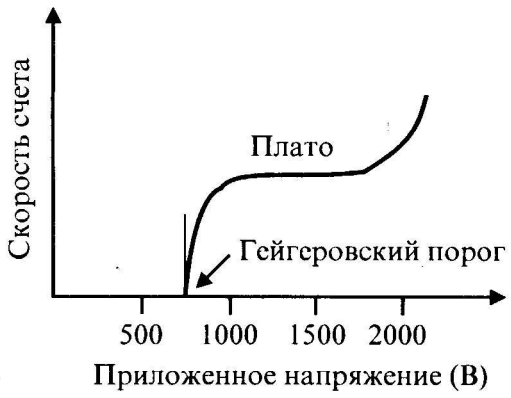


Рис. 2.1.4.

В конструкции счетчика Гейгера (рис. 2.1.5) катодом служит металлический цилиндр С заполненный либо аргоном, либо криптоном. Коаксиально с катодом помещается вольфрамовая проволока А – анод. Торец цилиндра закрывается пластинкой из слюды В, служащей окном для рентгеновского излучения. Для каждого счетчика имеется минимальное напряжение $V_Г$ (Гейгеровский порог), ниже которого прибор не работает. При значениях напряжения $V>V_Г$ вторичные электроны приобретают энергию, достаточную для повторной ионизации, процесс ускоряется и между электродами происходит разряд. Для счетчика характерно также так называемое «плато»: в этой области при данной интенсивности входящего рентгеновского пучка число разрядов, регистрируемых в единицу времени, не зависит от приложенного напряжения. Обычно рабочее напряжение счетчика Гейгера выбирается в середине такого «плато». При дальнейшем увеличении напряжения возникает лавина ударной ионизации и, как результат, резкое увеличение спонтанных разрядов (что может привести к поломке счетчика).

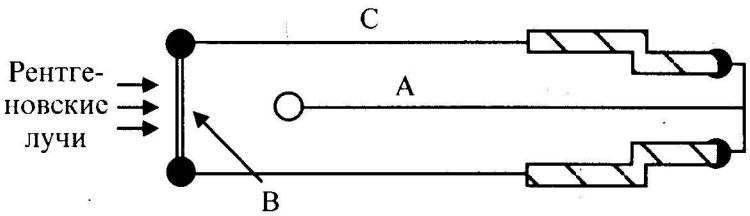


Рис. 2.1.5. Схема счетчика Гейгера

Чувствительность измерений таких камер мала – около 10^2 имп/с, поэтому такую камеру применяют, как правило, в качестве дозиметров. Недостатком счетчика является то, что после разряда в течение некоторого времени счетчик не может регистрировать рентгеновские кванты. Это «мертвое время», длительность которого порядка 10^{-4} с. Кроме этого, даже при отсутствии входящего пучка, счетчик продолжает регистрировать отдельные импульсы (собственная активность).

Пропорциональный счетчик (рис. 2.1.6). При напряжениях ниже V_Γ счетчик перестает действовать как счетчик Гейгера. Величина электрического поля недостаточна для интенсивной вторичной ионизации и не вызовет разряда большой интенсивности. На аноде будет собираться определенное количество электронов, высвободившихся при взаимодействии рентгеновских квантов с атомами газа-наполнителя. Таким образом, зарегистрированный заряд будет пропорционален энергии входящего рентгеновского пучка. Пропорциональный счетчик имеет принципиальные преимущества перед счетчиком Гейгера:

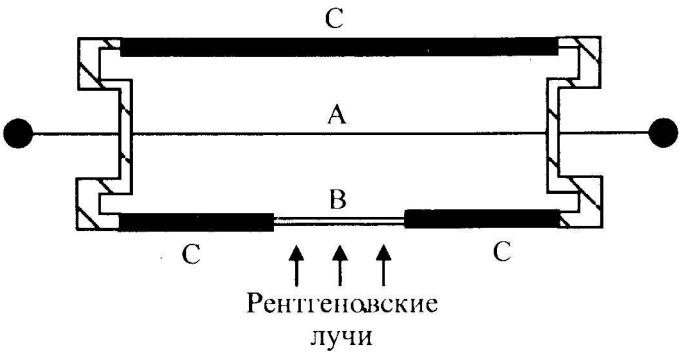


Рис. 2.1.6. Схема пропорционального счетчика

- наличие «селектора» зарядов; можно регистрировать только рентгеновские кванты, заключенные в заданных интервалах энергий.
- мертвое время очень мало; отдача счетчика линейна до очень больших интенсивностей.

Сцинтилляционный счетчик (рис. 2.1.7). Прибор представляет собой сочетание люминесцентного кристалла и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Используются кристаллы, например активированный NaJ, которые при поглощении рентгеновского кванта испускают свет. Эти фотоны сцинтилляции, достигая катода ФЭУ, преобразуются в фотоэлектроны. Фотоэлектроны ускоряются электростатическим полем и, попадая на первый диод умножителя, выбивают из него вторичные электроны. Каждый фотоэлектрон выбивает на последующем диоде несколько вторичных электронов. Повторение эффекта на каскаде из 10–15 диодов определяет на выходе ФЭУ импульс напряжения, пропорциональный энергии регистрируемого рентгеновского кванта. Аналогично пропорциональному счетчику, сцинтилляционный счетчик может работать с электронным дискриминатором величины импульса. Эффективность люминесцентного кристалла может быть очень большой (особенно для коротких длин волн) при малом числе «паразитных» импульсов. Область линейности сцинтилляционного счетчика очень велика.

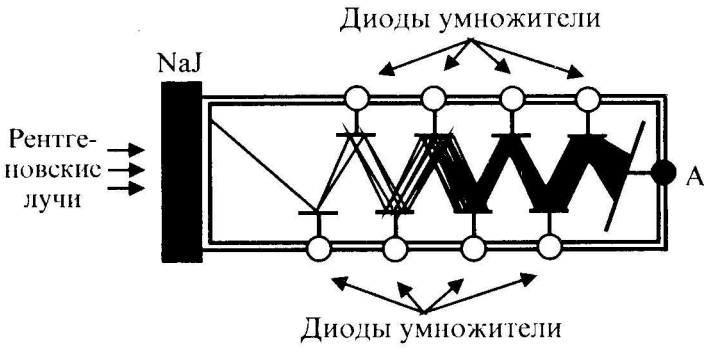


Рис. 2.1.7. Схема сцинтилляционного счетчика

Выше рассмотрены кратко лишь принципы работы детекторов, применяемых для регистрации рентгеновских лучей. В современном эксперименте широко используются усовершенствованные конструкции детекторов, позволяющих одновременно регистрировать рентгеновское излучение в широком интервале углов в одной плоскости (линейные детекторы), либо в пространстве (двухкоординатные детекторы).

2.1.4. Рентгеновские аппараты и камеры

Стандартное оборудование рентгеноструктурной лаборатории базируется на рентгеновских генераторах и включает *рентгеновские дифрактометры* и *рентгеновские камеры*.

Дифрактометры. В конструкцию рентгеновского дифрактометра входят: рентгеновский генератор, рентгеновская трубка, гониометр, детекторы, система регистрации рентгеновского излучения. Гониометр, как основа рентгеновского дифрактометра, представляет собой прецизионный оптико-механичесий прибор. Точность оптической и механической системы гониометра определяет качество всех дифракционных измерений.

Дифрактометр общего назначения (в литературе – порошковый дифрактометр) фактически воспроизводит первоначальную «геометрию» спектрометра Брэгга с регистрацией только в экваториальной плоскости гониометра. Вращение исследуемого образца и детектора осуществляется вокруг общей вертикальной оси (ось гониометра). Исходная оптическая схема рентгеновского дифрактометра приведена на рис. 2.1.8. Основой является гониометрическое устройство, установленное на столе аппарата перед окном рентгеновской трубки. Гониометр выполняет необходимые повороты образца и детектора на заданные углы. Исходная юстировка прибора предусматривает попадание первичного пучка на оптический центр гониометра – в точку пересечения всех активных осей вращения гониометра. Исследуемый образец помещается в держателе Р. Первичный пучок, выходящий из окна рентгеновской трубки, проходит через систему щелей на входе гониометра и попадает на образец. Дифрагированные лучи ограничиваются щелями на входе детектора. Эффективность регистрации обеспечивается геометрической конфигурацией гониометра, рассчитанной на фокусировку в схеме Брегга-Брентано.

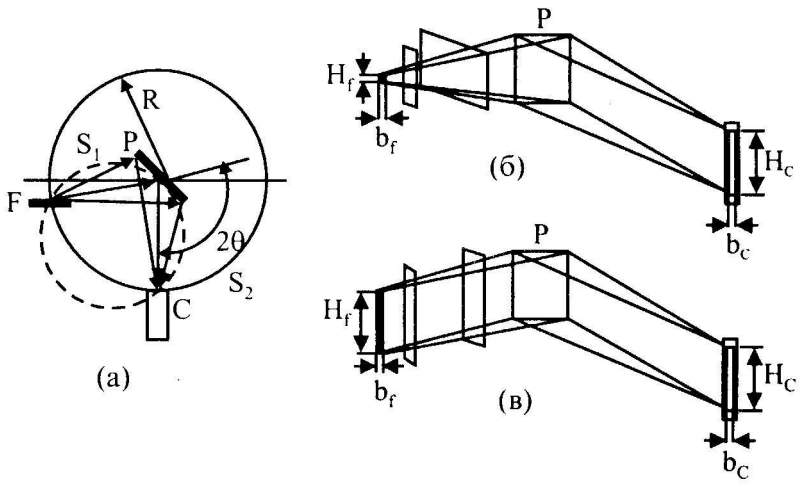


Рис. 2.1.8. Ход лучей в дифрактометре:
а) оптическая схема фокусировки по Брэггу-Брентано;
б), в) влияние эффективного размера фокуса

Здесь следует отметить, что термин «порошковый» не совсем точно отражает функциональные возможности дифрактометра. Имеется в виду, что такие аппараты первоначально предназначены для исследования поликристаллических объектов и регистрации распределения интенсивностей на *дифрактограмме*. В действительности, существует немало рентгендифракционных задач в этой же геометрии для монокристаллических образцов. Так, на практике эта схема используется при прецизионных измерениях структурных параметров массивного монокристалла. Активно применяется этот прибор в исследованиях структурных процессов *in situ* с использованием температурных и других приставок (см. Части 4, 5).

Конструкция автоматического (*монокристаллього*) дифрактометра характеризуется более сложной кинематикой с несколькими осями возможного вращения образца и детектора. Эта специализированная система используется в задачах структурных расшифровок, поскольку обеспечивает промеры интенсивности в любой заданной точке обратного пространства. Таким образом, аппарат, управляемый специализированной программой, может проводить многочасовой цикл измерения интенсивностей большого массива рефлексов. Именно такая постановка является необходимой при решении сложных экспериментальных задач определения координат атомов в элементарной ячейке и уточнения структур кристаллов (см. гл. 4.1).

Рентгеновские камеры. Существуют различные виды стандартных камер, предназначенных для фотографической регистрации дифракционной картины на специальную пленку. Ниже приводятся общие характеристики некоторых основных конструкций, используемых в лабораторной практике.

Все типы камер содержат коллиматор, узел установки образца, кассету с фотопленкой, механизм движения образца, устройства для отсчета углов поворота или наклона образца и управления узлами прибора, оптические системы освещения, наблюдения и юстировки образца.

* **Камера типа РКУ-114** предназначена для получения дебаеграмм. Диаметр кассеты близок к 114 мм, что соответствует коэффициенту 0.25 перехода от измеренной длины на пленке $2l$ в мм к углам θ в градусах. Камера имеет цилиндрический корпус, подставку с фиксирующими винтами, коллиматор с диафрагмой, ловушку с колпачком, держатель образца и приспособление для вращения образца вокруг своей оси. Образец устанавливается на центрируемый держатель так, чтобы при вращении не было биений в пучке. Образец может быть приготовлен либо набивкой порошка в тонкостенный стеклянный капилляр длиной 8–10 мм, либо наклеиванием порошка на стеклянную нить с помощью цапон-лака. Зарядка камеры пленкой производится в затемненной комнате при красном свете.

* **Камера типа РКСО** предназначена для получения рентгенограмм Лауэ монокристаллического образца в геометрии прямой или обратной съемки. Расстояние ось головки – плоскость кассеты составляет 40 мм. Съемка на просвет позволяет получить на плоской кассете лауэграмму, на которой расположены рефлексы с θ=0–20°. При съемке на отражение (эпиграмма) на плоской кассете с отверстием для диафрагмы регистрируются рефлексы в интервале углов θ=70–90°.

* **Камера типа РКВ-86** предназначена для получения рентгенограмм вращения и качания. Используется цилиндрическая кассета диаметром 86 мм, что позволяет использовать простой коэффициент 1/3 при переходе от расстояния между симметричными рефлексами рентгенограмм к значению угла θ. На ось вращения устанавливается гониометрическая головка. В камере смонтирован механизм полного вращения или качания образца (осцилляции в заданном угловом интервале) с постоянной скоростью. Интервал качания может быть выбран равным 3, 6, 10 или 15°. В камере предусмотрены также плоские кассеты для съемки прямой и обратной лауэграмм; при этом расстояние «ось вращения-плоскость кассеты» составляет 40 мм.

Глава 2.2
ИСТОЧНИКИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Д. Иваненко и И. Померанчук в 1944 г. предсказали магнитотормозное (синхротронное) излучение релятивистских электронов; экспериментально обнаружил его в 1946 г. Блюитт. Генерация данного излучения первоначально проводилась на электронных кольцевых ускорителях, предназначенных для исследований в области элементарных частиц и атомного ядра.

Синхротрон в исходной конфигурации – это тороидальная высоковакуумная камера, в которую вводится сгусток электронов; в ходе многократных оборотов электроны синхронно разгоняются магнитным резонатором до заданного предела скорости; далее они выводятся на мишень, заданную в эксперименте. Физическая задача ставится как излучение электрона, движущегося по круговой орбите. Для случая, когда линейная скорость далека от скорости света, интенсивность дипольного излучения имеет указательную поверхность – тор, осью которого является вектор центростремительного ускорения (см. рис. 2.2.1а). На орбите с фиксированным радиусом электрон излучает главным образом на частоте орбитального вращения, как и при гармонической осцилляции. При значительном возрастании скорости электрона до уровня, близкого к скорости света, меняются кардинально как картина распределения интенсивности, так и спектральный состав излучения. При 1 – v/c << 1 электромагнитное излучение для данной точки окружности сосредоточено в пределах узкого конуса, осью которого является вектор линейной скорости электрона (рис 2.2.1б). Согласно теории, половина телесного угла раствора конуса составляет:

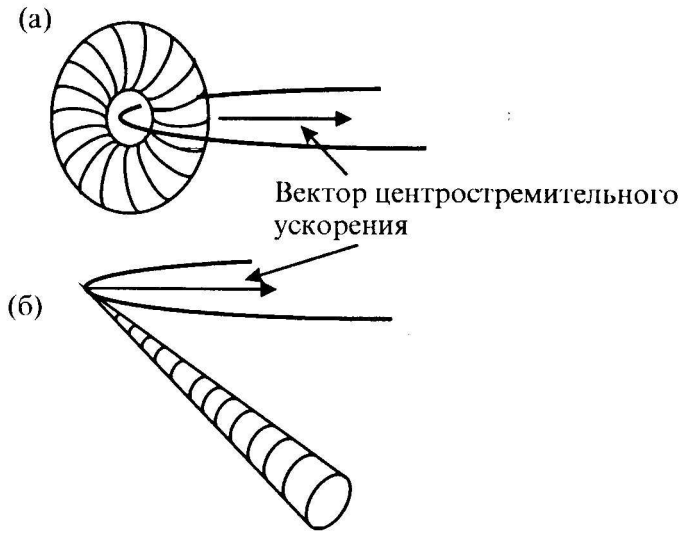


Рис. 2.2.1. Распределение излучения электрона при движении по круговой орбите: (а) v<<c, (б) 1–v/c<<1

$$\theta = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Это излучение является поляризованным; плоскость электрического вектора совпадает с плоскостью орбиты. При этом спектральная полоса оказывается весьма широкой: основная частота излучения задается частотой обращения электрона по орбите $\nu = v/(2\pi R)$; максимальный порядок гармоники, которая имеет заметную интенсивность, определяется также параметром v/c, согласно

$$\left(1/\sqrt{1 - v^2/c^2}\right)^3.$$

Соответственно, синхротронное излучение содержит практически непрерывную полосу частот высших гармоник, причем максимум интенсивности спектра лежит гораздо выше основной частоты обращения. Величина потери энергии электрона на излучение пропорциональна

$$P = \frac{2e^2c}{3R^2}\left(\frac{U}{mc^2}\right)^4,$$

поэтому возрастание ускоряющего потенциала синхротрона приводит к увеличению интенсивности излучения на несколько порядков.

Таким образом, возникает весьма специфический и эффективный источник: излучение не является расходящимся и светимость его весьма велика; излучение поляризованное; спектральная полоса начинается от радио-СВЧ диапазона, включает видимый свет и простирается за ультрафиолет к рентгеновским (и гамма-) лучам.

Можно рассмотреть некоторые численные оценки для накопительного кольца со следующими параметрами: радиус R=10 м, ускоряющий потенциал U=240 МэВ, v/c=0.9999975. Из приведенных формул получаем: для угла раствора конуса θ=0.1°, основная частота излучения $\nu=5\cdot10^6$ Гц, достижимый порядок высших гармоник – до 10^8. Следовательно, для данных параметров синхротрона коротковолновая полоса синхротронного излучения захватывает значение $5\cdot10^{14}$ Гц, соответствующее ультрафиолетовому диапазону. Возрастание ускоряющего напряжения U до значений 1 ГэВ и выше обеспечивает выход в рентгеновский диапазон излучения при стандартной конфигурации синхротрона.

Феномен синхротронного излучения перешел из области физики ускорителей в смежные разделы физики и высоких технологий в последней четверти предыдущего века. Важные свойства синхротронного излучения определяют его как чрезвычайно полезный и мощный инструмент для физической оптики и структурного анализа:

- широкий непрерывный спектр от инфракрасной до рентгеновской области;
- необычайно высокая яркость излучения;
- малая угловая расходимость испускаемого излучения;
- линейная поляризация с электрическим вектором, параллельным плоскости орбиты;
- круговая поляризация выше и ниже плоскости орбиты;
- возможность точного вычисления всех свойств излучения;
- чистота источника.

На рис. 2.2.2 приведена принципиальная схема современного источника синхротронного излучения. В настоящее время основой технической реализации синхротронного источника являются уникальные конструкции в варианте, который имеет уточняющее обозначение – *накопительное кольцо* (*storage ring*). Отличия от первоначальных синхротронов заключаются в поддержании стационарного рабочего режима, когда электронный пучок после достижения заданной скорости не выводится из ускорителя. Потери энергии электронов на излучение компенсируются внешним магнитным полем с каждым оборотом, и это обеспечивается в течение нескольких часов непрерывной работы. Размеры орбиты и сжатие электронных пучков обеспечивается специальными магнитными системами. На орбите электроны обращаются в виде сгустков длиной несколько сантиметров. Положение электронного пучка относительно рабочих окон и спектральное распределение излучения сохраняются в течение всего рабочего цикла. Для коррекции спектрального состава используются специальные встраиваемые устройства, в которых за счет знакопеременных магнитных полей управляемым образом искривляется траектория электронов. Эти устройства (вигглеры, ондуляторы, сверхпроводящие змейки) позволяют локально генерировать необходимую жесткую полосу при меньших потенциалах. В конструкции накопительного кольца предусмотрена серия окон, которые служат для вывода излучения в залы исследовательской и технологической аппаратуры. Выделение в конкретных случаях заданных длин волн обеспечивается системой кристалл-монохроматоров. В целом, синхротрон оказывается весьма сложным техническим комплексом как в сооружении, так и в эксплуатации. В настоящее время число центров синхротронного излучения в различных странах исчисляется

десятками (см. приложение 3), и проведение экспериментов на них вошло в практику лабораторий структурного и материаловедческого профиля. Такие современные комплексы, как правило, являются центрами коллективного пользования для многообразных задач физического материаловедения и прецизионной технологии. В качестве примера можно назвать введенный недавно в действие синхротрон в Российском Научном Центре «Курчатовский Институт». Согласно приведенной схеме рис. 2.2.2, электроны инжектора разгоняются в линейном ускорителе до энергии 100 МэВ; далее в малом накопительном кольце (синхротрон-бустер Сибирь-1) они приобретают энергию 450 МэВ. Это кольцо является источником более «мягкого» синхротронного излучения (в диапазоне вакуумного ультрафиолета) для установок в специальном экспериментальном зале. Из малого кольца электроны поступают в основное кольцо – Сибирь-2, где рабочий параметр ускоряющего потенциала достигает 2.5 ГэВ. Это кольцо оборудовано встраиваемыми устройствами и обеспечивает двадцать экспериментальных установок мощными потоками излучения с энергией квантов жесткого рентгеновского диапазона. В сравнении со стандартными рентгеновскими трубками такой источник соответствует увеличению интенсивности рабочего пучка на 7–10 порядков.

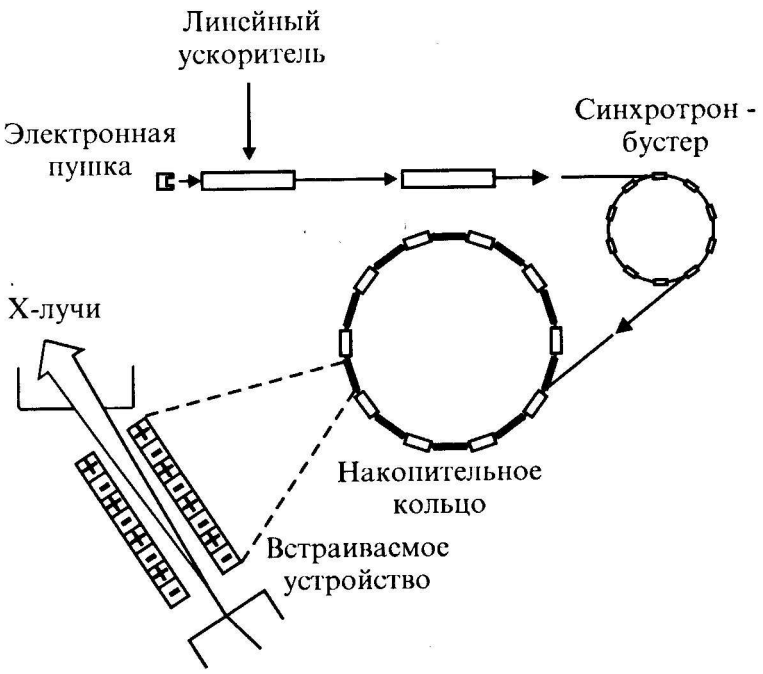


Рис. 2.2.2. Принципиальная схема источника синхротронного излучения;
А.Ю.Румянцев, Вестник РАН 70, (2000), 710

Глава 2.3
ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ

Принципы дифракции частиц (электронов) в кристаллической решетке были уже установлены, когда в 1932 г. Дж. Чедвик открыл нейтрон. На возможность дифракции нейтронов (как и в случае электронов, см. гл. 2.4) впервые указал В. Эльзассер (1936); первые эксперименты осуществили в том же году Митчелл, Халбан и Прейсверк. Рассмотрим конспективно существенные особенности этих специфических источников. В начале – «анкетные данные»:

нейтрон – элементарная частица; масса $1.675 \cdot 10^{-27}$ кг; заряд $<10^{-18}$–10^{-22} e; спин $S=1/2$ в единицах h, т.е. это ферми-частица; магнитный дипольный момент 1.91 магнетонов Бора. В свободном состоянии нейтрон нестабилен, имеет период полураспада 500–700 с; продукты распада – протон, электрон, электронное антинейтрино.

Из уравнения де-Бройля можно получить расчетную формулу длины волны излучения при известной скорости движения нейтрона: $\lambda=0.287/\sqrt{E}$. Здесь длина волны в ангстремах определяется, если E – кинетическая энергия нейтрона – задана в электрон-вольтах.

Вне специализированных реакторов потоки нейтронов получают, используя ядерные реакции: 1) радон-бериллиевая смесь, реакция $^{9}Be(\alpha,n)^{12}C$; поток на всю сферу 10^{7}–10^{8} $с^{-1}$; 2) с помощью γ-источника в реакции (γ, n) достигается направленный поток 10^{6} $с^{-1}$; 3) с помощью ускорителя протонов (дейтронов) в нейтронном генераторе по реакции (p, n) или (d, n) получают потоки до 10^{13} $с^{-1}$.

Активное существование *нейтронографии* как дифракционного направления стало возможным благодаря развитию техники исследовательских ядерных реакторов. Исходные принципы работы урановых «котлов» сейчас хорошо известны; мы остановимся лишь на характеристиках, существенных для дифракционных задач.

В исследовательском реакторе в результате деления ядер урана образуются нейтроны в широком интервале энергий. Для выведения нейтронных пучков в корпусе реактора предусмотрена серия специальных окон, у которых монтируются экспериментальные установки. Для дифракционных задач пучок нейтронов пропускается через коллиматор, далее попадает на кристалл-монохроматор и затем на нейтронный дифрактометр, где установлен исследуемый образец.

Спектральный состав нейтронного излучения, выходящего через коллиматор, в целом благоприятен для структурных исследований. В принятой терминологии это – тепловые нейтроны, которые после реакции распада испытали многократное рассеяние на материале замедлителя (а также на всей массивной конструкции котла); их распределение по скоростям соответствует тепловому равновесию. Для первоначальной оценки характеристик тепловых нейтронов зададимся для де-Бройлевской длины волны значением $\lambda=1$ Å, соответствующим рабочим параметрам рентгеновских трубок. Тогда по расчету получаем энергию нейтрона $E=0.08$ эВ, чему сопоставляется скорость частицы на уровне 4000 м/с. Исходя из максвелловского распределения нейтронов по скоростям, можно определить соответствующую (эффективную) температуру нейтронов $T\approx600$ K. Эта величина близка

к стандартному температурному режиму стационарного реактора. Таким образом, кристалл-монохроматор, установленный у «окна» исследовательского реактора, может быть настроен на длину волны вблизи максимума спектрального распределения. Это обеспечивает экспериментальные условия нейтронографических исследований при длинах волн, близких к принятому диапазону рентгеновской дифракции.

Каждый исследовательский реактор – это крупное, технически сложное сооружение. Как правило, реакторы являются центрами коллективного пользования (см. *приложение* 3). Конструкции первоначальных стационарных реакторов подверглись значительному усовершенствованию. Причиной этого явилась сравнительно низкая светимость потока тепловых нейтронов даже в условиях благоприятных характеристик распределения по скоростям. Парадоксально, но в абсолютных единицах яркость излучения от нейтронного монохроматора (в указанном диапазоне длин волн) на три-четыре порядка уступает характеристикам стандартной рентгеновской трубки.

Для постановки структурных задач более высокие характеристики имеют современные реакторы со специальной системой замедлителей, каналов, снабженные бустером-размножителем и т. д.

Повышение уровня нейтронного потока обеспечивают реакторы с импульсным режимом излучения. Эффективной оказалась система импульсного реактора ИБР-2, успешно работающего в Лаборатории нейтронной физики им. И.Франка (ОИЯИ, Дубна). В упрощенном описании принцип метода – это весьма кратковременное (и повторяющееся многократно) возбуждение-прерывание цепной ядерной реакции. Конструктивная схема воспроизводится на рис. 2.3.1. Активные вкладыши с подкритическими массами урана (плутония) смонтированы в рабочих дисках и в статоре. В действующем режиме заряды «встречаются и расходятся» за счет управляемого вращения двух рабочих дисков. До прохождения зарядов диска между вкладышами статора реактор глубоко подкритичен. Основной диск имеет диаметр 1.5 м, его скорость вращения до 5000 оборотов/мин. Частоту вспышек можно менять за счет второго диска, если предусмотреть условия цепной реакции только при одновременном прохождении вкладышей двух вращающихся дисков ротора мимо вкладышей неподвижного статора. Время импульса пучка нейтронов имеет ширину около 30 мкс. Данная система обеспечивает значительное увеличение плотности нейтронов в пучке – на несколько порядков в сравнении со стационарным реактором.

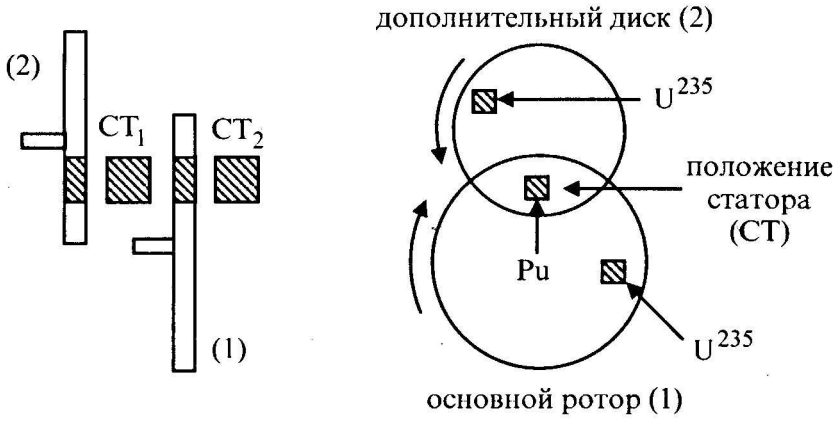


Рис. 2.3.1. Конструктивная схема импульсного реактора: позиции активных вкладышей; вращение рабочих дисков ротора

Глава 2.4
АППАРАТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Обнаружение дифракции электронов на кристаллических объектах явилось, по-видимому, первым экспериментальным эффектом, основанным на волновом уравнении де-Бройля (1924 г.). Предположения на этот предмет сделал В.Эльзассер (1925), а эксперименты были реализованы в 1927 г. в опытах двух исследовательских групп. К. Дэвиссон и Л. Джермер регистрировали угловые зависимости рассеяния электронов с малыми энергиями (65–600 эВ) на монокристалле; Д. Томсон использовал ускоряющие напряжения 10–60 кВ и получил первые электронограммы с поликристаллических пленок. В настоящее время также фактически существуют два экспериментальных направления, качественно различных по характеристикам ускоряющего напряжения:

а) собственно *электронография* (HEED – high energy electron diffraction); базовое устройство – электронный микроскоп (электронограф) с ускоряющими напряжениями порядка 100 кВ и выше.

б) *Дифракция медленных электронов*, или ДМЭ (low energy electron diffraction, LEED); специальное высоковакуумное устройство с ускоряющими напряжениями на уровне 100 В и ниже.

Оценим метрические характеристики и основные особенности, существенные для получения дифракционной картины.

Итак, волновое уравнение $\lambda=h/(mv)$ используется при заданной скорости электрона v для вычисления длины волны. Подстановка физических констант дает (без учета релятивистской поправки для массы электрона) рабочую формулу $\lambda=12.23/\sqrt{U}$, здесь размерность длины волны λ в ангстремах, напряжение U в вольтах.

а) **Электронография**. Числовые оценки показывают, что стандартный электронограф обеспечивает дифракционный эксперимент при длинах волн на порядок меньших, чем в рентгенографии. Так, для ускоряющего напряжении 100 кВ длина волны $\lambda=0.0387$ Å; снижение напряжения до значений 40–60 кВ дает интервал $\lambda=0.061$–0.050 Å. *Подчеркнем, что в характеристических рентгеновских спектрах химических элементов такой диапазон не представлен. Для тормозного излучения рентгеновской трубки коротковолновая граница уровня 0.05 Å соответствовала бы возрастанию рабочего напряжения примерно до 250 кВ.*

Итак, интервал дифракционных углов в электронографии для обычных материалов оказывается сравнительно малым. Электронограмма на просвет регистрируется в пределах $\theta=3$–$5°$. Это позволяет упростить запись уравнения Брэгга-Вульфа.

Действительно, для малых значений углов справедливо $\sin(\theta)\cong\theta\cong\mathrm{tg}(\theta)$. Это означает, что для электронограммы поликристалла будет верно $\mathrm{tg}(2\theta)=\frac{r}{L}$, где L – расстояние образец-фотопластинка, r – радиус дебаевского кольца. Далее запишем $\mathrm{tg}(\theta)\cong\theta\cong\frac{r}{2L}$, отсюда

$$d \cong \frac{\lambda}{2\theta} = \frac{\lambda}{2r}\cdot 2L = \frac{\lambda L}{r}.$$

Из этого выражения следует, что значение λL может служить неким стандартным параметром электронографа, поскольку стабильная длина волны прямо связана с точностью поддержания ускоряющего напряжения на электродах. Экспериментальные условия таковы, что величину λL при работе на электронографе необходимо стандартизовать путем съемки и промеров электронограммы эталонного вещества.

Из сказанного следует, что для электронографии съемка идет в малом интервале углов вблизи первичного пучка и предпочтительной является схема получения дифракционной картины «*на просвет*». При этом фотопластинка заметно удалена от просвечиваемого объекта, чтобы обеспечить эффективную регистрацию дифракционных максимумов (рис. 2.4.1). Очевидно, что малая проникающая способность электронов определяет необходимость использования в электронографическом экспериментов весьма тонких образцов.

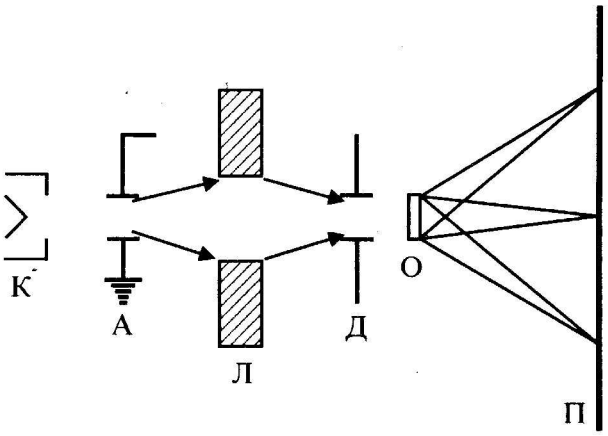


Рис. 2.4.1. Принципиальная схема электронографа:
К – катод и электронная пушка; А, Л и Д – элементы фокусирующей системы; О – образец; П – фотопластинка

б) **Дифракция медленных электронов** применяется в весьма тонких экспериментальных разделах физики поверхности. При значительном снижении ускоряющего напряжения диапазон де-Бройлевских длин волн оказывается близким к стандартам рентгеновских характеристических спектров. Так, согласно формуле, ускоряющее напряжение порядка 100 В задает для электрона длину волны порядка 1 Å. Для распространенных параметров структур это обеспечивает работу в широком интервале дифракционных углов, как и в рентгенографии. На этом сходство заканчивается, поскольку очевидными становятся специфические, но очень строгие ограничения возможных объектов исследования методами ДМЭ. При указанных напряжениях проникающая способность электронов весьма мала, даже в сравнении со схемой HEED: теперь объектом дифракционного исследования оказывается лишь слой толщиной два-три параметра решетки, прилегающий к поверхности. В этом смысле для ДМЭ задача о рассеянии на кристалле близка к двумерной. При экспериментальной реализации возникают весьма высокие требования к чистоте поверхности образца. Без специальной обработки препятствием для регистрации истинной дифракционной картины от образца будет экранирование тончайшими окисными пленками, а также молекулярными слоями кислорода, азота, либо диффузионного масла, адсорбированными на поверхности. Соответственно, приборы для дифракции медленных электронов должны работать в условиях высокого вакуума, и возможность проведения исследований обеспечивается специальной вакуумно-термической обработкой и ионным травлением исследуемой поверхности.

Часть 3
ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ НА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ

Глава 3.1
РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ. АТОМНАЯ АМПЛИТУДА

При первоначальном описании принципов структурного эксперимента целесообразно использовать логическую иерархию характеристик рассеяния:

- на атоме – атомная амплитуда, атомный фактор;
- на элементарной ячейке – структурная амплитуда, структурный фактор;
- на кристалле – интерференционная функция Лауэ.

В этой и последующих главах рассмотрение указанной последовательности будет проведено в основном для электромагнитного излучения рентгеновского диапазона. Специфика дифракционных задач в электронографии и нейтронографии будет вводиться по мере необходимости. Оговоримся, что объем данного курса определяет некоторую лаконичность в описании явлений, известных читателю из смежных разделов физики.

3.1.1. Элементарный акт рассеяния

Итак, рентгеновское излучение попадает на кристалл, и здесь происходят разнообразные процессы поглощения и рассеяния первичного пучка. Несомненно, что значительная роль принадлежит фотоэлектрическим явлениям, возбуждению спектров характеристического излучения, эффекту Комптона. В нашем изложении дифракционных задач основное внимание следует уделить эффекту упругого когерентного рассеяния. В рентгенографии элементарный акт рассеяния реализуется во взаимодействии электромагнитного излучения с электронными оболочками атомов. В первоначальной постановке этому соответствует задача – свободный электрон в поле излучения, которая решалась Дж. Дж. Томсоном. Свободный – означает в данной постановке – слабо связанный, для которого пренебрегают силой связи с атомом и торможением.

Надо сказать, что прямая задача – взаимодействие излучения со свободными электронами – в реальном эксперименте вне конденсированных сред оказывается мало доступной. Препятствием этому являются низкие концентрации электронов в катодных лучах и в низкотемпературной плазме (для сравнения: в веществе – 10^{23} см$^{-3}$, в плазме – 10^{10} см$^{-3}$).

Итак, схема решения задачи – электрическое поле падающей волны приводит электрон в колебательное движение; колеблющийся электрон описывается как диполь, создающий переменное электромагнитное поле; частота и длина волны при этом сохраняются неизменными. В соответствии с электродинамикой, записывается выражение для амплитуды электрического поля $E\varphi$ на расстоянии R от центра диполя в направлении, составляющем с осью диполя угол 2θ,

$$E_{\varphi} = \frac{e}{c^2} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{E_0 e}{m} \cdot \sin(\varphi).$$

Считая первичное излучение вдоль X неполяризованным, выбираем оси Y и Z так (рис. 3.1.1), чтобы в плоскости YOX располагалось направление Р рассеянного луча. Тогда для интенсивности получаем выражение

$$\frac{J_\varphi}{J_0}=\frac{E_\varphi^2}{E_0^2}=\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\cdot\frac{1}{R^2}\sin^2(\varphi).$$

Учитываем $E_y^2=E_z^2=\frac{1}{2}E_0^2$ для неполяризованного излучения.

Тогда $J_y=J_z=\frac{1}{2}J_0$, отсюда в итоге имеем:

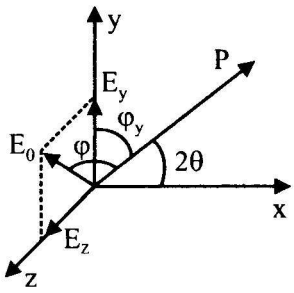


Рис. 3.1.1. Ориентация осей в задаче о рассеянии на электроне

- для неполяризованного излучения

$$J=J_0\cdot\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\cdot\frac{1}{R^2}\cdot\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2};$$

- для линейно-поляризованного излучения

$$J_\varphi=J_0\cdot\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\cdot\frac{1}{R^2}\cdot\sin^2(\varphi).$$

Распределение интенсивности рассеянного излучения в тех же осях представлено на рис. 3.1.2. В сечении плоскостью *YOX* для луча линейно-поляризованного вдоль *OY* зависимость $J\approx\sin^2(\varphi)$; указательная поверхность интенсивности получается при вращении линии I вокруг оси *OY*. Для неполяризованного луча зависимость $J\approx\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2}$; тогда указательная поверхность интенсивности соответствует вращению кривой II вокруг оси *OX*.

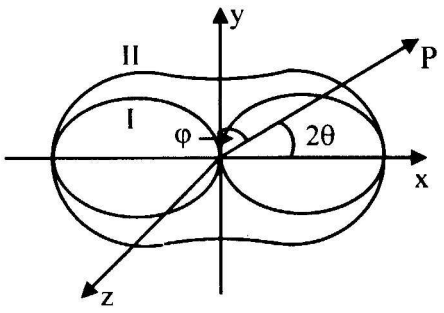


Рис. 3.1.2. Распределение интенсивности при рассеянии на электроне :
I – поляризованное излучение;
II – неполяризованное излучение

Отметим две особенности рассеяния на точечном электрическом заряде:

1) В действительности при рассеянии фаза волны меняется на π/2.
2) В формулу заложена зависимость $J\approx 1/m^2$. Это означает, что для атомной конфигурации в качестве субъекта рассеяния рентгеновских лучей можно рассматривать только электроны. Действительно, даже ядро водорода (один протон) должно в сравнимых условиях давать интенсивность рассеянного луча в 106 раз меньшую, чем электрон. Тем самым, в рентгеноструктурном анализе предметом изучения оказывается именно распределение электронной плотности в периодической решетке.

Соответственно, для дифракционных задач томсоновская амплитуда используется в качестве электронной единицы при численных расчетах амплитуды рассеянного луча на каждом уровне: на атоме, на элементарной ячейке и кристалле в целом.

Предмет данной главы – количественная характеристика рассеяния, которая имеет несколько равнозначных наименований: функция атомного рассеяния, атомная амплитуда, атомный фактор. Это одно из ключевых понятий в структурном анализе. Принятое обозначение *f* определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной отдельным электроном. Для описания этой величины используется сравнительно нестрогая трактовка, допускающая некоторое смешение классической электродинамики с квантовыми понятиями (в первую очередь, электронная плотность как квадрат волновой функции). При введении этого понятия используется первое борновское приближение – считается, что на все точки рассеивающего объекта действует только волна первичного пучка. Другие предположения:

1) Рассматривается задача рассеяния плоской волны в дальнем поле, т.е. объект малый по сравнению с расстоянием до источника;
2) Электроны в атоме рассеивают как свободные – следовательно, либо частота падающего излучения удалена от характеристических частот, либо связь весьма слаба;

3) Период обращения электрона много больше периода колебаний падающего излучения, т.е. без изменения конфигурации осуществляется множество колебаний, и можно пренебречь эффектом Допплера.

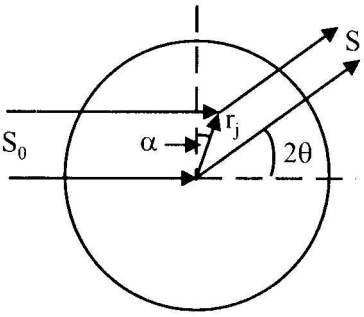


Рис. 3.1.3. К аналитическому выражению для атомной амплитуды

Схема, поясняющая логический вывод исходного аналитического выражения, представлена на рис. 3.1.3. Здесь **s**, $\mathbf{s}_0$ единичные векторы в направлениях падающего и рассеянного луча, $\mathbf{r}_j$ – радиус-вектор точки, 2θ – угол между падающим и рассеянным лучом. Записывается формула для разности фаз $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}\cdot\mathbf{r}_j\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_o)$, далее вводятся волновые векторы $|\mathbf{k}|=|\mathbf{k}_0|=1/\lambda$, а также вектор рассеяния $\mathbf{g}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$. Тогда разность фаз приобретает вид $\delta=2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g}$, где $|\mathbf{g}|=2\sin(\theta)/\lambda$. Атомный номер данного химического элемента Z; для этого числа электронов распределение в атоме соответствует радиальной функции плотности $\rho(\boldsymbol{r})$. Теперь амплитуда рассеяния A интегрируется по объему отдельного атома как

$$A = A_e\int_V \rho(\mathbf{r})\exp(i\delta)dV\,,$$

где A_e – указанная электронная единица. Таким образом, получается общая интегральная формула для функции атомного рассеяния

$$f = \int_V \rho(\mathbf{r})\exp(i2\pi\mathbf{rg})dV\,.$$

Из этой записи видна стандартная роль вектора рассеяния **g**. Отсюда следует и принятая форма зависимости f от дифракционного угла $f=f(\sin(\theta)/\lambda)$. При размерности электронной плотности $[\rho]=см^{-3}$ значение f в направлении первичного пучка для θ=0 совпадает с атомным номером Z . Стандартная кривая *форм-фактора* для атомной амплитуды приведена на рис. 3.1.4а.

Существенно, что реальный расчет амплитуды рассеяния контролируется знанием $\rho(\mathbf{r})$, т.е. среднего по времени распределения электронной плотности в атоме. Тем самым, возможность получения значений f из теоретического расчета соответствует уровню, которого удалось достигнуть при решении из первых принципов задачи об электронной структуре атомов химических элементов. Соответственно, для вычисления значений атомных амплитуд были развиты теоретические основы использования приближенных подходов, например, известные методы Фока-Хартри, Томаса-Ферми и ряд других. Уместно подчеркнуть, что пространственное распределение электронных уровней относительно центра атома определяет их удельный вклад в атомную амплитуду и крутизну угловой зависимости. В качестве примера на рис 3.1.4б показаны индивидуальные кривые для различных уровней; видно, как за счет меньшей крутизны при увеличении дифракционного угла возрастает относительная доля внутренних **s** и **p** уровней.

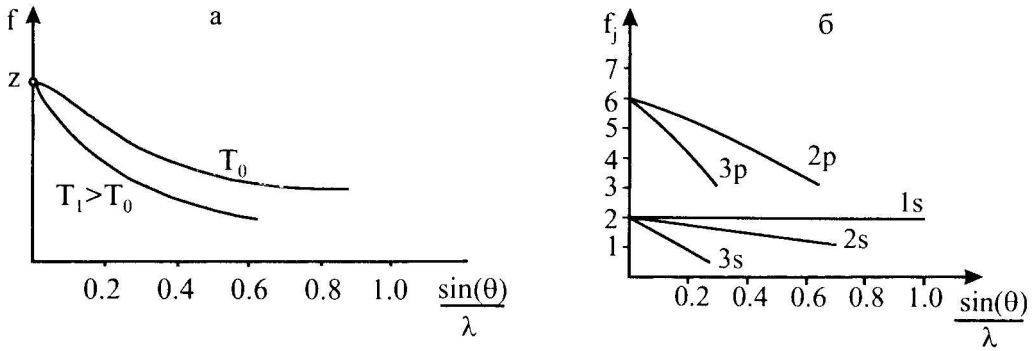


Рис. 3.1.4. а) Вид кривых атомной амплитуды при разных температурах; б) относительный вклад отдельных электронных уровней

В стандартных таблицах значения f для атомов и ионов химических элементов приводятся в зависимости от дифракционного угла. При конкретных расчетах следует иметь в виду необходимость учета дисперсионных поправок, если частота падающего излучения близка к краю поглощения данного атома. В этом случае амплитуда атомного рассеяния становится комплексной величиной $f=f_0+\Delta f'+i\Delta f''$, где $\Delta f'$, $\Delta f''$ – поправки, зависящие от длины волны излучения и порядкового номера атома. Теперь значение атомной амплитуды определяется как

$$|f|=\{(f_0+\Delta f')^2+(\Delta f'')^2\}^{1/2}.$$

3.1.2. Температурная поправка (тепловой фактор)

Температура объекта может оказывать существенное влияние на амплитуду атомного рассеяния. Исходная трактовка этого влияния основывается на достаточно общих понятиях дифракционной оптики. В кристаллической решетке атомы совершают хаотические колебания вокруг своих положений равновесия. Амплитуда этих колебаний в целом возрастает с увеличением температуры. С точки зрения проведенного рассмотрения, возрастает эффективный размер атома, отнесенный к периоду решетки. Как среднее по времени, это должно приводить к снижению амплитуды рассеяния под данным углом, то есть к более резкой зависимости $f(\sin(\theta)/\lambda)$. Стандартный вид аналитической зависимости представляется как

$$f = f_0 \exp(-B\frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}).$$

Здесь f_0 – атомная амплитуда, вычисленная без учета тепловых колебаний; $B=8\pi\langle u\rangle^2$; $\langle u\rangle^2$ – среднеквадратичное смещение (составляющая, перпендикулярная к отражающей атомной плоскости в кристалле). Величина B обозначается, как *фактор Дебая-Валлера*. В первоначальном выводе этого фактора предполагалась простейшая модель явления: атомы только в вершинах примитивной кубической решетки; тепловые колебания атомов изотропны; средняя амплитуда тепловых колебаний одинакова для всех атомов. В реальной структуре указанные приближения, естественно, не соблюдаются – например, в кристалле амплитуды колебаний атомов разных сортов могут заметно различаться, колебания отдельных атомов взаимосвязаны. Поэтому существуют специальные расчетные приемы оценки температурных поправок в конкретном дифракционном эксперименте. Тем не менее общий характер изменений атомной амплитуды при переходе к более высоким температурам остается подобным схематическому графику рис. 3.1.4.

3.1.3. Атомный фактор рассеяния для электронов

При падении электронного пучка в процессах рассеяния участвует электростатический потенциал, как совокупность электрических полей ядер и электронных оболочек атомов. Особенности этого взаимодействия проявляются как в размерных эффектах, так и в значениях атомной амплитуды и форм-фактора.

Теоретический анализ и реальные измерения показывают высокие абсолютные значения атомной амплитуды рассеяния электронов $f_э \approx 10^{-8}$ см. Для сравнения – атомные амплитуды для рассеяния рентгеновских лучей в тех же единицах составляют гораздо меньшие величины $f_р \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ см. Таким образом, эффективность рассеяния электронов весьма велика и превышает аналогичный показатель для рентгеновских лучей на 2–3 порядка.

Атомная амплитуда для электронов непосредственно связана с Z – атомным номером элемента, однако эта зависимость менее выражена, чем для рассеяния рентгеновских лучей:

– в направлении падающего луча $f_э(0) \sim Z^{1/3}$;

– среднее значение под малыми углами $f_э(\theta) \sim Z^{2/3}$.

Для дифракционных задач это открывает дополнительные возможности электронографии при исследовании структур, сочетающих тяжелые и легкие атомы. Например, на электронограмме металлической фазы внедрения относительный вклад углерода либо во-

дорода в интенсивность рефлексов оказывается более значительным, чем при рентгендифракционном исследовании таких материалов.

Заметим, что в экспериментальном плане своеобразные параметры электронографического эксперимента – малая длина волны и малые дифракционные углы – задают весьма широкий диапазон изменений вектора рассеяния $\sin(\theta)/\lambda$ в узком рабочем интервале углов $\theta=0\div2.5°$. Например, для ускоряющего напряжения 100 кВ длина волны соответствует 0.0387Å; тогда в рабочем интервале углов для электронографа $\theta=0\div2.5°$ имеем:

θ	$\sin(\theta)$	$\sin(\theta)/\lambda$
0.1	0.0017	0.044
0.5	0.0087	0.224
1.0	0.01745	0.450
1.5	0.026	0.627
2.0	0.035	0.904
2.5	0.0436	1.127

Это усложняет анализ интенсивностей рефлексов на электронограмме, имея в виду, что за счет столь резкой угловой зависимости вклад отдельных атомов заметно варьируется даже при малых различиях дифракционных углов.

Заметим, что в рентгеновском эксперименте подобный диапазон вектора рассеяния возможен лишь при использовании жесткого излучения (например, Mo-анод), если вести съемку во всем интервале θ *до* $\pi/2$.

Добавим к этому, что в практических расчетах для электронографии оказывается необходимым учитывать возможные отклонения атомного фактора от табличных значений. Эти поправки связаны с вариациями в электронной структуре ионного остова, с особенностями распределения волновой функции в структуре переходных металлов и другими особенностями объекта исследования. По литературным данным, подобные поправки могут достигать десятков процентов.

Сказанное отнюдь не следует понимать как нагромождение отрицательных качеств электронографических методик. Дифракция быстрых или медленных электронов (ДМЭ) безусловно имеет значительную и уникальную нишу в экспериментальных разделах физического материаловедения. Речь идет лишь о необходимой тщательности и щепетильности при проведении числовых оценок интенсивностей рефлексов на электронограммах.

Можно, подводя итог, сформулировать особенности электронно-дифракционных методик, заданные спецификой элементарного акта взаимодействия. В первую очередь, это малые размеры исследуемого объекта :

– для электронографии – 10–1000 ангстрем на просвет;

– для ДМЭ – моно- (трех- , четырех-) атомные слои.

Таким образом, налицо заметный масштабный разрыв между рентгеновской и электронной дифракцией. Для рентгенографии рабочий размер образца при структурном исследовании может составлять, например, 0.1–0.2 мм, однако кристаллиты в нанометровом диапазоне оказываются доступны лишь по их интегральным размерным характеристикам. В отличие от этого, электронография, как и электронная микроскопия, обеспечивает прямые структурные измерения для тонких пленок и весьма малых частиц кристаллических веществ.

3.1.4. Атомный фактор (сечение) рассеяния для тепловых нейтронов

При попадании потока нейтронов на вещество происходят разнообразные процессы рассеяния и переизлучения. В контексте данного курса выделенными являются два физических механизма взаимодействия: либо с полем ядерных сил (ядерное рассеяние), либо с магнитным моментом электронной оболочки атома (магнитное рассеяние). При этом в элементарных актах существенной оказывается упругая когерентная компонента рассеяния, которая может участвовать в формировании дифракционной картины.

В литературе имеются общие аналитические выражения, описывающие изученные элементарные акты рассеяния нейтронов. Атомные амплитуды ядерного рассеяния нейтронов (как и в случае рентгеновских лучей) не могут быть рассчитаны из первых принципов

и установлены к настоящему времени для большинства элементов в ходе теоретических и экспериментальных исследований. Мы лишь рассмотрим существенные для структурных задач особенности этих параметров взаимодействия.

Количественной характеристикой рассеяния нейтронов на атоме служит величина, называемая *длина рассеяния b* (для амплитуды), либо сечение рассеяния $\sigma=4\pi b^2$ (для интенсивности рассеянной волны). Размерности этих величин, соответственно, [*b*]=см и [σ]=см^2. В работах используется также единица измерения 1 барн=10^{-24} см^2.

Эти понятия, принятые в ядерной физике, отличаются тем, что измеряемая эффективность рассеяния отнесена к одной частице. В этих терминах для рассеяния электромагнитной волны на электроне можно записать

$$\sigma_{эл} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2,$$

т.е. здесь сечение рассеяния задает классический радиус электрона.

Для когерентного рассеяния нейтронов на потенциальном поле ядра характерным является отсутствие монотонной связи с атомным номером элемента. Более того, резко различными могут быть сечения рассеяния для изотопов одного элемента. К этому добавим: допускается упругое рассеяние без потери полуволны, т.е. может варьироваться знак амплитуды рассеяния.

В качестве примера – значения B (см$^{-12}$) для некоторых элементов:

^{1}H	-0.37	Cr	0.36	^{56}Fe	1.01	Co	0.28
^{2}H	0.67	Mn	–0.37	^{57}Fe	0.23	Ni	1.03
^{3}H	0.59					Cu	0.76
						Zn	0.57
						V	-0.04

Эти данные сразу же иллюстрируют специфические возможности нейтронографии в сравнении с другими дифракционными методами. Выше было показано, что в рентгенографии уровень упругого когерентного рассеяния контролирует атомный номер элемента. Соответственно, в сложных композициях оказывается недоступной задачей различить вклад в рассеяние двух элементов – «соседей» по Периодической системе. В противоположность этому, для нейтронной дифракции нет затруднений установить позиции атомов, например, в сплавах медь–цинк, кобальт–никель и т. п. Экспериментальная задача о координатах легких атомов (например, водорода в металлических гидридах и т. п.) также становится реальной при использовании нейтронных источников. Для нейтронных экспериментов *in situ* (при заданных температурах или давлениях) оказывается полезным использовать феномен рассеяния с противоположными знаками амплитуд; например, из сплава хром–марганец можно изготовить нулевую матрицу как корпус ячейки высокого давления, который не вносит дополнительный фон в экспериментально измеряемую дифракционную интенсивность образца.

Другая область применения нейтронографии связана с эффектом магнитного рассеяния нейтронов.

Некоторые положения теории. *Согласно Хальперну и Джонсону (1939), при взаимодействии нейтронов со спиновым магнитным моментом атома дифференциальное сечение рассеяния (на единицу телесного угла) записывается, как*

$$d\sigma_p = \frac{2}{3}S(S+1)\left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)\cdot f^2.$$

Здесь S – спиновое квантовое число атома, γ – магнитный момент нейтрона в магнетонах Бора, f – амплитудный форм-фактор – более резкая зависимость от $\sin(\theta)/\lambda$, *чем для рентгеновских лучей. При дифракции на парамагнетике (беспорядочное распределение ориентаций магнитных моментов атомов) магнитное рассеяние нейтронов порождает диффузный фон, резко спадающий с углом дифракции. В принципе, отсюда извлекаются данные об эф-*

фективном магнитном моменте атома. В случае магнитно-упорядоченных структур каждому атому можно приписать амплитуду магнитного рассеяния

$$p = \pm\left(\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right)\cdot S\cdot f\,.$$

Эта величина, в принципе, рассчитывается из магнитных и спектроскопических данных. Далее, оказывается, что интенсивность рассеяния нейтронов зависит от взаимной ориентации магнитного момента и плоскости решетки. Эта зависимость заключена в выражении для дифференциального эффективного сечения рассеяния $d\sigma_m = q^2p^2$.

Из теории следует, что главным параметром рассеяния становится **q** – вектор магнитного взаимодействия $\mathbf{q}=\varepsilon(\varepsilon\mathbf{k})-\mathbf{k}$, здесь ε – вектор рассеяния (единичный вектор нормали к плоскости); **k** – единичный вектор в направлении магнитного момента атома.

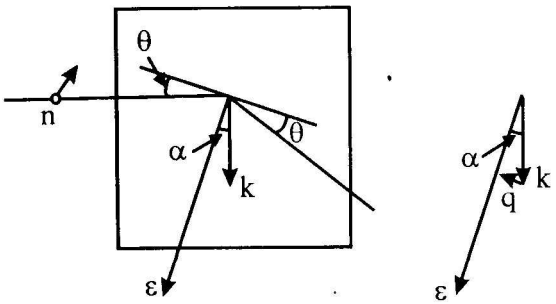


Рис. 3.1.5. К ориентационной зависимости магнитного рассеяния нейтронов: **q** – вектор магнитного взаимодействия, ε – вектор рассеяния, **k** – единичный вектор в направлении магнитного момента атома

Из векторной схемы рис. 3.1.5 наглядно видно, что $|\mathbf{q}|=\sin(\alpha)$ и поэтому контролирующим параметром становится угол α. Таким образом, эффект магнитного рассеяния нейтронов имеет четкую зависимость от ориентации магнитных моментов атомов по отношению к отражающей плоскости. Поэтому дифракция нейтронов обеспечивает прямое экспериментальное определение кристаллографических данных магнитного упорядочения (магнитных структур) в ферро-, антиферро- и ферримагнетиках.

В заключение главы кратко отметим некоторые особенности нейтронов в сравнении с рентгеновскими лучами и электронами.

Сводные данные для дифракционных характеристик в сопоставимых единицах :

	Рентгеновские лучи	Электроны	Нейтроны
Первичный пучок (инт.)	1	10^3	10^{-4}
Амплитуда рассеяния	1	10^3	10^{-1}
Интенсивность рассе яния	1	10^6	10^{-2}

Зависимость атомной амплитуды от $\sin(\theta)/\lambda$ заметно различается для используемых видов излучения. Схема, представленная на рис. 3.1.6, показывает, что в случае ядерного рассеяния нейтронов форм-фактор практически можно не учитывать. Причиной этого является исчезающе малый диаметр ядра по сравнению с периодом дифракционной решетки.

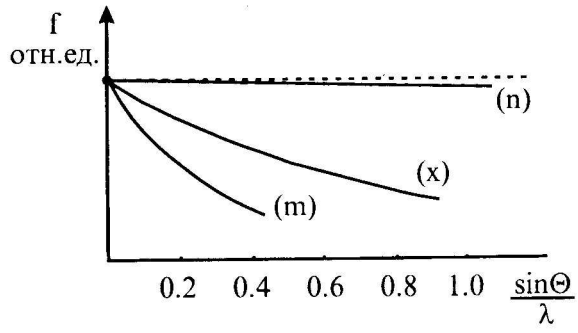


Рис. 3.1.6. Сравнение угловых зависимостей единичной атомной амплитуды: (n) ядерное, (m) магнитное рассеяние нейтронов, (x) рентгеновские лучи

В противоположность этому для магнитного рассеяния нейтронов роль форм-фактора оказывается очень существенной в условиях экспериментальных измерений. Взаимодействие магнитного момента нейтрона определяется нескомпенсированными спинами внешней электронной оболочки атома, и поэтому фазовые соотношения, связанные с размерами атома, активно влияют на угловую зависимость сечения магнитного рассеяния. На схеме видно, что в этом случае крутизна кривой оказывается большей, чем для рентгеновских лучей. В принципе, это требует тщательного учета при постановке нейтронографических исследований магнитного упорядочения.

Глава 3.2

РАССЕЯНИЕ НА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ. СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА

3.2.1. Общие положения

После рассмотрения атомного фактора аналитическая форма структурной амплитуды является логически следующим ключевым понятием в дифракционном анализе кристаллов. В терминах оптики первичное описание этой величины также основано на первом борновском приближении для дифракции плоской волны (геометрия Фраунгофера). В постановке задачи требуется определить суммарную амплитуду волн, рассеянных атомами одной элементарной ячейки в направлении дифракционного максимума. Иначе говоря, в данной формулировке вектор рассеяния всегда совпадает с одним из векторов обратной решетки.

Схема, поясняющая используемые обозначения, представлена на рис. 3.2.1. В ячейке располагается N атомов; для j-того атома рассматривается рассеяние в направлении **s**, соответствующем волновому вектору **k**, так, что $\mathbf{g}(hkl)=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$. Амплитуда рассеяния для j-атома записывается как

$$F_j(\mathbf{g}) = \int_V \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\exp(i2\pi\mathbf{rg})dV .$$

Для того, чтобы получить рассеяние всеми атомами ячейки, просуммируем по j от 1 до N:

$$F(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{N}\left(\int_V \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\exp(i2\pi\mathbf{rg})dV\right).$$

Далее преобразуем

$$\exp(i\pi 2\mathbf{rg})=\exp(i2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g})\cdot\exp(i\pi 2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\mathbf{g}),$$

тогда

$$F(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{N}\exp(i2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g})\cdot\int_V \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\exp(i2\pi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\mathbf{g})dV .$$

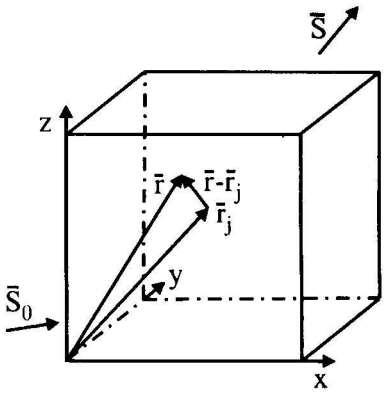


Рис. 3.2.1. К аналитическому выражению для структурной амплитуды. Обозначения векторов: $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}_j$ – координаты рассеивающего элемента объема и центра *j*-атома; S_0 – первичный пучок, S – дифрагированный пучок

Заметим, что интегральный член есть атомный фактор j-того атома

$$f_j = \int_V \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\exp(i2\pi(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\mathbf{g})dV .$$

Тогда можно записать полученное выражение для структурной амплитуды в векторных обозначениях:

$$F(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g}).$$

Чтобы перейти к скалярной форме записи, используем определения вектора обратной решетки из главы 1.6. Для j-атома записывается: $\mathbf{r}_j=x_j\mathbf{a}+y_j\mathbf{b}+z_j\mathbf{c}$, при этом для каждой составляющей используется масштаб через относительные доли соответствующего орта. Далее, по определению метрики обратного пространства:

$$\mathbf{g}_{hkl}=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*.$$

Теперь формула для структурной амплитуды отражения с индексами (*hkl*) приобретает вид:

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)).$$

Это одно из важнейших аналитических выражений в структурном анализе; кроме прозрачного физического содержания, эту формулу отличает полезная практическая возможность проведения непосредственных расчетов как для первичных оценок, так и в сложных структурных задачах.

В общем виде структурная амплитуда F есть комплексная величина и характеризуется амплитудой и фазой. В развернутом виде можно записать

$$F(hkl)=F_A+iF_B \quad \text{и} \quad F(hkl)=|F(hkl)|\cdot\mathrm{tg}(\alpha).$$

Соответственно, квадрат модуля структурной амплитуды носит наименование – структурный фактор

$$|F(hkl)|^2=F(hkl)\cdot F^*(hkl).$$

В структурных расчетах эта величина входит основным сомножителем в аналитическую форму для интенсивности дифракционного (например, рентгеновского) максимума

$$J\approx|F(hkl)|^2.$$

3.2.2. Анализ структурных амплитуд. Систематические погасания

Используем полученное выражение при рассмотрении некоторых характерных свойств рентгеновской дифракционной картины и типичных приложений в структурном анализе.

Пример: кристалл с центром инверсии.

Пусть в элементарной ячейке кристалла имеется центр симметрии в начале координат [[000]], тогда любой точке x, y, z структуры соответствует эквивалентная (по характеристике рассеивающей способности) точка с координатами $-x$, $-y$, $-z$. Отсюда следует, что таким точкам должны сопоставляться атомы одного сорта и возможно преобразовать формулу для структурной амплитуды:

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N/2} f_j[\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))+\exp(-i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))]=2\sum_{j=1}^{N/2} f_j\cos(2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)).$$

Видно, что для центросимметричной конфигурации атомов в ячейке структурная амплитуда становится вещественной величиной. Теперь

$$tg(\alpha)=\frac{F_B}{F_A}=0 \text{ либо при } \alpha=0, \text{ либо при } \alpha=\pi.$$

Соответственно, фаза рассеянного суммарного луча по отношению к лучу, рассеянному в центре инверсии, может принимать лишь два значения: 0 или π. Это означает, например, что при расшифровке структуры (обратная задача дифракции) проблема начальной фазы дифрагированного луча сводится лишь к задаче о знаке структурной амплитуды.

Пример: кристалл с базоцентрированной решеткой типа C.

Узлы решетки располагаются в точках 0, 0, 0 и 1/2, 1/2, 0; наличие нетривиальной трансляции означает, что атому в точке x, y, z следует сопоставить эквивалентный атом в точке $x+1/2$, $y+1/2$, z. Тогда можно сократить вдвое интервал суммирования

$$F(hkl)=\sum_{j=1}^{N/2} f_j[\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))+\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))\cdot\exp(i2\pi\frac{h+k}{2})]$$

и затем использовать преобразованную запись

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))[1 + \exp(i2\pi\frac{h+k}{2})].$$

Результат контролируется величиной в скобке:
при $h+k=2n$ $(1+\exp(i2\pi)=2;$
при $h+k=2n+1$ $(1+\exp(i\pi)=0.$

Ответ, который здесь получен, обозначается как условие существования отражений для базоцентрированной решетки Браве $h+k$=четное.

Данный пример иллюстрирует важное свойство дифракционной картины – чувствительность к нетривиальным трансляциям. Именно анализ индексов рефлексов, присутствующих на рентгенограмме, и установление систематических погасаний послужили прямым экспериментальным свидетельством реальности решеток Браве (трансляционных групп). Напомним, что 14 видов кристаллических решеток были введены в XIX веке на основании лишь теоретического анализа.

Не теряя общности, можно вывести условия возможных отражений для других типов центрированных решеток:

Тип решетки	Символ	Условия возможных отражений
Бокоцентрированная	A	$k + l = 2n$
Бокоцентрированная	B	$h + l = 2n$
(Все)гранецентрированная	F	$h + k = 2n$, $h + l = 2n$, $k + l = 2n$, *иначе говоря, либо все три индекса четные, либо все три индекса нечетные*
Объемноцентрированная	I	$h + k + l = 2n$

Пример: вдоль X винтовая ось 2_1.

Существование в структуре такой винтовой оси означает, что атому в точке x, y, z сопоставляется идентичный атом в точке x+1/2, $-y$, $-z$. Используем эту связь в преобразовании общей формулы:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j[\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) + \exp(i2\pi(hx_j + \frac{h}{2} - ky_j - lz_j))].$$

Из этого видно, что правила погасаний будут ограничивать только возможные порядки отражения от плоскости (100). Формальная запись: для рефлексов (h00) разрешены лишь h четные.

Сходные рассуждения, проведенные для любых других типов винтовых осей, также позволяют связать индексы разрешенных рефлексов с порядками отражения от кристаллографической плоскости, которая перпендикулярна данной оси симметрии. Например, если вдоль оси [00l] направлена винтовая ось 6_1, конструктивная интерференция от плоскости (001) возможна только для порядков отражения, кратных 6: лишь рефлексы типа (006), (0012) и т.п. будут видны на рентгенограмме.

Пример: плоскость скользящего отражения типа C параллельна (010).

В этом случае точке (x, y, z) сопоставляется эквивалентная точка (x, $-y$, z+1/2). Тогда возможна запись:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j[\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) + \exp(i2\pi(hx_j - ky_j + lz_j + \frac{l}{2}))].$$

Здесь для установления правил погасания необходимо приравнять k=0. Тогда для плоскостей с индексами ($h0l$) будет справедливо:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \cdot [1 + \exp(i2\pi\frac{l}{2})].$$

Таким образом, формальная запись: для плоскостей с индексами ($h0l$) условие существования отражений: l=2n. Видно, что это правило относится к зоне плоскостей; осью этой зоны является направление [010]; в обратном пространстве узлы данной зоны расположены на координатной плоскости X^*OZ^*.

Для других типов плоскостей скользящего отражения выбор разрешенных рефлексов строится по сходной схеме: правила контролируют существование отражений для плоскостей, принадлежащих определенной зоне. Например, если существует плоскость скользящего отражения «n» с индексами (001), формальная запись правил: для плоскостей типа (*hk*0) разрешены $h+k=2n$.

3.2.3. Конфигурация обратной решетки и пространственная группа

Проведенное рассмотрение позволяет сделать более предметным понятие обратной решетки, ранее введенное в главе 1.6.

Для наглядности, представим полученные выше данные о систематических погасаниях в виде фрагментов обратных решеток на схеме рис. 3.2.2.

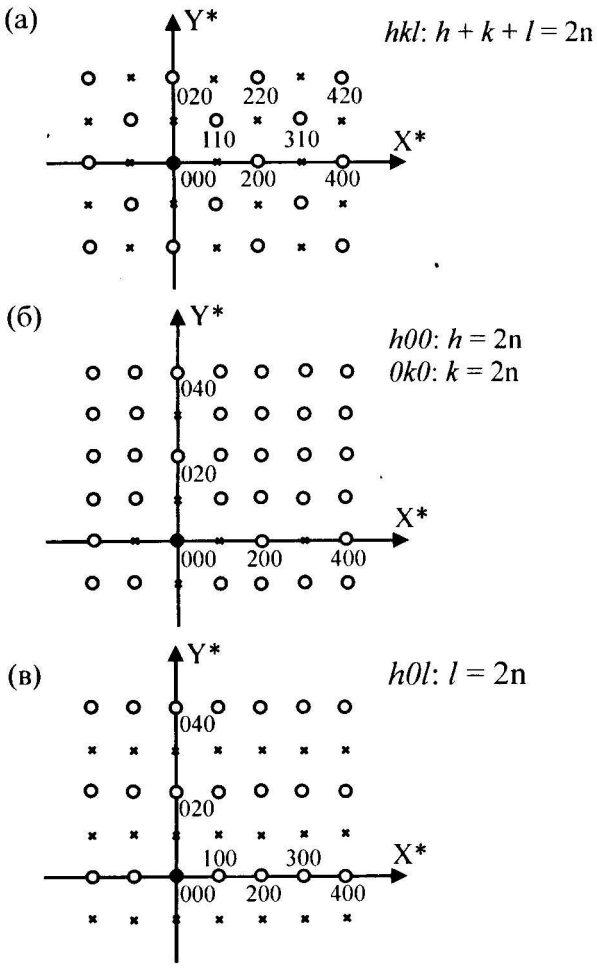


Рис. 3.2.2. Фрагменты сечений обратной решетки для пространственных групп: (а) Im3, (б) $P2_12_12$, (в) P2/c,

O – возможные отражения, × – запрещенные отражения

Конфигурация (а): разрешенные узлы образуют в обратном пространстве решетку с периодом $2a^*$, эта решетка по расположению узлов имеет вид центрированной по всем граням; исходная структура в пространстве кристалла отвечает объемно-центрированной решетке.

Конфигурация (б): разрешенные узлы в обратном пространстве не образуют периодическую решетку, т.к. вдоль двух осей координат удвоенные периоды повторяемости ($2a^*$ и $2b^*$) нарушают общую периодичность узлов; исходная кристаллическая решетка – примитивная, в структуре действуют две винтовые оси второго порядка.

Конфигурация (в): разрешенные узлы на координатной плоскости x^*oz^* образуют сетку, периоды которой не воспроизводятся в общем объеме обратного пространства; исходная кристаллическая решетка – примитивная, в структуре действует плоскость скользящего отражения.

Итак, в каждом приведенном примере стандартная сетка обратной решетки, построенная согласно соотношениям параграфа 1.6.3, оказывается модифицированной за счет правил погасаний данной пространственной группы.

На этом основании представляется уместным вновь дополнить «досье различий» между понятиями кристаллической и обратной решеток. Для кристаллической решетки трансляционная периодичность одинаковых элементов структуры является исходным фундаментальным условием. Для обратной решетки условию периодичности подчинена только метрика, поскольку оси координат и позиции узлов обратного пространства жестко заданы осями и параметрами элементарной ячейки кристалла. Для итоговой (доступной эксперименту) конфигурации разрешенных узлов обратной решетки общая трансляционная периодичность отнюдь не является обязательным требованием. Так, в примерах, приведенных выше, показано, как общая трансляционная периодичность узлов обратной решетки утрачивается при наличии в структуре винтовой оси или плоскости скользящего отражения.

Для каждого конкретного кристаллического объекта обратная решетка строится, как «индивидуальный носитель» дифракционных характеристик. Следует подчеркнуть, что в

данном абстрактном образе представлены определенные уровни структурной информации, извлекаемые из структурного эксперимента. Видно, что анализ свойств симметрии объекта на уровне пространственной группы основан на правилах отбора для присутствующих узлов. Это означает, что для решения задачи о пространственной группе кристалла требуется определить по дифракционной картине индексы рефлексов (проиндицировать рентгенограмму); следующий этап – логический: следует проверить, действуют ли в полученном наборе специфические правила погасаний. Подчеркнем, что не всегда решение этой задачи лишь по рентгендифракционным данным оказывается принципиально однозначным. Неопределенность выбора связана с фундаментальной фазовой проблемой оптики : квадратичное детектирование не позволяет различить участие центра инверсии. Например, пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/m$ оказываются неразличимы по правилам погасаний. В подобных случаях экспериментатор получает лишь набор возможных «равноправных» вариантов пространственной группы для исследуемой структуры. Для однозначного выбора пространственной группы, кроме кристаллохимических (упаковочных и т.п.) умозаключений, может потребоваться привлечение дополнительных экспериментальных методик, в принципе чувствительных к феномену центросимметричности (например, двулучепреломление, пироэлектричество, пьезоэффект и другие).

Глава 3.3

РАССЕЯНИЕ НА КРИСТАЛЛЕ. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ЛАУЭ

3.3.1. Постановка задачи

После того, как рассмотрен эффект конструктивной интерференции при рассеянии группой атомов и введено понятие структурной амплитуды, полезно перейти к рассеянию кристаллом как совокупностью элементарных ячеек. Решение такой задачи является самодостаточным, поскольку позволяет независимо воспроизвести условия возникновения дифракционных максимумов и получить более полную систему сведений о свойствах обратного пространства.

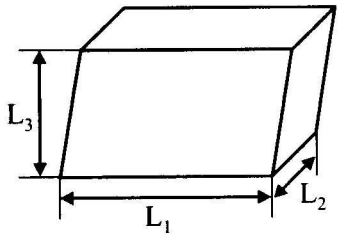


Рис. 3.3.1. К задаче о рассеянии на малом кристалле

Исходные предположения обозначаются термином *рассеяние на малом кристалле*:

1) кристалл имеет совершенную периодическую структуру;
2) кристалл малый, т.е. поглощение несущественно;
3) кристалл малый по сравнению с расстоянием до точки наблюдения (плоская волна, регистрация в дальнем поле).

Для упрощения аналитической формы представим кристалл в виде параллелепипеда с ребрами, ориентированными по осям решетки (рис. 3.3.1). Размеры кристалла $L_1=M_1a$, $L_2=M_2b$, $L_3=M_3c$, общее число элементарных ячеек $M=M_1M_2M_3$. Текущую нумерацию ячеек в кристалле обозначим целыми числами m, n, p; элементарная ячейка содержит N атомов; начало координат ячейки соответствует r_{mnp}; j-тый атом внутри ячейки имеет координату $r=r_{mnp}+r_j$. Общее число атомов в кристалле определяется, как $M\times N=M_1\times M_2\times M_3\times N$.

Значения индексов меняются в пределах:

$$m=0, 1, 2, \ldots\ldots, M_1-1,$$
$$n=0, 1, 2, \ldots\ldots, M_2-1,$$
$$p=0, 1, 2, \ldots\ldots, M_3-1,$$
$$j=1, 2, \ldots\ldots, N.$$

3.3.2. Схема решения

Можно записать амплитуду рассеяния j-того атома в ячейке номер [[mnp]] в направлении, соответствующем волновому вектору $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0=\mathbf{g}$ с учетом принятого обозначения и величины разности фаз по отношению к началу координат кристалла:

$$E_{mnp,j} = E_e f_j \exp(i2\pi\mathbf{rg}) = E_e \exp(i2\pi\mathbf{r}_{mnp}\mathbf{g}) f_j \exp(i2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g}).$$

Далее, требуется просуммировать по всем атомам кристалла и по всем четырем индексам:

$$E_k = E_e \sum_{m=0}^{M_1-1}\sum_{n=0}^{M_2-1}\sum_{p=0}^{M_3-1}\sum_{j=1}^{N}\exp(i2\pi\mathbf{r}_{mnp}\mathbf{g}) f_j \exp(i2\pi\mathbf{r}_j\mathbf{g}).$$

После разделения знаков суммирования получаем:

$$E_k = E_e \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp(i2\pi \mathbf{r}_{mnp}\mathbf{g}) \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i2\pi \mathbf{r}_j\mathbf{g}).$$

Видно, что последняя сумма (по «j») совпадает с выражением для структурной амплитуды из предыдущей главы. Надо помнить, однако, что вектор **g** *определен лишь как координата точки в обратном пространстве; условие, что это должен быть радиус-вектор узла обратной решетки, на данном этапе не вводится: "нам пока неизвестны уравнения дифракции".*

Далее записываем в сокращенном виде

$$E_k = E_e \cdot \Phi \cdot F.$$

Здесь

$$\Phi = \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp(i2\pi \mathbf{r}_{mnp}\mathbf{g}) \text{ – интерференционная функция Лауэ.}$$

Выписываются скалярные преобразования показателей экспонент. Векторы имеют вид

$$\mathbf{g} = \mu\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \nu\mathbf{c}^*,$$

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

Здесь μ, η, ν могут принимать целочисленные и дробные значения. Для скалярных произведений получаем:

$$\mathbf{gr}_{mnp} = m\mu + n\eta + p\nu,$$

$$\mathbf{gr}_j = x_j\mu + y_j\eta + z_j\nu.$$

В итоге

$$F(\mu\eta\nu) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(i2\pi(x_j\mu + y_j\eta + z_j\nu)),$$

$$\Phi(\mu\eta\nu) = \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp(i2\pi(m\mu + n\eta + p\nu)).$$

Переходя к интенсивностям, получаем:

$$J_k = \frac{c}{8\pi} \cdot |E_k|^2 = \frac{c}{8\pi} \cdot E_e^2 \cdot |F(\mu\eta\nu)|^2 \cdot |\Phi(\mu\eta\nu)|^2$$

или

$$J_k = J_e \cdot |F(\mu\eta\nu)|^2 \cdot |\Phi(\mu\eta\nu)|^2.$$

Здесь $|\Phi(\mu\eta\nu)|^2 = \Phi(\mu\eta\nu) \cdot \Phi^*(\mu\eta\nu)$ носит наименование *интерференционный фактор интенсивности.* Его поведение при изменении индексов μ, η, ν определяет избирательность рассеяния, т.е. условия возникновения максимумов интерференции.

Видно, что в тройной сумме по индексам возможно разделение на сомножители:

$$\Phi = \sum_{m=0}^{M_1-1} \exp(i2\pi m\mu) \cdot \sum_{n=0}^{M_2-1} \exp(i2\pi n\eta) \cdot \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp(i2\pi p\nu)$$

и

$$|\Phi|^2 = |\Phi_1(\mu)|^2 \cdot |\Phi_2(\eta)|^2 \cdot |\Phi_3(\nu)|^2.$$

Рассмотрим одномерный фрагмент как прогрессию

$$\Phi_1(\mu) = \sum_{m=0}^{M_1-1} \exp(i2\pi m\mu) = 1 + \exp(i2\pi\mu) + \exp(2 \cdot i2\pi\mu) + \ldots\ldots + \exp((M_1 - 1) \cdot i2\pi\mu).$$

Сумма такой прогрессии

$$\Phi_1 = \frac{\exp(M_1 \cdot i2\pi\mu) - 1}{\exp(i2\pi\mu) - 1}.$$

Теперь можно получить интерференционный фактор, как квадрат *sinc*-функции:

$$\Phi_1 \cdot \Phi_1^* = \frac{\sin^2(\pi M_1 \mu)}{\sin^2(\pi\mu)}.$$

Свойства интерференционной функции поясняются на схеме рис. 3.3.2. Видно, что эта величина обращается в нуль при всех

$$\mu = \frac{1}{M_1}, \frac{2}{M_1}, \ldots\ldots, \frac{M_1 - 1}{M_1}.$$

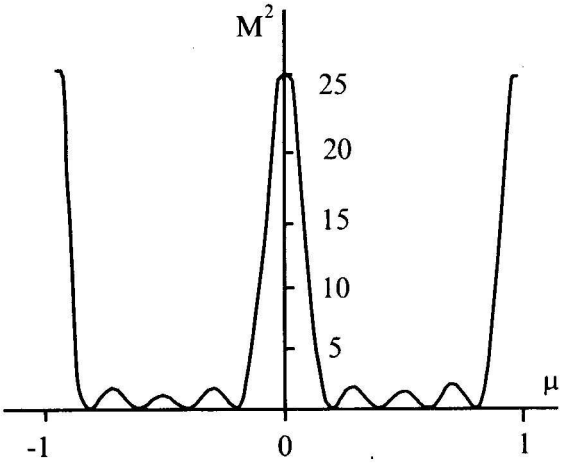


Рис. 3.3.2. Максимумы и минимумы интерференционной функции в одномерном распределении

При целых значениях μ=1, 2, 3,... обращаются в нуль и числитель, и знаменатель, возникает неопределенность; после дифференцирования по правилу Лопиталя получаем:

$$\frac{\sin^2(\pi M_1 \mu)}{\sin^2(\pi\mu)} = M_1^2$$

при любом целочисленном μ.

Таким образом, данное одномерное распределение имеет главные максимумы, систему нулей и побочные максимумы, показанные на рисунке. Соотношение высот максимумов: главный – 100, первый побочный – 4.5, второй побочный – 1.6 и т.д. Нули функции определяются параметром 1/M, иначе говоря, ширина максимума зависит от числа ячеек кристалла вдоль данной оси. В трехмерном описании положения главных максимумов требуют выполнения условия $\mu=h$, $\eta=k$, $\nu=l$.

$$|\Phi(hkl)|^2 = M_1^2 \cdot M_2^2 \cdot M_3^2.$$

Тогда общее выражение для интенсивности конкретного дифракционного максимума

$$J_k(hkl) = J_e \cdot M^2 \cdot |F(hkl)|^2.$$

Тем самым получен необходимый результат: фактически в проведенном рассмотрении воспроизводится дифракционное уравнение:
при *h*, *k*, *l* – целых числах дифракционный максимум задан $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0=\mathbf{g}(hkl)$.

При этом в пространстве волновых чисел фиксируется система точек для главных максимумов, которая и образует обратную решетку.

3.3.3. Форма и размеры узлов обратной решетки

Для рассматриваемого кристалла распределение интерференционной функции схематически изображается на рис. 3.3.3. Линейные размеры узлов (главных максимумов) вдоль каждой координатной оси обратной решетки заданы размером кристалла (числом ячеек) вдоль данного направления кристалла. Как видно из рис. 3.3.2, на графике *sinc*-функции расстояние от min до min в относительных единицах составляет $2/M_1$. В масштабе обратного пространства $\delta x^*=a^*2/M_1$. Тогда объем узла обратной решетки $V^*=8a^*b^*c^*/(M_1M_2M_3)$ связан обратным соотношением с объемом $V=abc(M_1M_2M_3)$ кристаллического объекта, участвующего в процессе дифракции.

Можно сделать количественные оценки. Имеем кристаллический образец – кубик со стороной $L_1=0.1$ мм$=10^{-2}$ см; элементарная ячейка $a=10$Å$=10^{-7}$ см; число ячеек $M_1=L_1/a=10^5$; ширина узла обратной решетки $\delta x^*=2\cdot10^{-6}$ Å^{-1} ; используется K_α-излучение медного анода $\lambda=1.54$ Å, $|\mathbf{k}|=0.65$ Å^{-1}. Согласно построению рис. 3.3.3, угловая ширина дифракционного максимума в направлении вектора **k** оценивается как

$$\delta\theta=\delta x^*/|\mathbf{k}|=3.08\cdot10^{-6} \text{ радиан} \approx 0.2 \text{ угловых секунды.}$$

Последовательный анализ свойств интерференционной функции в соответствии с общими принципами дифракции Фраунгофера обеспечивает более полное описание «субструктуры» распределения интенсивности внутри ячейки обратной решетки. В терминах физической оптики функция Ф определена в обратном пространстве и каждый узел (максимум) описывается как фурье-образ внешних форм кристаллического объекта. Здесь уместно подчеркнуть снова разделение понятий:

метрика обратного пространства – это в большей степени формальная математическая проблема;

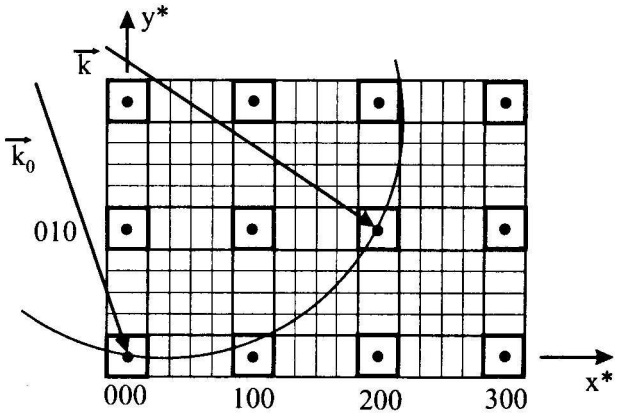


Рис. 3.3.3. Распределение интерференционной функции в сечении обратной решетки: точки – позиции главных максимумов, линии – «нули функции», главные и побочные

обратная решетка и вид интерференционной функции – это образное представление конкретного физического эксперимента; здесь на конфигурацию влияют размер кристалла, участвующего в дифракции, длина волны, геометрия экспериментальной схемы.

В этом подходе становится понятным распространенный термин – обратная решетка как «F^2-тело». Распределение интерференционного фактора накладывает основные условия на пиковую интенсивность и профиль дифракционного максимума в конкретном эксперименте. В рассмотренном выше примере размытие рефлекса оказалось незначительным. Как будет показано в части 4, существуют своеобразные ситуации физического материаловедения (нанокристаллы, двумерные слои на кристаллической поверхности, структура дисперсионно-твердеющих сплавов, постоянных магнитов и др.), где особенности дифракционного эксперимента контролируются резко анизотропной формой узла обратной решетки.

Глава 3.4

РАЗЛОЖЕНИЕ В РЯД ФУРЬЕ И ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

3.4.1. Трехмерный ряд электронной плотности

Основные положения для рентгеновской расшифровки атомной структуры основываются на представлении кристалла в виде непрерывного периодического распределения электронной плотности. Эта физическая модель, не требующая учета атомных ядер, обоснована реальными характеристиками упругого рассеяния электромагнитного излучения в твердых телах (см. гл. 3.1).

Краткое изложение постановки задачи начнем с интегральной формы записи структурной амплитуды, представленной ранее:

$$F(\mathbf{g}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi(\mathbf{rg}))dV.$$

Это достаточно общее выражение для оптической задачи (в приближении Фраунгофера) о рассеянии плоской волны, в принципе, пригодно и для атома, и для молекулы; в данном случае субъектом рассеяния считается элементарная ячейка кристалла.

Перейдем к записи для фазы через скалярные произведения в показателе экспоненты; напомним обозначения из гл. 1.6:

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}.$$

Здесь h, k, l – целые числа для данного отражения; координаты x, y, z принимают значения от 0 до 1;

$$x = \frac{x_1}{|\mathbf{a}|}, \quad y = \frac{y_1}{|\mathbf{b}|}, \quad z = \frac{z_1}{|\mathbf{c}|},$$

x_1, y_1, z_1 – координаты точки в ангстремах.

С учетом сказанного можно записать:

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x,y,z)\exp(i2\pi(hx + ky + lz))dx\,dy\,dz_1 =$$
$$= V_o \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x,y,z)\exp(i2\pi(hx + ky + lz))dxdydz.$$

Теперь сформулируем свойство функции $\rho(xyz)$. Распределение электронной плотности удовлетворяет условиям Дирихле: функция непрерывная, периодическая в трех измерениях, имеет производную в каждой точке x, y, z. Соответственно, возможно разложение в трехмерный ряд Фурье:

$$\rho(xyz) = \sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty}\sum_{-\infty}^{\infty} K_{pqr}\exp(-i2\pi(px + qy + rz)).$$

Записана экспоненциальная форма ряда как самая компактная. Здесь коэффициенты $K_{pqr}=A_{pqr}-iB_{pqr}$ суть комплексные величины, зависящие только от p, q, r.

Справка из математики для одномерного случая.

1) *Исходная запись ряда Фурье*

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}(a_n \cos(2\pi n\frac{x}{a}) + b_n \sin(2\pi n\frac{x}{a}));$$

2) *Центросимметричная форма того же ряда*

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty}(A_n \cos(2\pi n\frac{x}{a}) + B_n \sin(2\pi n\frac{x}{a}));$$

3) *«Косинусная» форма записи*

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} C_n \cos(2\pi n\frac{x}{a} - \varphi_n),$$

$$f(x) = C_o + \sum_{n=1}^{\infty} 2C_n \cos(2\pi n\frac{x}{a} - \varphi_n);$$

4) *Экспоненциальная форма*

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} K_n \exp(-i2\pi n\frac{x}{a});$$

Сквозная связь между коэффициентами альтернативных форм записи

$$K_n = C_n \exp(-i\varphi_n) = A_n + iB_n;$$

$$A_n = A_{-n} = \frac{a_n}{2};\quad B_n = -B_{-n} = \frac{b_n}{2};\quad K_n = \frac{a_n}{2} + i\frac{b_n}{2}.$$

Далее используется стандартная логическая схема задачи о коэффициентах ряда Фурье:

1) Подставляем разложение $\rho(xyz)$ в интегральную форму $F(hkl)$:

$$F(hkl) = \sum_p \sum_q \sum_r \int_0^1\int_0^1\int_0^1 V_o K_{pqr} \exp\{-i2\pi(px+qy+rz)\}\cdot\exp\{i2\pi(hx+ky+lz)\}dxdydz.$$

Здесь V_0 – объем элементарной ячейки.

2) Рассмотрим преобразования интеграла вида

$$\int_0^1 \exp\{i2\pi((h-p)x)dx = \int_0^1 \cos(2\pi(h-p)x)dx + i\int_0^1 \sin(2\pi(h-p)x)dx =$$

$$= \frac{\sin(2\pi(h-p))}{2\pi(h-p)} + i\left(\frac{-\cos(2\pi(h-p))}{2\pi(h-p)} + \frac{1}{2\pi(h-p)}\right).$$

При h и p целых всегда интеграл равен нулю, кроме случая $h=p$, когда неопределенность раскрывается как $\sin(0)/0=1$. Это означает, что в полной форме ряда всегда $F(hkl)=V_0K_{hkl}$, т.е. из тройной суммы сохраняется единственный член, для которого $p=h$, $q=k$, $r=l$.

3) Итак, коэффициент ряда:

$$K_{hkl} = \frac{F(hkl)}{V_0}.$$

Для нулевого члена ряда

$$K_{000} = A_{000} = \frac{F(000)}{V_0} = \bar{\rho}(xyz),$$

то есть среднему значению функции по периоду разложения. Возможна и другая запись для структурной амплитуды в направлении падающего луча:

$$F(000) = V_0 \iiint \rho(xyz)dxdydz = \sum_{j=1}^{N} Z_j.$$

Таким образом, получена итоговая формула

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl)\exp(-i2\pi(hx+ky+lz))$$

Обратим внимание на соответствие размерности $[\rho(xyz)]=см^{-3}$. Уместно здесь привести альтернативные формы ряда. Используем

$$F(hkl) = |F(hkl)|\exp(i\alpha_{hkl}),$$

$$\text{где } |F(hkl)| = \sqrt{F_A^2(hkl)+F_B^2(hkl)};$$

$$tg(\alpha_{hkl}) = \frac{F_B(hkl)}{F_A(hkl)}.$$

В этих обозначениях

[I]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}|F(hkl)|\cos[2\pi(hx+ky+lz)-\alpha_{hkl}];$$

[II]:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}F_A(hkl)\cos[2\pi(hx+ky+lz)] - iF_B(hkl)\sin[2\pi(hx+ky+lz)].$$

3.4.2. Семейство волн Фурье и обратная решетка кристалла

Центр симметрии обратной решетки. Полученные аналитические выражения полезно использовать для физической трактовки конфигурации обратной решетки и особенностей дифракционного эксперимента.

Обращаем внимание, что в ряд с комплексными коэффициентами разложена несомненно вещественная величина – распределение $\rho(xyz)$ электронной плотности. Это возможно только при выполнении условия: каждому члену ряда сопоставляется входящий в сумму комплексно-сопряженный член ряда, и тогда сумма ряда становится вещественной. Тем самым, задана жесткая связь между коэффициентами Фурье:

$$F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}) = F^*(hkl)$$

и, значит,

$$|F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})| = |F(hkl)|,\ \alpha(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}) = -\alpha(hkl).$$

Отсюда следует, что реальный образ обратной решетки, или F^2-тело, обладает центром инверсии в начале координат (000); иначе говоря, два узла решетки (hkl) и $(-h\,-k\,-l)$ всегда имеют одинаковый «вес». Напомним, что интенсивность определяется, как $J \sim F^2$. Следовательно, если в расположении и интенсивностях дифракционных максимумов на рентгенограмме установлен центр инверсии, это еще не свидетельствует о центросимметричной точечной группе кристалла. *Например, кристалл с точечной группой 2 при съемке вдоль особой оси покажет на лауэграмме пятна, расположенные в соответствии с осью второго порядка. Если повернуть кристалл и расположить ось 2 перпендикулярно первичному пучку, на лауэграмме расположение пятен будет демонстрировать плоскость зеркальной симметрии. Эта симметрия «m» получилась, как результат перемножения поворотной оси кристалла и центра инверсии, всегда присутствующего в обратной решетке. Из этого примера следует, что и кристаллы группы 2, и кристаллы группы m, дадут на лауэграмме такую же (по симметрии) картину, как 2/m. Этот феномен, основанный на общей для оптики проблеме квадратичного детектирования, в литературе иногда обозначается как «закон Фриделя».*

Таким образом, съемка лауэграмм позволяет установить сингонию кристалла и точечную группу «с точностью до центра инверсии». Поэтому в литературе используется термин лауэвский класс для обозначения симметрии всех возможных узоров пятен на лауэграммах.

3.4.3. Об обратной задаче дифракции. Синтез Фурье

Узлы (hkl) и (–h–k–l) – образ синусоидальной волны электронной плотности. Если использовать форму [I] разложения в ряд, можно записать:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0}\sum_{h=-\infty}^{\infty}\sum_{k=-\infty}^{\infty}|F(hk0)|\cos[2\pi(hx+ky)-\alpha_{hk0}]+$$

$$+\frac{2}{V_0}\sum_{h=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=1}^{\infty}|F(hkl)|\cos[2\pi(hx+ky+lz)-\alpha_{hkl}].$$

Каждый член ряда соответствует определенному значению аргумента $hx+ky+lz$=const. Если рассматривать разложение для конкретной точки (*xyz*), данное выражение характеризует в кристалле некоторую плоскость, параллельную узловой плоскости (*hkl*) и проходящую через (*xyz*). Тогда следует учесть, что при $hx+ky+lz$=const определено значение электронной плотности ρ=const. Следовательно, распределение, соответствующее одному члену ряда, есть плоская, неподвижная (замороженная) волна электронной плотности: ориентация волны задана вектором нормали к плоскости (*hkl*); период синусоиды определяется порядком отражения из *d*/*n*.

Далее, примем во внимание известный результат дифракционной оптики – при дифракции на синусоидальной решетке рассеивающих центров существуют только максимумы порядков 0, +1, –1. Тогда естественным образом каждая пара узлов (*hkl*) и (*–h –k –l*) рассматривается как первые (+,–) порядки дифракционных максимумов от синусоидального распределения плоских волн. Следовательно, каждый узел (пара узлов) обратной решетки сопоставляется с одной гармоникой трехмерного ряда Фурье.

Итак, обратная решетка дает полное формальное представление о совокупности дифракционных максимумов данного кристалла и о семействе волн Фурье, путем суммирования которых можно получить представление о распределении рассеивающей материи (электронной плотности). При этом, ограничение числа узлов (числа членов ряда) равносильно уменьшению апертуры при формировании изображения в оптике видимого света.

В проведенном рассуждении может создаться упрощенное мнение относительно тактики расшифровки неизвестной кристаллической структуры. Действительно, в принципе верно, что для воссоздания вещественного значения электронной плотности в данной точке (*xyz*) элементарной ячейки требуется «всего лишь» определить экспериментально достаточно большое количество коэффициентов ряда (структурных амплитуд) и затем произвести необходимое суммирование. Далее такое же суммирование проводится для полной серии точек внутри элементарной ячейки. Полученные данные позволяют построить изолинии (замкнутые поверхности) распределения электронной плотности в ячейке. Центры таких поверхностей должны соответствовать позициям центров атомов в ячейке.

В реальной практике такой путь (синтез Фурье) заметно усложняется, поскольку, как указано выше, препятствием является определение фазы для структурной амплитуды. В этой связи для полного решения структурной задачи разработаны достаточно сложные экспериментальные и расчетные схемы. Коротко о стандартном пути расшифровок будет сказано в следующей части. Здесь мы лишь остановимся на одной из аналитических схем, использующей доступный в эксперименте параметр – квадрат модуля структурной амплитуды.

3.4.4. Синтез Паттерсона

Пространство межатомных векторов. Рассмотрим подробнее выражение структурного фактора F^2:

$$|F(\mathbf{g})|^2 = F(\mathbf{g})\cdot F^*(\mathbf{g}) = \sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{N} f_n f_m \exp(i2\pi[(\mathbf{r}_n-\mathbf{r}_m)\mathbf{g}]),$$

суммирование по «n» и «m» независимое. Заметим, что здесь представлена зависимость структурного фактора не от координат, а от межатомных векторов. Обозначаем составляющие межатомных векторов в специальном пространстве

$$\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m = \mathbf{a}u_{nm} + \mathbf{b}v_{nm} + \mathbf{c}w_{nm} = \mathbf{a}u_j + \mathbf{b}v_j + \mathbf{c}w_j .$$

Тогда можно записать:

$$|F(hkl)|^2 = \sum_{j=1}^{M} q_j \exp(i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)) .$$

Таким образом, введено пространство межатомных векторов; в этом пространстве имеются «узлы», которые располагаются в точках $u_j v_j w_j$ и имеют «вес» $q_j = f_n f_m$. Межатомные векторы откладываются от общего начала координат, и их число определяется $M=N^2$. Учтем совпадение в начале координат всех узлов с нулевым модулем межатомного вектора и получим $M=N^2-N$. На рис. 3.4.1 произведены некоторые формальные построения для предмета из трех точек. Видно, что результатом является мотив точек, имеющий центр инверсии в начале координат. Из этого следует, что для структурного фактора остаются только вещественные слагаемые

$$|F(hkl)|^2 = \sum_{j=1}^{M} q_j \cos(2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)) .$$

Для перехода к интегральной форме записи вводится функция $P(uvw)$, связанная преобразованием Фурье со структурным фактором. Далее можно записать:

$$|F(hkl)|^2 = \int_{V_0} P(uvw)\exp(i2\pi(hu + kv + lw))dV_{uvw} .$$

Устанавливаем связь между $P(uvw)$ и $\rho(xyz)$:

$$F(hkl)\cdot F^*(hkl) = \int_{V_0} \rho(x'y'z')\exp(i2\pi(hx' + ky' + lz'))dV' \int_{V_0} \rho(xyz)\exp(-i2\pi(hk + ky + lz))dV ,$$

и после переобозначений $x'=x+u$, $y'=y+v$, $z'=z+w$

$$|F(hkl)|^2 = \int_{V_0} \left\{ \int_{V_0} \rho(xyz)\cdot\rho(x+u, y+v, z+w)dV \right\} \exp(i2\pi(hu + kv + lw))dV_{uvw} .$$

Здесь выбран маршрут интегрирования – вектор с составляющими перемещается по всей ячейке, а затем изменяются параметры вектора. Итоговая запись:

$$P(uvw) = \int_{V_0} \rho(xyz)\cdot\rho(x+u, y+v, z+w)dV .$$

Это определение межатомной функции с точностью до постоянного множителя. Здесь $\rho(xyz)$ и $(x+u, y+v, z+w)$ есть электронная плотность на концах вектора.

Величина $P(uvw)$ носит наименование – *функция Паттерсона* и соответствует в математике термину *функция автокорреляции* (*самосвертки*).

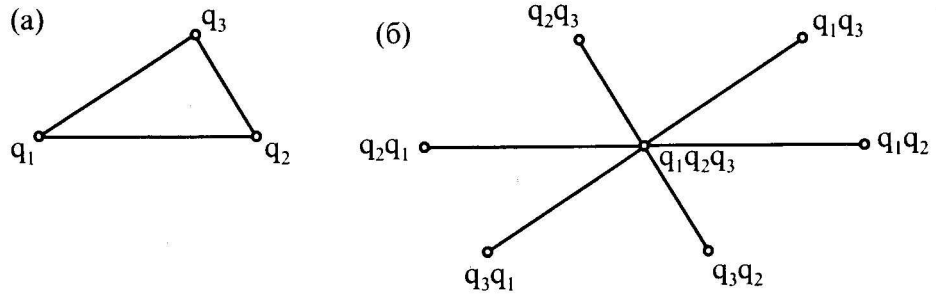


Рис. 3.4.1. (а) – предмет из трех точек ; q_j – светимости точек; (б) – конфигурация функции Паттерсона; $q_j q_k$ – светимости точек

Этот вывод выражения функции межатомных векторов иллюстрирует формальную аналогию взаимосвязей через Фурье-преобразования Ф:

$$F \xrightarrow{\Phi} \rho(xyz),$$

$$|F|^2 \xrightarrow{\Phi} P(uvw).$$

Тогда по аналогии можно записать разложение Р-функции в ряд, и после преобразований будет получено:

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_l |F(hkl)|^2 \exp(-i2\pi(hu + kv + lw)).$$

Этот ряд содержит только суммирование по косинусам без фазовых констант.

Итак, ввиду квадратичного детектирования наблюдаемая дифракционная картина кристалла не есть фурье-преобразование предмета, а соответствует некоторой функции автокорреляции предмета. Если пользоваться терминологией голографии, восстановление структуры кристалла из его дифракционной картины дает распределение функции автокорреляции как усложненный образ предмета в пространстве межатомных векторов.

Можно кратко перечислить особенности этого распределения :

1) функция вещественная;

2) коэффициенты ряда вещественные и положительные, т.е. все гармоники разложения проходят гребнями через начало координат;

3) распределение P(uvw) имеет ту же периодичность, что и (xyz);

4) число максимумов $N^2 - N$ *значительно превышает число* N*-атомов в ячейке;*

5) вес каждого максимума определяется произведением атомных номеров $\int P_{nm} dV_{uvw} = Z_n \cdot Z_m$;

6) максимумы расположены в точках (uvw) пространства межатомных векторов, максимумы более размыты, чем (xyz);

7) максимумы Р-функции связаны попарно центром инверсии в начале координат.

Поскольку коэффициенты ряда непосредственно извлекаются из экспериментально измеренных интенсивностей, использование межатомной функции может обеспечить определенное продвижение в структурной расшифровке. Это значит, что распределение *P(uvw)* вычисляется без предварительной структурной модели, и истинная конфигурация атомов в ячейке представлена частью сложного узора межатомной функции. Дальнейший путь решения структурной задачи здесь содержит свои сложности – симметрия векторной системы содержит «избыточный» центр инверсии, выделение истинного мотива расположения атомов в ячейке требует специальных подходов и т.п. Тем не менее на определенных стадиях данная процедура оказывается реальной и находит практическое применение в лабораториях.

Глава 3.5
ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕФЛЕКСОВ. ЭФФЕКТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

3.5.1. Интегральная интенсивность

Проведенное в предыдущих параграфах рассмотрение позволило получить выражение для интенсивности рефлекса, если кристаллический объект содержит M элементарных ячеек $J_k(hkl) = J_e \cdot M^2 \cdot |F(hkl)|^2$. Данная зависимость позволяет делать предварительные оценки, однако для интерпретации реального эксперимента должна быть дополнена специальными сомножителями. Важнейшие множители, или факторы интенсивности, рассматриваются ниже.

Фактор интегральности. Учитывает реальный отказ от упрощающих предположений : строгая монохроматичность излучения, строго параллельный первичный пучок, идеальное строение кристалла без разбиения на блоки и т.д. В эксперименте все нарушения такого рода условий должны приводить к изменению высоты и формы дифракционного максимума. Схематически влияние расходимости пучка представлено на рис. 3.5.1 – здесь на месте «безукоризненно узкого» максимума появляется система пиков, которые при взаимном наложении определяют размытие и снижение высоты суммарного рефлекса. Аналогичный эффект может быть связан с мозаичностью кристалла. В обобщенной форме можно говорить об учете неидеальностей такого рода при построениях в обратном

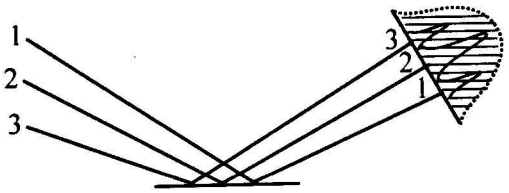


Рис. 3.5.1. Дифракционный максимум как суперпозиция пиков

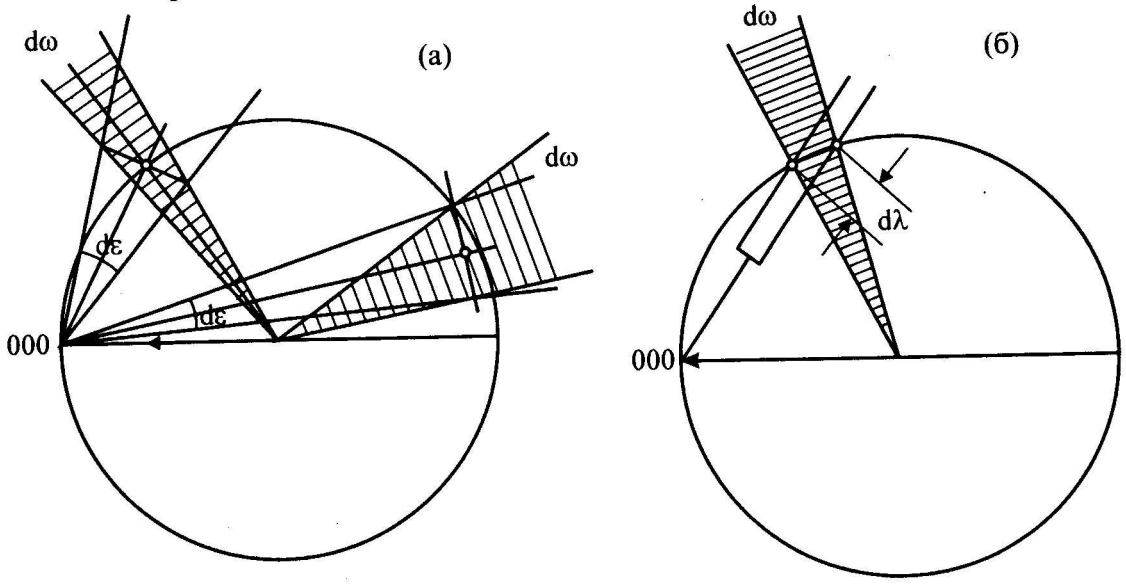


Рис. 3.5.2. (а) – дисперсия по углу разориентации; (б) – дисперсия по длине волны

пространстве. Например, расходимость (и немонохроматичность) первичного пучка отображается как размытие сферы Эвальда; многочисленные разориентированные блоки изображаются как размытие каждого из узлов обратной решетки вокруг идеального положения. В практическом плане это означает, что нельзя характеризовать дифракционный максимум только измерением его высоты. Теперь необходимой регистрируемой характеристикой становится интегральная интенсивность $J_{инт}$. Эта величина при первоначальном рассмотрении $|\Phi|^2$-функции на рис. 3.3.3 определяет только пропорциональность интенсивности рассеивающему объему кристалла. В реальном эксперименте требуется учесть, согласно схеме рис. 3.5.2(а): разброс ε-угла разориентации блоков кристалла вблизи отражающего положения для одного направления падающего луча; варьирование телесного угла ω-ориентации дифракционного луча при неподвижном кристалле. Для методов вращения и порошка это соответствует интегрированию, согласно $J_{инт}=\int\int_{\varepsilon\,\varpi} J_k d\omega d\varepsilon$.

При съемке в полихроматическом излучении (метод Лауэ) кристалл не вращается, но варьируется длина волны λ. Тогда, согласно схеме рис. 3.5.2(б), можно записать

$$J_{инт} = \int\int_{\delta\lambda\,\varpi} J_k d\varpi d\lambda.$$

Результаты интегрирования всегда задают дополнительную угловую зависимость в виде множителя L для интегральной интенсивности. Форма этого множителя (*фактор Лоренца*) зависит от дифракционной схемы.

Практически важный пример действия углового множителя – метод порошка. В этом случае $L\sim 1/\sin 2\theta$. Далее используется угловая зависимость для рассеяния неполяризованного излучения на электроне, согласно формуле Томсона (см. параграф 3.1.1), и при этом учитывается распределение интенсивности по дебаевскому кольцу. Итоговый – *Лоренца-поляризационный угловой фактор* –выглядит, как $L'=(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2\theta\cos\theta)$.

Этот фактор имеет существенную немонотонную зависимость от дифракционного угла:

θ^0	1	5	10	20	30	40	80	89
L′	6560	260	63	14	6	3	11	115

Из данных таблицы следует, что угловое положение максимума определенным образом контролирует его относительную интенсивность в общей дифракционной картине. Так, при малых углах θ линии оказываются ярче. Поэтому соотношение интенсивностей двух линий не сохраняется, если использовать для съемки одного вещества трубки с разными анодами; например, при переходе от Cu- к Mo-аноду использование жесткого излучения делает угловую зависимость интенсивностей более резкой.

Фактор поглощения. Прохождение рентгеновских лучей через вещество всегда сопровождается разнообразными процессами ослабления первичного пучка, из которых самый существенный – фотоэлектрическое поглощение. Для нашего изложения достаточно учесть, что интенсивность J прошедшего пучка связана с интенсивностью первичного пучка J_0 экспоненциальной зависимостью $J=J_0e^{-\mu d}$, где d – толщина слоя, $\mu=1/d\ln(J_0/J)$ – линейный коэффициент поглощения как характеристика вещества; размерность величины $[\mu]=см^{-1}$.

В формуле интегральной интенсивности множитель поглощения учитывается в виде функции $A(\mu,l',l'')=1/V\int_V e^{-\mu(l'+l'')}dV$. Здесь l' – путь первичного пучка от входа в образец до элемента объема, l'' – путь дифрагированного луча от элемента объема до границы кристалла. Этот фактор принимает максимальное значение $A=1$ при $\mu=0$, когда кристалл прозрачен. Соответственно при $A=0$ кристалл полностью непрозрачен.

Если μ является характеристикой вещества, то пути лучей связаны с размерами, формой и ориентацией кристалла. Общей закономерностью является увеличение фактора A с возрастанием угла θ, поскольку возрастает доля лучей, рассеянных поверхностным слоем. Известны разработки, в которых для поглощающего кристалла влияние толщины образца на интенсивность максимума рассматривается как задача «на оптимум». Учитывается, что больший рассеивающий объем должен повышать яркость рефлекса, но при

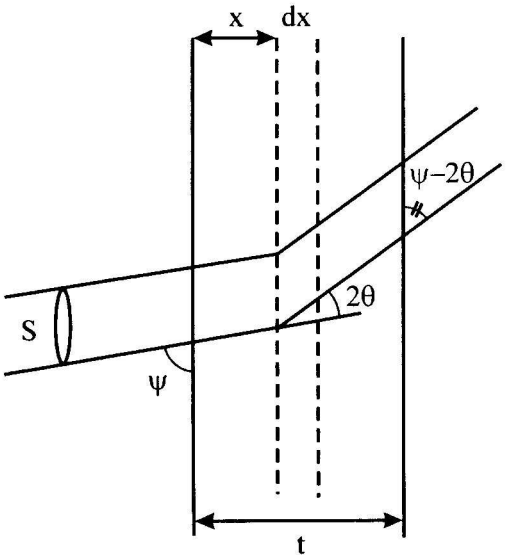


Рис. 3.5.3. К аналитической форме фактора поглощения

этом на выходе из образца удлинение путей дифрагированного луча снижает его интенсивность. В примере (рис. 3.5.3) съемки на прохождение путь первичного луча $l'=x/\sin\psi$, путь дифрагированного луча задан $l''=(t-x)/\sin(\psi-2\theta)$. Далее проводится подстановка в интегральную формулу и ищется толщина t^*, для которой интенсивность линии окажется максимальной. В простой геометрии – нормальное падение ($\psi=\pi/2$) первичного пучка на плоский образец – только дифракционный угол определяет результат

$$\mu t^*=\ln \sec 2\theta/(\sec 2\theta-1).$$

Фактор повторяемости. Имеет приложение для съемки поликристаллических образцов. Происхождение этого фактора определяется симметрией кристалла. В главе 1.6 при характеристике дебаевского метода указывалось, что в обратном пространстве образ поликристаллического объекта есть система концентрических сфер. Эти сферы с радиусами $1/d_{hkl}$ имеют общий центр в узле (000), на каждой сфере густота и равномерность заполнения точками определяется зернистым строением образца. Из этой модели следует, что вклад в интенсивность каждой дебаевской линии могут дать отражающие плоскости с различными индексами, если соответственные d – межплоскостные расстояния – одинаковые. Условия такого совпадения при различных комбинациях индексов определяются геометрическими свойствами решетки. Наглядный пример для ортогональных сингоний:

кубич.	тетрагон.	орторомб.
$1/d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2$	$(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2$	$h^2/a^2+k^2/b^2+l^2/c^2$

Видно, что комбинаторика для кубической сингонии допускает взаимные замены индексов $\{hkl\}$ и их знаков без изменения межплоскостного расстояния d_{hkl}.

Для тетрагональной сингонии $d_{hkl}=d_{khl}\neq d_{lhk}$, что означает, например, расщепление линии $(110)_{куб}$ на $(110)_{тетр}+(101)_{тетр}$, если произошел фазовый переход куб-тетрагон. Деформация решетки с понижением симметрии до орторомбической приведет к последующему снятию вырождения и увеличению числа линий. Из этого рассуждения видно, что интенсивности дебаевских линий при полностью беспорядочном распределении ориентаций кристаллических зерен определяются симметрией, конкретно точечной группой кристалла. Соответствующий множитель, *фактор повторяемости* p, может принимать значения от 2 до 48 в соответствии с кратностью общих и частных орбит плоскостей в данной точечной группе.

Рабочая формула интенсивности для поликристаллических материалов.

Можно представить сказанное выше в виде формулы для расчета интенсивности дебаевской линии с индексами (hkl) :

$$J(hkl)=L'(\theta)A(\theta)p|F(hkl)|^2.$$

В практических расчетах роли сомножителей естественным образом различаются.

1) Ведущей величиной, в которую заложены данные о координатах атомов в ячейке, является *структурный фактор*.

Здесь уместно подчеркнуть, что температурный множитель, о котором шла речь в главе 3.1, есть величина, связанная с форм-фактором отдельного атома $f = f_0 \exp(-B\frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2})$. Следовательно, если в структуре присутствуют атомы разных сортов, учет влияния температуры требует знания дебаевского фактора «B» для каждого из компонентов структуры. В упрощенном варианте (и для однокомпонентных структур) можно использовать *температурный фактор* $\{_0\exp(-B\frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2})\}^2$ как самостоятельный сомножитель формулы интегральной интенсивности.

2) *Фактор повторяемости* «p» как целочисленный «скачущий» параметр однозначно задается точечной группой симметрии.

3) *Фактор поглощения* A(θ) оказывается менее строгим параметром, вычисление которого требует внимания к внешней форме и размерам исследуемого образца.

4) *Угловой фактор* L′ является стандартной табулированной величиной.

5) *В дополнение к сказанному – замечания о взаимном перекрытии дебаевских линий. В практике работы с поликристаллическими материалами кубической сингонии необходимо иметь в виду возможный «чисто арифметический» эффект совпадения межплоскостных расстояний для разных наборов индексов. Так, одинаковому значению* $h^2+k^2+l^2=9$ *удовлетворяют плоскости (300) и (221), не связанные операциями симметрии; другие примеры: (411)+(330), или (621)+(540)+(443) – где сумма* $h^2+k^2+l^2$ *равна 18 и 41 соответственно. В случае таких совпадений (возможность которых определяется численным значением суммы квадратов индексов), полный расчет интенсивности следует вести отдельно для каждой линии.*

Промежуточный комментарий. Данный параграф в определенной степени завершает изложение оптических принципов, на которых основан анализ данных дифракционного эксперимента при исследованиях кристаллической структуры. Следует иметь в виду, что содержание части 3 далеко не исчерпывает многообразие возможных структурных задач. Необходимая лаконичность текста позволяет лишь наметить группировку проблем, принципиально различающихся в экспериментальной постановке. В этой разбивке можно обозначить большой набор ключевых слов, как-то – *полная расшифровка ранее неизвестной структуры, аттестация структурных параметров материала с известной структурой, фазовый анализ, построение диаграмм состояния, структурные особенности и основные свойства материалов (сплавы, сегнетоэлектрические, сверхпроводящие кристаллы, элементная база микроэлектроники и т.д., и т.п.), фазовые структурные превращения.* Примеры экспериментальных задач из этого списка представлены в части 4. Здесь уместно подчеркнуть, что, несмотря на весьма значительные различия в экпериментальной постановке, в указанных рентгенооптических задачах просматривается их принципиальная общность. Речь идет о том, что уровень (не-)совершенства структуры объекта допускает использование изложенного выше упрощенного варианта теории рассеяния. В литературе для этого используется термин – *кинематическая теория*. Ценность и действенность результатов, построенных на кинематической теории, убедительно демонстрируется в многолетней успешной практике рентгенографии: огромный массив современных данных о структуре твердых тел, расшифровка (отмеченная нобелевскими премиями) структуры сложнейших биологических объектов, установление структурных механизмов при создании материалов высокой технологии, экспериментальное обнаружение апериодических кристаллов... и список можно еще легко продолжать.

3.5.2. Парадоксы теории. Первичная экстинкция

Общие замечания. В ходе развития рентгенографии выявился специфический класс задач, в которых существенным условием является либо самая высокая степень совершенства структуры, либо контролируемый уровень дефектов и конкретных несовершенств в строении кристаллов. Значение таких исследований обосновывается потребностями практики и смежных областей физики. В действительности, известно, что определенная часть физико-химических свойств материала задана его правильной кристаллической структурой. Существуют также вполне фундаментальные характеристики, достижение которых контролируется развитой системой дефектов кристаллической структуры – смещением атомов с заданных позиций в ячейке, направленным локальным искажением атомных слоев и др. Примерами таких *структурно-чувствительных* свойств являются и параметры прочности сплава, и удельное электросопротивление, и коэрцитивная сила постоянных магнитов. Соответственно в терминологии современного физического материаловедения введено разделение понятий *идеальная* (*совершенная*) либо *реальная* структура кристалла. В реестр компонентов реальной структуры входят точечные дефекты, дислокации, плоскостные дефекты плотнейшей упаковки, границы блоков, границы зерен в поликристалле, трехмерные кластеры и ряд других. Опыт показывает, что дифракцион-

ные эксперименты успешно используются совместно с другими микроскопическими методиками при анализе системы дефектов в несовершенных кристаллических объектах.

Парадокс возникает, когда совершенной структурой обладает кристалл в объеме, соизмеримом с линейными размерами первичного пучка на всю глубину проникновения в образец. В рамках данного курса полезно обратить внимание на своеобразный (даже уникальный) набор оптических задач, связанный с (почти) идеальной структурой кристалла макроскопических размеров. Развитие таких работ началось вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей и является в настоящее время развитой ветвью анализа, объединяемой термином – *эффекты динамической теории.*

На этом фоне интересно познакомиться с критической формулировкой П.Эвальда в мемориальной лекции 1964г. *Перечисляются допущения кинематической теории: при рассеянии каждый атом становится источником вторичной сферической волны; угловое распределение таково, будто каждый атом есть самостоятельно излучающий диполь; пренебрегается двойным и многократным рассеянием, т.е. на каждый атом действует только первичная и не действуют вторичные волны от других атомов; рассеянная и вторичная волны движутся в веществе со скоростью света в пустоте (показатель преломления =1). В итоге, теория оказывается сравнительно примитивной – например, условно «нарушается» закон сохранения энергии, поскольку первичная волна не уменьшается (в процессе упругого рассеяния), при прохождении через кристалл и вторичные когерентные лучи как бы не имеют источника энергии.*

Первичная экстинкция.

В основу динамической теории, таким образом, должен быть заложен отказ от первого борновского приближения. Это означает, что учитывается взаимодействие и соответствующий обмен энергией для волны «прямо прошедшей» через атомную плоскость с дифрагированными волнами. Простейший ход рассуждений поясняется с помощью схемы на рис.3.5.4. Предполагается, что первичный луч S направлен на систему плоскостей под углом, заданным уравнением Брэгга-Вульфа. Тогда при каждом прохождении атомной плоскости некоторая (малая) часть энергии отдается отраженному лучу, обозначенному Т. Каждый из таких лучей (например, T_1) в принципе способен испытать вторичное отражение. Сформированный при этом луч S_{01} имеет то же направление, что и первичный пучок S. Теперь следует принять во внимание фазовые соотношения и потерю полуволны ($\pi/2$) при дифракционном «отражении». Это означает, что дважды отраженная волна S_{01} приобретает сдвиг фазы приблизительно на π по отношению к прошедшей волне S_2. Соответственно в каждом подобном эпизоде дважды отраженные волны будут находиться в противофазе с волнами S_3, S_4 и т.д. Таким образом, устанавливается принципиальная возможность нового канала когерентного ослабления первичного пучка при выполнении условий брэгговского отражения. Этим определяется феномен первичной экстинкции в кристаллах высокой степени совершенства. Масштаб явления зависит от эффективности обмена энергией в акте дифракции, т.е от структурной амплитуды, и может стать весьма заметен для более ярких рефлексов. *В качестве примера приведем известные из литературы данные: кристалл NaCl, излучение MoKα, рефлекс (200) ослабляется на 50% после прохождения первичным пучком пути в 2000 атомных слоев; если учитывать только фотоэлектрическое поглощение (линейный коэфициент μ), потеря должна составить всего 0.7%.*

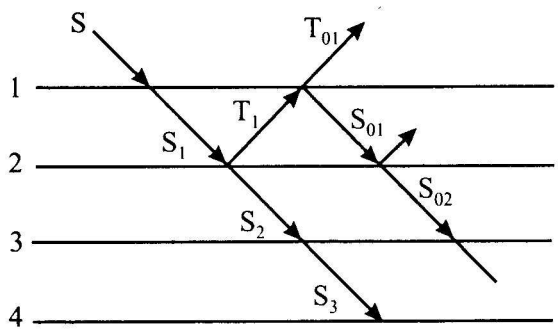


Рис. 3.5.4. К описанию эффекта первичной экстинкции:
1, 2, 3, 4 ... – атомные плоскости кристалла;
S, T_{01} – первичный и дифрагированный лучи вне кристалла; S_1, S_2, S_3 ... – лучи, прошедшие через атомные плоскости; S_{01}, S_{02}... – после вторичного отражения луча типа T_1

Уже в первоначальной разработке (1914 г., Дарвин) было получено преобразованное выражение интегральной интенсивности. Согласно динамической теории, для идеального кристалла отражение от плоскости (*hkl*) долж-

но соответствовать зависимости $J_{int} \sim |F(hkl)|$. Однако специальные измерения на природных кристаллах показывали значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений, а именно $J_{эксп} >> J_{расч}$. Иначе говоря, справедливым оказывалось кинематическое приближение, где $J_{int} \sim |F(hkl)|^2$. Согласие экспериментальных измерений с динамической теорией достигалось лишь для отдельных высококачественных кристаллов.

По-видимому, к этому эпизоду можно повторить (за кем-то из великих): кристаллы настолько «плохи» и несовершенны, что не заслуживают лучшей теории.

Именно необходимость преодоления указанных противоречий теоретического расчета и эксперимента потребовала ввести в рассмотрение структурную модель мозаичного кристалла. В этой модели, считающейся в настоящее время как бы очевидной, кристалл представляется в виде совокупности весьма малых, беспорядочно разориентированных блоков. Учтем, однако, эвристический характер эпизода: модель выдвинута в начале прошлого века, когда в отсутствие электронного микроскопа и его специфического контраста были доступны наблюдению лишь объекты масштаба длины волны видимого света (десятые доли микрона).

В принятой трактовке структура внутри каждого блока совершенная; из-за ориентации блоки оптически независимы, из-за размеров эффект первичной экстинкции в блоке незначителен. К такой конфигурации применим термин *идеально-мозаичный кристалл*, для которого согласие с кинематической теорией является достаточным приближением.

В отличие от фотоэлектрического поглощения ослабление при первичной экстинкции определяется не плотностью вещества и химической природой атомов, а структурными характеристиками.

Вторичная экстинкция В качестве дополнения отметим, что блочная структура кристалла должна приводить к дополнительному ослаблению интенсивности дифракционного максимума за счет специфического экранирования. Этот феномен вторичной экстинкции связан с тем, что в ходе распространения первичной волны отдельные блоки мозаики в отражающем положении отбирают часть энергии падающей волны у «ниже лежащих» блоков; аналогично, луч уже отраженный может, не выходя из образца, вторично отразиться на «выше лежащем» блоке. Во всех случаях вторичная экстинкция заметнее для тех плоскостей (hkl), которые дают более яркие отражения. В отличие от первичной экстинкции, здесь ослабление некогерентное и происходит не по амплитуде, а по интегральной интенсивности.

Терминология: случай Лауэ, случай Брэгга. В рентгеновской оптике идеального кристалла принято различать геометрические схемы эксперимента. Используемая терминология поясняется на рис. 3.5.5. для образца в виде пластины. Здесь *случай Брэгга* (или обратная съемка) соответствует регистрации дифрагированного луча, выходящего с передней поверхности образца. Если отражающая плоскость параллельна поверхности входа первичного пучка (стандартная учебная картинка в рентгенографии), дается краткое обозначение – *симметричный случай Брэгга* (рис. 3.5.5*б*). Прямая съемка, или *случай Лауэ*, определяет выход дифрагированных лучей с тыльной поверхности кристалла. Популярный в экспериментах *симметричный случай Лауэ* задан отражающими плоскостями, которые перпендикулярны к входной (и тыльной) поверхностям (рис. 3.5.5*г*).

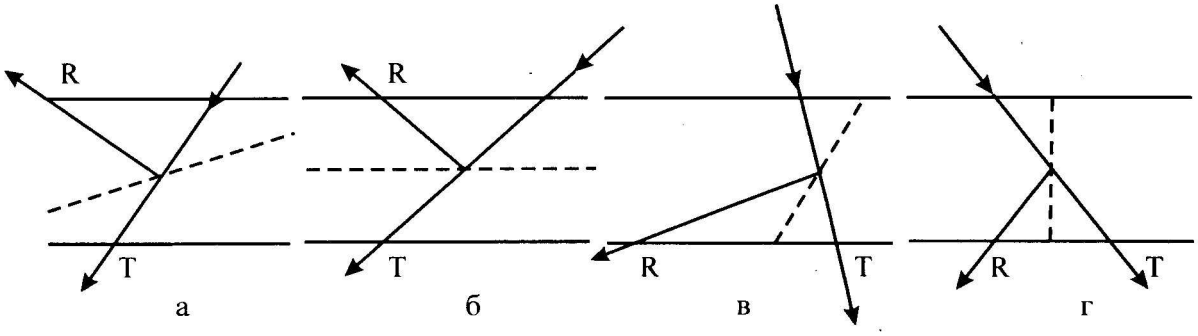


Рис 3.5.5. К терминологии: (а), (б) – случай Брэгга; (в), (г) – случай Лауэ

3.5.3. Идеальный кристалл. Эффект Боррмана. Рентгеновская интерферометрия

Дальнейшее усовершенствование и развитие динамической теории происходило начиная с работ Лауэ и Эвальда. В современном виде используются уже не первоначальные упрощенные модели, но полные возможности электродинамики и оптики в приложении к уникальному объекту, каким является трехмерная правильная решетка осцилляторов. За этот период были открыты новые явления, условно объединяемые как *эффекты динамической теории*, которые не могут быть свойственны обычным оптическим системам.

Показатель преломления рентгеновских лучей в кристалле.

Прежде всего отметим, что традиционная оптическая характеристика вещества – показатель преломления – в значительной степени трансформируется при рассмотрении задачи о проникновении рентгеновских лучей внутрь кристалла. Для этого случая некоторые авторы используют термин *интерференционное рассеяние*. Главное отличие заключается в том, что в кристалле луч, идущий от источника в направлении точки наблюдения, пересекает большую серию рассеивающих атомных плоскостей, расположенных на равных расстояниях. В традиционной методологии зон Френеля при рассмотрении фазовых соотношений прямо прошедшего и рассеянных лучей и последующего суммирования здесь возникает необычная ситуация возрастания фазовой скорости преломленного луча по сравнению со скоростью света в вакууме. Результаты анализа, проведенного в рамках динамической теории, показали, что для кристалла показатель преломления рентгеновских лучей на очень малую величину отличается от единицы, или $n=1-\delta$, где δ определяется на уровне 10^{-6}.

В прямых экспериментах этот феномен проявляется как полное внешнее отражение рентгеновских лучей от кристаллических тел.

Аномальное прохождение. В настоящее время кристаллы достаточной степени совершенства успешно выращиваются для целей исследования и для устройств современной электронной техники. На этих кристаллах воспроизводятся и успешно изучаются явления интерференции и формирование сложных, правильно организованных волновых полей внутри идеальных кристаллов.

Важное проявление специальной организации волновых полей внутри кристалла впервые обнаружил Г. Боррман, имя которого отмечено и в названии этого эффекта. Вне аналитических построений, принятых в электродинамике, общие пояснения могут быть сделаны в схематическом виде на базе важнейших ключевых слов.

1) Объектом является идеальный кристалл в экспериментальной схеме – симметричный случай Лауэ.
2) Считается, что поглощение в образце значительное ($\mu t>10$).
3) Учитывается, что при входе из вакуума в кристалл происходит небольшая реориентация первичного пучка в соответствии со значением показателя преломления рентгеновских лучей (меньше единицы).
4) Схема эксперимента соответствует выполнению условий дифракции только для одной системы плоскостей (hkl); рассматривается взаимодействие первичной (преломленной) и дифрагированной волн; термин динамической теории – *двухволновой случай*.

Согласно рис. 3.5.6, эффективная область взаимодействия лучей внутри кристалла описывается как треугольник (треугольник Боррмана) при точечном фокусном пятне на образце. Для штрихового фокуса область обозначают – *палатка Боррмана*. Основным оптическим процессом в пределах эффективной области в данном рассмотрении оказывается интерференция преломленных и многократно рассеянных волн. В результате этого взаимодействия внутри правильной конфигурации кристалла возникает особая модуляция двух полей в виде двух квазистоячих волн, фазы которых согласованы с метрикой данной системы атомных плоскостей. Не останавливаясь на (немаловажных) подробностях граничных условий и поляризационных характеристик, укажем принципиальный результат. В наглядном исполнении рис. 3.5.7 показано, что для одной из квазистоячих волн все узлы фиксируются на атомных плоскостях, а все пучности оказываются в срединных сечениях, удаленных от центров атомов. В такой конфигурации снижается эффективность

взаимодействия волны с системой электронов, и поглощение должно заметно уменьшаться. В этой модели квазистоячая волна движется с фиксированными узлами и пучностями вдоль системы плоскостей и на выходе вновь подразделяется на две составляющие (продолжение первичной и дифрагированная) волны, как показано на рис. 3.5.6. Такая «нарочито упрощенная» трактовка вполне соответствует результатам экспериментов. Наблюдается именно *аномальное прохождение* – рентгеновское характеристическое излучение насквозь пересекает образец, толщина которого при учете стандартного коэфициента μ материала должна была бы обеспечить полное поглощение первичного пучка.

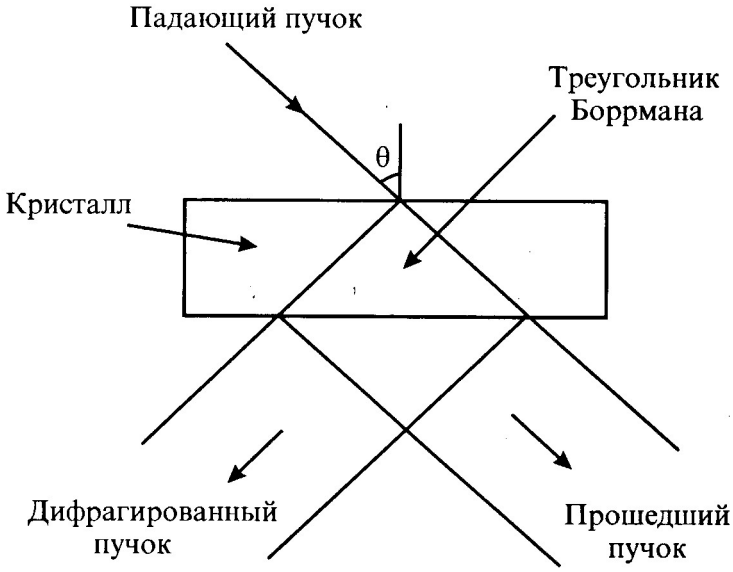


Рис. 3.5.6. Геометрия эффекта аномального прохождения

«Компенсирующим» эффектом является аномальное поглощение второй квазистоячей волны. Для нее определяющим является фиксация пучностей на атомных плоскостях (см. рис. 3.5.7). В этих условиях взаимодействие с электронным облаком становится более активным, чем в обычной «неупорядоченной» геометрии. Такая волна активно гасится на толщине, заметно меньшей, чем значение, заданное линейным коэфициентом поглощения для данного вещества.

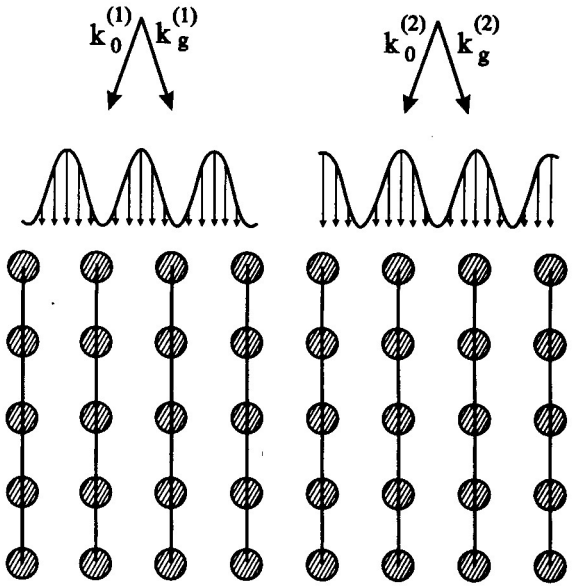


Рис. 3.5.7. Схема ориентации двух квазистоячих волн

Приведенный пример демонстрирует, что в дифракционных схемах идеальный кристалл проявляет свойства специфического (уникального) оптического прибора. Такой природный прибор может работать либо в рентгеновском диапазоне электромагнитного излучения, либо при дифракции пучков нейтронов (электронов) за счет своеобразной организации волнового поля на базе правильной атомной структуры кристалла. Явления экстинкции и аномального прохождения находят активное применение при исследовании реальной структуры кристаллов, близких к совершенству. В целом, изучение тонких деталей кристаллического строения с помощью эффектов динамической теории есть самостоятельный обширный раздел дифракционного анализа. Можно отметить здесь целый набор ключевых слов, обозначающих специальные экспериментальные направления: *метод рентгеновской топографии Ланга, измерение кривых качания, схемы дву-(трех-)кристального спектрометра, метод стоячих рентгеновских волн, маятниковые полосы интерференции.* Среди экспериментальных направлений выделяются приемы, использующие повторную интерференцию дифрагированного луча.

Рентгендифракционная интерферометрия и муар.

Принцип интерферометра, согласно монографии [Современная кристаллография, под ред. Б.К. Вайнштейна, т.1], поясняется на рис. 3.5.8*а*. Здесь три плоскопараллельные пластины – разделитель S, зеркало M, анализатор A как одно целое с основанием B вырезаны из весьма совершенного кристалла (например, кремния). Толщина каждой пласти-

ны задана условием $\mu t \geq 20$, обеспечивающим полное гашение всех волн за исключением одной составляющей, которая оказывается в режиме аномального прохождения.

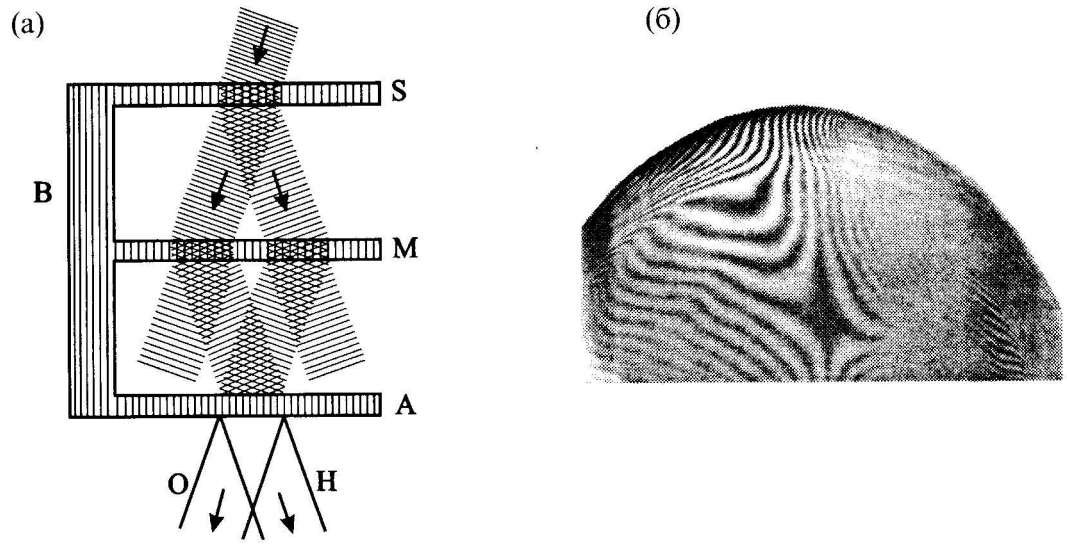


Рис. 3.5.8. (а) – схема рентгеновского интерферометра; (б) – муар в сочетании линейных и ориентационных искажений

В геометрии симметричного случая Лауэ исходный луч проходит пластину S и далее разделяется на две волны; обе – преломленная (в направлении исходной) и дифрагированная – волны попадают на M; здесь также обеспечены условия аномального прохождения. На выходе из M теперь образуется четыре волны. Интерес представляет взаимное наложение двух дифрагированных волн на входной поверхности пластины A. Результатом интерференции является модулированная по амплитуде волна с периодом, соответствующим межплоскостному расстоянию. Взаимодействие такой волны с кристаллической решеткой *анализатора* (A) оказывается чувствительным к весьма малым локальным нарушениям структуры, поскольку вступают в действие правила образования муара. Здесь существуют два варианта геометрических ситуаций.

Если ориентации решеток совпадают, волна с периодом модуляции d_1 взаимодействует с решеткой, период которой $d_2=d_1+\Delta d$; тогда при сложении возникает муаровая картина и распределение почернений характеризуется периодом $\Lambda=(d_1 d_2)/\Delta d$.

Рассмотрим пример – отражающие плоскости имеют $d_1=2\cdot10^{-8}$ см; муаровые полосы с периодом 1 мм зарегистрированы на пластинке, помещенной за анализатором; простейшая арифметическая оценка дает $\Delta d=10^{-15}$ см.

Если периоды решеток d совпадают, но имеется малый взаимный разворот $\Delta\varphi$ вокруг общей оси, то период поворотного муара $\Lambda\approx d/\Delta\varphi$. В этом случае уникально высокой оказывается чувствительность к угловым характеристикам. Согласно оценкам, здесь доступными становятся значения $\Delta\varphi$ на уровне 10^{-8} радиан, или сотые доли угловых секунд. На рис. 3.5.8*б* приведен пример интерференционной картины при наличии в кристалле линейных и ориентационных искажений атомных плоскостей.

Часть 4
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Вводная. В практической деятельности существует значительное разнообразие конкретных задач при использовании рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов. Характеристика направлений отчасти проводилась в предшествующем тексте. Число проблем и их сложность постоянно возрастает, что является признаком активного развития всего комплекса физического материаловедения. Для этой области науки (и высокой технологии) характерен устойчивый темп развития в прошлом веке и в настоящее время; постоянно возникают эпизоды не предсказанных теорией, принципиально новых структурных состояний, либо неожиданных применений для известных материалов. Поэтому сколько-нибудь полный обзор даже основных направлений дифракционного анализа может служить предметом не одной монографии.

Экспериментальные проблемы, решение которых требует применения дифракционных методов, условно группируются по трем типам задач:

(а) структурная расшифровка – новый кристалл, требуется полный цикл исследований, включая этап определения координат атомов в ячейке;

(б) кристаллографическая аттестация – итогом является идентификация образца с известным структурным типом, проводится фазовый анализ, требуются измерения структурных параметров и характеристик реальной структуры образца (блоки мозаики, двойники, внутренние напряжения и т.п.);

(в) анализ превращений или своего рода «структурная драматургия» – здесь основное внимание уделяется процессам преобразования структуры при внешних воздействиях температуры, давления, электростатического поля и др. на кристаллический объект.

Для целей логической организации курса изложение главы 4.1 начинается с аттестации монокристаллов, далее кратко описываются подходы к расшифровке атомных координат в структуре. Следующая глава содержит характерные примеры получения дифракционных характеристик поликристаллических объектов. В рамках краткого текста уделено внимание проблеме реальной структуры и схемам дифракционной микроскопии.

Глава 4.1
РАСШИФРОВКА РАНЕЕ НЕИЗВЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Общие замечания.

В профессиональной терминологии данный класс задач нередко обозначается как *чисто структурный анализ*. Эти работы ведутся на монокристаллах, поэтому требуется последовательное рассмотрение принципиальных возможностей базовых дифракционных схем. Практический процесс определения структуры есть последовательность двух, качественно различных, «жанров» экспериментальной деятельности.

Начало исследования требует первичной расшифровки доступных данных, целью является сингония, трансляционная группа, периоды элементарной ячейки, число атомов в ячейке и пространственная группа. Основа здесь – факты, полученные в эксперименте, и нет необходимости опираться на априорно вводимые модели. Второй этап – определение

координат атомов в элементарной ячейке. Здесь (за исключением несложных структур), как правило, требуются стартовые модели, применяются специфические расчетные методы, используется идеология кристаллохимии, вспомогательные эмпирические приемы.

Рассмотрим указанные этапы в их последовательности

4.1.1. Первичная аттестация монокристалла. Метод Лауэ

В конце первой части (параграф 1.6.5) был кратко представлен метод съемки монокристаллов в непрерывном рентгеновском спектре тормозного излучения. Этот, хронологически первый дифракционный метод, имеет и в настоящее время важную «нишу» в лабораторной практике. Получение лауэграммы является стартовой операцией в структурном исследовании. Геометрия опыта – параллельный полихроматический пучок, прошедший коллиматор, направляется на неподвижный образец; дифракционные максимумы (*рефлексы, лауэвские пятна*) фиксируются на плоскую кассету. По взаимному расположению кассеты и образца различают схемы – *прямая съемка* либо *обратная съемка* (иногда обозначается – съемка эпиграммы) (рис. 4.1.1).

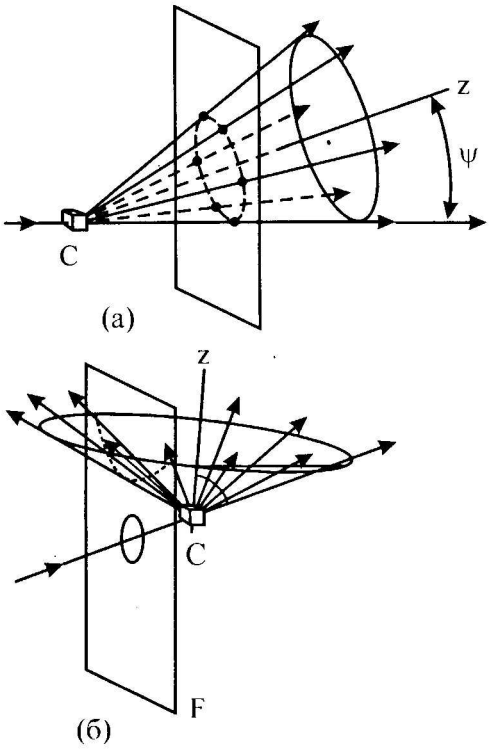


Рис. 4.1.1. Геометрия съемки: (а) – прямая, (б) – обратная лауэграмма. F – позиция фотокассеты, CZ – ориентация оси зоны отражающих плоскостей

Первичная функция лауэграммы – прямое и независимое установление факта, что данный образец есть монокристалл. Свидетельством этого служит форма пятен и их расположение на снимке в виде своеобразного узора (см., например, рис. 4.1.2). На снимке содержится конкретная количественная информация о кристалле.

Построение на рис. 1.6.5 хода лучей для метода Лауэ в геометрии обратной решетки иллюстрирует свойства отдельного рефлекса. Здесь положение узла обратной решетки (110) позволяет обозначить сечение сферы Эвальда с радиусом $1/\lambda_1$, указать ее центр P и направление N дифрагированного луча. В непрерывном спектре первичного пучка присутствуют и необходимые длины волн, отвечающие второму и третьему порядкам отражения от той же плоскости. Поэтому можно обозначить позиции P', P" для выбранных центров сфер Эвальда; им соответствуют N', N" – направления дифрагированных лучей. Теперь видно, что для всех возможных порядков отражения от заданной кристаллографической плоскости (hkl) направления дифрагированных лучей совпадают. При этом значения λ находятся между собой в кратных соотношениях; например, на рис. 1.6.5 длина волны $\lambda_1=2\lambda_2=3\lambda_3$.

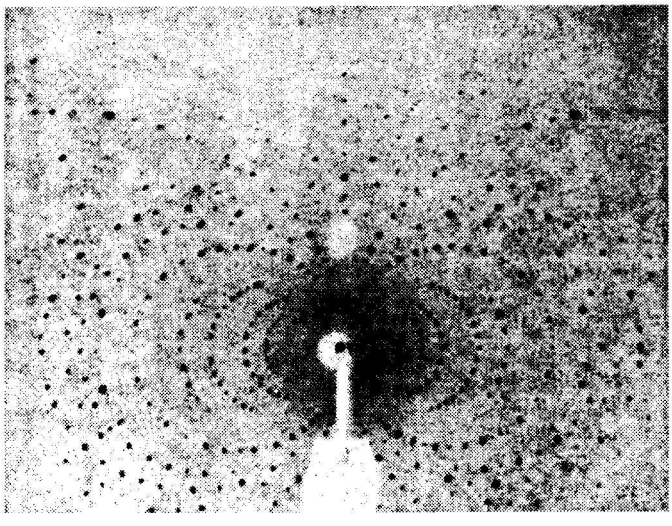


Рис. 4.1.2. Пример лауэграммы монокристалла

Таким образом, устанавливаются первые свойства лауэвского пятна – оно по спектральным характеристикам «дискретно цветное», ибо в нем совмещены все возможные порядки отражения от одной кристаллографической плоскости. Поэтому, из-за неопределенности значения λ, недоступным оказывается простейшее измерение межплоскостных расстояний

путем использования дифракционного уравнения. Наоборот, ориентационные характеристики кристалла могут быть определены промерами лауэграмм. Прежде всего рассмотрим схему рис. 4.1.3. Первичный пучок TQ попадает на кристалл в точке C и дает дифрагированный максимум на пленке в точке S. Тогда выход нормали CN к отражающей плоскости соответствует на пленке точке P, расположенной на продолжении прямой SQ. Итак, каждому рефлексу на лауэграмме в элементарной геометрической процедуре можно сопоставить позицию нормали к конкретной кристаллографической плоскости. Тем самым, однозначно определяется ориентация данной плоскости в осях прибора. Существуют развитые *методы гномонических и гномостереографических проекций*, которые используются для обработки данных промера лауэграмм. Это позволяет восстанавливать ориентировки всех плоскостей, создающих дифракционную картину, и их взаимные углы. Знакомство с этими методиками входит в задачи *практикума*. Здесь мы лишь укажем на общий подход к задаче об ориентировании кристалла по лауэграммам.

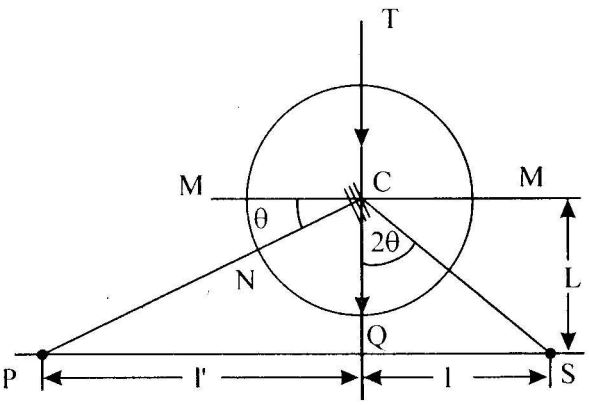


Рис. 4.1.3. Геометрическая связь позиции рефлекса S на лауэграмме и гномонической проекции P отражающей плоскости

Согласно рис. 4.1.1 и 4.1.2, пунктир позиций рефлексов позволяет обозначить на рентгенограмме прямой съемки объединяющие их *зональные линии* в виде эллипсов, проходящих через точку, – след первичного пучка. На эпиграмме зональные кривые соответствуют гиперболам. В обоих случаях, следовательно, выявляются кривые второго порядка (включая прямую – вырожденный случай). В соответствии с параграфом 1.1.2, это означает, что каждая серия пятен соответствует определенному набору кристаллографических плоскостей, объединенных конкретной узловой прямой – осью зоны. Выход осей зон на плоскость съемки и их взаимные углы также определяются из несложных построений. Подчеркнем, что это принципиально новая возможность – экспериментатор «узнает» о существовании узловых прямых [mnp] в кристаллической решетке образца и об их пространственном расположении в осях прибора. Появляется и способ методично изменять узор на лауэграмме. В модельной трактовке рис. 4.1.1 зона плоскостей «работает» как система зеркал на оси, создающая поверхность конуса отраженных лучей с фиксированным углом раствора Ψ (и с дискретными образующими). Вид конического сечения (эллипс, гипербола, прямая) для данной зоны теперь контролируется углом между первичным пучком и осью зоны при соответствующем расположении кассеты.

Итак, стандартная стартовая ситуация – образец с неизвестной структурой, получены первые лауэграммы; первая задача – определение сингонии; в экспериментальном плане это – поиск осей симметрии кристалла. Нам известно, что ось симметрии в кристалле всегда является узловой прямой с рациональными индексами [mnp]. Это означает, что требуется восстанавливать по снимкам выходы осей зон; далее следует совмещать выбранную ось зоны с первичным пучком и на каждом снимке проверять наличие признаков симметрии в расположении пятен. Если элемент симметрии параллелен первичному пучку, эта симетрия воспроизводится в узоре дифракционной картины. Обнаружение одной оси (либо плоскости симметрии) позволяет вести направленный поиск других элементов симметрии. На практике указанная процедура не является монотонным перебором всех осей зон; существуют эмпирические и интуитивные приемы, позволяющие сократить реальный путь и, в конечном счете, определить сингонию.

Подчеркнем, что сведения о симметрии кристалла, которые доступны на этапе лауэвской съемки, не допускают однозначного определения точечной группы. Например, на рис. 4.1.2 по дифракционной картине кристалл должен быть не ниже орторомбической сингонии; видны две плоскости симметрии, что позволяет приписать точечную группу *mm*2 либо *mmm*. Однако выбор между этими группами недоступен: после поворота образ-

ца на 90° вокруг вертикальной оси для обоих случаев на лауэграмме проявится третья плоскость симметрии. Таким образом, невозможно по лауэграмме установить – отсутствует ли в данной структуре центр инверсии. В этом проявляется фундаментальная фазовая проблема оптики (эффект квадратичного детектирования, см. 3.2.3).

В итоге, для исследуемого образца аттестуется *сингония*, внутри нее указывается *лауэвский класс*, как набор возможных *точечных групп*, различающихся только по признаку наличия центра инверсии. На этом завершается начальный этап структурного анализа.

Независимо от задач полной расшифровки, схема Лауэ имеет ряд важных функций в лабораторной практике: эффективный контроль процессов роста кристаллов, подготовка ориентированных образцов для исследования свойств; первичная аттестация минералов. Добавим, что предметом анализа является не только конфигурация узора, но и форма пятна. В действительности, каждое лауэвское пятно отображает область съемки и, в принципе, содержит («цветную») топограмму поверхности кристаллического образца. На этом основываются некоторые полезные схемы рентгеновской дифракционной микроскопии (см. ниже, глава 5.2).

4.1.2. Характеристики решетки. Метод вращения (качания)

Резюмируем информацию, полученную на этапе лауэвской съемки:

подтверждено, что образец есть монокристалл; определены оси симметрии и их ориентация; для описания кристалла установлена кристаллическая система (сингония) и класс симметрии (ограниченный набор возможных точечных групп); известна ориентация осей координат кристаллической решетки в данном образце.

Следующая задача – определение периодов элементарной ячейки и трансляционной группы (решетки Браве) – решается при использовании монохроматического излучения и вращения образца. Принцип и кинематическая схема такой камеры иллюстрируются на рис. 1.6.6. Схема расчета поясняется на рис. 4.1.4. Гониометрическая головка с образцом, сориентированным на первом этапе, устанавливается на ось камеры с цилиндрической пленкой. Конструкция камеры обеспечивает вращение вокруг вертикальной оси либо осцилляцию на малый угол до 15° (*качание*). Требуется, чтобы определенная узловая прямая [mnp] совпадала по направлению с осью вращения. Тогда в обратном пространстве узлы (hkl), принадлежащие данной зоне, заданы плоскостью, проходящей через начало координат и перпендикулярной оси камеры. При вращательном движении узлы этой плоскости обратной решетки (и параллельных плоскостей) последовательно попадают на сферу Эвальда. Тем самым обеспечено получение развитой и упорядоченной дифракционной картины (см. рис. 4.1.5). На развертке цилиндрической пленки пунктир рефлексов образует серию параллельных прямых *слоевых линий* – нулевая, ±первая, далее ±вторая и т. д. Предметом измерения на этом этапе становится расстояние l_n линии n до нулевой слоевой линии. Результатом расчета является *период повторяемости* (*период идентичности*, см. 1.1.2) для той узловой прямой [mnp], которая расположена вдоль оси вращения. Принцип этого вычисления не является простым применением брэгговского

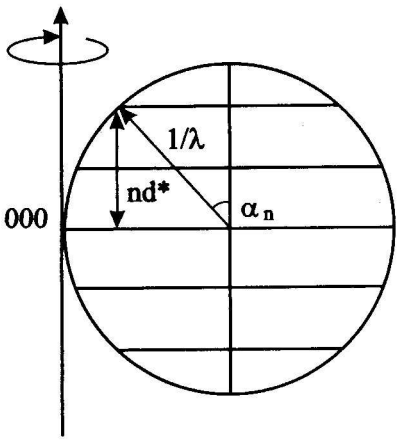


Рис. 4.1.4. Схема к расчетной формуле для определения периода идентичности

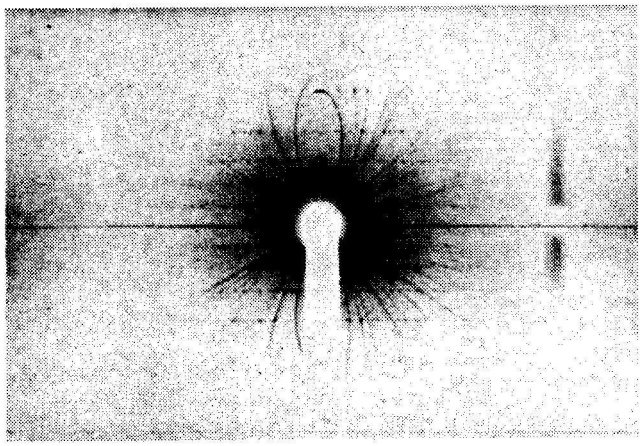


Рис. 4.1.5. Пример рентгенограммы качания

уравнения дифракции. Здесь ход расчета основан на метрических взаимосвязях между прямой (кристаллической) и обратной решетками (см. 1.6.3). По ходу текста уже привычно соотношение $|G_{hkl}|=1/d$, связывающее радиус-вектор узла обратной решетки и межплоскостное расстояние в кристалле. Столь же верна альтернативная зависимость для периода идентичности $I_{mnp}=|R_{mnp}|=1/d^*$, где d^* обозначает аналог межплоскостного расстояния для системы узловых плоскостей обратной решетки. При этом соблюдается условие, что направление R_{mnp} в реальном пространстве параллельно направлению нормали nd^* к указанным узловым плоскостям обратной решетки.

Из схемы на рис. 4.1.4 следует, что величина d^* становится доступной, если для слоевой линии порядкового номера n определить угол α_n между направлением дифрагированного луча и осью вращения. Величина этого угла задана расстоянием l_n, которое можно измерить на рентгенограмме. При известном радиусе камеры R получается расчетная формула для периода идентичности:

$$I_{mnp}=n\lambda[(1+(R/l_n)2]1/2.$$

Весьма уместно здесь обратить внимание на специфику данного маршрута получения структурной информации: экспериментально определяется не межплоскостное расстояние, но период вдоль узловой прямой. Действительно, без каких-либо предварительных суждений о структуре проведено ориентирование кристалла по лауэграмме, выбрана узловая прямая (ось зоны); после этого кристалл развернут так, чтобы данная узловая прямая была параллельна оси вращения; в этой геометрии получена рентгенограмма качания. Дальше простые измерения и расчет дают величину периода идентичности вдоль узловой прямой. Если этой узловой прямой соответствует одна из осей координат решетки, результатом является значение одного из периодов элементарной ячейки. Повороты образца на гониометрической головке позволяют последовательно повторять операции; при этом будут получены значения для всех постоянных решетки (периоды ячейки и углы между осями).

Далее, также без предварительных моделей, производится независимое определение характеристики следующего уровня – трансляционная группа симметрии (решетка Браве). Эта информация восстанавливается из нескольких контрольных измерений периодов вдоль выбранных направлений.

Рассмотрим пример, наглядный даже без построений на чертеже. Предположим, для кристалла уже установлена кубическая сингония и параметр *a* элементарной ячейки; в этой сингонии возможные решетки Браве – примитивная P, объемно-центрированная I, гранецентрированная F.

Требуется не более двух измерений: вдоль оси вращения выводится [110] – плоская диагональ; первый снимок, определяется период – если $I_{mnp}=a\sqrt{2}/2$, установлена гцк решетка, если ответ – $a\sqrt{2}$, съемка продолжается; вдоль оси выводится направление [111]; второй снимок – если $I_{mnp}=a\sqrt{3}/2$, установлена оцк решетка, если же получено $a\sqrt{3}$, кристалл имеет примитивную решетку.

Следующий этап предусматривает **индицирование рефлексов** на рентгенограммах, полученных в монохроматическом излучении, и **определение пространственной группы кристалла**.

В экспериментальном плане для данного этапа вполне применима съемка рентгенограмм качания. Замена полного вращения образца осцилляцией в пределах небольшого угла гарантирует отсутствие неблагоприятного перекрытия рефлексов на отдельной рентгенограмме. Полный угловой интервал поворотов для получения общей дифракционной картины обеспечивается съемкой серии рентгенограмм качания. Напомним, что на этой стадии уже известны периоды элементарной ячейки. Теперь для определения индексов (hkl) рефлекса требуется измерить его дифракционный угол θ и произвести последующую идентификацию по межплоскостному расстоянию и положению узла обратной решетки. При работе со своеобразным узором пятен на рентгенограмме качания (см. рис. 4.1.5) возникает геометрическая задача, связанная с измерениями в цилиндрической

системе координат. Обратим внимание также на другую сложность в интерпретации рентгенограмм качания, связанную с упрощенной кинематической схемой камеры. На этой рентгенограмме координата рефлекса определяется дифракционным углом, но точная ориентация кристалла в момент отражения неизвестна. Таким образом, затруднено прямое восстановление конфигурации обратной решетки по рефлексам на рентгенограмме качания. Конкретные приемы индицирования имеют свои особенности и введены в программу практикума.

В результате обработки снимков требуется получить достаточно полный реестр индексов отражений, зафиксированных для данного кристалла. После этого экспериментатор сможет провести логический анализ этого списка на предмет обнаружения «правил погасания» для рефлексов, которые отсутствуют на своих позициях (вычисляемых из дифракционного уравнения). Эти правила (условия, ограничивающие возможные отражения) подробно комментируются в третьей части (см. параграфы 3.2.2, 3.2.3). Основой здесь является действие *открытых элементов симметрии*:

– наличие погасаний среди рефлексов (hkl) общего типа характеризует решетку Браве и дает результат, согласованный с предыдущим измерением периодов идентичности;

– погасания среди зональных серий рефлексов (например, типа (h0l) и т.п.) описывают присутствующую плоскость скользящего отражения;

– систематическое отсутствие определенных порядков отражения от плоскости свидетельствует о винтовой оси, совпадающей с нормалью к этой плоскости; например, если для (0k0) присутствуют только четные порядки отражения, это указывает на ось 2_1 вдоль оси Y.

По совокупности полученных сведений о погасаниях возможно «выстроить» обозначение предполагаемой пространственной группы. Напомним, что из симметрии пятен на лауэграмме извлекается не точечная группа, но «лауэвский класс» кристалла (один из 11 возможных). Аналогично анализ погасаний позволяет установить лишь одну из 120 «рентгеновских групп». Многое зависит от присутствия в структуре центра инверсии. В определенных случаях группа может однозначно сопоставляться с конкретной пространственной группой. В других ситуациях ответ на основании систематических погасаний предоставляет лишь выбор варианта из нескольких пространственных групп данного лауэвского класса.

Число атомов в элементарной ячейке. Это – завершающий шаг на пути первичного опознания кристалла и аттестации его паспортных данных. На основании дифракционных данных в распоряжении экспериментатора уже имеются параметры решетки и, следовательно, известен объем V_0 элементарной ячейки. Предварительно установлен химический состав данного соединения и можно вычислить M – средний атомный вес входящих в него элементов. Проводятся пикнометрические измерения и определяется дополнительная опытная характеристика – ρ (г/см^3) – плотность данного вещества. Теперь можно приравнять два выражения, определяющих вес P (г) элементарной ячейки

$$P=\rho V_0=M\cdot A\cdot N,$$

где A – вес атома водорода в граммах. Искомая величина N – число атомов в элементарной ячейке определяется отсюда без специальных пояснений.

4.1.3. Экспериментальная база для полной расшифровки

Особенностью дифракционного анализа на первичной стадии являлась работа с ограниченным числом рефлексов. При этом определялись только позиции максимумов без измерений их интенсивностей. Перечислим характеристики кристалла, которые стали доступны по совокупности: *сингония; решетка Браве; постоянные решетки; число атомов в элементарной ячейке; ограниченное число вариантов точечной и пространственной групп.*

На стадии определения координат атомов экспериментальной основой становится получение весьма значительного числа рефлексов и количественных данных об их интенсивностях. Для этой цели используются камеры с фотографической регистрацией и автома-

тические дифрактометры, управляемые ЭВМ.

При фотографической регистрации для получения необходимого количества рефлексов и последующих измерений применяются специализированные камеры с усовершенствованной кинематической схемой – *рентгеновские гониометры*. Выше указывалось, что камера качания обеспечивает лишь измерение длины вектора обратной решетки (заданной дифракционным углом), но не его ориентацию. В разработке рентгеновских гониометров использованы различные возможности воспроизведения на рентгенограмме конфигурации обратной решетки:

а) *гониометр Вейссенберга* – пленка имеет возвратно-поступательное движение параллельно оси вращения образца; специальный цилиндрический экран с кольцевой щелью обеспечивает развертку выбранной слоевой линии на рентгенограмме; дополнительная координата рефлекса связана с углом поворота кристалла; по одной слоевой линии расчетным путем восстанавливается изображение узловой плоскости обратной решетки.

б) *(КФОР) камера фотографирования обратной решетки – де Йонга-Боумена* – пленка в плоской круглой кассете; оси вращения пленки и образца параллельны, но разнесены на фиксированное расстояние; по расположению рефлексов снимок представляет собой неискаженное изображение слоевой плоскости обратной решетки.

в) *прецессионная камера (Бургера)* – пленка в плоской круглой кассете; кристалл и пленка согласованно вращаются; ориентации осей обеспечивают заданный угол прецессии; расположение рефлексов на пленке соответствует неискаженному изображению слоевой плоскости обратной решетки.

Дифрактометрия. Экспериментальные условия получения необходимого набора рефлексов, их индексов и интегральных интенсивностей в виде полного массива дифракционных данных о кристалле обеспечиваются специальным автоматическим дифрактометром. Практически только появление этой современной техники определило возможности расшифровки сложных структур и существенно сократило темп решения стандартных задач. Образец монокристалла, «обкатанный» до шарика диаметром порядка 0.2 мм (для исключения проблем *фактора поглощения*), устанавливается на оси гониометрической головки в геометрическом центре прибора. Конструкция дифрактометра обеспечивает достаточно развитую кинематику непрерывных и пошаговых вращений образца, детектора (иногда рентгеновской трубки) вокруг нескольких осей. В интерпретации обратного пространства эти движения обеспечивают в каждом эпизоде: заданное «выведение» определенного узла обратной решетки на поверхность сферы Эвальда, соответствующее установление позиции детектора, измерение интегральной интенсивности данного рефлекса. Далее гониометрическая головка и детектор переходят в новую взаимную позицию для регистрации другого рефлекса. В общем случае монокристальный образец устанавливается на гониометрическую головку в произвольной ориентации. При этом первоначальная задача – поиск отражений путем автоматического сканирования некоторой области обратного пространства – осуществляется с помощью пошагового изменения установочных углов образца и детектора. Для каждого найденного дифракционного максимума фиксируются угловые координаты, которые затем пересчитываются в ортогональные координаты узлов в обратном пространстве. Дифрактометр управляется специальными программами и может выполнять многочасовую регистрацию рефлексов в непрерывном режиме.

4.1.4. Маршруты определения атомной структуры кристалла

Итак, полученный массив экспериментальных значений интегральных интенсивностей позволяет перейти к решению задачи о координатах атомов в элементарной ячейке кристалла. К настоящему времени накоплен весьма значительный опыт (и даже одна нобелевская премия) по успешной методологии определения сложных структур. Каждая расшифровка вносит свои особенности. Для общего представления о логике таких исследований перечислим ключевые слова в последовательности расшифровки: *первичные рамки моде-*

лей, синтез Паттерсона, модель структуры, синтез Фурье, проверка по R-фактору, уточнение структуры.

Независимо от степени сложности предполагаемой структуры, в первоначальном анализе рассматриваются ограничения для координат атомов, которые содержатся в свойствах симметрии, атомных радиусах, характеристиках упаковки. Существует и специальный термин для данного этапа – *метод проб и ошибок (trial and error)*, который в первоначальных задачах обеспечивал расшифровку основных несложных структур элементов и соединений.

В качестве наглядного примера логики первоначальных ограничений по симметрии может служить весьма популярное в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) структурное семейство соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (см. гл.1.4). Это соединение при обычной температуре принадлежит к орторомбической сингонии, имеет примитивную решетку Браве, пространственная группа Pmmm, ячейка содержит одну формульную единицу (13 атомов в элементарной ячейке). Обращаясь к Интернациональным таблицам, можно сделать несколько предположений, если рассмотреть эквивалентные позиции (орбиты точек) в этой группе: (а)видно, что общая позиция имеет кратность 8, и, следовательно, все компоненты располагаются только в частных позициях; (б) следует ожидать, что единственный атом иттрия располагается в позиции кратности 1 (таких позиций в группе – шесть вариантов); (в) для бария выбор ограничивается одной из восьми двукратных позиций; (г) в группе отсутствуют позиции кратностью 3, поэтому следует атомы меди разделить на два «сорта», то есть отнести к однократной и к двукратной позициям; (д) количество атомов кислорода (7–x) удается согласовать с табличным списком, если разделить по четырем позициям кратностью 2 и 1; при этом реально существующий дефицит по кислороду трактуется как неполная занятость однократной позиции 1 (а).

Данные расшифровки, приведенные в гл. 1.4, соответствуют рассмотренной логической схеме. Обратим внимание, что в физике ВТСП-явлений было установлено, что именно атомы кислорода в недозаполненной позиции («цепочечный кислород») ответственны за возникновение сверхпроводящих свойств в соединениях семейства $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, (обозначаемом, как 1-2-3 фаза).

Важные дополнительные сведения для однозначного выбора группы симметрии могут быть получены на основании измерения пьезосвойств и кристаллооптической аттестации, определяющих присутствие полярных осей и центра инверсии в структуре. Атомные радиусы, правила упаковки в родственных соединениях, координационные числа и другие данные также могут быть полезны для последующего выбора структурных моделей.

Приведенные примеры отнюдь не исчерпывают весьма обширных источников априорной аргументации, особенно если учесть многообразие данных об устройстве молекул и молекулярных структур в химии и биологии.

Синтез Паттерсона.

Математическая обработка массива данных $|F(hkl)|^2$, полученных на дифрактометре, может начинаться с синтеза межатомной функции P_{uvw}, принцип которого изложен в главе 3.4. Совокупность данных о распределении Р-функции изображается в виде плоских сечений, как, например, на рис. 4.1.6. Сечение строится в координатах элементарной ячейки; система густо расположенных *замкнутых изолиний* определяет позиции и высоту максимумов функции. Возвращаясь к главе 3.4, напомним, что распределение функции Паттерсона P_{uvw} содержит много-

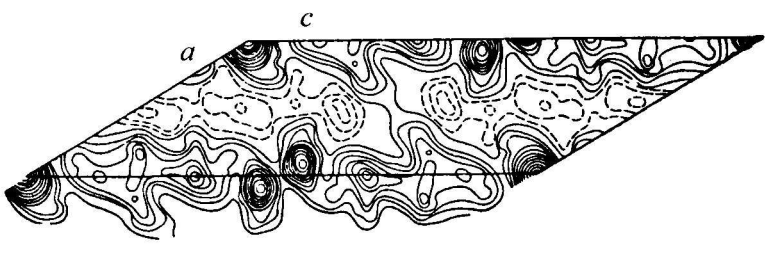


Рис. 4.1.6. Сечение функции Паттерсона для иодистого холестерила (Г. Липсон, В. Кокрен. Определение структуры кристаллов, М., 1956)

кратно перекрывающиеся (со сдвигами) мотивы распределения электронной плотности ρ(xyz). Следовательно, главная задача следующего шага – выделить из достаточно сложной картины распределения функции Паттерсона реальный узор атомных позиций.

Простая арифметика иллюстрирует количественный уровень проблемы: для сравнительно несложной структуры Y–Ba–Cu–O сверхпроводника (13 ат./яч.) количество P-максимумов (см. 3.4.4) соответствует $M=N^2-N=156$. То есть в задачах средней сложности исследователь имеет дело уже с тысячами максимумов. Добавим к этому проблемы идентификации, топологические особенности перекрытия (размытия) и точного взаимного наложения (вариации высоты) максимумов.

Для преодоления (шаг за шагом) этих препятствий разработан набор специальных методов. На использовании свойств симметрии основан *метод сечений Харкера*. Здесь учитывается, что каждый элемент симметрии «объединяет» атомы одного сорта. Тогда можно в распределении межатомной функции выбрать конкретные сечения, в которых высоты максимумов должны иметь значения типа $P_{uvw}=(f_j)^2$, где f_j – атомный фактор для одного из компонентов данного соединения. Если в кристалле имеется какая-либо поворотная ось вдоль [001], сечением Харкера служит координатная плоскость XY0. Для винтовой оси 4_1 вдоль [001] сечение Харкера выбирается параллельно XY0, но на высоте 1/4 от начала координат. Подобным образом заданы сечения Харкера для любых осей и плоскостей симметрии.

В определенных случаях для анализа межатомной функции используется *метод тяжелого атома*. Если в состав соединения входит компонент с высоким атомным номером Z, участие его амплитуды рассеяния $f_{тяж}$ контрастно отображается в высоте $f_j \cdot f_{тяж}$ серии максимумов P-функции. Это означает, что можно выделить предполагаемый узор расположения атомов в ячейке (точнее, два инверсно сопряженных узора). Если в *формульную единицу*, соответствующую узлу решетки, входит всего один атом с большим Z, построение пробных моделей еще более облегчается. В примере рис. 4.1.7 выделяются пики, соответствующие более тяжелым атомам йода. Отметим своеобразное сходство с голографическими схемами в этой оптической задаче. В терминах голографии амплитуда рассеяния на *тяжелом* атоме выполняет роль опорного пучка внутри ячейки, а распределение функции автокорреляции при обратном преобразовании Фурье создает голографическое (расчетное) изображение предмета. Преимущества метода тяжелого атома успешно используются при анализе структуры кристаллов и конфигурации атомов в органических и биологических веществах. Для этого производится *изоморфное замещение* – пробное введение в молекулу атома металла. Тогда на фоне легких атомов C, N, H, O, Cl этот металл (например, Pt) обеспечит высокий контраст выделенного узора и построение реальной модели.

Приведенные примеры лишь иллюстрируют наглядные способы использования функции Паттерсона для конструирования первоначальной структурной модели. Разработано немалое число оригинальных аналитических приемов, построенных на иных принципах обработки массива экспериментальных данных. Среди этих приемов, имеющих применение в практике структурных лабораторий, выделяется большая группа, обозначаемая как *прямые методы*. Во всех этих подходах, содержание которых выходит за рамки данного курса, развитый математический аппарат используется для эффективного определения фазы комплексной структурной амплитуды (либо знака структурной амплитуды, если кристалл имеет центр инверсии).

Итак, на основе предполагаемых координат атомов в структурной модели либо другим путем экспериментатор получает сведения о фазах структурных амплитуд для зарегистрированных рефлексов. Это позволяет произвести синтез Фурье и полное вычисление значений электронной плотности ρ(xyz) для заданного набора точек в координатной сетке (xyz) внутри элементарной ячейки. Разбивка сетки должна иметь достаточный масштаб для идентификации центров атомов по максимумам распределения электронной плотности ρ(xyz). На плоском сечении позиции центров атомов фиксируются системой концентрических изолиний распределения электронной плотности.

Уточнение структуры. R-фактор. Результаты проведенных вычислений являются первым шагом в процедуре установления структуры через серию последовательных приближений. Опорным параметром, указывающим на уровень адекватности установленных координат, является *фактор достоверности*, или *R-фактор*

$$R=\frac{\sum_{hkl}\left||F_{hkl}|_{эксп}-|F_{hkl}|_{расч}\right|}{\sum_{hkl}|F_{hkl}|_{эксп}}.$$

Оценка правильности структуры производится по значениям R-фактора в процентном выражении. Практика показывает, что если стартовая модель дала величину 20–25%, возможно эффективное уточнение атомных координат. Для этого «включается» математическая техника последовательных приближений, в которой методически варьируются координаты атомов в структуре. На каждом шаге контролируются значения фактора достоверности. Пока смещения атомных позиций ведут к уменьшению *R-фактора*, можно продолжать заданные направления смещений. Благоприятным исходом этой многоступенчатой процедуры считается снижение до устойчивого уровня 2–5% и отсутствие эффекта улучшения этого показателя при любой дополнительной вариации координат.

Глава 4.2
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННАЯ АТТЕСТАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Общие замечания. Представляется полезным кратко рассмотреть методические подходы в повседневной практике дифракционного анализа. В большом разнообразии проблем исследования материалов можно выделить или сгруппировать типичные ситуации «опознания» объекта, установления доступных характеристик кристаллического материала и особенностей реальной структуры исследуемого образца. В параграфах 4.1.1 и 4.1.2 были представлены возможности дифракционных схем Лауэ и качания при работе с монокристаллами. В данной главе предметом изложения будет контурное описание исходных приемов рентгенографического эксперимента в основном для поликристаллов. При этом учитывается, что в программу Практикума включены конкретные примеры лабораторных структурных исследований.

4.2.1. Рентгенограмма поликристаллического объекта

Аттестация структуры образца является весьма распространенной задачей для научных и прикладных лабораторий. В наименовании схемы используются либо имена авторов – «метод Дебая-Шеррера», либо тип образца – «метод порошка». Суть метода в сжатом описании:

- объектом служит микрокристаллический агрегат – проволочка, шлиф, порошок на шлифе или в трубочке;
- используется линейчатый спектр рентгеновской трубки;
- регистрация на пленку в камере – съемка *дебаеграмм*, либо регистрация на детекторе дифрактометра – съемка *дифрактограмм*.

Особенностью оптической схемы в данном случае является дифракция монохроматической плоской волны на большом числе беспорядочно ориентированных микрокристалликов, находящихся в зоне первичного коллимированного пучка. Геометрию рассеяния удобно пояснить в принятых терминах обратной решетки и построения Эвальда. В обратном пространстве поликристаллическому объекту рассеяния сопоставляется набор разориентированных обратных решеток с идентичной метрикой и общим началом координат. Это означает, что каждый узел (hkl), присутствующий в обратном пространстве объекта, «размывается» по сферической поверхности с центром в (000). В дифракционном эксперименте задана длина волны, то есть диаметр сферы отражения. Тогда выполнение условия Брэгга-Вульфа

$$2d\sin(\theta) = \lambda$$

для данного межплоскостного расстояния d определяет пересечение сферы данного узла со сферой отражения и угол раствора 4θ для конической поверхности дифрагированных лучей. В реальном пространстве этот (дебаевский) конус исходит из вершины на образце,

а пересечение его с цилиндрической поверхностью пленки соответствует дифракционной линии на рентгенограмме (см. рис. 1.6.7).

Стартовой процедурой при обработке дебаеграмм является измерение углового положения линий и визуальная фиксация их интенсивностей в произвольной, например, десятибалльной шкале. При работе на дифрактометре обеспечивается стандартная точность измерения углов, а также количественных характеристик интенсивности (площадь под дифракционным максимумом) и формы (ширина на половине высоты) каждой линии.

Не следует видеть в регистрации на пленку лишь черты «технической отсталости» в сравнении с дифрактометрией. К преимуществам дебаеграммы (помимо простоты оборудования) следует отнести получение более полной дифракционной картины в сравнении с обычным (однокружным) дифрактометром. Регистрация на фотопленку (либо на современный двумерный детектор, «image plate») соответствует в обратном пространстве набору двумерных сечений сферы Эвальда. В этих же терминах сцинтилляционный счетчик дифрактометра служит нульмерным детектором обратного пространства и при вращении регистрирует лишь экваториальное сечение сферы Эвальда. Подчеркнем, что распределение точек на сферических поверхностях (hkl) радиусов 1/d задано для обратного пространства поликристалла качествами конкретного образца при съемке – размерами зерен и статистикой распределения их ориентаций. Поэтому, если образец крупнозернистый либо характеризуется преимущественной ориентацией зерен (текстура) геометрия съемки на однокружном дифрактометре может существенно исказить соотношения интенсивностей дебаевских линий.

Об измерениях межплоскостных расстояний.

Из общих соображений более точные значения межплоскостных расстояний могут быть получены для рефлексов под большими дифракционными углами. Это непосредственно следует из анализа уравнения Брэгга-Вульфа.

Дифференцируем $2d\sin\theta=\lambda$ при $\lambda=\text{const}$. Получаем $\delta d\sin\theta+d\cdot\delta d\theta\cos\theta=0$, отсюда $\delta d/d=-\delta\theta\,\mathrm{ctg}\theta$.

Видно, что относительная погрешность должна заметно падать, когда дифракционный угол θ приближается к 90°; при заданной абсолютной погрешности ($\delta\theta$) в измерении угла ошибка в значении межплоскостного расстояния будет меньше. Укажем реальный масштаб погрешностей в практических условиях – в среднем интервале углов легко доступна точность на уровне ±0.01 Å, на более высоких углах ошибка сокращается; соответственно, значения $\delta d=\pm10^{-3}$–10^{-4} Å обычно указываются в справочных данных.

Дисперсионные свойства рентгенограммы проявляются и в форме линий. Если в исследуемом объеме образца имеются вариации параметров решетки от зерна к зерну, то для отражения с индексами (hkl) соответственные различия дифракционных углов должны приводить к расширению линии и размытию ее контура. При заданной разрешающей способности пленки (либо системы щелей детектора) линия на больших углах должна быть более чувствительной к отклонениям межплоскостного расстояния от среднего значения. Источником этих вариаций могут быть внутренние напряжения разного уровня и противоположных знаков в отдельных зернах. Происхождение деформационных дефектов может быть связано с приготовлением поверхности (например, шлифовка плоского образца без последующего травления). Проявляются и своего рода «металлургические» несовершенства. Например, неравномерность химического состава зерен изменяет параметры решетки и может приводить к внутренним напряжениям. Во всех подобных ситуациях «страдательной стороной» оказываются линии на больших дифракционных углах – они постепенно размываются и могут вообще отсутствовать на снимке.

Учтем, что в реальных условиях дифракционная картина обеспечивает разложение рентгеновского спектра первичного пучка. Путем дифференцирования исходного уравнения при фиксированном значении d можно получить зависимость $\delta\lambda/\lambda=\delta\theta\,\mathrm{ctg}\theta$, которая определяет чувствительность к вариациям длин волн в различных участках рентгенограммы. Практически, эта зависимость всегда проявляется на рентгенограмме в разложении спектрального дублета К- серии. Если не предусмотрена специальная монохроматизация, то линии на малых углах остаются нерасщепленными и симметричными,

в то время как на больших углах дифракции достигается полное разделение дублета. *Уровень чувствительности здесь оказывается порядка тысячных долей ангстрема. Например, для Си-анода разделяются компоненты дублета со значениями длин волн* $K\alpha_1$=1.5405 Å, $K\alpha_2$=1.5443 Å.

Внешние формы дублета $K\alpha_1$–$K\alpha_2$ на рентгенограмме также отображают качество поликристаллического образца. При наличии указанных выше несовершенств в первую очередь заметно ухудшение контраста компонент дублета вплоть до полного размытия. Таким образом, для экспериментатора наблюдения за дублетом могут содержать полезную информацию о реальной структуре материала. Соответственно, использование кристалла-монохроматора на первичном (либо на дифрагированном) пучке может служить существенным экспериментальным приемом для прецизионных измерений.

4.2.2. Маршруты идентификации фазового состава

Совокупность первичных данных о дифракционных углах и интенсивностях требуется использовать при идентификации фазового состава образца, определения решетки Браве и далее параметров элементарной ячейки для каждой конкретной фазовой составляющей.

Отметим сразу, что все действия по расшифровке либо фазовой идентификации материала выходят за рамки начальной «безмодельной» стадии эксперимента. При этом выбранный путь обработки полученных данных зависит от уровня исходной информации относительно структуры образца. Однако всегда работа с рентгенограммой поликристалла строится по схеме принятого термина проб и ошибок («*trial and error*»), а не как решение обратной задачи дифракции. Необходимыми этапами задачи поэтому оказываются поиск вариантов структуры материала и проверка соответствия *экспериментальных/расчетных* значений дифракционных углов и интенсивностей линий.

В принципе, диапазон практических приемов можно подразделить:

а) в простейшем случае – первичное «опознание» кубической решетки Браве по систематическим погасаниям;

б) в стандартной ситуации – сравнение измеренных характеристик (углов θ, интенсивностей линий) с базой структурных данных;

в) в специальных случаях – уточнение атомной структуры по дифрактограмме поликристаллического объекта современными методами полнопрофильного анализа.

В качестве наглядного примера рассмотрим последовательность действий при обработке рентгенограмм поликристаллов.

(а) Идентификация фазы с кубической структурой. Для поиска вариантов используется сравнительно простой вид квадратичных зависимостей

$$1/d^2=(h^2+k^2+l^2)/a^2.$$

$$(\sin\theta)^2=(\lambda/2a)^2(h^2+k^2+l^2),$$

характерных для рентгенограмм кубических кристаллов.

Из этих выражений следует, что для всех линий (hkl) соответствующие значения $(\sin\theta)^2$ связаны между собой общим делителем.

Итак, процедура индицирования линий требует после получения набора экспериментальных значений $(\sin\theta)^2$ проведения нескольких пробных расчетов.

Сначала выбирается какая-либо интенсивная линия на малых углах, ей приписываются простейшие индексы (типа 100, 110, 111 и т. д.) и вычисляется предполагаемый общий делитель $(\lambda/2a)^2$. Далее для всех $(\sin\theta)^2$, внесенных в таблицу, необходимо проверить, дает ли арифметическое деление требуемый набор целочисленных значений $(h^2+k^2+l^2)$. При успешном завершении одного из пробных расчетов весь набор дифракционных линий будет проиндицирован. На этом этапе по экспериментальным значениям межплоскостных расстояний рассчитывается параметр кубической решетки

$$a=d(h^2+k^2+l^2)^{1/2}.$$

Кроме того, проводится анализ индексов на предмет определения решетки Браве. Напомним, что, согласно 3.2.2, условия существования отражений для непримитивных решеток записываются как

$h+k+l=2n$ для объемноцентрированной решетки;

$h+k,\ k+l,\ h+l=2n$ для гранецентрированной решетки.

Таким образом, дебаеграмма материала с кубической структурой допускает, в принципе, первичную аттестацию структуры для последующего сравнения с табличными данными либо для характеризации новой фазы.

(б) Использование структурной базы данных. Для структур, не относящихся к кубической сингонии, индицирование линий на дебаеграмме заметно усложняется из-за возрастания числа независимых структурных параметров.

Заметим, что с понижением симметрии возрастает и число дифракционных линий ввиду снятия своеобразных «вырождений». Например, уже для тетрагональной сингонии необходимо учитывать осевое отношение c/a как фактор, управляющий межплоскостным расстоянием и углом дифракции. В литературе имеется описание аналитических и графических приемов для индицирования в случае тетрагональной и гексагональной сингоний; очевидно, что для низших сингоний еще более возрастает неопределенность решения. Поэтому в реальных условиях набор межплоскостных расстояний и интенсивностей, полученный в эксперименте, обычно сопоставляется со справочными данными для известных веществ. Естественно, что этот путь совершенно необходим для многофазных композиций.

В настоящее время наиболее полными и надежными являются базы данных PDF-1 и PDF-2, сформированные международным центром ICPDS (International Centrum for Powder Diffraction Spectra). Базы представлены в компьютерной форме и содержат более 50 000 стандартных карточек. Систематика карточек основана на ежегодной публикации эталонов по мере их расшифровки (пример карточки на рис. 4.2.1).

39-0486 Wavelength= 1.54056

Ba2Cu3YO6.8

Barium Copper Yttrium Oxide

Rad.: CuKa1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant-in-Aid, (1987)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pmmm (47)

a: 3.8214(7) b: 3.8877(7) c: 11.693(2) A: 0.9829 C: 3.0077

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Wong-Ng, W et al., Adv. Ceram. Mater., 2, 565 (1987)

Dx: 6.338 Dm: SS/FOM: F_{30} = 41(.0148, 49)

Color: Black

Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 26.5 C. The sample was obtained from F. Beech of the Reactor Radiation Division, NBS, USA. A stoichiometric mixture of CuO, Y2 O3 and Ba C O3 was intimately mixed and fired at 500 C overnight. Reaction with container was avoided by placing the pellet on a support of the same material. The resulting powder was ground and pressed into pellets and refired at 900 C and at 950 C overnight. It was then fired in the form of free powder sitting on pellets and then removed from the furnace at 950 C and air quenched to room temperature. A high Tc superconducting material. The structure was determined by neutron Rietveld refinement technique by F. Beech et al. at NBS (1). C.D. Cell: a=3.888, b=11.693, c=3.821, a/b=0.3325, c/b=0.3268, S.G.=Pmmm(47). Silicon, fluorophlogopite used as an internal stands. PSC: oP12.80. Mwt: 663.00. Volume[CD]: 173.72.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
11.7231	<1	0	0	1	1.2872	1	2	1	6
5.8506	4	0	0	2	1.2669	<1	0	2	7
3.8937	10	0	0	3	1.2576	1	2	0	7
3.8180	4	1	0	0	1.2348	<1	2	2	4
3.2372	5	0	1	2	1.2322	1	0	1	9
3.2029	5	1	0	2	1.2297	3	0	3	3
2.9240	<1	0	0	4	1.2268	6	1	3	0
2.7520	58	0	1	3	1.2108	5	3	0	3
2.7276	100	1	0	3	1.2025	<1	1	2	7
2.6542	<1	1	1	1	1.1850	<1	0	3	4
2.4710	3	1	1	2	1.1778	2	2	2	5
2.3392	11	0	0	5	1.1706	2	1	3	3
2.3202	5	1	0	4	1.1674	2	3	0	4
2.2334	17	1	1	3	1.1562	2	3	1	3
1.9940	<1	1	0	5	1.1195	3	0	1	10
1.9497	13	0	0	6	1.1175	6	1	2	8
1.9431	20	0	2	0	1.1164	6	2	2	6
1.9096	13	2	0	0					
1.7741	4	1	1	5					
1.7393	3	0	2	3					
1.7336	2	1	2	0					
1.7159	2	2	0	3					
1.7139	2	1	2	1					
1.6706	2	0	0	7					
1.6616	1	1	2	2					
1.5833	29	1	2	3					
1.5696	13	2	1	3					
1.5341	<1	0	1	7					
1.5300	<1	1	0	7					
1.4950	2	0	2	5					
1.4904	3	1	2	4					
1.4790	3	2	1	4					
1.4239	3	1	1	7					
1.3757	5	0	2	6					
1.3678	5	0	1	8					
1.3657	8	1	0	8					
1.3633	11	2	2	0					
1.2957	<1	0	3	0					

Рис. 4.2.1. Карточка из базы данных ICPDS - ASTM

В качестве практической рекомендации отметим, что при решении задачи о фазовом составе сравнение табличных и экспериментальных данных следует начинать с линий, имеющих большую интенсивность. Существование в экспериментальном списке всех сильных линий из таблицы и соответствие дифракционных характеристик есть необходимое условие для первоначального суждения о возможности выбора данного варианта. Соответственно, при сложном фазовом составе расшифровка компонентов требует последовательного повторения стандартной процедуры сравнения.

(в) Полнопрофильный анализ порошковых рентгенограмм. Метод Ритвельда.

Применяется для случаев, когда имеется возможность построить на основе дополнительных данных рациональную модель структуры исследуемого соединения. Для проведения исследования используются возможности современных (однокружных) дифрактометров, в которых необходимая пошаговая регистрация дифракционной картины обеспечивается компьютерной системой управления по заданной программе.

В методе Ритвельда для описания всего дифракционного спектра задается набор параметров $x(x_1, x_2, x_3, \ldots)$. Данные параметры уточняются методом наименьших квадратов путем подгонки расчетной дифракционной картины к экспериментальной. Другими словами, минимизируется функция

$$S(x) = \sum w_i[y_i - f_i(x)]^2$$

по всем точкам дифракционного спектра. В данной формуле i – номер шага уточнения; $w_i(=1/y_i)$ – вес, зависящий от статистики съемки данных; y_i – экспериментальная интенсивность в точке i; $f_i(x)=f(Q_i; x_1, x_2, x_3, \ldots)$ – расчетная интенсивность; $Q_i=2\pi/d=4\pi\sin\theta/\lambda$ – вектор рассеяния; d – межплоскостное расстояние; 2θ – угол дифракции; λ – длина волны. Важно отметить, что для уточнения структурных параметров используется весь дифракционный спектр, т.е. уточнение проводится в каждой точке (i) спектра. Именно благодаря этому нет никакой необходимости проводить какие-либо предварительные процедуры, такие, как разделение линий или определение их интегральных интенсивностей. Метод обеспечивает разделение перекрывающихся дифракционных линий; разделение дублета $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$; вычитание фона; уточнение параметров решетки; уточнение структурных параметров (координаты, тепловые факторы, заселенности); определение наличия текстуры; определение наличия примесных фаз; индексация рефлексов; определение интегральных интенсивностей пиков, их полуширин и позиций.

Все перечисленные параметры уточняются одновременно (что очень важно и отличает данный метод от других) для каждой точки дифракционного спектра на каждом шаге уточнения. Численными критериями, определяющими степень совпадения расчетных и экспериментальных интенсивностей, а также достоверность процесса уточнения, являются R-факторы.

Благодаря техническому усовершенствованию рентгеновских и нейтронных источников и дифрактометров, возможности полнопрофильного анализа значительно выросли. Особо отметим, что с момента открытия в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости в сложных оксидах типа La–Sr–Cu–O, Y–Ba–Cu–O на порядки возросли темпы синтеза новых поликристаллических композиций. Соответственно, удовлетворение потребности в структурных расшифровках стало традиционно обеспечиваться применением метода Ритвельда при изучении усредненной и дефектной структур ВТСП материалов. Применение данного метода в рентгенографии и нейтронографии в настоящее время является весьма полезным для многочисленных задач расшифровки композитных образцов и поиска новых систем в интенсивно развивающихся областях материаловедения.

4.2.3. Размер зерна. Нанокристаллические и аморфные материалы

Из предыдущего изложения следует, что основными экспериментальными характеристиками, доступными при измерениях дебаеграмм, являются межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий. В определенных ситуациях становятся существенными данные об особенностях поликристаллического объекта, определяющих форму (профиль) дебаевской линии. Выше уже отмечались такие активные факторы, как микро-

деформации (внутренние напряжения) внутри зерен либо неравномерность химического состава. Обе эти причины могут порождать вариации параметров решетки материала по исследуемому объему и, как следствие, заметное уширение линий.

В современный период значительный интерес для материаловедения представляют поликристаллические системы с «весьма малой» средней величиной отдельного зерна. Эти системы в ряде случаев обладают интересными и практически важными свойствами. Принятый термин – *нанокристаллические материалы* – подчеркивает масштабные характеристики размеров зерна – не микроны (субмикроны), а нанометры (единицы, десятки, не свыше 100). Физическое содержание этого размерного диапазона можно прокомментировать с помощью несложного расчета.

Обозначим a параметр кубической решетки; предположим, кристаллическое зерно имеет форму куба с ребром $L=na$ и общим числом $N_v=n^3$ ячеек. Будем определять $N_s=n^3-(n-2)^3$ – число элементарных ячеек, выходящих на поверхность кристалла, и сравнивать с общим числом ячеек в кристалле. В этой модели получаем:

n	$N_s/N_v=1-[(n-2)/n]^3$
5	0.784
10	0.488
20	0.271
100	0.059
2000	0.003

Видно, что при малых размерах зерна весьма значительная доля элементарных ячеек прилегает к развитому двумерному дефекту, каковым является поверхность кристалла. Например, для кристаллита размером L=50 нм при параметре решетки a=5 Å=0.5 нм к приповерхностному слою относятся около 6 % всех ячеек. Для сравнения – согласно теории, концентрация равновесных точечных дефектов в кристалле достигает лишь 0.01 % при температуре 1000К. Соответственно, при размерах кристаллитов до ≈100 нм могут заметно изменяться структурно-чувствительные свойства материала.

Указанный масштаб размеров зерен реально доступен измерениям в рентгендифракционном эксперименте. Оптические принципы этого подхода основываются на свойствах интерференционной функции Лауэ, представленных в главе 3.3. При размерах кристаллического объекта ниже 50–100 нм ширина узла обратной решетки (см. 3.3.3) составляет существенную долю периода обратной решетки. Соответственно, расширение дифракционной линии может быть измерено с необходимой точностью. Для дебаевских линий, начиная с работ Шеррера и Селякова, используются рабочие формулы, в которых устанавливается связь между «B»– размытием линии и «L» – средним размером зерна

$$LB=K\lambda/\cos\theta.$$

Здесь B – (в радианах) ширина линии на половине высоты (*полуширина линии*), λ – длина волны излучения, K – коэффициент (приближенно =1).

Ясно, что в эксперименте существует реальная проблема идентификации данного вида физического уширения при возможном участии других причин, влияющих на форму линии. К таким факторам относятся инструментальные характеристики – спектральная ширина, угловая расходимость, связанная с системой щелей, и т.п. Возможно также влияние упомянутых выше неоднородностей состава и остаточных напряжений.

Оценка показывает, что для типичных характеристик нанокристаллов инструментальный фактор (обычный уровень расходимости ниже 0.1°) не должен сильно сказываться на результатах. Так, например, при L=5 нм на дифракционном угле θ=20° полуширина линии составляет около 2°; в тех же условиях при L=50 нм, B=0.2°. Контроль за влиянием других факторов требует проведения измерений в широком интервале углов и проверки, например, угловой зависимости B($\sec\theta$).

В завершение краткого раздела, можно перечислить ключевые слова, имеющие отношение к этой, активно развивающейся области материаловедения: *ультратонкие пленки, суспензии, мембраны, твердые нанокристаллические материалы, фуллерены, нанотрубки, дисперсионно-твердеющие сплавы и ряд других.*

Аморфные фазы. В логической последовательности предельный переход к малым размерам кристаллов должен быть продолжен до полной утраты трансляционной периодичности и возникновения твердой фазы в виде стекла, иначе – в *аморфном* состоянии.

С точки зрения прикладных характеристик, подобные системы могут обладать важными преимуществами. Так, всплеск интереса к *металлическим стеклам* в значительной степени был связан с возможностью получения магнитно-мягкого сплава железо–бор как материала с особо низким уровнем коэрцитивной силы. Технология получения аморфных состояний первоначально была основана на сверхскоростной (10^6 градусов/сек) закалке из жидкого состояния, обозначаемой термином *spinning*. Расплавленный металл выливается на поверхность вращающегося водоохлаждаемого барабана, и выбрасываемая лента толщиной десятки микрон является металлическим стеклом. В настоящее время используется также метод многочасового размалывания в шаровой мельнице (*milling*), а также для отдельных систем – термобарическая обработка.

Дифракционная аттестация аморфного материала использует особенности упаковки атомов. Термин – аморфный – предполагает, что классический *дальний* порядок кристаллической структуры отсутствует, однако и стохастическое, беспорядочное расположение атомов (твердый аналог газа) не реализуется. В иронической формулировке – «не такие уж они аморфные», поскольку базовой характеристикой этих систем является *ближний* порядок, связанный с тенденцией к плотнейшей конфигурации в ближайшем окружении атома. Исходный геометрический образ этого порядка обозначается как *координационная сфера*. Имеется в виду, что наиболее вероятные взаимные расстояния определяются упаковкой «соседей» вокруг данного атома по сферическим слоям. Тогда количественными характеристиками ближнего порядка становятся радиус координационной сферы и число атомов в ней (*координационное число*). Рентгенограмма аморфного материала не содержит контрастных максимумов и отличается присутствием размытых колец (*диффузных гало*) на малых дифракционных углах (см. рис. 4.2.2). Основными параметрами, определяющими интерференционную картину, являются радиус R и среднее число атомов в данной координационной сфере. Значение R1 для первой координационной сферы близко к кратчайшему межатомному расстоянию в расплаве. Ширина и высота диффузных максимумов зависят от степени упорядоченности в расположении атомов. Аналитическое рассмотрение рассеяния на аморфных структурах восходит к работам Дебая. Подробные сведения о современной технике обработки дифрактограмм и способах расчетов при решении конкретных задач можно найти в специальной литературе.

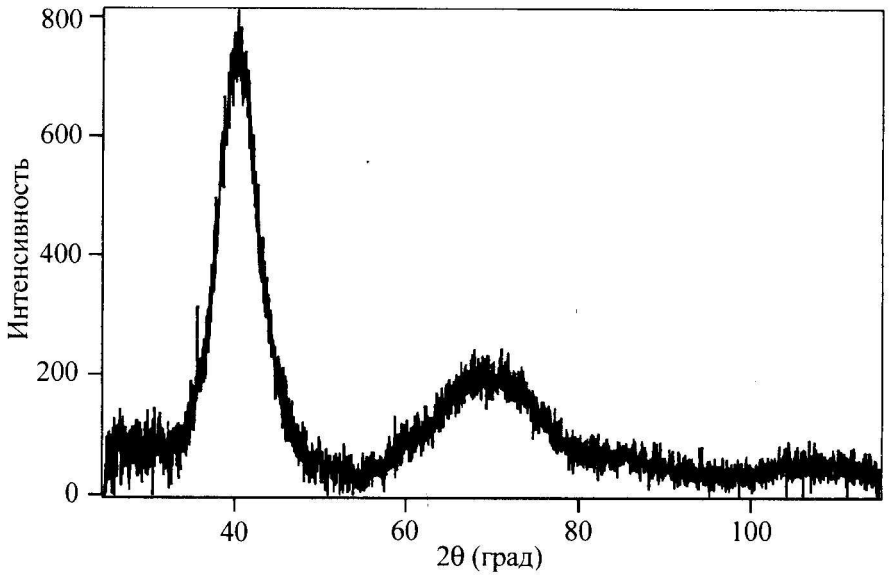


Рис. 4.2.2. Пример дифрактограммы аморфного материала

4.2.4. Качественный фазовый анализ. Диаграммы состояния

Возможности дифракционных методов при аттестации поликристаллических материалов и монокристаллов, а также при исследовании структурных процессов широко используются в физикохимии металлических систем. На этом в значительной степени основано активное развитие современного материаловедения и высоких технологий. Некоторые характерные задачи кратко обсуждаются в данной и последующих главах.

Систематическое исследование материалов со сложным составом требует на определенном этапе сведений о фазовой Т – С *диаграмме состояния.*

Стандартной структурной задачей является здесь определение вида и границ фазовых областей на диаграмме. Базовая методика – съемка и обработка дебаеграмм либо дифрактограмм, то есть *качественный фазовый анализ.* Для иллюстрации логики эксперимента используем рис. 4.2.3, где изображены системы Cu–Au, Pb–Sn, Mg–Sn, Cu–Zn как представители простейших типов бинарных диаграмм состояния. В нашем примере предположим, что до начала эксперимента нет сведений о взаимодействии компонентов. Тогда для первоначального суждения о виде диаграммы достаточно проанализировать всего три дифракционных снимка. Требуется приготовить сплав АВ – эквиатомную композицию, затем снять дифрактограмму сплава; далее проводится сравнение с рентгенограммами исходных А и В компонентов. Вариант 1 – на всех трех снимках набор линий одинаков, имеются лишь закономерные различия в дифракционных углах для дебаевских линий. *Вывод – диаграмма с непрерывной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии (Cu–Au).*

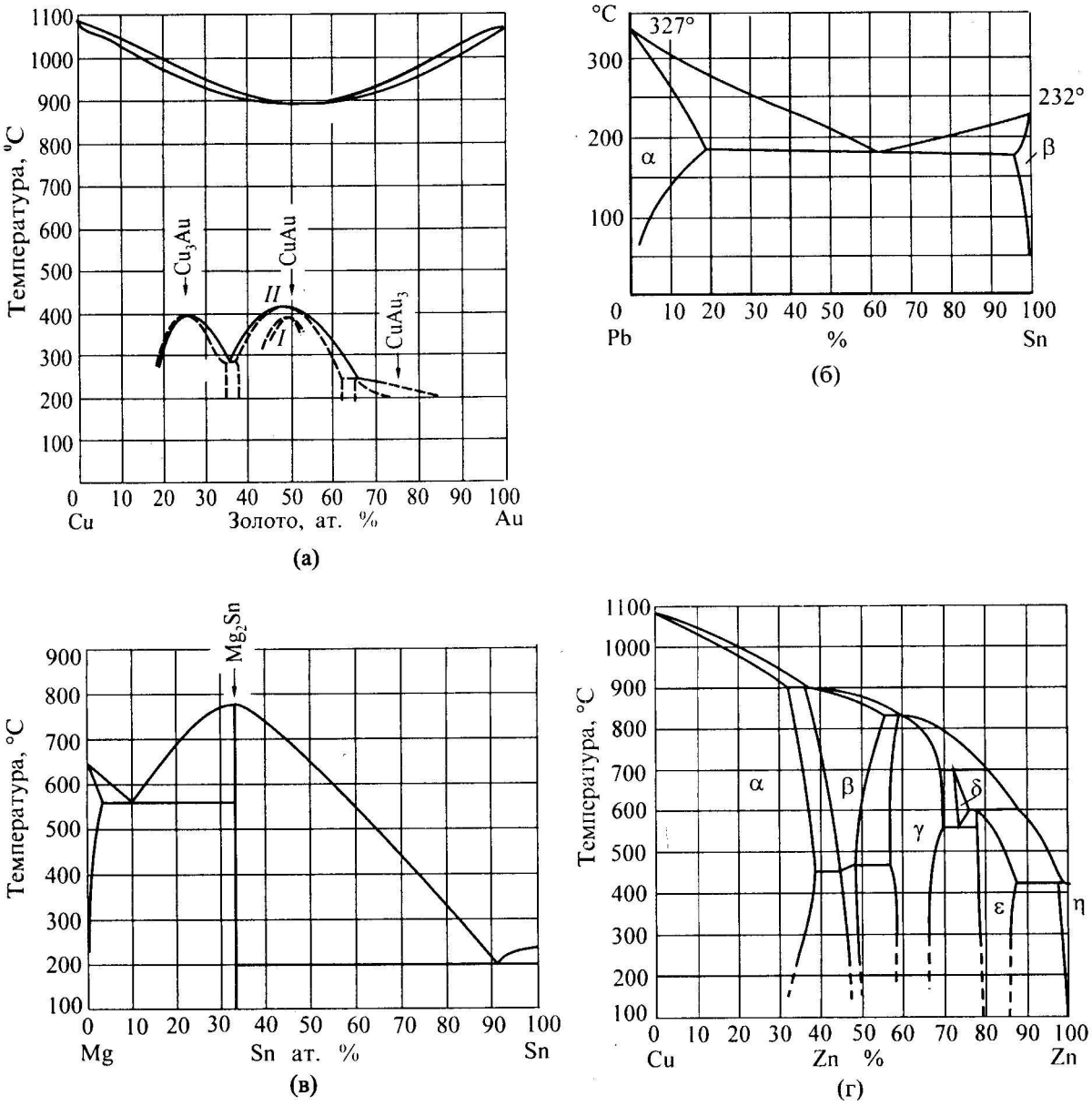


Рис. 4.2.3. Бинарные диаграммы состояния: (а) - Cu-Au, (б) - Pb-Sn, (в) - Mg-Sn, (г) - Cu-Zn

Вариант 2 – на снимке сплава наблюдается лишь комбинация дебаевских линий исходных компонентов. *Вывод – диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Возможен эвтектический* (Pb–Sn) *либо перитектический тип диаграммы.*

Вариант 3 – на снимке эквиатомного состава наблюдаются линии новой фазы (возможно, в сочетании с линиями одного из компонентов или другой фазы). *Вывод – диаграмма с интерметаллическими соединениями; (Mg–Sn) – случай одного соединения, (Cu–Zn) – случай нескольких соединений.*

Ясно, что в данной ситуации комментируется лишь простейшая из экспериментальных задач. Весьма существенные усложнения связаны с оконтуриванием границ фазовых областей как по шкале концентраций при обычных условиях, так и полностью в координатах С – Т. Экспериментальные проблемы даже для несложных систем связаны с фиксацией (закалкой) высокотемпературного состояния либо со съемкой «in situ» в специальной вакуумной камере с нагревом. В тройных и многокомпонентных системах число присутствующих равновесных составляющих (для сплава фиксированного состава в данной температурной точке) возрастает в соответствии с правилом фаз Гиббса. Соответственно усиливаются проблемы фазовой аттестации по дифракционным данным.

4.2.5. Дифракционная микроскопия. Реальная структура кристалла

В задачах исследования монокристаллов распространенной проблемой является микротопография кристаллического объекта. В современных условиях для этих целей существует развитая техника оптической, ультразвуковой и электронной микроскопии, уникальные возможности туннельного и атомно-силового микроскопов. В этом обширном ряду методик специальные задачи обеспечиваются и микроскопией, использующей возможности рентгеновской дифракции.

Существует целый ряд рентгенографических методов, позволяющих наблюдать микроскопическое строение твердых тел. (Следует сразу же отделить эту технику от «прямолинейных» задач рентгеновского просвечивания, заводской или технологической дефектоскопии при контроле качества металлических деталей. Подчеркнем, что дефектоскопия находится вне рамок нашего курса.)

Принятый термин – рентгеновская дифракционная микроскопия – отображает получение микрофотографий за счет контраста, связанного с явлениями дифракции. Перечислим варианты дифракционного контраста для серии распространенных методов. В каждом случае указываются особенности контраста, области применения и обозначение (имя авторов) данного метода.

Качество кристалла	Природа контраста
несовершенный, блочный, полидоменный;	описывается кинематической теорией, основан на разориентировке атомных плоскостей в разных участках (блоках субструктуры) кристалла; Наименования методов: 1) *Берга-Барретта*, 2) *Шульца*, 3) *Фудживара*, 4) *Ламбо*, 5) *Гинье-Тенневена*, 6) *углового сканирования*
<<><><><><><>>	
совершенный, с низкой плотностью дислокаций;	явления динамической теории: экстинкции – 7) *метод Ланга*, аномального прохождения – 8) *Боррмана*, муаровые полосы – 9) *Бонзе и Харта*.

Для проблем, связанных с фазовыми превращениями, практическое значение имеют схемы первой группы.

Суть задач заключается в создании изображений, отождествляемых с определенными типами структурных несовершенств: границы субзерен, полосы скольжения, домены новой фазы. Методы микроскопии, в соответствии со спецификой дифракционного эффекта, обеспечивают не только наблюдение дефектных областей, но и непосредственное измерение количественных характеристик деталей реальной структуры (углов разориентировки, направлений, толщин) в кристаллографической системе координат. В сочетании с данными анализа конфигурации узлов обратной решетки этим обеспечивается расшифровка геометрии атомных смещений и структурных механизмов фазовых превращений. В целом, методы дифракционной микроскопии являются специальным разделом структурных исследований.

Часть 5
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В ФИЗИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Общие замечания. Ретроспектива и перспектива.

Структурные задачи в физике твердого тела в ряде случаев могут рассматриваться как развитие важнейших эвристических эпизодов раннего периода рентгеноструктурного анализа.

Можно отметить, например, установленное на золото-медных сплавах явление упорядочения, которое имело затем многочисленные и яркие следствия для теории твердого тела и всей терминологии фазовых превращений. Характерно также и экспериментальное обнаружение многообразных дефектов кристаллической структуры. Так, «феномен реального кристалла» возник в результате работ Дарвина, который вынужден был ввести модель *субзерен*, *блоков мозаики* для устранения противоречия между строгой дифракционной теорией и экспериментом. Этим было положено начало весьма широким исследованиям дефектной структуры и, как следствие, связи дислокационной физики с фундаментальными свойствами кристалла.

Весьма существенными являются те особенности нарушений трансляционной периодичности, которые определяются трансформацией кристаллических структур при фазовом переходе. Эта область в значительной степени связана с проблемой бездиффузионных кооперативных структурных превращений. Здесь непосредственным импульсом явились работы Г.В. Курдюмова, посвященные природе мартенситных превращений в стали. В дальнейшем было установлено, что структурные перестройки путем малых атомных смещений являются достаточно общим механизмом, реализующим подчинение групп симметрии в последовательности фазовых состояний. В такой постановке современной экспериментальной задачей становится взаимодействие структурных доменов, как составляющих нового объекта – полидоменного кристалла, возникшего при фазовом переходе.

Следует также выделить весьма интересную, с нашей точки зрения, группу явлений, основанных на существовании так называемых модуляций, то есть дополнительной периодичности в расположении отдельных групп атомов в кристалле.

Заметим, что в указанных случаях тем или иным способом нарушается трансляционная периодичность, материал не описывается единой пространственной решеткой и не является в привычной терминологии ни монокристаллом, ни поликристаллом. Это соответствует современной тенденции в кристаллографии, рассматривающей всю совокупность проблем – от идеальной кристаллической структуры до систем, утрачивающих трехмерную периодичность.

Предметом рентгенографического эксперимента в таких ситуациях становятся структурные аспекты фазовых переходов, механизмы выделения новых фаз, различного рода перестройки в кристалле на уровнях атомной и реальной структуры. Во всех комбинациях объектами исследования оказываются не только «правильные» рефлексы, но и определенного рода детали дифракционной картины: диффузные тяжи, оптические сателлиты – «духи», эффекты различных упорядоченных нарушений привычной трансляционной структуры.

Примерами значимых эпизодов нового времени здесь могут служить разнообразные процессы в сплавах редкоземельных и тугоплавких металлов, превращения в полупровод-

никах, сегнетоэлектриках и сверхпроводниках, разнообразные фазы высокого давления, структуры внедрения, интерметаллические соединения.

Отметим, что в конце прошлого века обнаружены целые семейства нетривиальных и «обывательски неприемлемых» структур. Здесь мы можем упомянуть новые объекты: кристаллы с несоизмеримой модуляцией и несоизмеримые композиты, как крайние случаи отклонений от классической кристаллографии. Несомненно, ярким событием явилось обнаружение в металлических сплавах квазикристаллических (икосаэдрических) конфигураций, «запрещенных» трансляционной решеткой. Столь же неожиданным стало открытие фуллерена – С60, как новой (и не предсказанной) кристаллической формы углерода.

Приведенные примеры демонстрируют многообразие «структурной драматургии» как решающего раздела, связывающего канонические основы кристаллографии с проблемами современного физического материаловедения. Очевидно, что сколько-нибудь подробное описание увлекательных экспериментальных задач в этой обширной области возможно лишь в специализированных курсах. В каком-то смысле ситуация подобна известному в математике переходу от логической цепи классической геометрии к неограниченному набору задач «интуитивной (intuitive) или наглядной» геометрии. Поэтому в данном случае представляется полезным лишь лаконичный обзор характерных задач и экспериментальных приемов, которые перекрывают разные масштабные интервалы структурных процессов.

Глава 5.1
СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

5.1.1. Явления упорядочения

Важной составляющей в деятельности материаловедческих лабораторий является исследование многообразных процессов, происходящих в веществе при изменении температуры, давления, при различных внешних воздействиях. Эффективное применение дифракционных методов в ряде случаев определило получение принципиально новых экспериментальных результатов. Так, использование *правил погасания рефлексов* позволило обнаружить и объяснить в металлических сплавах новый структурный феномен – упорядочение твердых растворов.

(В терминологии материаловедения используются понятия твердых растворов за счет замещения, внедрения либо вычитания атомов компонентов. В данном разделе ограничиваемся рассмотрением случая замещения позиций атомов основного компонента.)

Сначала вводные замечания о самом понятии твердого раствора. В принципе, утверждение о кристаллической структуре твердого раствора может казаться противоречивым, если исходить только из представлений «ортодоксальной» математики. Например, двухкомпонентная структура из атомов A и B, изображенная в виде фрагмента грани кубической ячейки на рис. 5.1.1(а), не является трансляционной решеткой. Здесь трансляция отображается только в масштабе шагов; при этом не выполняется главное условие, чтобы произвольному элементу A_1 можно было сопоставить аналогичный элемент при произвольном числе шагов. Такого рода модель обозначается в металловедении термином – *неупорядоченный твердый раствор* или *твердый раствор замещения.*

Тем не менее, интуитивно понятно, что дифракционная картина такой структуры отобразит ее трансляционные характеристики. Хотя «с точки зрения первичного пучка» компоненты A и B различаются по светимости, в реальном опыте (на миллионах позиций атомов, участвующих в процессах интерференции) произойдет усреднение амплитуд рассеяния в образце. В наглядном виде это изображается на рис 5.1.1(б), где одинаковой штриховкой обозначается, что атомный фактор f усреднен в соответствии с химическим составом сплава. В таком описании расположение атомов на грани кубичес-

кой ячейки соответствует неупорядоченному твердому раствору с простейшей структурой и *гцк* решеткой.

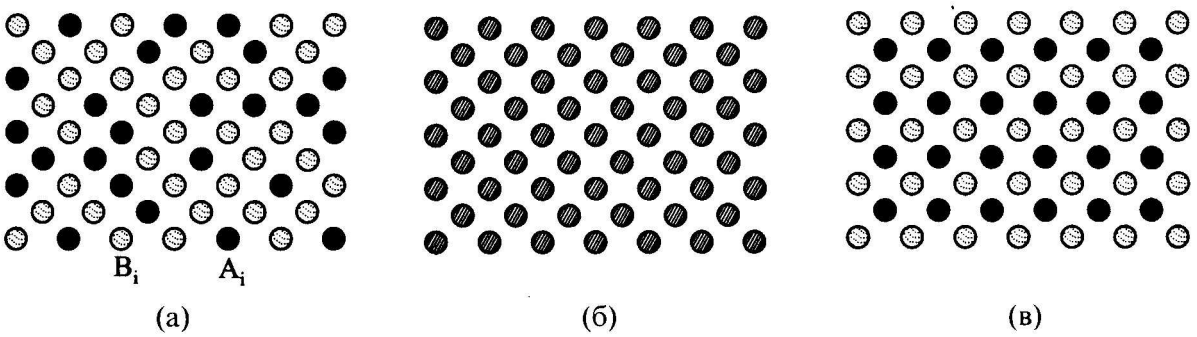


Рис. 5.1.1. Эквиатомный (50 % A, 50 % B) твердый раствор, грань ячейки: (а) – неупорядоченный, (б) – в усредненной трактовке, (в) – упорядоченный

Упорядочение сплавов медь–золото.

Для дальнейшего описания обратимся к бинарной диаграмме состояния Cu–Au на рис. 4.2.4 (а). В этой системе взаимодействие компонентов соответствует термину – *непрерывный ряд твердых растворов*. Оба компонента системы имеют аналогичную простую структуру на базе гранецентрированной решетки (обозначается cF4, структурный тип меди). Поэтому композиции, приготовленные обычной кристаллизацией из расплава, показывали на рентгенограммах дифракционную картину однофазной системы. В этом наборе линий, в зависимости от состава образца, фиксируются изменения дифракционных углов в соответствии с монотонным ростом параметра решетки по шкале концентраций от меди к золоту. Далее на серии полученных сплавов было проведено измерение электросопротивления и построение *диаграммы состав–свойство* по терминологии Н.С.Курнакова. Эксперимент показал обычную концентрационную зависимость – в твердых растворах удельный коэфициент сопротивления возрастает от исходного значения для чистого металла и достигает максимума в районе эквиатомного состава сплава. В этом проявляется физическая природа электрического сопротивления металлов. Уже упоминалось (см. 3.5.2), что это – структурно-чувствительное свойство, зависящее от концентрации дефектов в структуре. Тогда для обычных твердых растворов удельное сопротивление должно иметь максимум у эквиатомного (близкого к 50 ат.%) сплава, где наибольший уровень беспорядка в расположении атомов разных сортов.

Новые явления были отмечены при исследовании сплавов, подвергнутых продолжительному отжигу при температурах ниже 400 °C. Оказалось, что на концентрационной кривой электросопротивления теперь наблюдается противоположный эффект – выраженный «провал» при 50 ат.%. Из этого факта следовал логический вывод, что отжиг такого сплава привел к увеличению степени порядка, к *упорядочению* атомов в кристаллической структуре. Данные дифракционных экспериментов подтвердили это предположение. На рентгенограмме эквиатомного сплава, прошедшего отжиг, исходные линии сохранялись, но возникали слабые дополнительные линии в позициях, которым несложный расчет позволял приписать индексы «запрещенных» рефлексов, типа (100), (110), (210) и т.д. Линии назвали *сверхструктурными*, из-за этого явление получило название – возникновение *сверхструктуры* или *упорядоченного твердого раствора*.

Теперь следует напомнить, что структурный тип меди весьма прост: здесь атомы металла находятся только в позициях узлов гцк решетки; при этом, согласно правилам погасания, которые обсуждаются в 3.2.2, разрешены только рефлексы с индексами одинаковой четности, т.е. при условии $h+k=2n$, $k+l=2n$, $h+l=2n$. Это означает, что, например, первые пять линий на дебаеграмме имеют индексы (111), (200), (220), (311), (222). Именно такая дифракционная картина воспроизводилась в литых сплавах медь–золото, но оказалась неустойчивой при термической обработке. Простейшее решение дифракционной задачи комментируется с помощью схемы на рис. 5.1.1(в). Теперь позиции компонентов разделены: *A* – только в центрах граней, *B* – в вершинах элементарной ячейки. Такая конфи-

гурация не соответствует грани *гцк* решетки, поскольку действительными оказываются лишь тривиальные трансляции вдоль ребер ячейки. Трансляция в центр грани теперь не легитимна – в этом направлении чередуется «сорт» атомов. Итак, данный упорядоченный твердый раствор характеризуется примитивной решеткой Браве, и утрачивают силу ограничения индексов, приведенные выше. Напомним, что для индексов сверхструктурных (бывших «*запрещенных*») рефлексов структурная амплитуда должна формироваться (согласно 3.2.2) разностями f_A–f_B амплитуд рассеяния атомов, упорядоченных вдоль диагонали. Возможность зафиксировать такие рефлексы на рентгенограмме эквиатомного сплава золото–медь задана значительной разностью атомных номеров Z_{Au}–Z_{Cu}. Далее были обнаружены и другие области упорядоченных твердых растворов на диаграмме медь – золото (см. рис. 4.2.4а).

В настоящее время ясно, что формирование *упорядоченных твердых растворов* есть распространенное явление и принадлежит к числу важных особенностей металлических сплавов. Ясно, что такие переходы в более выгодное (термодинамически) состояние усложняют облик соответствующих диаграмм равновесия. В этих условиях появляются и рациональные пути управления разнообразными свойствами таких композиций путем направленной термической обработки, обеспечивающей путем диффузии преобразование в устойчивую упорядоченную конфигурацию. В данном контексте мы лишь в общих чертах коснулись дифракционных аспектов проблемы. Само понятие упорядочения, возникшее при исследовании конкретной бинарной системы, в обобщенном виде открыло весьма важный раздел исследований. Теория упорядоченных сплавов получила заметное развитие и реально используется в самых различных задачах физического материаловедения.

5.1.2. Возможности нейтронографии. Магнитное упорядочение

Сочетание рентгенографических съемок с экспериментами на базе источников тепловых нейтронов оказалось весьма продуктивным при исследованиях упорядочения.

Наглядным примером могут служить сплавы цинк – медь. На диаграмме состояния рис. 4.2.4 (г) вблизи эквиатомного состава показана широкая область твердого раствора на базе интерметаллида. Это соединение (β-латунь) по рентгеновской дифракционной картине соответствует простой структуре с оцк решеткой и известно как одна из фаз Юм-Розери. Задача об упорядочении медно-цинковых латуней не поддается надежному решению в рентгеновском эксперименте ввиду близости атомных номеров компонентов (Z_{Cu}=29, Z_{Zn}=30). В этой ситуации можно обратиться к таблице, приведенной в параграфе 3.1.4, согласно которой при упругом рассеянии нейтронов атомные амплитуды меди и цинка вполне различимы: b=0.76 (Cu) и 0.57 (Zn) в соответственных единицах. В подобных случаях целенаправленная работа на нейтронных дифрактометрах является вполне эффективной.

Типичной серией задач для нейтронографии упорядоченных систем является также исследование металлических оксидов, нитридов, гидридов. Эта группа соединений, объединяемых своеобразным термином – *фазы внедрения* – создает заметные трудности в рентгенографическом эксперименте благодаря контрастно низкой светимости неметаллической компоненты. Атомные номера кислорода, азота, и особенно водорода (Z=8, 7 и 1, соответственно) на фоне, например, переходных металлов от Sc (Z=21) до Os (Z=86) определяют реальные препятствия для экспериментатора при детальном анализе атомных позиций по рентгендифракционным данным. Особенностью структуры этих фаз является выраженный каркас плотноупакованных атомов металла, а неметаллические атомы могут размещаться в октаэдрических и тетраэдрических пустотах. В соответствии с этой базовой структурой содержание неметалла в этих фазах достигает 50 и более атомных процентов и возможны весьма «витиеватые» конфигурации неметаллической составляющей. Добавим к этому трудности синтеза и недоступность монокристаллов этих фаз, особенности диффузии, например, водорода в металлическом каркасе, возможности перераспределения компонент при термической обработке. Рентгенография здесь позволяет только аттестовать с необходимой точностью структурные параметры металлической составляющей – параметры решетки, осевые соотношения и т.п. В совокупности же полное решение

структурной задачи в этом случае становится доступным лишь при использовании возможностей нейтронографии.

В приведенных примерах демонстрируются случаи «взаимной поддержки и выручки» при использовании дифракции нейтронов и рентгеновских лучей для исследования материалов.

Существует, однако, круг дифракционных задач, в которых ферми-частица демонстрирует уникальные возможности, в принципе недоступные электромагнитному излучению. Речь идет об упорядочении магнитных моментов, где эффекты рассеяния тепловых нейтронов становятся основой экспериментального подхода. Не будет преувеличением, что структурная трактовка магнитных материалов построена на прямых экспериментальных сведениях, полученных благодаря использованию эффекта магнитного рассеяния нейтронов. В главе 3.1 отмечено, что амплитуда магнитного рассеяния нейтронов контролируется ориентацией вектора спонтанного намагничивания атомов по отношению к данной плоскости согласно: $|\mathbf{q}|=\sin(\alpha)$. Иначе говоря, вектор магнитного взаимодействия **q** непосредственно задан углом α между вектором рассеяния (единичный вектор нормали к отражающей плоскости) ε и единичным вектором **k** в направлении магнитного момента атома.

Можно проиллюстрировать логическую схему магнитной нейтронографии на более простом примере антиферромагнитного упорядочения монокристаллического хрома ниже T=308К. Структура Cr соответствует оцк решетке с атомами в позициях узлов; магнитная и кристаллическая ячейки совпадают по линейным размерам. Если векторы спонтанного намагничивания атомов в вершине и в центре ячейки антипараллельны, это означает, что магнитную ячейку следует считать примитивной. Для выявления такой структуры необходим эксперимент на нейтронном дифрактометре с регистрацией нескольких порядков отражения от плоскостей типа (010) и (001). (Для наглядности на рис. 5.1.2 внешние поверхности образца совмещены с координатными плоскостями кристаллической решетки.) Проводятся серии измерений при двух ориентациях образца:

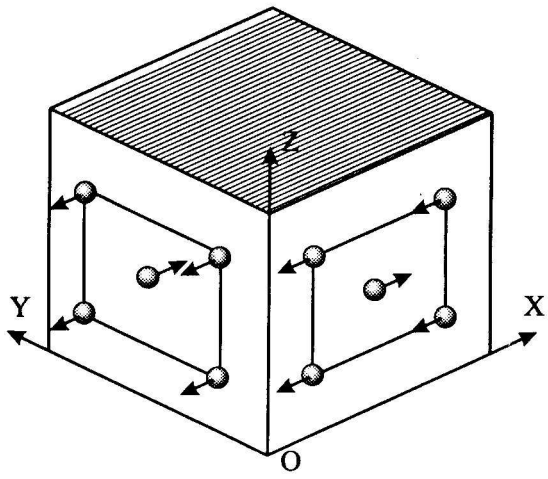


Рис. 5.1.2. Схема ориентации магнитных моментов в ячейке простейшего антиферромагнетика

– пучок нейтронов направляется на поверхность Z0Y; $\sin\alpha=0$; рефлексы магнитного рассеяния отсутствуют; при отражении наблюдаются только четные порядки ядерных рефлексов (200), (400)..., в соответствии с правилами погасания для оцк решетки.

– съемка с поверхности Z0X; $\sin\alpha=1$; наблюдаются сверхструктурные магнитные рефлексы нечетных порядков (100), (300)...; четные порядки являются суперпозицией ядерных и магнитных рефлексов.

Видно, что в такой постановке устанавливается факт упорядочения магнитных моментов в структуре и, следовательно, антиферромагнитная природа. Определяются также геометрические характеристики магнитной структуры и конкретная ориентация антипараллельных векторов намагничения в осях данного образца.

Развитие подобных весьма трудоемких исследований привело к обнаружению значительного числа антиферромагнитных структур. Установлено существование достаточно сложных конфигураций магнитного упорядочения. Коллинеарная ориентация векторов в некоторых антиферромагнетиках может сопровождаться образованием ячеек, несоизмеримых с исходными параметрами решетки. В других случаях магнитные моменты составляют фиксированный угол с некоторым направлением в кристалле. При этом пространственная пошаговая реориентация моментов вокруг выделенного направления создает винтовую, геликоидальную конструкцию магнитной элементарной ячейки. Учтем, что в этой своеобразной конфигурации должна быть обеспечена компенсация моментов в пределах ячейки антиферромагнетика, и период спирали может оказаться несоизмерим с атомно-кристаллической решеткой. Таким

образом, магнитные геликоидальные структуры являют собой целый класс серьезных экспериментальных задач при нейтронографических исследованиях антиферромагнитных (и ферримагнитных) материалов, имеющих важное применение в современной технике.

5.1.3. Дюралюминий. Зоны Гинье-Престона

В данном параграфе иллюстрируются практические возможности детального анализа формы узлов обратной решетки при изучении структурных процессов в сплавах. Основные особенности связаны со свойствами распределения интерференционной функции Лауэ, которые излагались в главе 3.3.

Востребованность этой задачи проявилась вскоре после возникновения рентгеноструктурного анализа. Исходным (почти случайным) эпизодом послужили явления упрочнения, обнаруженные в начале прошедшего века в сплавах алюминия с малым содержанием меди. Это семейство сплавов далее весьма активно разрабатывалось и известно «всему летающему человечеству» под названием дюралюминий.

Фрагмент диаграммы состояния Al–Cu представлен на рис. 5.1.3(а). Видна ограниченная область твердых растворов на базе алюминия, достигающая 5 ат.% при температурах до 500 °С. Материалы с концентрацией меди менее указанного предела готовились путем плавки и последующей прокатки; было отмечено, что в ходе хранения при обычной температуре значительно возрастает предел прочности (σ кг/мм^2) прокатанных листов (см. схему рис. 5.1.3 б). Время, необходимое для достижения максимальных характеристик, оказалось порядка нескольких дней. Это определило появление термина – *естественное старение* – при описании технологического процесса для изделий из *дюралюминия*. Эксперименты показали, что выдержка при повышенных (порядка 150–200 °С) температурах позволяет за более короткое время получить те же характеристики прочности (*искусственное старение*). На первый взгляд, исходная причина определяется только видом диаграммы состояния. Действительно, сплав после резкого охлаждения (из точки А в точку В на рис. 5.1.3 а) оказался пересыщенным твердым раствором. Тогда можно предположить, что любая выдержка при отжиге может сопровождаться выделением второй равновесной фазы ($CuAl_2$) и изменением свойств материала. Однако на том же рис. 5.1.3 (б) схематически показано и последующее падение прочности σ до некоторого устойчивого зна-

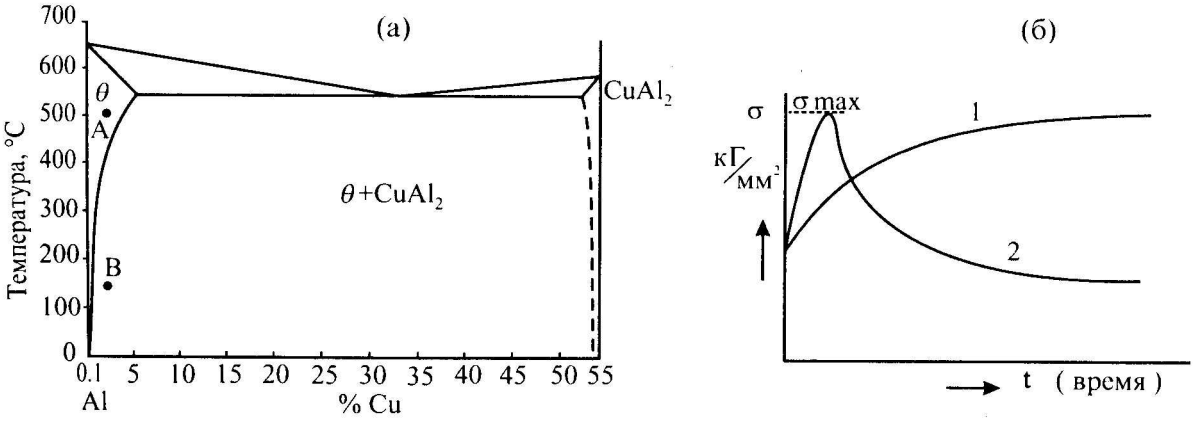


Рис. 5.1.3. (а) – фрагмент диаграммы состояния алюминий – медь; (б) – изменение прочности закаленного сплава после выдержки: *1* – при комнатной температуре, *2* – при повышенной температуре

чения при длительном отжиге. Следовательно, равновесное двухфазное состояние не приводит к упрочнению данного сплава. Отсюда можно заключить, что основной максимум свойства при старении соответствует некоторому устойчивому промежуточному состоянию. Расшифровка структурных особенностей этого состояния в работах Гинье и Престона явилась заметным эпизодом развития рентгендифракционного анализа. Было показано, что причиной являются *ориентированные предвыделения* с весьма малым размером частиц – как принято сейчас обозначать, в *нанометровом диапазоне*. На первом этапе отжига процесс распада пересыщенного твердого раствора затруднен медленной диффузией и

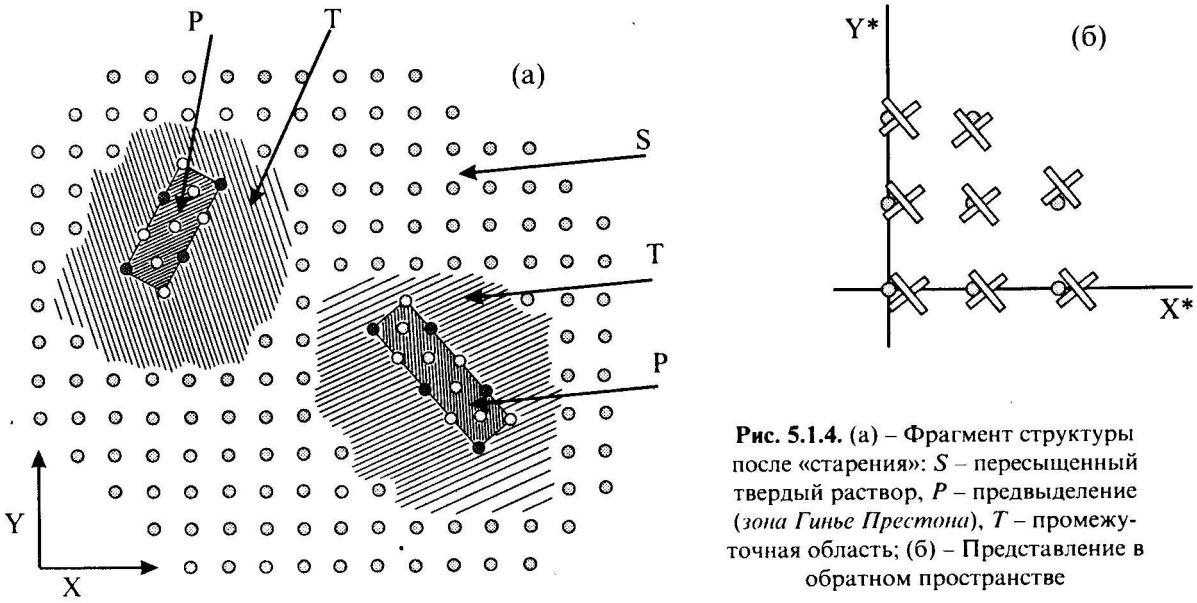


Рис. 5.1.4. (а) – Фрагмент структуры после «старения»: *S* – пересыщенный твердый раствор, *P* – предвыделение (*зона Гинье Престона*), *T* – промежуточная область; (б) – Представление в обратном пространстве

завершается образованием множества тонких микропластинок (см. рис 5.1.4 а) как метастабильного фазового состояния, «предваряющего» Al_2Cu.

Особенностью микроструктуры сплава является сохранение непрерывных связей атомов, принадлежащих *зоне Гинье-Престона,* с атомными позициями основного твердого раствора через заметно искаженную промежуточную область. Именно эти области, занимающие значительный объем между «чистым» выделением и основной матрицей (см. схему рис. 5.1.4 а), затрудняют движение дислокаций и определяют высокие прочностные характеристики дюралюминия после отжига оптимальной продолжительности. Превышение оптимального времени отжига нежелательно, поскольку развитие процессов диффузии приводит к разрыву «когерентных» атомных связей частица–матрица, укрупнению частиц. Прочность сплава при этом заметно падает; конечная субструктура представляет собой сочетание зерен обычной фазы Al_2Cu и твердого раствора равновесного состава.

Вид дифракционных эффектов в этом случае определяется размерными и ориентационными характеристиками предвыделений. Толщина пластинки указанной зоны Гинье-Престона составляет несколько атомных слоев. В соответствии с 3.3.3, узел обратной решетки (Фурье-образ для очень тонкой пластинки) представляет собой не точку, а *стержень*, вытянутый в направлении наименьшего размера пластинки. В обратном пространстве для такого образца совмещены две конфигурации: решетка точечных узлов (задана матрицей – твердым раствором) и система *стержней*, правильно расположенных по отношению к основной решетке (см. рис 5.1.4 б). Необходимость согласования атомных узоров на границах раздела допускает для возникающих пластинок лишь ограниченное число (например, 2–4) возможных ориентаций в осях исходной решетки; в обратном пространстве любой стержень есть суперпозиция индивидуальных Фурье-образов от большого набора пластинок. Итак, в «классическом исполнении» требовалось вырастить монокристалл заданного состава, провести необходимую термообработку и использовать доступную технику рентгеновской съемки, чтобы проанализировать кардинальные изменения в конфигурациях узлов в обратном пространстве. Можно обозначить дифракционную задачу термином *топография ближних окрестностей узла обратной решетки.* Последовательность действий определяется методом съемки.

Для фотографической регистрации здесь применяется вариант, близкий к изложенному в гл. 4.1 методу качания. Кристалл предварительно сориентирован, найдена исходная угловая позиция и получен заданный рефлекс твердого раствора. Далее нужно получить серию рентгенограмм без вращения образца, но с пошаговым изменением угловой позиции от снимка к снимку. В обратном пространстве каждый малый угловой шаг соответствует новому сечению выбранного узла на рис. 5.1.4 б сферой Эвальда. По совокупности снимков проводится восстановление формы и ориентации узла обратной решетки.

При использовании техники современного дифрактометра указанная задача обеспечивается эффективной программой поворотов образца и детектора для пошаговой регистрации интенсивностей от точки к точке и последующего графического воспроизведения системы изолиний (равной интенсивности) по отношению к максимуму данного узла обратной решетки.

В современной литературе существует обозначение – mapping – для данной экспериментальной процедуры, которую впервые использовал Лаваль при изучении теплового движения атомов в решетке по эффектам диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

После дюралюминия сходные процессы старения установлены для большой серии материалов, объединяемых ключевым словом – *дисперсионно-твердеющие сплавы*. Сходная технология используется при создании магнитно-жестких материалов с особо высокими значениями коэрцитивной силы. Во всех этих случаях главной «зацепкой» является линия предельной растворимости на диаграмме состояния и возможность маневрировать временем диффузионного отжига для создания метастабильной (но устойчивой при обычных температурных условиях) субструктуры.

5.1.4. Бездиффузионные превращения

О терминологии. В настоящее время эта область исследований весьма разнообразна и включает в себя обширные и интересные современные направления в физическом материаловедении. Исторически, до расшифровки природы этих явлений, были известны в этом контексте примеры из разряда технологии металлов. Самый характерный – закалка стали, как практически важный прием обработки железных сплавов. Другой – «*оловянная чума*» – полиморфный переход β-Sn→α-Sn с положительным объемным эффектом (например, разрушение мундирных пуговиц прусских солдат в холодные зимы XVIII в.).

В литературе встречаются различные наименования для этого класса переходов кристаллического вещества от одной структуры к другой. Работы по расшифровке структуры закаленной стали привели к распространению термина – мартенситные превращения. В 30-е годы прошлого века Г.В.Курдюмов определил такие превращения как бездиффузионные, поскольку перестройка структуры сопровождается перемещениями атомов на расстояния, меньшие межатомных. В дальнейшем было обнаружено, что список веществ с такими переходами далеко уходит за пределы сплавов железа. Обобщенная характеристика структурных процессов содержится и в названии – превращения кооперативного типа. Имеется в виду, что новая структура возникает из предшествующей прафазы путем малых ориентированных смещений, сдвигов, поворотов целых атомных коллективов – плоскостей, тетраэдров и т.п. Для нашего изложения принципиально, что здесь не работает стандартный механизм зарождения и роста кристаллов новой фазы за счет диффузии.

О структурном анализе фазовых превращений. Известно, что бездиффузионые фазовые превращения имеют широкое распространение, особенно в низкотемпературном интервале, а также при воздействии высокого давления.

Весьма развиты дифракционные исследования фазовых переходов в сегнетоэлектрических кристаллах. Причиной этого является то, что, в отличие от магнитных превращений, каждый переход параэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние сопровождается существенной структурной перестройкой. Объемные эффекты и реальные перемещения атомов, как правило, малы, но симметрия может испытывать значительные изменения, начиная с утраты центра симметрии (что требуется из теории). События прошедшего десятилетия показали, что «передовые отряды» высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) во многом унаследовали структурную проблематику родственных семейств сегнетоэлектрических кристаллов.

Изложенное выше позволяет считать расшифровку структуры новой фазы, возникающей при переходе, специфической дифракционной проблемой исследования полидоменного кристалла. Действительно, вернемся к задачам, представленным в главе 4.1. Там вся «идеология» в значительной степени построена на Фурье-(Паттерсона) синтезе для большого массива экспериментально полученных данных о рефлексах от монокристалла. Если же произошел бездиффузионный фазовый переход, экспериментатор уже не располагает монокристал-

лом этой неизвестной фазы. Экспериментальная постановка в этой ситуации в значительной степени опирается на анализ лишь отдельных «ответственных» рефлексов, но с детальными измерениями интенсивностей по точкам в заданных областях обратного пространства.

Особую важность приобретает учет иерархии симметрий – поиск возможных путей преобразования данной точечной группы в подгруппу, анализ экспериментально найденных расщеплений, построение структурных моделей и их проверка по рентгенограммам поликристаллов.

Все это показывает, что режим структурной расшифровки для фазовых превращений в большинстве случаев определяется специфической схемой «проб и ошибок», а не решением обратной задачи дифракции.

Кристалл с полидоменной структурой. С точки зрения кристаллографии, при фазовом переходе без изменения химического состава возникает качественно новое структурное состояние. Конечный продукт – *полидоменный кристалл* – нельзя описать как поликристалл со стохастическим распределением взаимных ориентаций зерен. Имеется в виду, что исходный кристалл прафазы превращается в ограниченный конгломерат ориентационных состояний (доменов) новой фазы.

В задаче об ориентациях структурных доменов следует учитывать два аспекта. Первый связан с фундаментальными свойствами симметрии кристалла. Действительно, пусть при температуре фазового перехода должны происходить изменения данной структуры путем конкретных атомных подвижек в определенных кристаллографических направлениях. Ясно, что свойства симметрии позволяют «размножить» этот процесс; получается серия эквивалентных возможных маршрутов, число которых связано с групповой алгеброй исходной фазы. Таким образом, мы приходим к возможности существования новой фазы в виде определенного набора *ориентационных состояний* (*ОС*).

Для иллюстрации используем наглядную схему. На рис.5.1.5 (а) показано, как путем наклона сторон квадрата OEDB на произвольный угол φ исходная решетка может быть преобразована в прямоугольную с элементарной ячейкой OA'B'C'. В таком варианте двойникового сдвига (инвариантная плоскость (110), направление сдвига [1,–1,0]) исходная Р тетрагональная решетка преобразуется в Р орторомбическую. На рисунке 5.1.5 (в) показаны четыре альтернативные ячейки возможных ориентационных состояний. Исходная обратная решетка кристалла должна быть заменена суперпозицией четырех обратных решеток новой фазы. Как видно из сравнения рис. 5.1.5 (б) и (г), симметрия совокупного обратного пространства для полного набора ОС диссимметричной фазы воспроизводит исходную тетрагональную симметрию. Здесь действует принцип сохранения обобщенной симметрии, выдвинутый И.С. Желудевым и Л.А. Шуваловым.

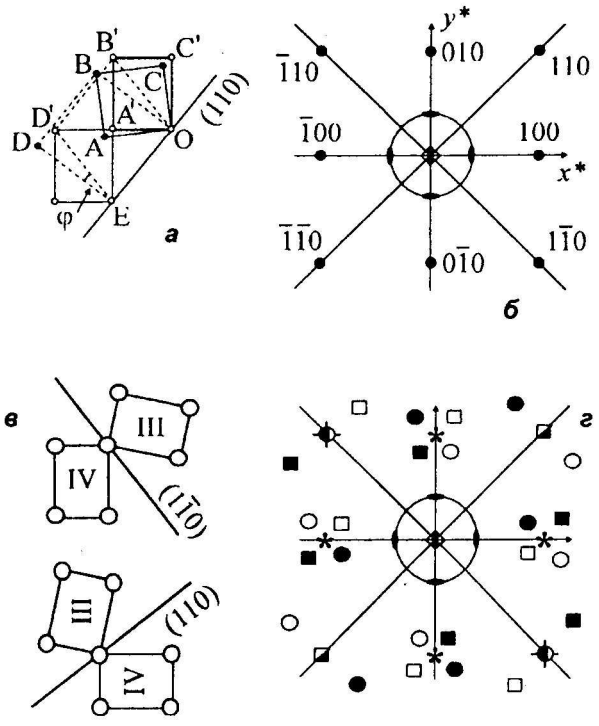


Рис. 5.1.5. Двойникование тетрагональной решетки по системе (110) / [110]:
(а) – схема двойникования; (б) – фрагмент обратной решетки исходной фазы; (в) – совокупность образовавшихся ориентационных состояний (ОС) ромбической фазы; (г) – суперпозиция обратных решеток четырех ОС

С другой стороны, в кристалле, как в реальном экспериментальном объекте, зарождение и реализация ОС происходят случайным образом. Это приводит к достаточно сложной картине распространения в объеме кристалла структурных доменов новой фазы (см. схему рис. 5.1.6). В этом своеобразном объекте микроструктура беспорядочна по размещению и разме-

рам отдельных блоков. При этом, однако, упорядочены (заданы в осях исходной фазы) все возможные ориентации каждого структурного фрагмента и многочисленных когерентных и некогерентных границ. Соответственно, в новых структурных состояниях сохраняется «память» об исходной структуре. Поэтому обратный фазовый переход (например, при нагреве выше T_c) может восстановить монокристалл *прафазы*, и в этом смысле домены оказываются упругими.

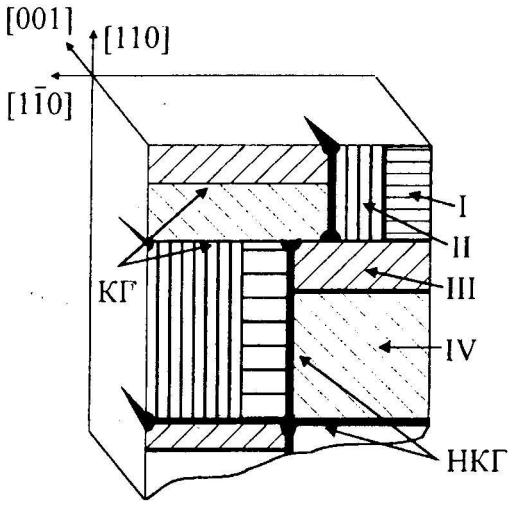


Рис. 5.1.6. Модель полидоменного кристалла; КГ и НКГ – когерентная и некогерентная границы (обозначения ОС см. рис. 5.1.5)

Пример дифракционной задачи. Структурные эффекты при фазовых превращениях в значительной степени индивидуальны и отличаются большим разнообразием.

Рассмотрим в качестве примера логику начальной стадии эксперимента с кристаллом соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. (*В литературе используется термин – семейство 1-2-3 высокотемпературных сверхпроводников.*) Для этих кристаллов известно превращение высокотемпературной тетрагональной фазы в орторомбическую в геометрической схеме, представленной выше. На первом этапе требуется получить дифракционные свидетельства структурного фазового перехода. Для этой цели используются традиционные виды рентгеновской съемки. Полезная информация может содержаться уже в конфигурации пятен на лауэграмме. На рис. 5.1.7 показано, что расщепление пятен, связанное с известным превращением $P_{тетр} \rightarrow P_{орт}$, закономерным образом отличается для двух зон [100] и [001]. Видно, что рефлексы, принадлежащие зоне [100], расщеплены поперек периметра зонального эллипса плоскости. В противоположность этому для плоскостей, параллельных [001], задано расщепление рефлексов вдоль периметра зонального эллипса. Из рисунка ясно, что рефлексы (00l) во всех порядках отражения остаются сфокусированными нерасщепленными точками. Все эти особенности дифракционной картины непротиворечивым образом объясняются трансформацией решеток по схеме однородного сдвига, т.е. двойникования по системе {110/110} в соответствии с рис. 5.1.5. Итак, первичный анализ может дать пробную модель превращения. Следующий этап исследования – обнаружение всех компонент системы ОС. Весьма полезным экспериментальным приемом является дифракционная микроскопия в схеме топографии углового сканирования. Особенности этого метода – съемка в слаборасходящемся пучке от точечного источника и связанные повороты образца и фотопластинки в соотношении $\omega/2\omega$ (рис. 5.1.8 а). Фактически в этом экспрессном методе используются возможности геометрического анализа на лауэ-пятнах с изменением формы (*астеризмом*), вызванным деформацией решетки при фазовом переходе. На рис.5.1.8 (б) для кристалла $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ представлены примеры топограммы. Видны четыре пятна, которые отображают полидоменную конфигурацию образца после фазового превращения. Заметим, что с помощью топограммы получены и геометрические характеристики схемы двойникования: измерение вертикальной составляющей расщепления дает значение угла двойникова-

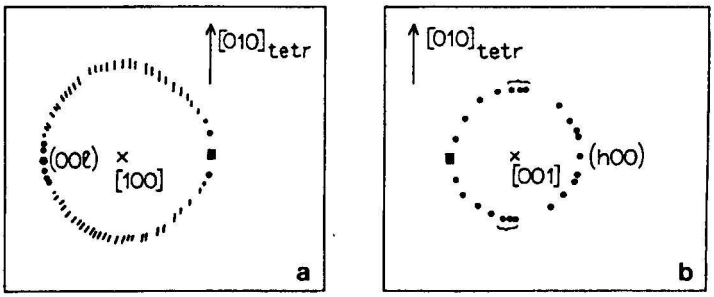


Рис. 5.1.7. Форма рефлексов на лауэграмме соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$:
(а) – ось зоны [100]; (б) – ось зоны [001]

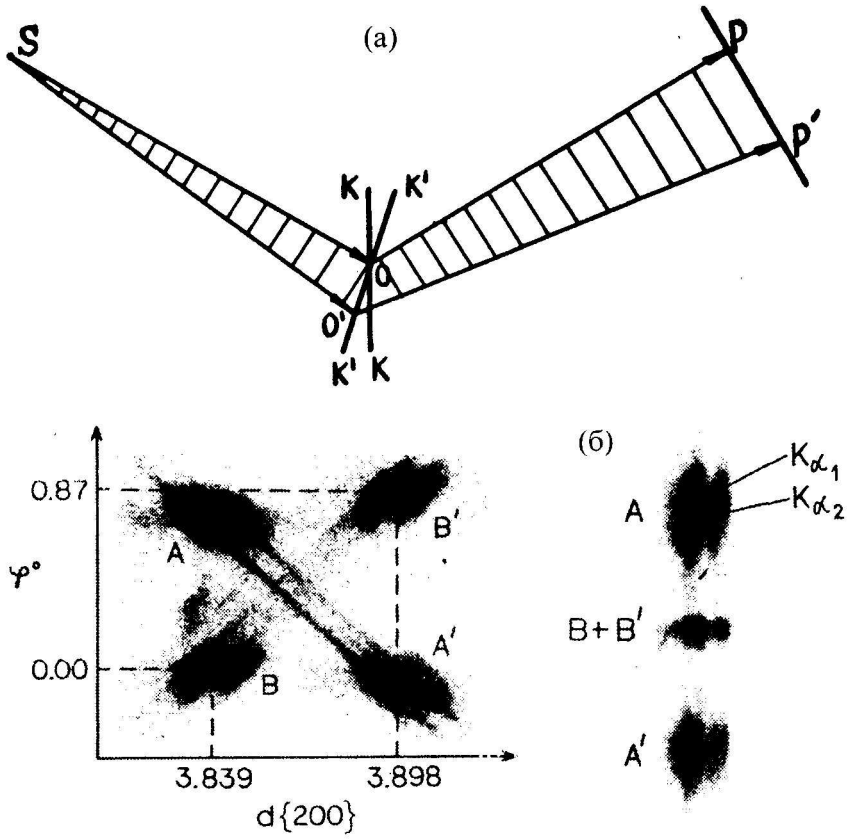


Рис. 5.1.8. (а) – схема съемки топограмм углового сканирования; (б) – примеры топограммы сдвойникованного кристалла $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$

ния φ=0,9°: независимое определение горизонтальной составляющей расщепления (по соотношению φ~1–a/b) подтверждает эту величину. Последний факт свидетельствует о том, что превращение $P_{тетр} \rightarrow P_{орт}$ происходит именно путем двойникования и не сопровождается дополнительной дилатацией по осям.

В описываемой экспериментальной последовательности исследование монокристаллов позволяет установить важные характеристики структурной перестройки и связанные с этим особенности данного фазового превращения. Последующая задача об атомной структуре новой фазы решается методами полнопрофильного анализа поликристаллического образца (см. параграф 4.2.2) с использованием принципов модели, полученной на начальной стадии дифракционного анализа.

Политипные переходы в металлических и полупроводниковых материалах.

Специальным случаем бездиффузионных превращений являются взаимные трансформации структур, соответствующих описанию простейших шаровых упаковок (см. гл. 1.5). В модели, изображенной на рис. 1.5.1, сдвиг шарового слоя в заданном направлении на малое фиксированное расстояние сохраняет плотнейшую упаковку и лишь изменяет порядок чередования слоев. Например, имеется направление, которое задает переходы A→B, B→C, C→A при сдвиге на один шаг. Поэтому кубическая последовательность ABCA путем заданного числа закономерных сдвигов определенных слоев, например, C→A→B и т.п. в объеме кристалла, может превратиться в последовательность ABA гексагональной плотнейшей упаковки. Характерным примером такого превращения является металлический кобальт. Согласно справочнику, полиморфный переход из высокотемпературной фазы (плотнейшая кубическая упаковка, гцк решетка) происходит при 450 °C, и образуется α-модификация со структурой плотнейшей гексагональной упаковки. В координатах кубической решетки индексы инвариантной плоскости {111} и направление сдвига типа [110]. Этим определяется число возможных ориентационных состояний (доменов) гексагональной фазы в соответствии со свойствами симметрии точечной группы m3m кубической прафазы. Особенностью данного перехода является незначительная разница удельных объемов двух фаз и малый энергетический барьер, поскольку две структуры весьма сходны. Поэтому переход β→αCo отличается «вялостью» и структурное состояние металлического кобальта всегда характеризуется высоким содержанием двумерных нарушений укладки – *дефектов упаковки* – прослоек, которые могут рассматриваться как ориентированные домены исходной фазы.

Проблема дефектов упаковки имеет важное значение для фазовых переходов в кристаллах семейства алмаза (см. гл.1.5). Здесь возникновение многослойных конфигураций

возможно в процессе кристаллизации, в ходе охлаждения кристалла, при термической обработке, при механических водействиях. В каждом случае механизм фазового перехода предполагает избирательные сдвиги плотноупакованных плоскостей на фиксированные расстояния вдоль направления, перпендикулярного оси 6-го порядка. Так, весьма богатый набор политипных модификаций установлен в структуре карбида кремния. В материаловедческой практике, например, известны индивидуальные фазы SiC со слойностью упаковки 15, 21, 33, 51 и более. Возникновение политипной структуры в материале во многих случаях является следствием несовершенной технологии. Следует учесть, что низкие энергетические барьеры между индивидуальными структурными состояниями способствуют возникновению сложной доменной системы как конгломерата различных политипов. При этом любая граница, разделяющая два типа чередования слоев, может оказаться дефектом упаковки, то есть очень тонкой прослойкой вюрцитной гексагональной модификации. Таким образом, дифракционный контроль реальной структуры такого рода материалов современной техники является существенным для обеспечения базовых физических свойств.

Глава 5.2
НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В КРИСТАЛЛОГРАФИИ

5.2.1. Термин: апериодический кристалл. Модулированные структуры. Несоизмеримые композиты

Стройная картина теории пространственной симметрии и реальных кристаллических структур уже давно нарушена нетривиальными отклонениями. Существует большая область частично упорядоченных структур, для описания которых требуется обобщение основных понятий симметрии. Строго говоря, можно проследить в специальной литературе (и в данном курсе) целую цепочку «неканонических» структурных состояний, начиная с *неупорядоченных твердых растворов* в сплавах и *дефектов упаковки* в металлическом кобальте. В этот перечень входят сложные *политипные системы* в алмазоподобных полупроводниках, рассмотренные выше конфигурации полидоменного кристалла, современные материалы типа *суперионных проводников*, *интеркалированные структуры* на базе графита, замороженные *жидкие кристаллы*, переходные структуры в *металлических стеклах* и ряд других. Соответственно возникло и новое обозначение – *апериодические кристаллы* – для описания достаточно разнородного набора объектов исследования.

Своеобразная пограничная ситуация в кристаллографии возникает при рассмотрении структур, которые не замыкаются на базовой трансляционной решетке и характеризуются взаимодействиями дополнительных периодичностей. Исторически, эта дифракционная задача восходит к работе Делингера (1927 г.) о рассеянии на фрагментах решетки, подвергнутых синусоидальной деформации. В этом направлении успешно разрабатываются интересные проблемы с новыми ключевыми словами – *модулированные структуры*, *концентрационные домены*, отмеченные ранее *геликоидальные магнитные структуры*, *волны зарядовой плотности*.

В нашем изложении ограничимся наглядными примерами, допускающими толкование в рамках фазовой модуляции при формировании интерференционной картины. Общий подход удобно показать для простой структуры эквиатомного состава AB с использованием схемы рис. 5.2.1. Здесь изображена примитивная решетка из атомов A, в которой для атомов B реализуются три гипотетические конструкции.

1) Более простой вариант – ***структура с соизмеримой модуляцией*** – представлен схематически на рис. 5.2.1 (а).

Фактически, здесь атомы B за счет статического смещения вдоль оси Y (по синусоидальному закону) задают вдоль оси X новую периодичность с постоянной решетки **6**a для модулированной фазы. Поэтому данная конфигурация трактуется и в терминах «обыкновенного упорядочения» атомов B, при котором исходная квадратная ячейка превращается в прямоугольную с соотношением **6**:**1** между параметрами.

2) В материаловедении сегнетоэлектриков и ВТСП соединений заметное внимание привлекают ***несоизмеримые фазы*** **(НСФ, incommensurate phase)**. Такие структурные состояния представляют собой новый класс объектов, отличающихся от обычных решеток. На

рис. 5.2.1 (б) показана упрощенная модель для соединения AB. Вертикальная координата атомов «B» задана синусоидальной зависимостью (с периодом **4.5**a) поперечного отклонения от правильного положения в базовой A-решетке. Из этой схемы видно, что для атомов «B» в направлении OX невозможно задать такую характеристику, как *период идентичности*. При этом, система сохраняет трехмерный дальний порядок, в котором, кроме периодов по осям координат, появилась новая характеристика – *волновой вектор* поперечной модуляции атомов «B». В терминах теории симметрии последовательное описание кристаллов с НСФ потребовало выхода за рамки *федоровских групп* (заданных в трехмерном пространстве) и развития *n-мерной кристаллографии*. Отличительной особенностью интерференции на структурах НСФ является эффект фазовой модуляции, причем координаты части атомов в ячейке описываются волной смещений с периодом, некратным периоду исходной решетки. Факт возникновения модуляции проявляется в рентгеновской дифракционной картине в виде *оптических «духов»*, *«сателлитов»*, которые образуют центросимметричную конфигурацию вокруг каждого «правильного» рефлекса.

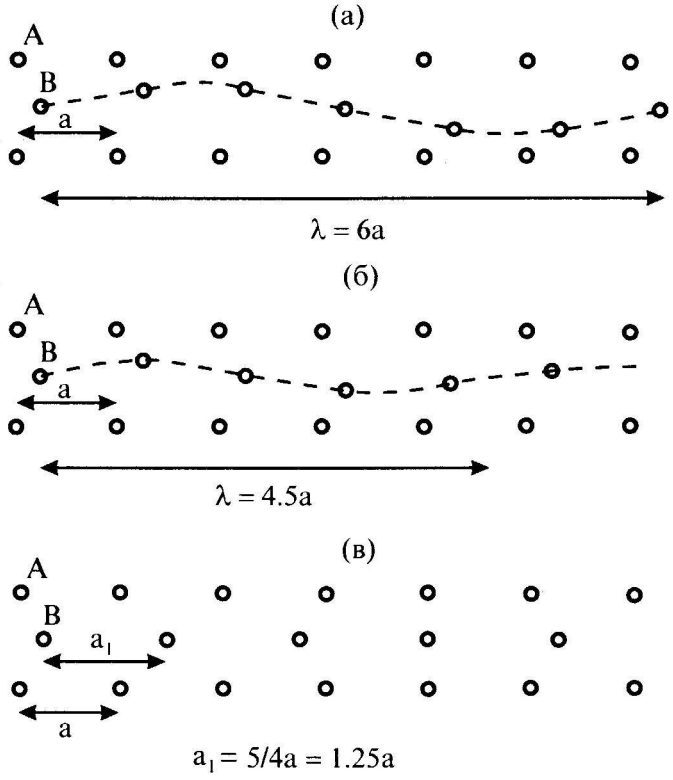


Рис. 5.2.1. (а) – схема соизмеримой модуляции атомов в решетке; (б) – несоизмеримая модуляция атомов второго компонента в базовой решетке; (в) – расположение атомов в структуре двухкомпонентного несоизмеримого композита

Примером может служить исследование НСФ в кристалле $Sn_2P_2Se_6$ в интервале T=221÷193 K. По дифрактометрическим данным была построена карта распределения интенсивности (mapping) в плоскости (X*0Z*) обратной решетки (см. рис 5.2.2 а). По этой карте устанавливаются параметры волны модуляции – направление и величина **q**-волно-

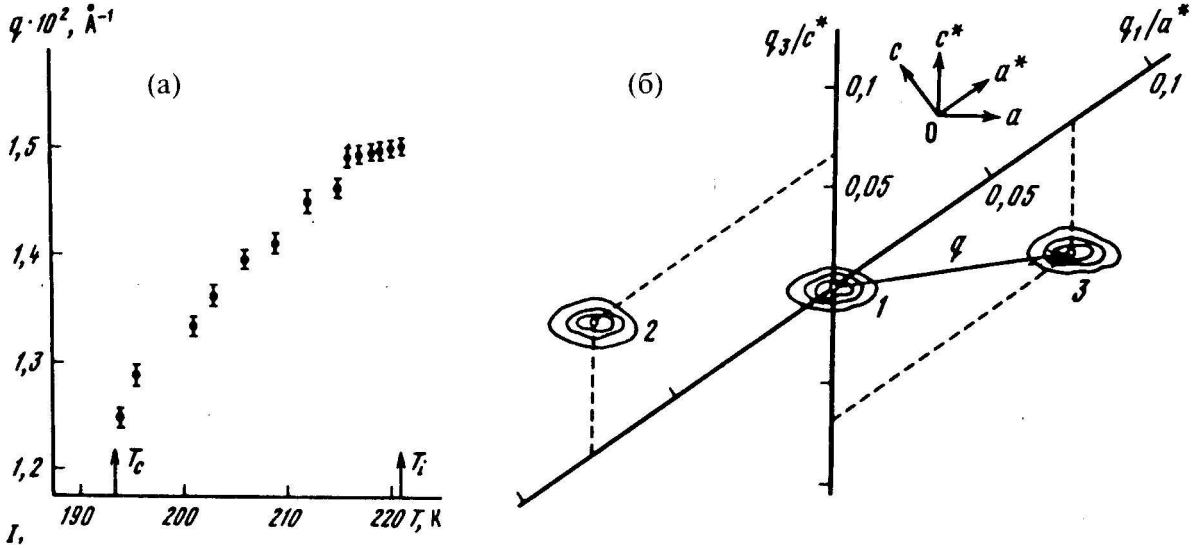


Рис. 5.2.2. (а) – Пример конфигурации сателлитов и основного узла обратной решетки для модулированной структуры $Sn_2P_2Se_6$; (б) – температурная зависимость модуля волнового вектора q в области существования несоизмеримой модуляции

вого вектора в координатной сетке обратной решетки. Суждение о несоизмеримости модуляции основывается на иррациональном соотношении между модулем волнового вектора и параметром обратной решетки. Надежным экспериментальным свидетельством существования несоизмеримой фазы в некотором интервале температур является монотонное изменение длины волнового вектора q(T) в процессе нагрева (охлаждения) образца (см. рис. 5.2.2 б). Предположительно, фазовый переход при возникновении (уничтожении) указанных модуляций определяется распространением некоторой волны атомных смещений в решетке, и «закалка» (температурная фиксация неравновесного модулированного состояния) представляется невозможной. Поэтому экспериментальное наблюдение НСФ (в отличие от антифазных доменов в металлических сплавах) требует специальных температурных приставок для работы в режиме in situ. Специфической дифракционной задачей оказывается определение реальных атомных смещений, которые образуют волну модуляции и определяют ее поляризацию. Стандартный путь структурного анализа – решение обратной задачи дифракции – здесь затруднен заметными экспериментальными сложностями, необходимо анализировать интенсивности отдельных отражений, привлекать симметрийные соображения и другие логические ходы метода «проб и ошибок». Для кристаллов $Sn_2P_2Se_6$ анализ аномальной температурной зависимости брегговских и сателлитных рефлексов, а также условий погасания в области НСФ позволил построить модель, подтвержденную сравнением расчетных значений с экспериментом. Было показано, что в плоскости симметрии (010) возникает поперечная линейно-поляризованная волна смещений атомов олова. Атомы олова смещаются вдоль направления, близкого к [101]; ориентация волнового вектора q составляет угол 9° с осью координат [100]. Ясно, что экспериментальные задачи для НСФ весьма различаются для конкретных систем и сказанное лишь иллюстрирует возможные дифракционные проблемы при аттестации и структурной расшифровке.

3) **Несоизмеримые композиты.** Это сравнительно новое понятие, которое постепенно входит в принятую терминологию в связи со структурной расшифровкой ряда необычных фаз. Принципиальные отличия такого рода структур поясняются на упрощенной схеме рис. 5.2.1 (в). Здесь атомы сорта «А» фиксируют квадратную решетку с периодом **a** вдоль горизонтальной оси. Атомы компонента «В» принадлежат данной структуре, и они также имеют трансляционную периодичность вдоль горизонтального направления, но с иным параметром a_1=1.25a. Итак, в данной системе периодическая последовательность присутствует в двух вариантах для одного кристалла.

Такого рода конструкции, явно нарушающие «правила игры» классической кристаллографии, были расшифрованы в структурах фаз для различных систем, начиная с Rh–Ge, Hg–As–F, Eu–Cr–Se, La–Cr–S. Терминология здесь еще не установилась окончательно: в отечественной литературе – *несоизмеримые композиты*, в иностранной – *incommensurate intergrowth compounds*. К настоящему времени известно значительное число подобных структур в неорганических и органических системах, а также для некоторых фаз высокого давления чистых элементов. Возможные пространственные конфигурации атомов оказались разнообразными; имеются уже работы, в которых проводится классификация вариантов совмещения двух или более периодичностей в одном кристалле. Отмечается специфика структур с расположением атомов одного из компонентов соединения в специальных позициях, таких, как особые *каналы*, *параллельные ряды*, *плоские активные слои*.

Более подробные сведения можно найти в литературе, см. напр. обзор: Sander van Smaalen, « Incommensurate crystal structures» (1995) Cryst. Rev. Vol. 4, pp. 79–202.

5.2.2. Квазикристаллы

«Икосаэдрическая катастрофа», история которой насчитывает уже более пятнадцати лет (Shechtman D., Blech J., Gratias D., Cahn J., Phys.Rev.Lett., 1984) связана с существенным нарушением общепринятых понятий в кристаллографии и оптике. Первичным фактом здесь явилось наблюдение на электронограмме закаленного сплава Al–14 ат.% Mn дифракционного узора с поворотной осью 5-го порядка (см. рис. 5.2.3). Образцы готовились

по стандартной технике получения тонкой аморфной ленты за счет сверхбыстрого (10^6 град/мин) охлаждения расплава, вылитого на вращающийся водоохлаждаемый барабан (*melt spinning*). Электронографическое исследование показало, что структура материала принадлежит икосаэдрической сингонии; набор дифракционных картин позволил выявить все характерные углы между осями 5, 3 и 2 и определить точечную группу m35, особенности которой обсуждались выше в гл. 1.2.

Парадокс заключался в противоречии по двум ключевым словам:

- **симметрия** 5-го порядка не согласуется с трансляционной решеткой;
- **дифракционная картина** по видимости «настаивает» на периодической структуре.

Икосаэдрические мотивы и упаковка атомов в кристалле. Экспериментальные факты заставили принять к рассмотрению системы атомной упаковки, обладающие дальним порядком, но лишенные кристаллографической трансляционной симметрии. Появились новые обозначения – «*пентагональный кристалл*», «*икосаэдрический кристалл*», «*квазирешетка*» и наиболее принятый термин – «*квазикристалл*», используемые для принципиально новой топологической концепции.Такие схемы впервые ввел в кристаллографию Алан Маккей (Кристаллография, 1981, 26, 910–919), опередив на несколько лет взрыв интереса к данной проблеме. В настоящее время количество реально полученных квазикристаллических композиций исчисляется многими десятками. Среди них представлены как стабильные, так и метастабильные структуры в многокомпонентных системах типа Al – переходные металлы, в системах на основе Pd, на базе Zn либо Mg и других.

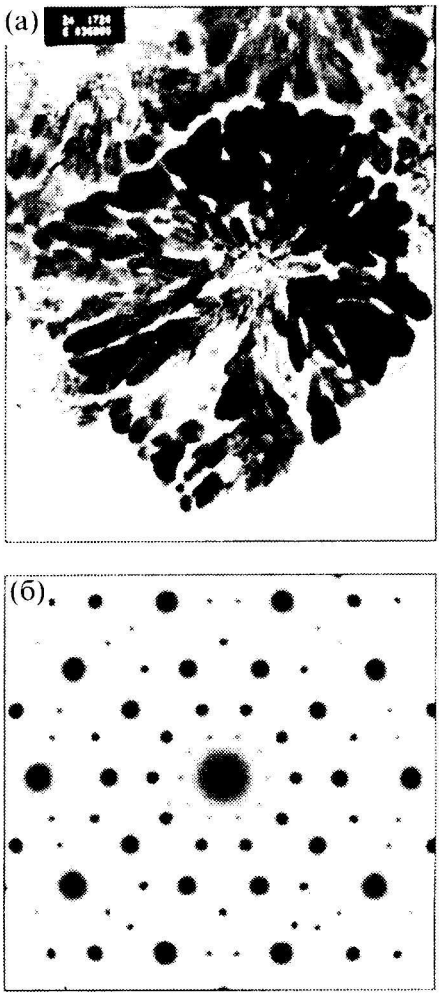


Рис. 5.2.3. (а) – образец квазикристалла; (б) – электронограмма образца с осью 5-го порядка

Обратим внимание, что при учете принципов симметрии некоторые факты представляются естественными. В главе 1.2 отмечались особенности иерархии точечных групп, которые построены на *неортогональных* поворотных осях, то есть принадлежат высшим предельным группам шара. В таких случаях топология полностью определяет жесткие ограничения поворотных осей симметрии (только N=2, 3, 4, 5), их взаимных углов и комбинаций, обеспечивающих конечные порядки групп (только h=120, 60, 48, 24, 12). На схеме рис. 5.2.4 (а) для высших сингоний (кубическая и икосаэдрическая) число возможных групп не связано с концепцией пространственной решетки. Иначе говоря, для подгрупп предельных групп шара отказ от обязательного условия трансляционной периодичности дополняет привычный кристаллографический перечень точечных групп только двумя *икосаэдри-*

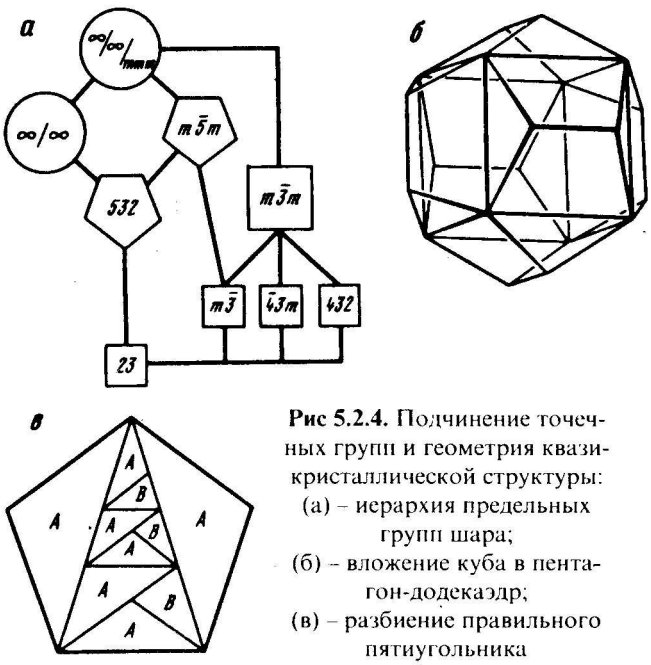


Рис 5.2.4. Подчинение точечных групп и геометрия квазикристаллической структуры:
(а) – иерархия предельных групп шара;
(б) – вложение куба в пентагон-додекаэдр;
(в) – разбиение правильного пятиугольника

ческими группами. При этом *низшие* группы кубической сингонии (m3 и 23) оказываются пересечениями групп двух сингоний.

Здесь уместно обратить внимание, что необычные дифракционные картины были обнаружены на сплавах алюминия. Справочные данные показывают, что на диаграммах состояния этого элемента с переходными металлами известны интерметаллиды структурного семейства $Al_{12}Me$ (Me=Mn, Tc, Re, Mo, W) с икосаэдрической упаковкой атомных многогранников. В главе 1.4 указано, что данный структурный тип описывается группой m3 (пространственная группа Im3, две формульных единицы на ячейку). Состав соединения Al–14 ат.% Mn близок к указанному для квазикристаллического материала. Конфигурация структуры такова: узлом ОЦК решетки является «полуправильный» икосаэдр, вершинами которого служат позиции атомов алюминия, а в центре находится меньший по размеру атом переходного металла. Соотношение атомных радиусов компонентов приближенно соответствует значению 0,902 для плотного покрытия поверхности сферы меньшего радиуса 12 шарами.

При первоначальной расшифровке структуры квазикристаллов в первую очередь использовалась модель разбиения пространства по типу *плоских покрытий Пенроуза* с помощью специальных ромбоэдров с замечательными углами: 72 и 144°. Указанные разбиения содержат в себе некоторую альтернативу трансляционным решеткам. Этот подход можно проиллюстрировать на примере правильного пятиугольника. На рис. 5.2.4 (в) показан вложенный равнобедренный (с углом при основании 72°) треугольник, для которого соотношение сторон отвечает *золотому сечению* $=(1+\sqrt{5})/2=1.618034$. Видно, как с помощью простых секущих реализуется либо расширение подобных фигур, либо углубление во все более малые размерные масштабы (*инфляция и дефляция*). Такого типа построения позволяют обеспечить для системы точек *дальний нетрансляционный порядок*, который может содержать признаки симметрии с поворотными осями 5-го порядка (см., например, рис. 5.2.5).

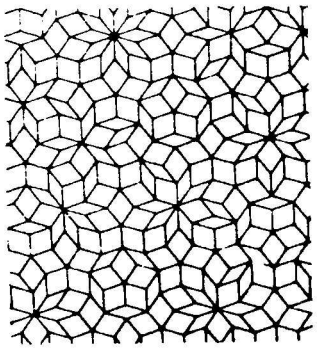


Рис. 5.2.5. Пример узора покрытия Пенроуза

Не следует, однако, думать, что решение проблем сводится лишь к удачному использованию чисто «тригонометрических эффектов». Для последовательной трактовки необычных дифракционных свойств определяющей является «генетическая» связь указанных разбиений с периодическими структурами в пространствах более высокой мерности. Например, структуру квазикристалла в трехмерном (3D) пространстве следует проанализировать в качестве специальной проекции из (6D) пространства. Важные особенности иллюстрируются на примере, который впервые сформулировали выпускники МФТИ Калугин П., Китаев А., Левитов Л. (Письма ЖЭТФ (1985), 41, с. 119). На рис. 5.2.6 представлена проекция узлов двумерной квадратной решетки на прямую, которая проходит под углом $\alpha=58.28°$ к оси 0X, причем $tg\alpha=\tau=1.618034$. Проектируются только точки внутри полосы, ограниченной линиями под данным углом. Результатом такой проекции является цепочка точек, в которой задано упорядоченное чередование двух возможных расстояний между соседними точками. Соотношение этих расстояний (S и L на рис. 5.2.6) также совпадает с *золотым сечением*.

Последовательность расположения отрезков «управляется» по правилам числового *ряда Фибоначчи*: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144...Внутри этого ряда действует правило $m_j+m_{j+1}=m_{j+2}$; отношение соседних членов m_{j+1}/m_j приближается к величине τ при возрастании j номера члена ряда.

Существование острых дифракционных максимумов, показанных на рисунке, определяется в этой ситуации участием в фазовых соотношениях особых свойств последовательности Фибоначчи и всей алгебры золотого сечения. С точки зрения структурного анализа проблема квазикристалла находится на стадии интенсивного развития. Приведенный пример лишь поясняет принцип отображения свойств периодической решетки (пространства высшей размерности) в геометрической задаче на построение специальной проекции. Ясно, что существуют вариации выбора слоя, из которого ведется проектирование; один из примеров

представлен на рис.5.2.6. Более того, из экспериментальных работ известно значительное разнообразие возможных квазипериодических структур – *декагональные, октагональные кристаллы, аппроксиманты квазикристаллов*, которые также являются проекциями решетки из многомерного пространства. В рамках представленной выше модели *двумерная решетка → квазипериодическая цепочка* контролирующим фактором оказывается угол наклона линии, на которую проводится проектирование. Только для рациональной (периодичной) узловой прямой [mnp] тангенс угла оказывается также рациональным числом. Следовательно, существует много вариантов выбора угла наклона, когда иррациональное значение тангенса обеспечивает конструирование квазипериодической последовательности точек на прямой.

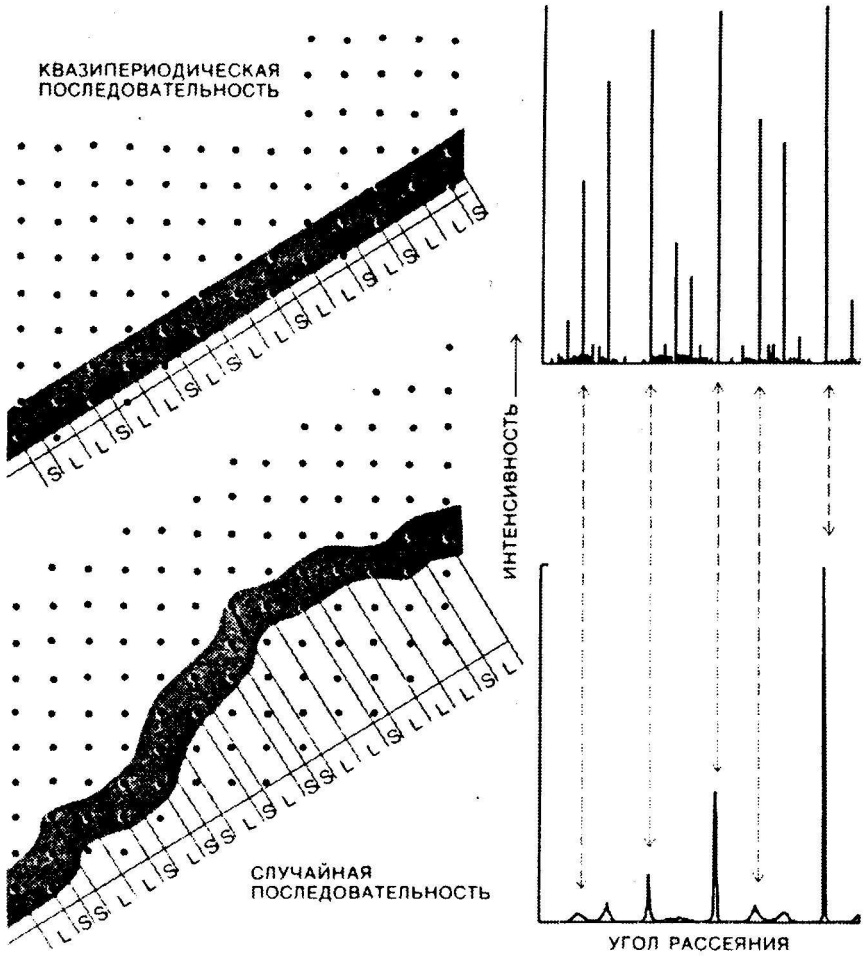


Рис. 5.2.6. Принципиальная схема построения проекций двумерной решетки на прямую

В целом, задача расшифровки квазикристаллической структуры сравнительно сложна. Действительно, на всех уровнях экспериментальных работ выдерживается лишь первичная схема «проб и ошибок». Известные подходы решения обратной задачи дифракции здесь затруднены отсутствием выраженной трансляционной решетки. В последние годы выявилось также, что дифракционная картина от квазикристаллической модели обладает уникальной устойчивостью к нарушениям дальнего порядка. Так, в модельных экспериментах полное нарушение дальнего порядка, т.е. ситуация «икосаэдрического стекла», приводило к сохранению общей конфигурации острых дифракционных максимумов и симметрии 5-го порядка.

В качестве резюме подчеркнем, что физические свойства материалов с квазикристаллической структурой интенсивно изучаются, обсуждаются в научной литературе и на конференциях. Уже обнаружены заметные отличия от кристаллических сплавов по таким характеристикам как теплопроводность, коэффициент трения, некоторые параметры механических, оптических свойств, способность к накоплению водорода, химическая пассивация поверхности. Научная и прикладная сторона проблемы квазикристаллов в целом представляет значительный интерес для современного физического материаловедения.

Впечатляющим развитием «икосаэдрической темы» в кристаллографии явилось также внезапное обнаружение необычной кристаллической формы углерода.

5.2.3. Фуллерены

«Уважительно иронический» термин *катастрофа* можно с полным основанием отнести к открытию новой структурной модификации одного из самых распространенных элементов. Были давно определены базовые кристаллические формы углерода: графит, алмаз, гексаго-

нальная метастабильная фаза лонсдейлит и аморфные состояния углеродной сажи. Но в 1985 г. была опубликована работа H. Kroto et al // Nature, (1985) v. 318, p. 162 о получении фазы C_{60}, имеющей теперь наименование *бакминстерфуллерен* (по имени автора сходной архитектурной конструкции купола) или *фуллерен* (*фуллерит*) в распространенном обозначении.

Нетривиальность данной химической системы (60 атомов одного элемента объединены в устойчивой молекуле) в кристаллографическом рассмотрении демонстрирует новый маршрут взаимодействия симметрии пятого порядка с периодической решеткой.

Структура фуллерена. Для последовательности изложения начнем с конфигурации атомов типа «футбольного мяча». Форма молекулы фуллерена описывается как сочетание простых форм (орбит плоскостей) икосаэдрической точечной группы симметрии. Среди многогранников частных простых форм в этой сингонии (см. 1.2.4) имеются две *идеальные фигуры Платона*: икосаэдр – 20 треугольных граней, 12 вершин; пентагон-додекаэдр – 12 пятиугольных граней, 20 вершин. В таком изложении «конструкция» молекулы при пересечении этих двух фигур имеет 32 грани двух типов: 20 правильных шестиугольников (унаследованных от икосаэдра) и 12 правильных пятиугольников (унаследованных от додекаэдра). Схема этой фигуры детально совпадает с внешним видом обычной покрышки футбольного мяча и представлена на рис. 5.2.7. Подчеркнем, что пересечение двух многогранников оказывается в данном случае *специальным* (то есть полностью согласованным по линейным размерам). Действительно, указанный 32-гранник является сочетанием двух орбит плоскостей, но при этом вершины данного многогранника (на пересечениях плоскостей) принадлежат *одной* орбите точек. Иначе говоря, все позиции атомов углерода в молекуле эквивалентны, поскольку вершины данного многогранника образуют правильную систему точек кратностью 50. Конфигурация молекулы полностью отображает элементы симметрии икосаэдрической точечной группы m35: 6 инверсионных осей 5-го порядка (через центры пятиугольников), 10 инверсионных осей 3-го порядка (через центры шестиугольников), 15 осей 2-го порядка (через середины противолежащих ребер).

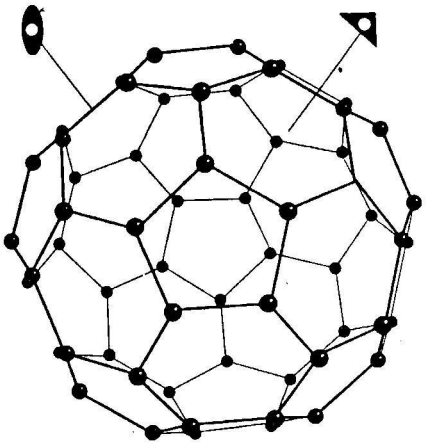


Рис. 5.2.7. Конфигурация атомов углерода в молекуле фуллерена

В этом «сооружении» отсутствуют элементы тетраэдрической упаковки, характерные для алмаза. Наоборот, видна генетическая связь этого *покрытия атомами сферической поверхности* и гексагонального узора базисных плоскостей графита. Соответственно, в технологии синтеза таких молекул требуется вначале термическое разложение графита (в электродуговом разряде либо лазерным лучом) на шестиугольные атомные фрагменты. Осадок на подложке содержит, кроме аморфной сажи, определенный процент устойчивых молекул фуллерена. После химической обработки, сепарации и выпаривания раствора образуется поликристаллический порошок фуллеренов с основной составляющей C60.

Данная кристаллическая структура формируется на базе гранецентрированной кубической решетки, в которой каждому узлу сопоставляется молекула C60. Элементарная ячейка имеет параметр решетки a≈14.1 Å, содержит четыре формульных единицы (240 атомов) и может быть обозначена как cF240 в стандартном описании (см. гл. 1.4).

Ориентационный фазовый переход. Итак, в отличие от ситуации с квазикристаллами, молекулы, обладающие *некристаллографической* симметрией, выстраиваются в качестве узлов в трансляционной решетке. Тогда исходным условием формирования трехмерной решетки является действие принципа Кюри внутри полной группы шара в соответствии с пересечением **m35∩m3m=m3**, допускающим сохранение кубической симметрии. Следует учесть тогда, что необходимым требованием становится согласованная ориентация кластера более высокой симметрии в координатной сетке низкосимметричной решетки. «Опорными» элементами симметрии служат оси 3-го порядка. Из десяти таких направлений, присутствующих в молекуле, четыре должны быть сориентированы вдоль простран-

ственных диагоналей типа [111] в кубической ячейке. Тем самым, система оказывается в значительной степени детерминированной. Для основного ее элемента – молекулы – заданы координаты вершин, кристаллографические индексы ребер (направлений связи) и индексы граней. Отсюда следует, что эффекты атомного упорядочения должны быть дополнены специальным акцентом на ориентационные характеристики. Действительно, в реальных кристаллах установлен весьма специфический *фазовый переход ориентационного типа* при температуре 249 К. Выше этого уровня структуру характеризует динамический ориентационный беспорядок и усредненная ГЦК решетка, в которой молекулы могут вращаться. При низких температурах возникают структуры с жестко заданными ориентациями каждой молекулы в ячейке. Анализ показывает, что при условии согласования элементов симметрии молекулы и решетки (в рамках точечной группы m3), возможны несколько вариантов структур с примитивной либо гранецентрированной кубической решеткой. Два примера таких конфигураций представлены на рис. 5.2.8.

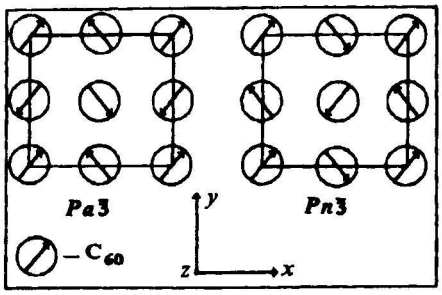


Рис. 5.2.8. Примеры возможных вариантов ориентационного упорядочения кристалла C_{60}

Новые сверхпроводники. Открытие фуллерена породило весьма большую активность исследований в области химии и физики новых материалов. К настоящему времени получены молекулы других составов – C_{70}, C_{76} и т.п., синтезировано значительное количество органических соединений на базе фуллеренов, развивается применение своеобразного класса углеродных материалов с конфигурацией *нанотрубок*. Интенсивная динамика исследовательских и технологических работ этого направления определила возникновение новых концепций в материаловедении.

Рамки данного курса позволяют лишь кратко остановиться на особенностях соединений со сверхпроводящими свойствами. Чистый фуллерен в кристаллическом состоянии характеризуется как полупроводник с шириной запрещенной зоны порядка 1.5–2 эВ. При введении в материал небольшого количества (на уровне 5 ат.%) щелочного металла образуется твердый раствор, обладающий металлической проводимостью. Легирование производится путем обработки пленок либо порошков фуллерена парами металла при повышенных температурах. Измерения показали, что фазы состава Me_3C_{60} могут переходить в сверхпроводящее состояние. Критическая температура T_c в интервале 2÷32 К достигается, если один или два компонента Me=Li, K, Na, Rb, Cs входят в фуллерен в количествах, заданных приведенной формулой. Такая фаза описывается как *твердый раствор внедрения*, где крупные молекулы C_{60} составляют плотноупакованный каркас, в пустотах которого размещаются атомы металла заметно меньшего диаметра.

(Эта конфигурация в структурном описании антиизоморфна обычному твердому раствору на базе металла. Например, при растворении в никеле меньшие по размеру атомы углерода размещаются в октаэдрических пустотах основного каркаса плотнейшей упаковки атомов металла.)

Исследования показали для указанных фаз своеобразную связь между критической температурой T_c и постоянной ГЦК решетки. На рис. 5.2.9 (а) видно, что при изменении соотношения металлических компонентов твердого раствора возрастают и размеры ячейки, и температура перехода.

В работах последних лет достигнут значительный прогресс в достижении более высоких критических температур для кристаллов фуллерена с органическими добавками. Так, в композициях типа $C_{60}/CHBr_3$ и $C_{60}/CHCl_3$ уже получен уровень T_c в интервале 40–100 К при постоянных решетки a ≈14.2–14.5 Å. Интересно, что и в этих случаях авторами работ отмечается явная зависимость критической температуры от размера элементарной ячейки.

В этой связи полезно обратить внимание, что на графике рис. 5.2.9 (а) значение T_c экстраполируется к нулю и «неблагоприятное» значение параметра решетки находится вблизи a≈14.1 Å.

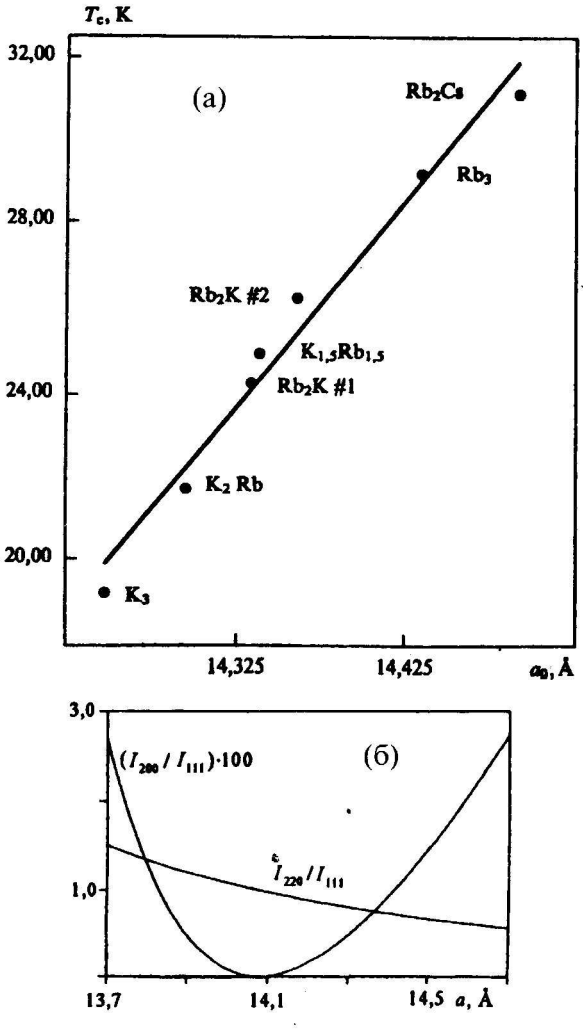


Рис. 5.2.9. (а) – Зависимость критической температуры от периода решетки для твердых фуллеренов, легированных щелочными металлами; (б) – отношение интенсивностей отражений в зависимости от периода решетки

С этим же числом для кристаллов фуллерена связан своеобразный дифракционный эффект, представленный на рис. 5.2.9 (б). Здесь видно, что интенсивность отражения (200) немонотонно изменяется с параметром решетки и падает до нуля при указанном выше значении. Анализ показывает, что причиной является специфическое соотношение амплитуды рассеяния для большой сферической молекулы (молекулярный форм-фактор) и интерференционной функции Лауэ для решетки фуллерена. Согласно расчетам, если диаметр молекулы D равен половине постоянной решетки (D=0.5a) некоторые узлы обратной решетки кристалла совпадают с положениями главных минимумов молекулярного форм-фактора. Следствием является возникновение специальных дополнительных погасаний – запрет на рефлексы при условии

$$h^2+k^2+l^2=4n^2.$$

Этим определяется погасание отражений (200), а также (442), (860) и других.

Обратим внимание на необычную пространственную конфигурацию обратной решетки фуллерена – последним условием запрещены все рефлексы серии {h00} при h – четном, а все нечетные порядки отражения этих серий отсутствуют по правилам для ГЦК решетки. Таким образом, все три координатные оси обратной решетки оказываются своеобразными «коридорами», на которых при специальном значении параметра решетки не имеется ни одного разрешенного узла. Кажется естественным предположение, что подобный вид Фурье-пространства может оказывать влияние на форму и размеры зон Бриллюэна, электронную структуру и связанные с этим физические характеристики.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ. «О ЧЕМ НЕ БЫЛО СКАЗАНО»

В определенном смысле любой *Курс лекций* несет на себе функцию *Введения* и не составляет монографически замкнутого описание проблемы в целом. В представленном тексте были обозначены опорные понятия кристаллографии и характерные примеры перспективных направлений для смежных разделов физического материаловедения. Теперь, для завершения данной книги кажутся уместными два «контурных» раздела, которые посвящены поучительным эпизодам ретроспективного плана. Первый из них представляет собой «элегический обзор эпохи просветителей» и динамики самоутверждения структурного анализа после выдающегося открытия Лауэ.

Исторический ракурс. Юбилей – 90 лет. Последовательность событий при возникновении данной области представляется интересной и эффектной. В книге одного из авторов важнейших открытий (The Crystalline State, vol. 1 A General Survey, by W.L. Bragg, London, 1933, перевод ОНТИ М.-Л. 1938) выделяются имена исследователей, создавших завершенную систему основных понятий *дорентгеновского* периода развития кристаллографии (см. также Приложение 2):

Гюйгенс (1690), Гаюи (1784) – принципы симметрии периодического строения кристаллов;

Франкенгейм (1842), Браве (1848) – кристаллические системы (сингонии) и 14 пространственных решеток;

Гессель (1830), Зонке (1879) – 32 класса симметрии, винтовые оси, плоскости скользящего отражения;

Федоров (1890), Шенфлис (1891) – 230 пространственных групп;

Барлоу (1894) – модели плотноупакованных атомных структур.

Добавим к этому исследования Пьера Кюри (1894), позволяющие связать симметрию физического свойства со строением кристалла.

Отметим своеобразный временной разрыв – разработки теоретических основ классической кристаллографии заметно опередили открытие Х-лучей (1895), эксперименты по дифракции (1912–1913) и реальные расшифровки атомной структуры кристаллов.

Брэгг-младший дает обзор событий после открытия Лауэ в 1912 г.:

«...В тот период времени В.Г. Брэгг был одним из главных сторонников теории, согласно которой рентгеновские лучи являются по своей природе корпускулярными... Автор, только что получивший тогда ученый диплом в Кембридже, был, естественно, убежденным сторонником отцовской теории. Когда результаты Лауэ были опубликованы и, по-видимому, доказали волновую природу рентгеновских лучей, автор попытался с помощью различных экспериментов найти другое объяснение ряду наблюдаемых явлений. Правильность заключения Лауэ была вскоре признана неоспоримой. Одновременно, данное им объяснение подробностей рентгенограммы цинковой обманки (ZnS) оказалось излишне сложным. Автор подошел к этой проблеме с той точки зрения, что электромагнитные импульсы, эквивалентные «белому излучению» в области рентгеновских лучей, отражаются от плоскостей кристалла. Такое предположение было вызвано формой пятен и смещением их при наклоне кристалла. Анализ рентгенограмм ZnS показал, что основные признаки могут быть объяснены предположением расположения атомов в гранецентрированной решетке, а не простой кубической...»

Весьма интересны автобиографические комментарии М. Лауэ в статье «*Мой творческий путь в физике*» (Макс Лауэ, Статьи и речи, М., «Наука», 1969, с. 3–29).

«...В академическом образовании (автор учился в Геттингене) кристаллография почти совсем растворилась в курсах, касающихся главным образом описательной стороны минералогии. В курсах по физике кристаллы обычно упоминались в оптике и немного в учении об упругости. И это было все.

...Впрочем, может быть эта неотягощенность знаниями имела благоприятное следствие в том, что я позднее (в 1912 г.) смог приступить к вопросам кристаллофизики без всякого предвзятого мнения...

...Я переехал в 1909 г. из Берлина в Мюнхенский университет и жил там в маленьком рыбацком домике на берегу озера, откуда открывался великолепный вид на сады и горы. Так хорошо мне впоследствии никогда не было.

В Мюнхенском университете кроме Рентгена работал тогда Арнольд Зоммерфельд, который за несколько лет перед этим был приглашен на пустовавшую кафедру Больцмана. Этот замечательный преподаватель высшей школы оказывал огромное влияние на своих слушателей. Между прочим, он излагал также свою теорию возникновения рентгеновских лучей. Она целиком стояла на почве волнового представления о рентгеновских лучах и, таким образом, противоречила корпускулярной теории, энергично защищавшейся В.Г. Брэггом в Англии...

...Таким образом, я жил там в атмосфере, насыщенной вопросами о природе рентгеновских лучей... Особенное значение для меня имело то, что в Мюнхене была еще жива традиция исследования пространственной решетки кристаллов, о которой едва ли вспоминали в другом месте. Это объяснялось отчасти тем, что до 1897 г. в Мюнхене работал Леонард Зонке, который много сделал для математической обработки этой проблемы. Большая заслуга принадежит также минералогу Паулю Гроту, который в своих лекциях постоянно говорил о решетках.

В феврале 1912 г. П.Ф. Эвальд, докторант Зоммерфельда, который должен был математически исследовать поведение световых волн в пространственной решетке из поляризующихся атомов, но не мог прийти к правильным результатам, явился ко мне на квартиру и попросил совета. Конечно, я не знал, как ему помочь. Но при обсуждении этого вопроса мне пришла вдруг в голову мысль, что надо попробовать пропускать через кристаллы более короткие волны, а именно рентгеновские лучи. Если атомы действительно образуют пространственные решетки, то должны получиться явления интерференции. Это предложение обсуждалось более молодыми физиками Мюнхена, которые каждое воскресенье собирались за столом в кафе Луц. Один из этой компании, Вальтер Фридрих, который незадолго до этого защитил работу о рассеянии рентгеновских лучей и стал ассистентом Зоммерфельда, решил произвести экспериментальное исследование. Единственной трудностью было то, что Зоммерфельд сначала ничего не ожидал от этой идеи и предпочитал посадить Фридриха за опыты по изучению распределения направлений лучей, выходящих из антикатода. Но и это препятствие было преодолено, когда пришел на помощь Пауль Книппинг, докторант Рентгена. Фридрих и Книппинг начали опыты перед пасхой 1912 г.

Оба пришли к одному и тому же результату. Фотограмма излучения куска сульфата меди показала, наряду с первичным рентгеновским лучом, венчик дифракционного спектра решетки. В глубокой задумчивости шел я домой по Леопольдштрассе после того, как Фридрих показал мне эти снимки, и уже вблизи моей квартиры, находившейся на Бисмаркштрассе 22, перед домом №10 на Зигфридштрассе, мне пришла в голову мысль о математической теории этого явления. Незадолго до этого в статье для «Энциклопедии математических наук» я заново сформулировал восходящую к Шверду (1835) теорию дифракции на оптической решетке. Мне надо было только учесть наличие трех периодов пространственной решетки, чтобы объяснить новое открытие. Наблюдаемый венчик интерфереционных лучей удалось хорошо связать с каждым из трех условий интерференции, взятых в отдельности. Когда через две недели я количественно проверил теорию по другим лучшим снимкам и нашел, что она вполне подтвердилась, это был для меня решающий день. Теория продолжала подтверждаться в дальнейшем гораздо лучше, чем можно было бы ожидать. Это было особенно поразительно, потому что она представляла собой лишь приближение...

...8 июня 1912 г. я доложил это открытие на заседании немецкого физического общества в физическом институте Берлинского университета на том самом месте, на котором в декабр

1900 г. Планк впервые говорил о своем законе излучения и теории квантов. С тех пор возникла большая литература по экспериментальным и теоретическим вопросам в этой области. Первый большой шаг после моих опубликованных исследований сделали в 1913 г. В.Г. и В.Л. Брэгги...

...История открытия интерференции рентгеновских лучей ясно характеризует ценность научной гипотезы. Уже задолго до опытов Фридриха и Книппинга многие физики пропускали рентгеновские лучи через кристаллы. Но их наблюдения ограничивались прямо проходившим лучом, относительно которого они не могли высказать ничего замечательного, кроме утверждения о его ослаблении при прохождении через кристалл; от их внимания ускользали гораздо менее интенсивные отклоненные лучи. Лишь гипотеза пространственной решетки дала мысль о необходимости исследовать эти лучи...»

В этой превосходной сентенции М. Лауэ важно именно существование гипотезы, которая не обязательно должна быть исходно правильной. Действительно, исходя из альтернативного предположения о природе лучей, Брэгги достигли также успешного решения проблемы.

Отечественная кристаллография. Имена и ключевые слова. Анализ хронологических опорных точек в кристаллографии иллюстрирует специфический «принцип дополнительности», характеризующий двадцатый век: в политике – катастрофические всплески с гигантским знаком минус, в науке – уникальная эффективность творчества «со знаком плюс». Иллюстрацией могут служить представленные в Приложении 1 даты, которые сейчас издалека можно совместить с мрачными периодами войн и утопических бесчеловечных экспериментов первой половины XX века. Устойчивость и творческий потенциал положительного знания при сложных внешних обстоятельствах проявились и в развитии кристаллографических направлений в нашей стране. В период 1917–1991 гг. возникли признанные научные школы, развивались современные исследовательские центры:

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н.С. Курнакова, ИМЕТ им. А.А. Байкова, ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Московский институт стали и сплавов, МГУ им. М.В. Ломоносова – физический, химический, геологический факультеты, Петербургский (ленинградский) университет, Петербургский (ленинградский) горный институт; ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Институт Металлофизики им. Г.В. Курдюмова (Киев), НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Институт физики металлов (Екатеринбург), ВНИИМонокристаллов (Харьков) и многие другие.

В этот же период были выполнены выдающиеся работы, за которыми стояли яркие имена авторов, хорошо известные в мировом кристаллографическом сообществе. Вот только некоторые примеры, более близкие к проблемам физического материаловедения:

Теоретическая кристаллография, структурный анализ, кристаллохимия –

А.В. Шубников, Н.В. Белов, А.К. Болдырев, Б.Н. Делоне, Г.С. Жданов, Г.Б. Бокий, А.И. Китайгородский, Б.К. Вайнштейн, М.А. Порай-Кошиц, И.И. Шафрановский, В.А. Франк-Каменецкий, Ю.Т. Стручков, В.И. Симонов, И.С. Желудев, Л.А. Шувалов;

Пластическая деформация, текстуры, двойникование, реальная структура – С.Т. Конобеевский, А.Ф. Иоффе, И.В. Обреимов, Н.Е. Успенский, М.В. Классен-Неклюдова, М.В. Якутович, М.П. Шаскольская, В.И. Иверонова, Б.М. Ровинский, Ю.С. Терминасов;

Структурные процессы в металлических системах, фазовые превращения – Г.В. Курдюмов, Н.В. Агеев, Н.Т. Гудцов, Н.Я. Селяков, Я.П. Селисский, Я.С. Уманский, Ю.А. Багаряцкий, А.М. Елистратов;

Рентгеновская дифракционная оптика –

А.А. Кривоглаз, З.Г. Пинскер, А.М. Афанасьев, В.Ф. Миусков, В.Л. Инденбом, П.А. Безирганян.

Для читателя данного курса, приверженного именам – А.В. Гадолин, Е.С. Федоров, Г.В. Вульф, Н.С. Курнаков – как некоторым символам российской кристаллографии предшествующего периода, приведенные примеры могут подчеркнуть надежную преемственность традиций науки и высокой технологии в нашей стране. На этом основываются и наши пожелания активности и удачи в этой постоянно обновляющейся, «завлекательной» и эффектной области физики и химии конденсированных сред.

ЛИТЕРАТУРА

Предмет данного курса опирается на весьма значительный объем книг и оригинальных публи каций в научных журналах и трудах конференций.

Нижеприведенный список включает лишь избранные книги по кристаллографии и дифракци онному анализу. Перечисляются издания, которые можно условно подразделить на три категори

К – классические труды, содержащие пионерские публикации по принципиальным задача рентгеновской кристаллографии;

М – признанные монографии по предмету курса;

У – книги учебно-монографического свойства.

К

W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue. Interferenzerscheinungen bei Roentgenstrahlen. Sitzungber. Bayer. Akad. Wiss. Math.-Phys. Kl., 1912, 303–322, 363–373.

W.H. Bragg, W.L. Bragg. The reflection of X-Rays by crystals. Proc. Of the Roy. Soc. of London (A 1913, 88, 428–438.

У.Л. Брэгг. Кристаллическое состояние. Том 1. Общий обзор. М.–Л.: ОНТИ, 1938.

P.P. Ewald. Kristalle und Roentgenstrahlen, 1923, Berlin, Springer Verlag.

C.G. Darwin. Phil. Mag. 1914, 27, 315 and ibid. 675 (мозаичный кристалл и первичная экстинкция

P. Debye. Interferenz von Roentgenstrahlen und Warmebewegung. Ann. Der Physik, 1914, 43, 49.

М

Д. Бэкон. Дифракция нейтронов. М.: ИЛ, 1957.

Гл. ред. Б.К. Вайнштейн. Современная кристаллография (в четырех томах). М.: Наука, 1979.

А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.

Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, 1950.

Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. Нейтронография магнетиков. М., 1981.

А. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. М.–Л.: ГИТТЛ, 1950.

В. Кокрен, Г. Липсон. Определение структуры кристаллов. ИЛ, 1956.

И. Харгиттаи, М. Харгиттаи. Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989.

А.В. Шубников, В.А. Копцик. Симметрия в науке и искусстве. М.: Наука, 1972.

У

Д. Гильберт, С.-Кон-Фоссен. Наглядная геометрия. М.: Наука, 1981.

С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптически анализ. Практ. руководство. М.: Металлургия, 1970.

Д.М. Васильев. Физическая кристаллография. М.: Металлургия, 1981.

М.А. Порай-Кошиц, Г.Б. Бокий. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-в МГУ, т. 1, 1953 г., т. II, 1963 г.

Б.Я. Пинес. Лекции по структурному анализу. Харьков: ХГУ, 1957.

Marjorie Senechal. Crystalline Simmetries. An Informal Mathematical Introduction. 1990, Ada Hilger, Bristol–New York.

Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975.

Я.С. Уманский. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1968.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Нобелевские премии в области физики и химии – выборка по тематике смежных областей – структура, дифракция, физическое материаловедение

1901	В. Рентген	За открытие лучей, названных его именем (рентгеновских лучей).
1914	М. Лауэ	За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах.
1915	У.Г. Брэгг, У.Л. Брэгг	За важный вклад в изучение структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей.
1917	Ч. Баркла	За исследования рентгеновских лучей (открытие характеристических лучей).
1920	Ш. Гильом	За достижения в области прецизионной физики в результате изучения аномалий сплавов сталь–никель (открытие сплавов инвара и элинвара).
1924	М. Зигбан	За исследования и открытия в области рентгеновской спектроскопии.
1927	А. Комптон	За открытие явления, названного его именем (эффект Комптона).
1929	Л. де-Бройль	За открытие волновой природы электрона.
1936	П. Дебай	(по химии) За вклад в науку о структуре молекул благодаря открытию дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах.
1937	К. Дэвиссон, Д. Томсон	За экспериментальное открытие интерференционных явлений в кристаллах, облучаемых электронами.
1946	П. Бриджмен	За изобретение прибора для получения очень высокого давления и за открытия, сделанные с помощью этого прибора в области физики высоких давлений.
1954	Л. Полинг	(по химии) За исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры сложных соединений.
1962	Дж. Кендрью, М. Перутц	(по химии) За исследования в области глобулярных белков.
1964	Д. Кроуфут-Ходжкин	(по химии) За рентгеноструктурное определение витамина B_{12} и других важных биохимических объектов.

1985	Г. Хауптман, Дж. Карле	(*по химии*) За выдающиеся достижения в развитии прямых методов определения кристаллических структур.
1987	Дж. Беднорц, К. Мюллер	За их важный прорыв в открытии сверхпроводимости в керамических материалах.
1994	Б. Брокхауз, К. Шелл	За пионерский вклад в развитие техники рассеяния нейтронов при изучении конденсированных сред, в особенности за развитие нейтронной спектроскопии и дифракционной техники.
1996	Р. Карл, Г. Крото, Р. Смалли	(*по химии*) За открытие фуллеренов.

2. Некоторые важные даты развития основ кристаллографии и структурного анализа

1611 – И. Кеплер. Новогодний трактат «De niue sexangula, О шестиугольных снежинках», гипотеза структуры, как плотнейшей упаковки шаров.

1669 – Н. Стенон. Трактат «О твердом, естественно содержащемся в твердом», Закон постоянства углов для кристаллов определенного вещества

1669 – Э. Бартолин. Трактат «Опыты с двупреломляющим исландским кристаллом, которые привели к открытию чудесного и необычного преломления».

1749 – М. Ломоносов. Диссертация «О рождении и природе селитры». Развитие идеи о плотнейшей укладке шарообразных частиц в кристалле.

1772 – Ж. Ромэ-Делиль. Книга «Кристаллография или описание геометрических фигур, присущих различным телам царства минералов, известным в общежитии под именем кристаллов». Описание внешних форм кристаллов и демонстрация постоянства взаимных углов между гранями.

1784 – Р.-Ж. Гаюи. Книга «Опыт теории структуры кристаллов». Закон рациональных индексов, модель полиэдрических элементов структуры.

1830 – И. Гессель. Теория симметрии конечных фигур. 32 вида симметрии для кристаллов.

1835 – М. Франкенгейм. Исследование возможных типов пространственных решеток.

1849 – О. Браве. «Мемуар о системах точек, правильно распределенных на плоскости и в пространстве». 14 трансляционных решеток.

1867 – А. Гадолин. Статья «Вывод всех кристаллографических подразделений из одного общего начала». Инверсионные оси, 32 класса симметрии, 7 сингоний.

1891 – Е.С. Федоров. Монографическая статья «Симметрия правильных систем фигур». 230 пространственных групп.

1891 – А. Шенфлис. Монография «Кристаллические системы и кристаллические структуры». 230 пространственных групп.

1894 – П. Кюри. Статья «О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей». Предельные группы симметрии.

1895–1896 – Эксперименты В. Рентгена. Серия статей «О новом роде лучей».

1897 – В. Барлоу. Статья в Proceedings of the Royal Dublin Society «A mechanical cause of homogenity of structure and symmetry».

1912 – Эксперименты М. Лауэ, В. Фридриха, П. Книппинга.
Дифракция на кристаллической решетке. Рентгенограмма кристалла $CuSO_4$. Система уравнений Лауэ.

1913 – Эксперименты В.Г. и В.Л. Брэггов, ионизационный спектрометр, уравнение дифракции.

1913 – Г.В. Вульф. Уравнение дифракции.

1914 – П. Дебай. Статья «Interferenz von Roentgenstrahlen und Waermebewegung», Ann. d. Physik. Тепловой фактор рассеяния.

1915 – К. Дарвин. Статья «Theory of X-ray-Reflection», Phil. Mag. Первичная и вторичная экстинкция.
1916 – Рентгенограмма Дебая – Шерера.
1919–1922 – Рентгенограмма вращения Шибольда – Полани.
1923 – П. Эвальд. Монография «Kristalle und Roentgenstrahlen». Векторная форма уравнения дифракции и построение в обратном пространстве.
1912–1922 – Определены структуры чистых элементов: Li, Na, K, Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Al, In, C, Si, Ti, Zr, Ce, Th, Ge, Sn, Pb, V, Ta, Sb, Bi, S, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и получены структурные данные для 140 неорганических и органических соединений.

Примеры первых структурных расшифровок

1913 – C – алмаз, NaCl, KCl – В.Л. и В.Г. Брэгги;
1914 – Cu, CaF_2, $CaCO_3$ – В.Л. Брэгг;
ZnS, FeS_2 – П.Эвальд;
1916 – C, Si, LiF – П. Дебай, П. Шерер;
Ag, TiO_2 – Л. Вегард ;
1917 – Li, Na, Al, Mg – А. Хэлл;
W – В.Л. Брэгг ;

3. Крупнейшие мировые центры источников излучений высокой мощности

А. Синхротронное излучение

Дания	ASTRID, Aarhus
Франция	LURE, Orsay; ESRF, Grenoble
Германия	ANKA, Karlsruhe; BESSY, Berlin; DELTA, Dortmund; ELSA, Bonn; HASYLAB, Hamburg
Англия	SRS, Daresbury
Италия	Elettra, Trieste
Россия	ИЯФ, Новосибирск; КИАЭ, Москва
Швеция	MAX, Lund
Швейцария	SLS, Villigen
Китай	BSRF, Beijing
Индия	INDUS, Jaipur
Япония	Nano-Hana, Ichihara; Photon Factory, Tsukuba; Spring-8, Harima
Ю. Корея	PAL, Pohang
Тайвань	SRRC, Hsinchu
США	ALS, Berkeley, CA; APS, Argonne, IL; CAMD, Baton Rouge, LA; DFELL, Durham, NC; CHESS, Ithaca, NY; NSLS, Upton, NY; SRC, Madison, WI; SSRL, Stanford, CA; SURF II, Gaithersburg, MD
Бразилия	LNLS, Campinas
Канада	CLS, Saskatoon.

Б. Тепловые нейтроны

Австралия	ANSTO Research Reactor, Lucas Heights
Ю. Корея	HANARO
Япония	JAERI, Tokai; KENS, Tsukuba; KURRI, Kyoto
Венгрия	AEKI, Budapest

Германия	BNSC, Berlin; Forschungzentrum, Julich; GKSS, Hamburg
Чехия	CFANR, Prague
Россия	ИБР-2, Дубна; ПИК, Гатчина
Франция	ILL, Grenoble; Lab. Leon Brillouin, Saclay
Нидерланды	IRI, Delft
Англия	ISIS, Oxfordshire
Норвегия	JEEP-II, Kjeller
Словения	TRIGA MARK II, Ljubljana
Дания	Riso National Laboratory
Швеция	NFL, Studsvik
Швейцария	SINQ, Villigen
Аргентина	Centro Atomico Bariloche, Rio Negro
Канада	CRNP, Chalk River; McMaster Nuclear Reactor, Hamilton
США	HFBR, Brookhaven, NY; HFIR, Oak Ridge, TN; IPNS, Argonne, IL; LANSCE, Los Alamos, NM; MIT Nuclear Reactor, MA; NIST Center for Nuclear Research, Gaithersburg, MD; UMRR, Columbia, MS; UITR, Urbana-Champaign, IL

ВВЕДЕНИЕ В РЕНТГЕНОВСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЮ
Учебное пособие для студентов и аспирантов

Сдано в набор 20.11.2001 г. Подписано в печать 25.03.2002 г. Формат бумаги 60×90 1/8.
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 9.
Заказ 445. Тираж 300 экз.

Оригинал-макет изготовлен в редакционно-издательском отделе ИПХФ РАН
Изд. лицензия № 03894 от 30.01.2001 г.
142432, Черноголовка Московской обл., Институтский пр-т, 18

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН