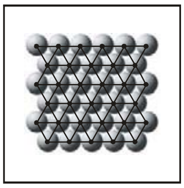
Симметрия кристаллов, часть 2

модель жестких сфер

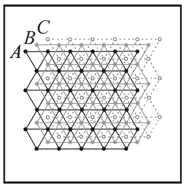
Жесткость внешних заполненных электронных оболочек проявляется в отсутствии их перекрытия у соседних атомов (ионов) в твердом теле, что учитывается в модели жестких сфер: атомам (ионам) в положении равновесия соответсвуют сферы конечных радиусов, расположенные на расстояниях, обеспечивающих касание (без пересечения) сфер, которые являются ближайшими соседями.

Координационным числом называется одинаковое для любого узла решетки Браве число его ближайших соседей.

Коэффициент упаковки — относительная доля объема, занятая сферами.

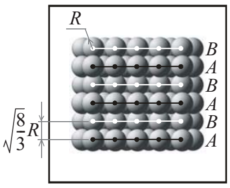


двумерная плотная упаковка: центры сфер расположены в узлах плоской гексагональной решетки

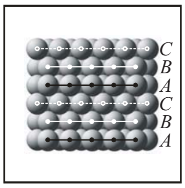


положение центров сфер в плотноупакованных слоях A, B, C

трехмерные структуры с максимально плотной упаковкой получаются чередованием (вообще говоря, не обязательно периодическим) слоев A, B, C, при котором соседними всегда оказываются слои различных типов:



гексагональная плотноупакованная структура



гранецентрированная кубическая решетка

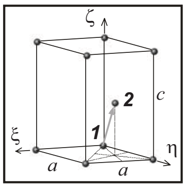
базис гексагональной плотноупакованной структуры:

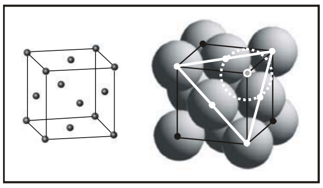
$$\mathbf{r}_1 = 0$$

$$\mathbf{r}_2 = \frac{a}{3}(\mathbf{e}_\xi + 2\mathbf{e}_\eta) + \frac{c}{2}\mathbf{e}_\zeta$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}\,a \approx 1.63a$$

$\mathbf{e}_{\xi,\,\eta,\,\zeta}$ — единичные орты

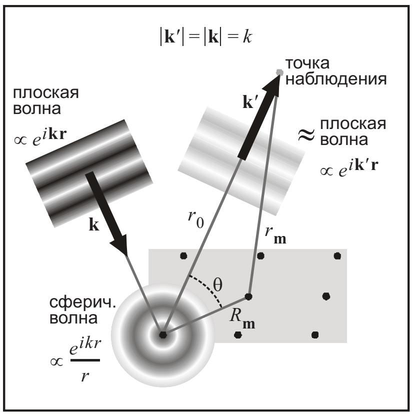




в гранецентрированной кубической решетке сферы, чьи центры лежат в плоскости отмеченного треугольника, образуют плотноупакованный слой

дифракция рентгеновских лучей (1)

Рассмотрим дифракцию плоской электромагнитной волны с волновым вектором $\mathbf{k}$ на кристалле, который будем считать системой изотропных точечных рассеивателей, расположенных в узлах решетки Браве (т. е. для простоты рассматриваем структуру с одноточечным базисом). Будем считать, что размеры кристалла много меньше расстояния до точки наблюдения. Поэтому $1/r \approx 1/r_\mathbf{m}$ для любого $\mathbf{m}$ (см. рис.) $\Rightarrow$ в точке наблюдения амплитуды сферических волн, излучаемых узлами решетки, можно считать одинаковыми.



В точке наблюдения для разности фаз волн из точек $\mathbf{R}_0$ и $\mathbf{R}_\mathbf{m}$ имеем:

$$\Delta\varphi_\mathbf{m} = i(\mathbf{kR_m} + kr_\mathbf{m} - kr_0) = i\left(\mathbf{kR_m} + k\sqrt{r_0^2 + \mathbf{R}_\mathbf{m}^2 - 2r_0R_\mathbf{m}\cos\theta} - kr_0\right) \approx$$

$$\approx i(\mathbf{kR_m} + kR_\mathbf{m}\cos\theta) \approx i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R_m} \qquad (5.1)$$

где $\mathbf{k}'$ — волновой вектор плоской волны, распространяющейся в направлении точки наблюдения.

дифракция рентгеновских лучей (1)

В точке наблюдения поле, являющееся суперпозицией излучаемых всеми узлами решетки волн, пропорционально величине A:

$$A = \sum_{\mathbf{m}} e^{\Delta\varphi_{\mathbf{m}}} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_{\mathbf{m}}}. \qquad (5.2)$$

В направлении $\mathbf{k}'$ наблюдается дифракционный максимум, когда в результате конструктивной интерференции рассеянных волн величина A достигает максимального по абсолютной величине значения, равного $A_{max} = \sum_{\mathbf{m}} 1 = N$ (где N — полное число узлов решетки [кристалл имеет конечные размеры]). Это происходит при следующем условии:

$$(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_{\mathbf{m}} = 2\pi l, \quad l = 0, \pm1, \pm2, \ldots . \qquad (5.3)$$

Поскольку $\mathbf{R}_{\mathbf{m}} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$, то условие (5.3) может быть выполнено при <u>любых</u> целых m_1, m_2, m_3, лишь если <u>одновременно</u> выполнены равенства

$$(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{a}_1 = 2\pi l_1,\ (\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{a}_2 = 2\pi l_2,\ (\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{a}_3 = 2\pi l_3, \qquad (5.4)$$
$$l_{1,2,3} = 0, \pm1, \pm2, \ldots .$$

обратная решетка

Равенства (5.4) означают, что

$$\mathbf{k}-\mathbf{k}' = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3, \qquad (5.5)$$

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \qquad (5.6)$$

Отсюда

<u>векторы основных трансляций обратной решетки</u>

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)},\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)},\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)}, \qquad (5.7)$$

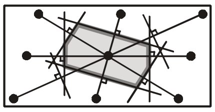
где $(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)$ — смешанное произведение векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$. Векторы $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ и $\mathbf{b}_3$ — это векторы основных трансляций в решетке $\mathbf{g}_{\mathbf{l}} = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3$, которая является <u>обратной</u> к $\mathbf{R}_{\mathbf{m}} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$.

дифракция рентгеновских лучей (2): условие Лауэ

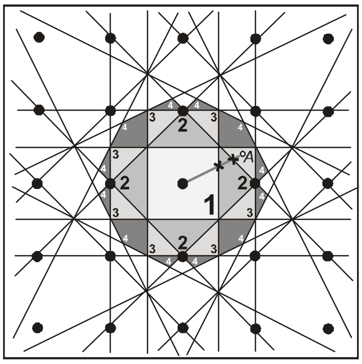
Таким образом, дифракционный максимум наблюдается при изменении волнового вектора на произвольный вектор обратной решетки (условие Лауэ):

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_{\mathbf{l}}. \qquad (5.8)$$

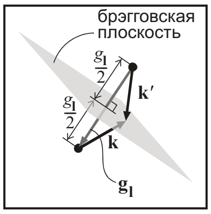
зоны Бриллюэна



брэгговские плоскости
– границы зон Бриллюэна



нумерация зон Бриллюэна
в плоской квадратной решетке:
точка A находится в 3-й зоне Бриллюэна



брэгговские плоскости
и условие Лауэ

Ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки называется первой зоной Бриллюэна. Зонам Бриллюэна с более высокими порядковыми номерами соответствуют области вне первой зоны Бриллюэна, ограниченные плоскостями, которые проходят через середины отрезков, соединяющих центр первой зоны с остальными узлами обратной решетки, и перпендикулярны этим отрезкам. Такие плоскости в обратной решетке называются брэгговскими. Точка принадлежит n-й зоне Бриллюэна, если отрезок, проведенный в эту точку из центра первой зоны, пересекает $n-1$ брэгговскую плоскость.

Так как $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, то, возводя обе части (5.8) в квадрат и заменяя $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$ на $-\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$ (в силу произвольности выбора $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$), получим:

$$\mathbf{k}\mathbf{g}_{\mathbf{l}} = \frac{1}{2} g_{\mathbf{l}}^2, \quad g_{\mathbf{l}} \equiv |\mathbf{g}_{\mathbf{l}}|. \qquad (5.9)$$

Это уравнение брэгговкой плоскости, проходящей через середину вектора $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$. Таким образом, в пространстве волновых векторов условию Лауэ удовлетворяют радиус-векторы точек, принадлежащих границам зон Бриллюэна.

атомные плоскости

Атомной плоскостью называется любая плоскость, содержащая не менее трех не лежащих на одной прямой точек решетки Браве. В силу трансляционной симметрии каждой атомной плоскости принадлежит бесконечное число точек решетки, образующих на этой плоскости двумерную решетку Браве. Для любой атомной плоскости найдется бесконечное число параллельных ей атомных плоскостей. Множество всех параллельных друг другу атомных плоскостей образует семейство атомных плоскостей. Любое семейство атомных плоскостей содержит все точки решетки Браве.

взаимное соответствие
между векторами обратной решетки
и семействами атомных плоскостей

(1) Для всякого семейства атомных плоскостей найдутся векторы обратной решетки, перпендикулярные к этим плоскостям; наименьший из эти векторов имеет длину $2\pi/d$, где d — расстояние между соседними плоскостями семейства.

(2) Наоборот, для любого вектора $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$ обратной решетки существует семейство атомных плоскостей, перпендикулярных $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$; расстояние между соседними плоскостями в этом семействе равно d, где $2\pi/d$ — длина наименьшего вектора обратной решетки, параллельного $\mathbf{g}_{\mathbf{l}}$.

атомные плоскости

Доказательство утверждения (1).

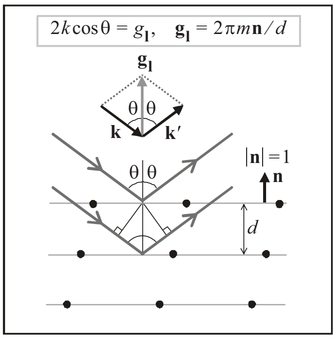
Пусть $\mathbf{n}$ — единичный вектор нормали к плоскостям некоторого семейства, отстоящим друг от друга на расстояние d. Тогда вектор $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{n}/d$ принадлежит обратной решетке. Действительно, $e^{i\mathbf{Gr}} = \mathrm{const}$ для всех точек $\mathbf{r}$, принадлежащих плоскостям семейства. В том числе и для $\mathbf{r} = 0$, откуда $\mathrm{const} = 1$ и $\mathbf{Gr} = 2\pi l$, $l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. Таким образом, для всех точек $\mathbf{R_n}$ решетки Браве $\mathbf{GR_n} = 2\pi l$, т. е. $\mathbf{G}$ принадлежит обратной решетке, причем является наименьшим из векторов обратной решетки, перпендикулярных плоскостям данного семейства (для вектора обратной решетки $\mathbf{G}'$ с меньшей длиной равенство $e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}} = \mathrm{const}$ было бы выполнено не для всех плоскостей семейства, что входило бы в противоречие с тем, что $\mathbf{G}'$ принадлежит обратной решетке).

атомные плоскости

Доказательство утверждения (2).

Пусть $\mathbf{G}$ — наименьший вектор обратной решетки, параллельный $\mathbf{g_l}$. Тогда все точки $\mathbf{r}$, для которых $e^{i\mathbf{Gr}} = 1$, образуют семейство параллельных плоскостей, препендикулярных $\mathbf{G}$ и отстоящих друг от друга на расстояние $d = 2\pi/|\mathbf{G}|$. Это семейство содержит все атомные плоскости, перпендикулярные $\mathbf{G}$, поскольку для всех точек $\mathbf{R_n}$ решетки Браве $e^{i\mathbf{GR_n}} = 1$. При этом расстояние между соседними атомными плоскостями также равно d (а не md с целым m), поскольку, если бы атомной плоскостью являлась лишь каждая m-я плоскость из рассматриваемого семейства, то в силу утверждения (1) вектор $\mathbf{G}/m$ принадлежал бы обратной решетке, т. е. $\mathbf{G}$ не являлся бы наименьшим вектором, параллельным $\mathbf{g_l}$.

дифракция рентгеновских лучей (3): условие Брэгга–Вульфа



эквивалентность условий Лауэ и Брэгга–Вульфа

Рассеяние плоской электромагнитной волны на кристалле, удовлетворяющее условию дифракции Лауэ $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g_l}$, можно представить как зеркальное отражение волны от перпендикулярных вектору атомных плоскостей, при котором выполнено условие дифракции Брэгга-Вульфа:

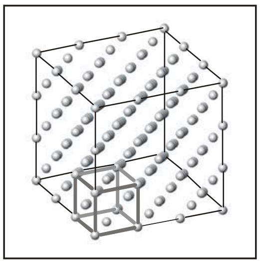
$$m\lambda = 2d\cos\theta, \quad m = 1, 2, \ldots, \tag{5.10}$$

где λ — длина волны излучения, d — расстояние между соседними плоскостями семейства, θ — угол падения, отсчитываемый от нормали к плоскостям семейства.

индексы Миллера

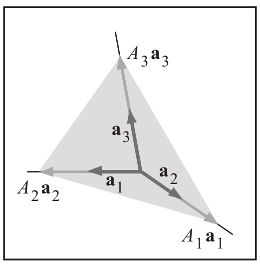
Индексами Миллера атомной плоскости (klm) (где k, l, m — целые числа, среди которых есть по меньшей мере два взаимно простых числа) называются компоненты наименьшего вектора обратной решетки $\mathbf{G} = k\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3$, перпендикулярного данной плоскости. Отрицательные компоненты $-q$ $(q>0)$ обозначаются как $\bar{q}$.

индексы Миллера



гранецентрированная кубическая решетка:

вид семейства плоскостей, параллельных плоскости $(\bar{1}11)$



Для однозначной интерпретации индексов Миллера требуется указать способ выбора координатных осей (т.е. векторов $b_{1,2,3}$). Для решеток кубической сингонии (включая объемно- и гранецентрированную) используют координатные оси простой кубической решетки.

Уравнение атомной плоскости $(l_1 l_2 l_3)$ имеет следующий вид: $(l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3)\mathbf{r} = \text{const} \equiv B$. Эта плоскость отсекает на осях, параллельных векторам основных трансляций прямой решетки $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, отрезки $A_1\mathbf{a}_1$, $A_2\mathbf{a}_2$ и $A_3\mathbf{a}_3$. Так как $\mathbf{a}_i\,\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, то $A_i = B/(2\pi l_i)$. Поэтому

$$A_1 : A_2 : A_3 = \frac{1}{l_1} : \frac{1}{l_2} : \frac{1}{l_3}. \tag{5.11}$$

Направления в прямой решетке, характеризуют с помощью векторов $\mathbf{R_n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ и обозначают с помощью квадратных скобок: $[n_1 n_2 n_3]$. Отрицательные компоненты $-p$ $(p>0)$ обозначают как $\bar{p}$.