

Московский физико-технический институт  
Кафедра общей физики

Лекция 1

СТРУКТУРА И КОЛЕБАНИЯ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2021

В данном пособии представлены материалы к лекции по теме «Структура и колебания кристаллических решёток» из курса «Основы современной физики: Квантовая макрофизика», преподаваемого на кафедре общей физики МФТИ.

Пособие не претендует на полноту изложения материала и в основном является авторскими заметками к лекциям, оно содержит основные сведения по этой теме курса. Для подробного изучения тем студентам рекомендуется обратиться к классическому курсу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1] и другим источникам.

Основной материал по этой теме содержится в главах 1, 2, 4 книги Киттеля [1].

Основные понятия, вводимые на этой лекции:

1. Трансляционная симметрия, кристаллы.
2. Обратная решётка, первая зона Бриллюэна.
3. Упругие волны в кристалле: Модели цепочки атомов одного сорта и цепочки атомов с атомами двух сортов.
4. Первая зона Бриллюэна как место физически различных типов колебаний.

## Оглавление

Понятие о кристалле. Описание кристаллических структур.....	4
Трансляционная инвариантность.....	4
Решётка, базис, элементарная ячейка.....	5
Другие операции симметрии.....	7
Классификация кристаллических решёток и решётки Браве. Двумерный случай.....	11
Решётки Браве. Трёхмерный случай.....	12
Кристаллографические группы симметрии.....	15
Описание положения атомов в элементарной ячейке, кристаллографических направлений и плоскостей.....	16
Примеры кристаллических структур.....	18
Структура кристалла поваренной соли NaCl.....	18
Структура алмаза.....	19
Дифракция на кристалле. Обратная решётка.....	20
Условие Брэгга.....	20
Интенсивность брэгговских пиков.....	21
Построение обратной решётки.....	23
Пример применения понятия обратной решётки к описанию дифракции на двумерной решётке.....	26
Построение обратной решётки для не примитивных решёток.....	28
Первая зона Бриллюэна, зоны Бриллюэна, связь границ зон Бриллюэна с условием дифракции.....	28
Упругие волны в кристалле.....	29
Потенциал взаимодействия атомов.....	29
Колебания в однородной цепочке атомов.....	29
Роль первой зоны Бриллюэна.....	31
Колебания в цепочке с двумя сортами атомов.....	33
Предельный переход к однородной цепочке.....	37

## Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела,
- 2: Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики т.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория.,
- 3: Penrose tiling , [https://en.wikipedia.org/wiki/Penrose\\_tiling](https://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling)
- 4: The Nobel Prize in Chemistry 2011: Advanced Information: The Discovery of Quasicrystals , [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf)
- 5: Минералогический музей имени А.Е.Фирсмана РАН , <http://www.fmm.ru/>
- 6: Giant Crystal Cave Comes to Light , <http://news.nationalgeographic.com/news/2007/04/photogalleries/giant-crystals-cave/index.html>
- 7: Crystal system , [https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_system](https://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_system)
- 8: International Tables for Crystallography , <http://it.iucr.org/>
- 9: Изображения структуры кристалла NaCl , <http://chemistry.tutorvista.com/inorganic-chemistry/crystal-structure.html>; <http://departments.kings.edu/chemlab/animation/nacl.html>
- 10: Изображение структуры алмаза , <http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=361>
- 11: В.Н.Глазков, Методы изучения структуры и колебаний кристаллов, 2016

# Понятие о кристалле. Описание кристаллических структур.

## Трансляционная инвариантность.

Большая часть тем курса «Квантовая макрофизика» связана с изучением явлений в твёрдых телах. Целью первых разделов курса является введение понятий, которые будут использоваться в дальнейшем.

Кристаллическими твёрдыми телами в физике называют тела имеющие периодическую структуру, то есть обладающие трансляционной инвариантностью. Кроме таких тел существуют ещё аморфные тела и квазикристаллы, но мы их рассматривать не будем. Поэтому далее в нашем курсе, если не оговорено особо, под твёрдым телом будет подразумеваться именно кристаллическое твёрдое тело. Это ограничение оставляет круг изучаемых явлений достаточно широким — во многих случаях, действительно, представляющие интерес объекты являются почти идеальными кристаллами: например в полупроводниковой технике (например, [2]) основой большинства микросхем является монокристаллический кремний (рисунок 1). И даже в более «технических» случаях, например в широкодоступных металлических образцах, оказывается что образец является поликристаллом — совокупностью случайным образом ориентированных кристаллитов малого размера.



Рисунок 1: Монокристалл кремния, диаметр 200 мм вес около 150 кг. С сайта [2].

Трансляционной инвариантностью называется свойство среды переходить саму в себя при преобразовании трансляции

$T: \vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}$ , где  $\vec{r}$  - радиус вектор произвольной точки, а  $\vec{a}$  - некоторый общий для всей среды вектор трансляции. Другими словами, среда выглядит одинаково для «наблюдателя» находящегося в точках с координатами  $\vec{r}$  и  $\vec{r} + \vec{a}$ . Очевидно, что, если  $\vec{a}$  вектор трансляции, то и  $n\vec{a}$  ( $n$  - целое) также будет вектором трансляции. Для тела конечных размеров это определение применимо с точностью до граничных эффектов. В задачах, где идёт речь о телах макроскопического размера, смещение границы на несколько межатомных расстояний является, как правило, пренебрежимым эффектом.

Мы будем называть кристаллом тело, в котором существует тройка некопланарных векторов<sup>1</sup> трансляции  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Выбор этой тройки неоднозначен: любые невырожденные линейные комбинации этих векторов также являются тройкой векторов трансляции. Обычно стараются выбрать вектора трансляции наименьшей длины, либо тройку, обладающую какой-то дополнительной симметрией (например, с «красивыми» углами между некоторыми векторами). Вектора трансляции  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  определяются так, чтобы образовывать правую тройку векторов. Углы между векторами обозначают  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , по определению угол  $\alpha$  - это угол между  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ ,  $\beta$  - между  $\vec{c}$  и  $\vec{a}$ ,  $\gamma$  - между  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ . Длины этих векторов называются постоянными решётки или периодами трансляции.

<sup>1</sup> Эта тройка векторов образует геометрический базис, однако термин «базис» в кристаллографии имеет другой смысл (см. далее), поэтому во избежание путаницы мы избегаем его использования здесь в геометрическом смысле.

## Решётка, базис, элементарная ячейка.

Периодическое расположение атомов в пространстве, получаемое под действием трансляций называется *кристаллической структурой*.

*Базисом* в кристаллографии называют группу атомов, применением к которой операций трансляции можно полностью восстановить пространственное расположение атомов в данном теле (то есть, полностью восстановить кристаллическую структуру данного тела). В базис могут входить как атомы разных типов, так и атомы одного типа. Базис может содержать единственный атом в простых кристаллах, а может быть очень сложным: например, в молекулярных кристаллах белков базис включает в себя минимум одну белковую молекулу и может содержать тысячи и десятки тысяч атомов.<sup>2</sup>

*Кристаллическая решётка* — это математическая абстракция: геометрическое место точек, получающихся из исходной  $\vec{r}_0$  последовательным применением операций трансляции  $\vec{r} = \vec{r}_0 + n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ , где  $n, m, p$  - целые числа. Генерируемые этими трансляциями точки называются *узлами кристаллической решётки*.

Кристаллическая структура получается из кристаллической решётки, когда в каждый узел решётки мы помещаем базис, причём ориентация атомов базиса относительно решётки одинакова во всех узлах.

Простым примером иллюстрирующим эти понятия является двумерная структура типа «пчелиные соты»<sup>3</sup>, также известная как кристаллическая структура графена (рисунок 2). Несмотря на кажущуюся простоту этой решётки, она не является кристаллической решёткой в смысле нашего определения: её узлы нельзя описать при помощи только трансляций. Действительно, если бы это было возможно, то вектор  $\vec{X}$  на рисунке 2 был бы вектором трансляции и, следовательно, вектор  $2\vec{X}$  также был бы вектором трансляции — что очевидно не соответствует данной структуре. Поэтому в кристаллической структуре такого типа нужно выделить кристаллографический базис из двух атомов (красный и синий кружки на рисунке, базис выделен розовой заливкой на рисунке), а векторами трансляции будет пара векторов  $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$  между ближайшими атомами одного типа. Именно по этим векторам строится кристаллографическая решётка для данной структуры, она будет иметь вид сетки из ромбов.

---

2 Курьёзным примером кристалла с простой формулой, но очень большим размером базиса является интерметаллическое соединение  $\text{NaCd}_2$ : в кубической ячейке наименьшего объёма этого соединения находится 1192 атома [1].

3 Иногда для таких геометрически красивых структур используют также понятие решётка: решётка типа «пчелиные соты» (англ. «honeycomb lattice»), что является некоторым (традиционным) нарушением строгого формализма.

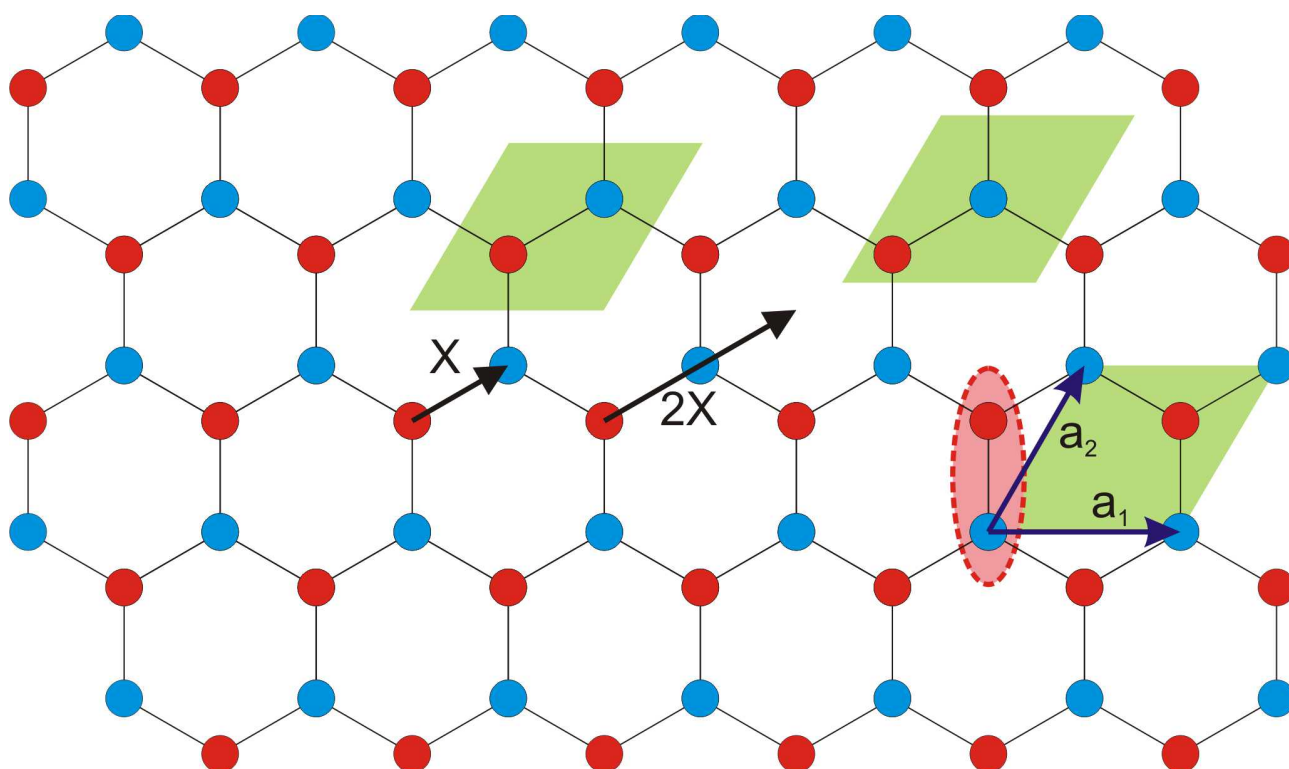


Рисунок 2: Кристаллическая структура графена (структура типа «пчелиные соты»), её кристаллографический базис, вектора трансляции и примеры построенной на векторах трансляции элементарной ячейки.

Кристаллическая решётка называется примитивной, а вектора  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  называются векторами примитивных трансляций, если для любых точек  $\vec{r}$  и  $\vec{r}'$ , при «наблюдении» из которых среда выглядит одинаково, можно подобрать набор целых чисел  $n$ ,  $m$ ,  $p$  такой, что  $\vec{r} = \vec{r}' + n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$ . В частности, примитивной является решётка построенная по векторам трансляции минимальной для данной структуры длины. В некоторых случаях оказывается удобно использовать не примитивные решётки для описания кристаллической структуры для того, чтобы явно выделить какую-то специальную симметрию кристалла. Примеры таких решёток мы увидим чуть позже.

Элементарной ячейкой называют периодически повторяющуюся в пространстве часть кристалла: многогранник, содержащий попавшую внутрь него часть кристаллической структуры, параллельным переносом которого на вектора трансляции можно «замостить» всё пространство и восстановить кристаллическую структуру.

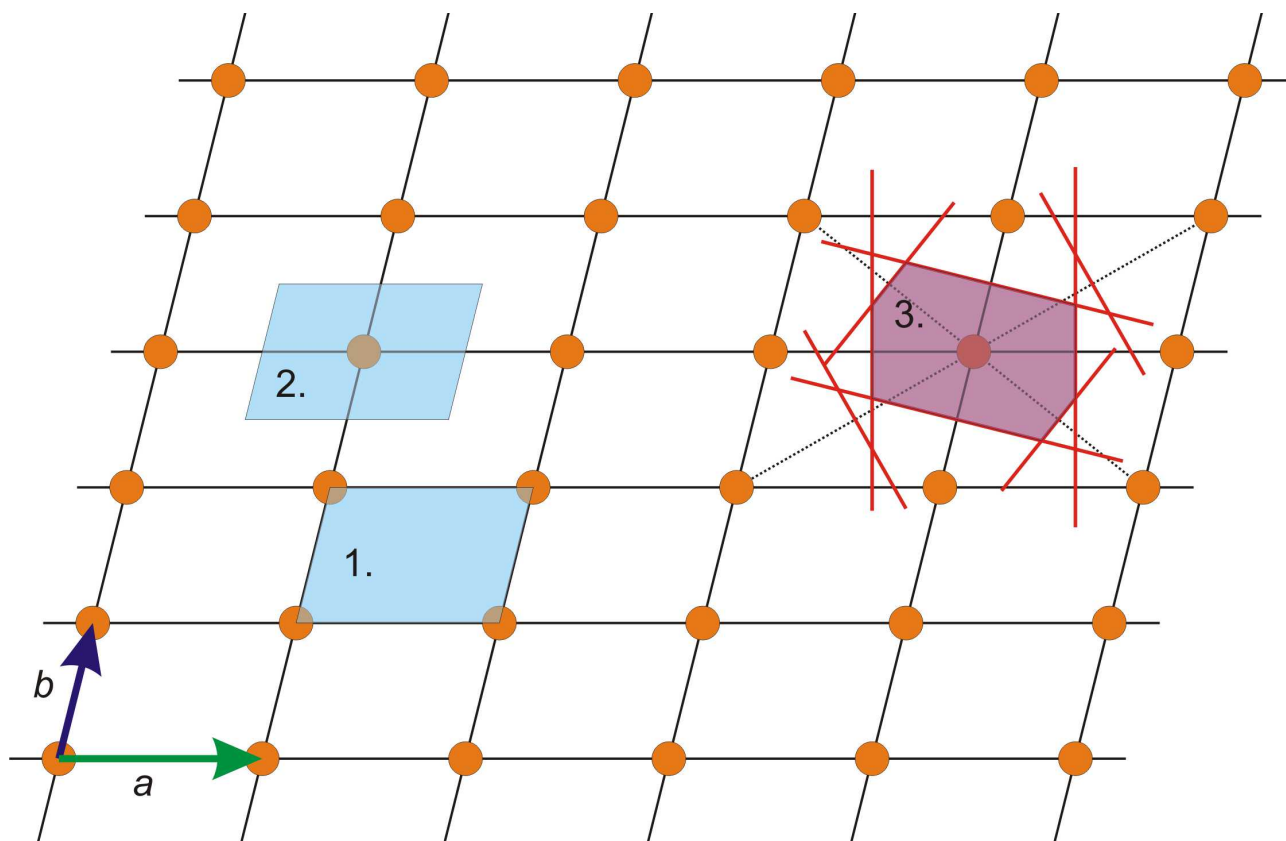


Рисунок 3: Варианты выбора элементарной ячейки на двумерной решётке: 1 и 2 - построение на векторах трансляции с разным расположением элементарной ячейки относительно узлов решётки, 3 - построение ячейки Вигнера-Зейтца.

Выбор элементарной ячейки неоднозначен (см. рисунки 2 и 3) и определяется часто либо традицией, либо соображениями удобства для конкретной задачи. Одним из способов выбора элементарной ячейки является построение параллелепипеда, построенного на векторах трансляции. Кроме этого широко используется построение ячейки Вигнера-Зейтца, при котором в качестве элементарной ячейки выбирается многогранник, высекаемый плоскостями, проходящими через середины отрезков, соединяющих узел решётки со всеми его соседями. Объём элементарной ячейки при данном выборе векторов трансляции всегда определяется смешанным произведением  $V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]$ . Элементарная ячейка минимального объёма может быть построена, например, на векторах примитивных трансляций, ячейка минимального объёма называется примитивной.

## Другие операции симметрии.

Помимо трансляционной симметрии кристаллическая структура может преобразовываться сама в себя и под действием других операций: поворотов, инверсии, отражения. Краткая систематика операций симметрии приведена, например, в [3] §91-93. При этом для однозначного описания структуры необходимо указывать расположение соответствующих осей вращения, зеркальных плоскостей и центров инверсии в элементарной ячейке. Помимо перечисленных выше точечных (то есть таких, при которых хотя бы одна точка кристалла осталась на месте) преобразований симметрии в пространственных кристаллических структурах возможны также винтовые оси (поворот сопряжённый с трансляцией на долю периода вдоль оси) и плоскости скользящего отражения (отражение сопряжено со сдвигом на долю периода вдоль плоскости).

Наличие трансляционной симметрии накладывает существенные ограничения на существование других операций симметрии. Наиболее ярким проявлением этого ограничения является возможность существования в кристалле только осей вращения 2, 3, 4 и 6 порядка (порядок оси вращения соответствует количеству поворотов, которое нужно сделать чтобы повернуть систему на  $2\pi$ , например, ось 4 порядка соответствует симметрии по отношению к повороту на  $\pi/2$  вокруг этой оси).

Для доказательства этого утверждения предположим, что в кристалле есть ось симметрии  $n$ -ого порядка, где  $n > 2$  (возможность существования оси второго порядка, то есть симметрии кристалла к его повороту на  $\pi$ , очевидна и сомнения не вызывает). Очевидно, что при наличии оси симметрии элементарная ячейка может быть выбрана в форме прямой призмы, основание которой перпендикулярно к оси симметрии. Выберем элементарную ячейку так, чтобы форма её основания отражала эту симметрию. При этом необходимо не забывать требование трансляционной инвариантности: в плоскости основания каждому ребру элементарной ячейки должна быть пара, связанная с выбранным ребром вектором трансляции. Эти условия приводят к тому, что основание элементарной ячейки будет правильным  $n$ -угольником для чётного  $n$  и правильным  $2n$ -угольником для нечётного  $n$ . В силу трансляционной симметрии плоскость, перпендикулярная оси вращения, должна полностью «моститься» без пробелов и перекрытий этими  $n$ -угольниками (или  $2n$ -угольниками) при помощи трансляций. При таком «мощении» плоскости в каждой вершине должны соседствовать  $k$  элементарных правильных многоугольников ( $k > 2$ ). Если  $\alpha$  - угол между сторонами многоугольника, то с одной стороны  $k\alpha = 2\pi$ , а с другой стороны для правильного  $n$ -угольника  $\alpha = \pi - 2\pi/n$ . Откуда получаем уравнение, которое должно решаться в целых числах  $k$  и  $n$   $k = \frac{2}{1 - 2/n}$ . Перебором убеждаемся, что при  $n = 5$  целочисленное решение не получается, а при  $n > 6$  получается  $2 < k < 3$ .

Отметим, что регулярное мощение плоскости с пятиугольными мотивами существует (например, паркет Серпинского или мозаики Пенроуза [4], рисунок 4), однако оно лишено трансляционной инвариантности. Такие структуры связаны с интересной темой квазикристаллов [5], но их обсуждение далеко уходит за рамки курса.

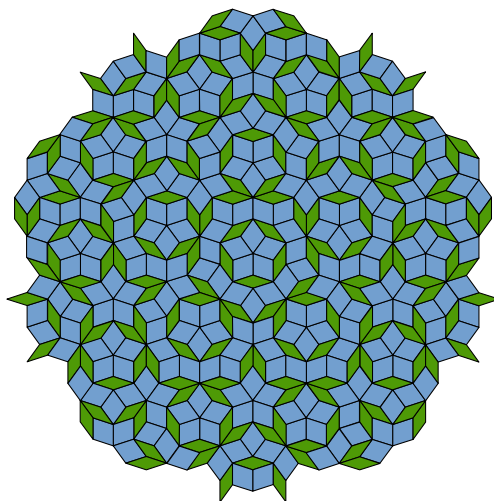
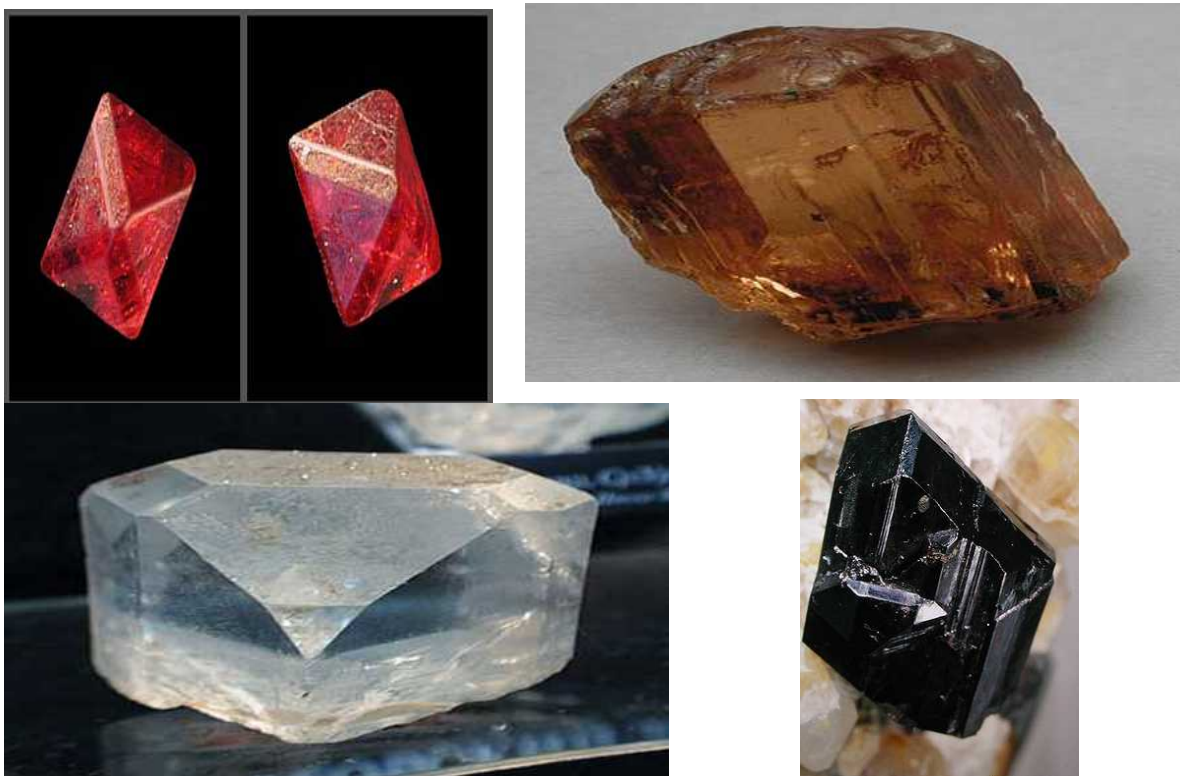


Рисунок 4 Один из вариантов мозаики Пенроуза с осью пятого порядка. С сайта [4].





*Рисунок 5: Естественная огранка кристаллов. С сайта Минералогического музея РАН. Верхний ряд: (слева) благородная шпинель, (справа) топаз. Нижний ряд: (слева) топаз, (справа) рутил.*

Сочетание трансляционной симметрии (позволяющей замостить блоками некоторой формы всё пространство) и других симметрий кристалла приводит в некоторых случаях к появлению естественной огранки, форма которой как раз отражает форму исходного «кирпичика». Примеры различных природных кристаллов можно увидеть в Минералогическом музее РАН и на его сайте [6]. Природные кристаллы могут достигать огромных размеров, кристаллы гипса, сформировавшиеся в мексиканской «Пещере кристаллов» (рисунок 6) имеют длину до 11 метров [7] (по некоторым оценкам формирование таких больших кристаллов заняло до полумиллиона лет и потребовало удачно сложившегося стабильного температурного и влажностного режимов в пещере). Кристаллы для физических экспериментов и промышленного использования также растут в лабораториях различными методами, размеры искусственных кристаллов бывают от микрограмм до сотни килограмм (рисунок 1).



*Рисунок 6: Гигантские кристаллы гипса (селенит, структурная разновидность гипса,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) из "Пещеры кристаллов" в шахтном комплексе Найка (Мексика). Фото из статьи в журнале National Geographic [7].*

## Классификация кристаллических решёток и решётки Браве. Двумерный случай.

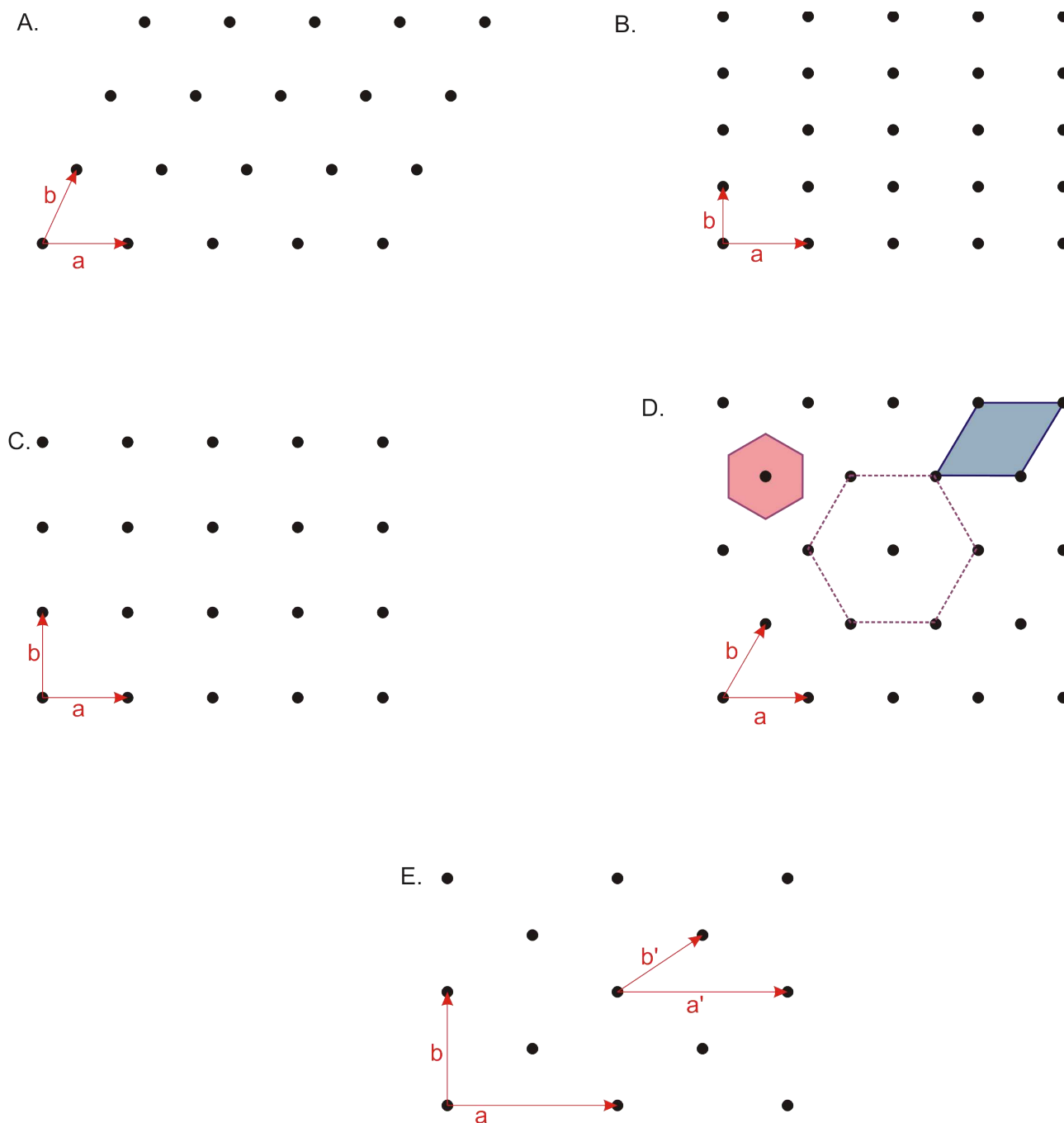


Рисунок 7: Двумерные решётки Браве: А. Косоугольная, В. Прямоугольная, С. Квадратная, D. Гексагональная, Е. Центрированная прямоугольная. Показаны также оси элементарной ячейки, для прямоугольной центрированной дополнительно показаны оси примитивной ячейки, для гексагональной решётки выделен пунктиром шестиугольный мотив и показаны два варианта построения элементарной ячейки: на векторах трансляции (синяя заливка) и по построению ячейки Вигнера-Зейца (красная заливка).

Рассмотрим сначала кристаллическую решётку в двумерном случае. Она характеризуется в общем случае двумя векторами трансляции  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  направленными под углом  $\phi$  друг к другу. При наличии специальных соотношений между длинами векторов трансляции и углом между ними, эта решётка может обладать дополнительной симметрией к повороту или отражению. Эти ограничения приводят к возникновению специальных типов

кристаллической решётки. Всего в двумерном случае возможно 5 основных типов решётки, эти основные типы называют решётками Браве<sup>4</sup>, они представлены на Рисунке 7.

В общем случае для двумерной косоугольной решётки помимо трансляций есть ось второго порядка, перпендикулярная плоскости рисунка. Для прямоугольной решётки ( $a \neq b$ ,  $\phi = \pi/2$ ) добавляются оси второго порядка в плоскости рисунка (после чего автоматически появляются плоскости отражения, перпендикулярные плоскости рисунка). Для квадратной решётки ( $a = b$ ,  $\phi = \pi/2$ ) имеется ось 4 порядка, перпендикулярная плоскости рисунка. Для гексагональной решётки ( $a = b$ ,  $\phi = \pi/3$ ) есть ось 6 порядка<sup>5</sup>. Наконец, центрированная прямоугольная решётка является примером не примитивной решётки (в примитивной косоугольной решётке один из векторов трансляции может, например, быть выбран «из угла в центр» прямоугольника), но выбор не примитивной решётки позволяет подчеркнуть её симметрию (плоскости отражения и оси 2 порядка в плоскости рисунка, как и для простой прямоугольной решётки).

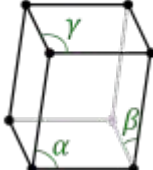
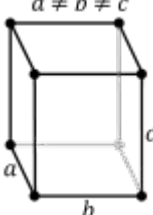
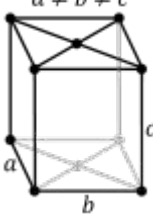
## Решётки Браве. Трёхмерный случай.

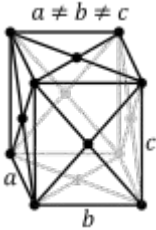
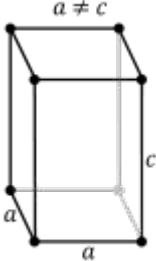
В трёхмерном случае аналогичными рассуждениями можно показать что существует 14 возможных пространственных решёток. Идеология их построения аналогична двумерному случаю: различные дополнительные симметрии накладывают некоторые соотношения на длины векторов трансляции и углы между ними. Эти решётки Браве группируют в семь систем или сингоний. Они перечислены в таблице ниже.

---

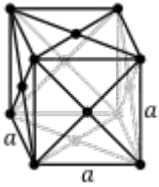
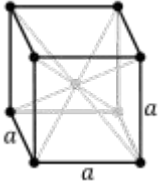
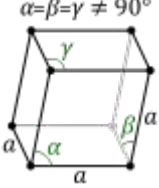
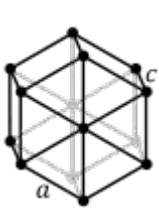
4 В честь французского физика Огюста Браве (1811-1863)

5 Обратите внимание, что для гексагональной решётки Браве визуальным мотивом на плоскости оказывается треугольник, а не шестиугольник. Как показано выше (рисунок 2) узлы структуры из шестиугольников с общими сторонами невозможно связать двумя векторами трансляций.

Сингония	Решётка Бравэ	Изображение решётки (с сайта [8])	Описание решётки Бравэ, возникающие симметрии
Триклинная $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$	Примитивная триклинная решётка	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	Самый общий вид решётки, все вектора трансляции разной длины, все углы между векторами не выделены. Элементарной ячейкой, построенной на векторах трансляции, является параллелепипед общего вида.
Моноклиная $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Примитивная моноклиная решётка	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	Появилась ось второго порядка, направленная вдоль оси $b$ . Элементарной ячейкой, построенной на векторах трансляции, является прямая призма с параллелограммом (стороны $a, c$ , угол $\beta$ ) в основании.
	Базоцентрированная моноклиная решётка	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	Не примитивная решётка. Добавились узлы в центре боковых граней прямой призмы $(ab)$ . Тройкой примитивных трансляций будут, например, $\vec{c}$ , $\vec{b}$ , $(\vec{a} + \vec{b})/2$ , но при этом окажется «скрыта» информация об оси второго порядка. <i>Обратите внимание: осью второго порядка является ось <math>b</math>, но рисунку направленная слева направо, то есть центрированными являются не основания прямоугольной призмы, а одна из пар её боковых граней.</i>
Ромбическая $a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Примитивная ромбическая решётка	$a \neq b \neq c$ 	Добавили ещё одну, перпендикулярную первой ось, второго порядка. Автоматически появляется и третья ось второго порядка, ортогональная этим двум. Элементарная ячейка, построенная на векторах трансляции, имеет форму прямоугольного параллелепипеда.
	Базоцентрированная ромбическая решётка	$a \neq b \neq c$ 	Не примитивная решётка. Добавились узлы в центре оснований $(ab)$ . Тройкой примитивных трансляций будут, например, $\vec{c}$ , $\vec{b}$ , $(\vec{a} + \vec{b})/2$ .

	Объёмноцентрированная ромбическая решётка		Не примитивная решётка. К примитивной ромбической решетке добавлен узел в центре прямоугольного параллелепипеда. Тройкой примитивных трансляций будут, например, $\vec{a}$ , $\vec{b}$ , $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ .
	Гранецентрированная ромбическая решётка		Не примитивная решётка. К примитивной ромбической решетке добавлены узлы в центре всех граней. Тройкой примитивных трансляций будут $(\vec{a} + \vec{b})/2$ , $(\vec{b} + \vec{c})/2$ , $(\vec{a} + \vec{c})/2$ .
Тетрагональная <sup>6</sup> $a = b \neq c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Примитивная тетрагональная решётка		Одна из осей второго порядка ромбической системы заменена на ось 4 порядка, одна из граней построенной на векторах трансляции элементарной ячейки (основание) стала иметь форму квадрата.
	Объёмноцентрированная тетрагональная решётка		Не примитивная решётка. К примитивной ячейке добавлен узел в центре параллелепипеда. Тройкой примитивных трансляций будет $\vec{a}$ , $\vec{b}$ , $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ .
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$	Примитивная кубическая решётка		В тетрагональной ячейке ещё одна ось второго порядка заменена на ось четвёртого порядка, элементарная ячейка имеет форму куба. При этом автоматически возникает третья ось четвёртого порядка, ортогональная этим двум, и четыре оси третьего порядка (главные диагонали куба).

6 В качестве упражнения для самостоятельной проверки читателем отметим, что тетрагональная система из не примитивных ячеек включает только объёмноцентрированную: базоцентрированная (с центрированными основаниями) сводится к примитивной с уменьшенными в  $\sqrt{2}$  раз и повернутыми на  $45^\circ$  векторами трансляции в плоскости основания, гранецентрированная сводится такой же заменой векторов трансляции к объёмноцентрированной с ячейкой меньшего объёма, гипотетическая картинка с центрованными только боковыми гранями не является решёткой в нашем понимании — такую картинку нельзя описать никакой тройкой трансляций.

	Гранецентрированная кубическая решётка (ГЦК)		Не примитивная решётка. К примитивной ячейке добавлены узлы в центрах граней. Тройкой примитивных трансляций будут $(\vec{a} + \vec{b})/2$ , $(\vec{b} + \vec{c})/2$ , $(\vec{a} + \vec{c})/2$ .
	Объёмноцентрированная кубическая решётка (ОЦК)		Не примитивная решётка. К примитивной ячейке добавлен узел в центре куба. Тройкой примитивных трансляций будет $\vec{a}$ , $\vec{b}$ , $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ .
Тригональная $a = b = c$ $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$	Примитивная тригональная (ромбоэдрическая) решётка		Ячейка может быть представлена как растянутый или сжатый вдоль главной диагонали куб. Имеется ось третьего порядка по главной диагонали ромбоэдрической элементарных ячейки.
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Базоцентрированная гексагональная решётка		Имеется ось 6 порядка и перпендикулярные ей оси второго порядка. Базоцентрированный вариант выбора ячейки не примитивный. Может быть выбрана примитивная ячейка в виде прямой призмы с ромбом с углом $60^\circ$ в основании.

Все базоцентрированные, гранецентрированные и объёмноцентрированные решётки не являются примитивными. Можно показать, что все не перечисленные варианты решёток другим выбором трансляций сводятся к перечисленным типам без потери наглядности. Это упражнение мы оставляем заинтересованному читателю.

## Кристаллографические группы симметрии.

Совокупность всех операций симметрии данной кристаллической структуры образует её пространственную (кристаллографическую) группу симметрии. Описание группы симметрии включает в себя перечисление всех независимых элементов симметрии и указание расположения соответствующих центров инверсии, осей вращения и плоскостей в элементарной ячейке.

Всего существует 230 кристаллографических групп симметрии. Они полностью описаны в литературе, стандартным справочником по кристаллографическим группам являются Международные кристаллографические таблицы, доступные в том числе и онлайн [9].

## Описание положения атомов в элементарной ячейке, кристаллографических направлений и плоскостей.

Для описания кристаллографического базиса используют систему координат, привязанную к тройке выбранных векторов трансляции, и задают координаты атомов в долях от соответствующих векторов трансляции. Например, атом с координатами  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  находится в точке с радиус-вектором  $\vec{r} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{4}\vec{b} + \frac{3}{4}\vec{c}$ . При обычном выборе элементарной ячейки в виде параллелепипеда, построенного на векторах трансляции, координата атома обычно приводится к интервалу  $0 \leq x < 1$ . Эта система координат (за исключением решёток кубической системы) не является ортонормированной.

Наличие у кристаллической структуры дополнительных симметрий (отражений, поворотов, инверсии) приводит к появлению кратных позиций. Например, если есть центр инверсии в начале координат  $0,0,0$ , то к уже используемому в качестве примера атому  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  обязательно существует пара в точке  $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, -\frac{3}{4}$ , которая после применения трансляций, возвращающих атом в элементарную ячейку, переходит в точку  $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ , эквивалентную исходной.

Кратность кристаллографической позиции (число эквивалентных позиций, генерируемых операциями симметрии) зависит как от набора операций симметрии данной кристаллической структуры, так и от положения атома. Например, если атом находится в центре инверсии, то эта операция переводит его самого в себя, не создавая пары. Поэтому часто для описания базиса указывают координаты только одного атома в каждой кристаллографической позиции, координаты эквивалентных позиций вычисляются применением операций симметрии данной структуры.

Для описания направления в кристалле (например, направления в котором распространяется звук в кристалле, направления в котором приложено внешнее магнитное поле) также пользуются тройкой выбранных векторов трансляции: указываются в *квадратных* скобках координаты вектора, выраженные через тройку векторов трансляции. Например, направление  $[1,2,3]$  соответствует вектору  $\vec{d} = 1\cdot\vec{a} + 2\cdot\vec{b} + 3\cdot\vec{c}$ . Одно и то же направление может быть описано несколькими способами (например  $[1,2,3]$  и  $[2,4,6]$ ). По возможности для указания направления подбирают минимально возможные целые числа. В общем случае тройка векторов трансляции не ортонормирована, что необходимо учитывать при определении взаимной ориентации разных направлений в кристалле.



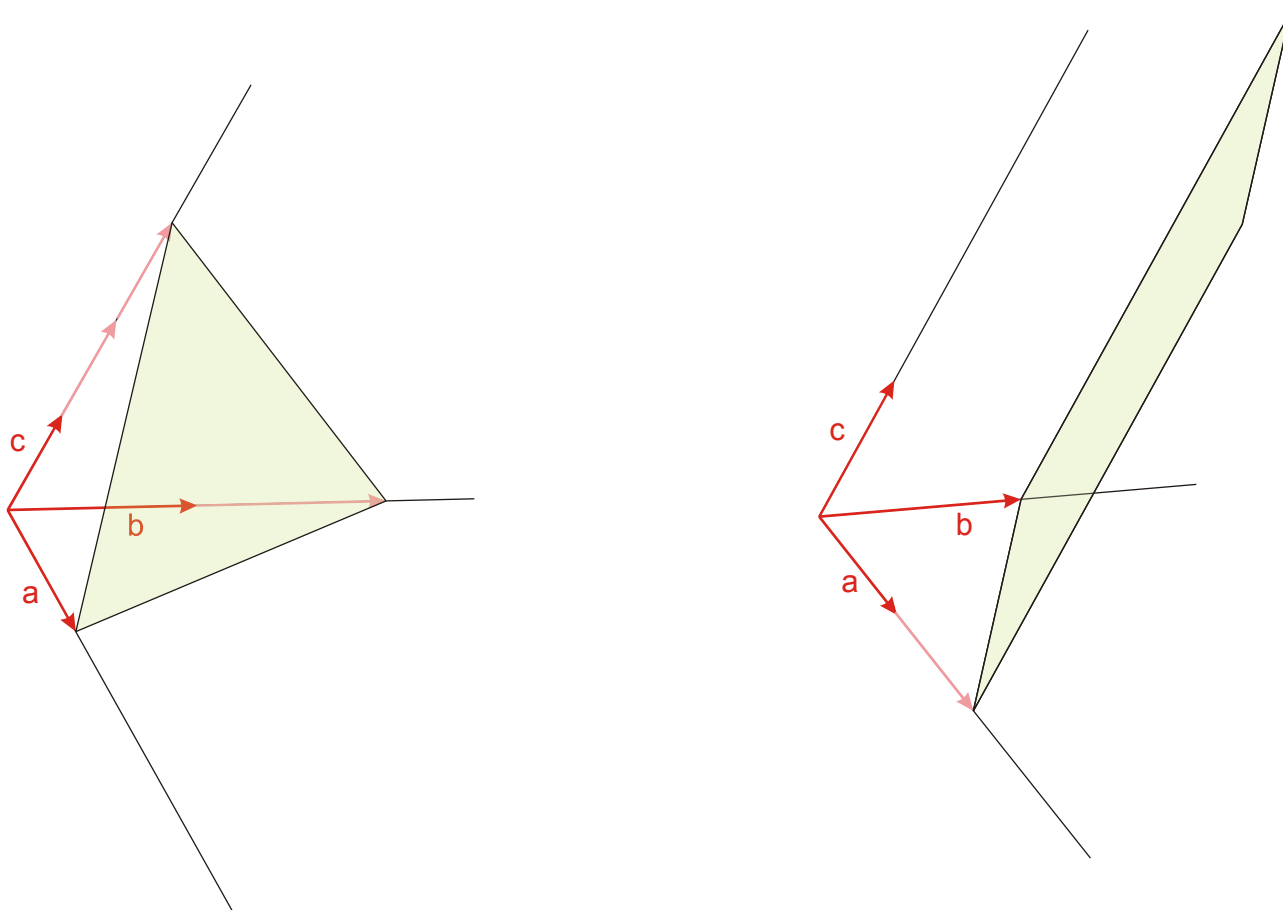


Рисунок 8: К определению индексов Миллера. Слева: плоскость (632), справа: плоскость (120).

Для описания кристаллографических плоскостей используются индексы Миллера. Эта система обозначений возникла исторически по наблюдению за естественной огранкой кристаллов и на первый взгляд кажется неудобной, однако далее мы увидим, что эти обозначения имеют прямую связь с явлением дифракции на кристалле.

Для определения индексов Миллера данной плоскости необходимо построить эту плоскость до пересечения с кристаллографическими осями координат и определить какие отрезки (в единицах соответствующих постоянных решётки) отсекает эта плоскость от осей координат. Далее нужно взять обратные к этим числам и привести их к наименьшему целому, кратному этим числам. Полученные числа записываются в *круглых* скобках и используются для обозначения плоскости. Например, на Рисунке 8 слева плоскость отсекает отрезки  $a$ ,  $2b$  и  $3c$  от осей кристаллографической системы координат. Обратные числа будут  $(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3})$ , приводя их к целому получаем искомые индексы Миллера для этой плоскости (632). Аналогично на Рисунке 8 справа плоскость будет иметь индексы Миллера (120). Если плоскость пересекает одну из осей на отрицательной полуоси, то знак минус традиционно обозначают надчёркиванием соответствующего числа (например,  $(1\bar{1}1)$ ). Трансляционная инвариантность порождает семейства эквивалентных плоскостей с одинаковыми индексами. Для кубических решёток направление  $[hkl]$  является нормалью к плоскости  $(hkl)$ , однако в общем случае это не верно.

## Примеры кристаллических структур.

Приведём примеры нескольких кристаллических структур, которые будут часто встречаться в этом курсе. Рисунки взяты с сайтов [10], [11].

### Структура кристалла поваренной соли NaCl.

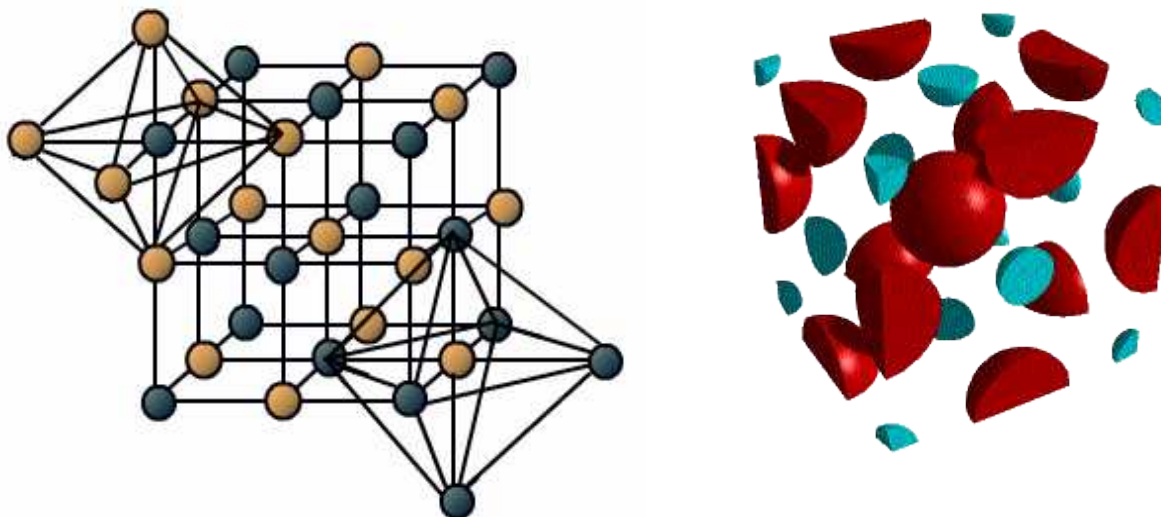


Рисунок 9: Слева: структура NaCl, атомы хлора отмечены оранжевым, атомы натрия — синим. Справа: фрагменты атомов, попадающие в элементарную ячейку, атомы хлора показаны красным, атомы натрия — синим.[10]

Решётка Браве этой структуры — кубическая гранецентрированная с периодом 5.64 Å. Базис состоит из двух атомов: атома натрия в позиции  $0,0,0$  и атома хлора в позиции  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

В элементарной ячейке содержится четыре молекулы, получаемые перемещением базиса в центры граней (с учётом дополнительных трансляций для возвращения в элементарную ячейку):

- Na:  $0,0,0$  ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$  ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
- Cl:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ;  $0, 0, \frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}, 0, 0$  ;  $0, \frac{1}{2}, 0$

Эта структура (рисунок 9) может быть представлена как две вложенные гранецентрированные кубические решётки атомов натрия и хлора, причём узлы одной решётки попадают на середины рёбер кубических ячеек другой решётки. В направлении [111] (вдоль главной диагонали куба) эта структура представляет собой чередующиеся плоскости атомов натрия и хлора.

Отметим, что границы элементарного куба, построенного на векторах трансляции кубической решётки, проходят через некоторые из позиций атомов. В результате атомы «делятся» между несколькими соседними ячейками (рисунок 9, справа), что приходится учитывать при подсчёте числа атомов, приходящегося на элементарную ячейку. Например, для атомов натрия в случае NaCl 8 атомов в вершинах куба делятся каждый между восемью соприкасающимися в этой точке кубическими ячейками, а 6 атомов в центрах граней делятся между двумя кубическими ячейками с общей гранью. Итого, получаем

$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  атома на элементарную ячейку. Аналогично для атомов хлора: один атом лежит полностью внутри элементарного куба и 12 атомов на серединах рёбер делятся каждый между четырьмя ячейками, что даёт  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  атома на элементарную ячейку.

Изоструктурными (с тем же типом кристаллической решётки, но с другими параметрами решётки) с NaCl являются соединения MgO, TiO, TiC, LaN, NaI, KCl, RbF, AgCl, SrS.

## Структура алмаза.

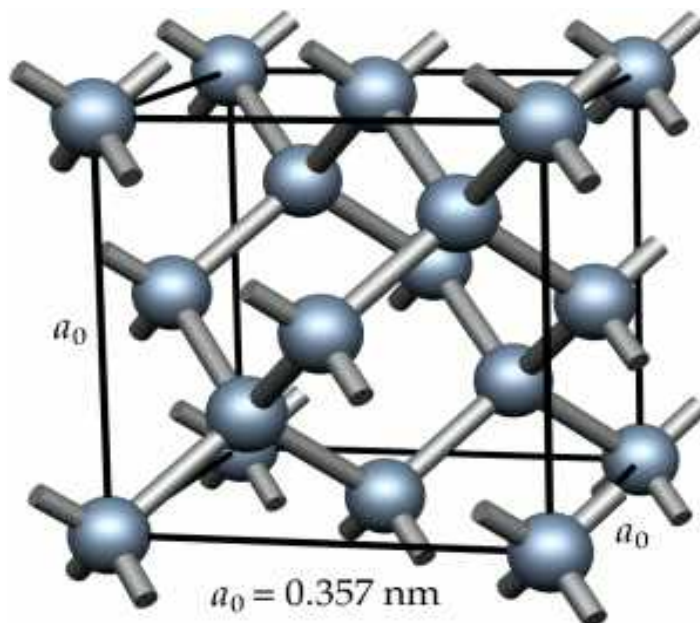


Рисунок 10: Структура алмаза (с сайта [11]).

Решётка алмаза также является кубической гранецентрированной. Сторона элементарного куба равна  $3.57 \text{ \AA}$ . Базис состоит из двух атомов углерода<sup>7</sup> в позициях  $0,0,0$  и  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ . Помещением базиса в центры граней получим, что внутри кубической элементарной ячейки находится 8 атомов углерода (рисунок 10).

Аналогично случаю NaCl, часть атомов «делится» между соседними ячейками, всего имеется 8 атомов в вершинах, 6 атомов в центрах граней и 4 атома полностью внутри элементарного куба, что и даёт  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$  атомов на кубическую ячейку.

Отметим, что структура алмаза является далёкой от плотно упакованной структуры: если представить все атомы в этой структуре как касающиеся друг друга шары, то объём шаров составит только 34% от объёма кристалла, что чуть более чем вдвое меньше чем для плотно упакованной структуры (максимальную плотность упаковки твёрдых шаров одинакового размера демонстрируют ГЦК структура и гексагональная плотно упакованная структура). Твёрдость алмаза связана не с плотностью упаковки атома, а с тем, что в такой структуре между атомами углерода образуются сильные ковалентные связи.

<sup>7</sup> Подчеркнём, что нет никакого принципиального запрета на присутствие в кристаллографическом базисе «одинаковых» атомов одного химического элемента. Структуры алмаза (рис. 10) и графена (рис. 2) являются наиболее наглядным и известным примером такой ситуации.

В структуре алмаза кристаллизуются многие важные для практики и физики полупроводниковые соединения: кремний, германий, GaAs, InSb. В двух последних случаях (двухэлементные составы) атомы одного сорта занимают позиции типа  $0,0,0$ , атомы другого сорта — позиции типа  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ .

## Дифракция на кристалле. Обратная решётка.

Для изучения дифракции на кристаллических структурах используют рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов, электронов. Некоторые детали практической реализации этих методов будут разобраны отдельно [12], сейчас нас интересуют условия возникновения дифракционных максимумов. Поэтому для простоты будем рассматривать дифракцию рентгеновских лучей (то есть электромагнитных волн с длиной волны несколько ангстрем и меньше). В наших рассуждениях будем считать образец слабо поглощающим, так что интенсивность падающего пучка практически не изменяется вглубь образца и, соответственно, рассеянные на разных эквивалентных точках образца волны будут иметь одинаковую амплитуду.

### Условие Брэгга.

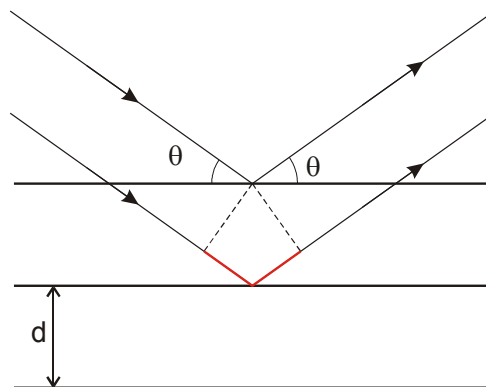
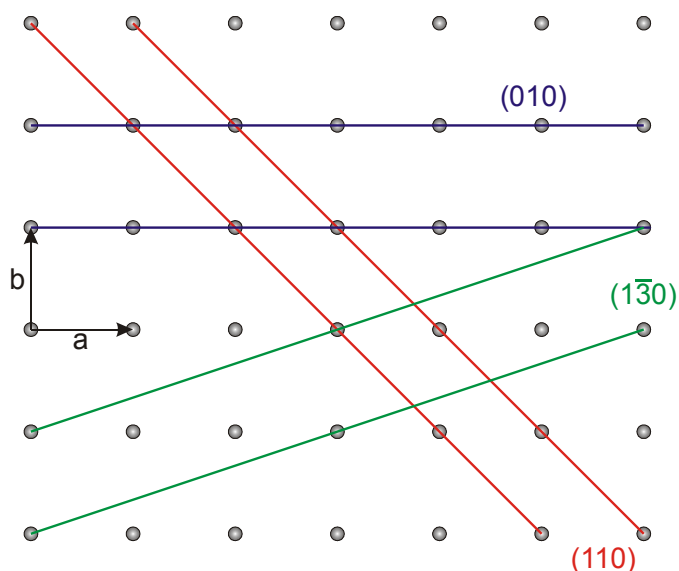


Рисунок 11: К выводу условия Брэгга. Слева: семейства различных плоскостей в кубическом кристалле в проекции на плоскость, перпендикулярную оси  $c$ . Справа: вычисление разности хода лучей, рассеянных на соседних плоскостях.

В кристалле существует множество плоскостей с одинаковыми индексами Миллера (см. Рисунок 11, слева). В приближении слабого рассеяния все эти плоскости рассеивают падающее излучение одинаково. Таким образом вопрос об интерференции рассеянных волн сводится к вычислению разности хода волн, рассеянных на слабо отражающих параллельных плоскостях. При этом вопрос о характере взаимодействия излучения с рассеивающими центрами и интенсивности интерференционных максимумов пока остаётся за рамками нашего рассмотрения: фактически мы ищем необходимое условие для наблюдения дифракции на кристалле.

Выберем некоторое семейство плоскостей в кристалле. Пусть  $d$  - расстояние между плоскостями, а  $\theta$  - угол скольжения падающего излучения (традиционно в задачах о дифракции на кристалле используют именно угол скольжения между лучом и плоскостью

кристалла). По симметрии задачи (и в силу обратимости хода электромагнитных волн) возможные дифракционные максимумы будут наблюдаться при угле скольжения рассеянного излучения также равном  $\theta$ .<sup>8</sup> Разность хода лучей, рассеянных соседними плоскостями (см. рисунок 11, справа), есть  $2d \sin \theta$ . Откуда получаем условие Брэгга для наблюдения дифракции:  $2d \sin \theta = n\lambda$ .

Если базис кристаллической структуры состоит из нескольких атомов, то такую структуру можно представить в виде нескольких вложенных решёток Браве, каждая из которых содержит атомы только одного сорта. Плоскости с одинаковыми индексами Миллера для всех вложенных решёток параллельны, расстояние между семействами плоскостей во вложенных решётках одинаковы. Поэтому условие Брэгга будет выполнено одновременно для решёток всех атомов. Однако для вычисления интенсивности дифракционного максимума (остающегося за рамками этого рассмотрения) необходимо учитывать как взаимное расположение этих решёток (дающее сдвиг фазы падающей и рассеянной волн при переходе от решётки к решётке), так и особенности взаимодействия атомов различных сортов с используемым излучением. В некоторых случаях это может приводить даже к нулевой интенсивности разрешённого условием Брэгга дифракционного максимума (так называемые запрещённые отражения). Таким образом, условие Брэгга определяется только параметрами решётки Браве кристалла и не содержит информации о базисе кристаллической структуры.

Изменяя в ходе эксперимента ориентацию кристалла относительно падающего излучения и определяя положения, в которых наблюдается интерференция рассеянного излучения, можно по положению дифракционных максимумов определить тип решётки Браве, постоянные решётки и восстановить ориентацию кристалла (установить, как в данном конкретном кристалле направлены вектора элементарных трансляций). Если на кристалл падает некогерентное излучение (присутствуют разные длины волн), то условие дифракции на выбранном семействе плоскостей будет выполняться только для одной длины волны<sup>9</sup>, что позволяет использовать брэгговскую дифракцию для получения монохроматического излучения. Дифракционные максимумы при дифракции на кристалле также называют брэгговскими максимумами или брэгговскими пиками.

## Интенсивность брэгговских пиков.

Для определения интенсивности рассеянного излучения необходимо решать задачу о рассеянии строго. Электромагнитные волны взаимодействуют с электронами и ионами в кристаллической решётке, взаимодействие с электронами существеннее в силу их меньшей массы. Рассеяние электромагнитных волн связано с тем, что электрон начинает колебаться в переменном электрическом поле волны, становясь при этом источником сферических вторичных волн. Рассматривая рентгеновское излучение, пренебрежём отличием показателя преломления среды от 1.

Падающая на кристалл плоская волна описывается уравнением  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , где  $\vec{k}$  - волновой вектор падающей волны, а  $\omega$  - её циклическая частота. Если в точке с координатой  $\vec{r}$  находится рассеивающий центр (ион в решётке кристалла), то рассеянная

<sup>8</sup> Другим аргументом в пользу «зеркального» закона отражения является однородность в этой модели рассеивающей системы вдоль плоскостей — поэтому должна сохраняться проекция на плоскость импульса электромагнитной волны. Так как рассматриваемый процесс — упругий (без изменения длины волны), то это приводит к зеркальному отражению.

<sup>9</sup> Точнее, условие Брэгга  $2d \sin \theta = n\lambda$  выполняется одновременно для целого ряда кратных длин волн  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т.д. Подавление таких кратных гармоник является сложной задачей, для решения которой используются либо фильтры, поглощающие коротковолновую часть спектра, либо специально подбираются кристаллы, в которых есть несколько атомов в базисе и некоторые из кратных гармоник подавляются (оказываются запрещёнными отражениями).

им сферическая волна описывается уравнением

$$\vec{E}_{sc}(\vec{r}') = C \vec{E}(\vec{\rho}) \frac{e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'}}{|\vec{r}'|} = C \vec{E}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \frac{e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r}' - \omega t)}}{|\vec{r}'|},$$

здесь  $\vec{k}'$  - волновой вектор рассеянной волны,  $\vec{r}'$  - вектор из точки рассеяния в точку наблюдения (по определению точки наблюдения  $\vec{k}' \parallel \vec{r}'$ , поэтому  $\vec{k}' \cdot \vec{r}' = |\vec{k}'| |\vec{r}'|$ ). Мы рассматриваем процесс без изменения частоты (упругое рассеяние), поэтому  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$ . Множитель  $C$  определяет амплитуду и фазу рассеяния и определяется (для рентгеновского излучения) электронной плотностью на каждом ионе, он может также содержать и угловую зависимость, несущественную для нашего изложения. Однако надо отметить, что эта характеристика рассеяния различными ионами может быть отдельно измерена и, таким образом, в интенсивности брэгговских пиков содержится информация о распределении конкретных ионов по позициям в кристалле.

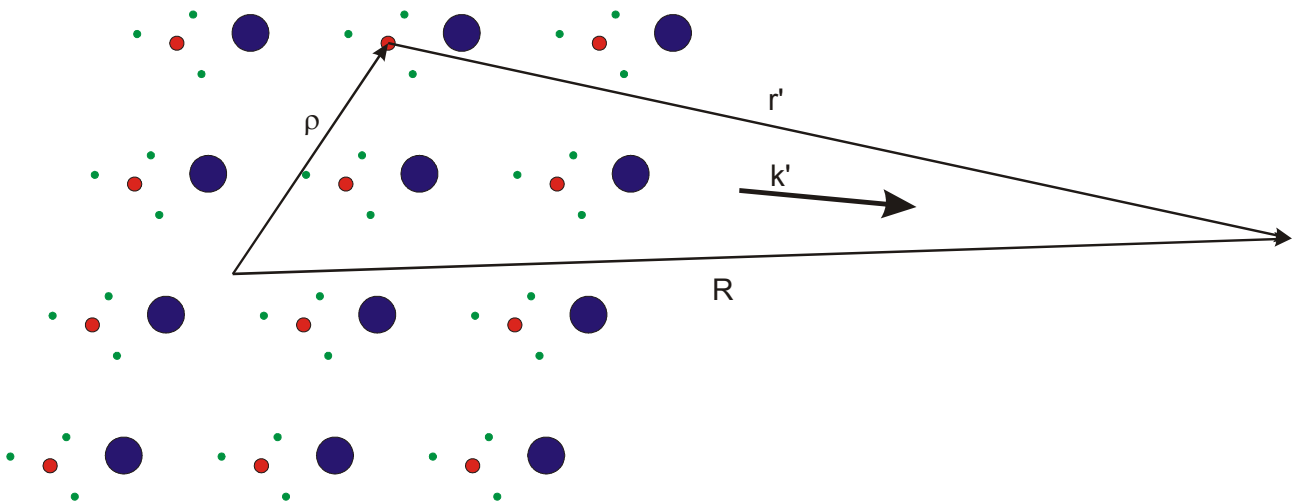


Рисунок 12: К вычислению амплитуды рассеянной волны в далёкой точке.

Для нахождения амплитуды рассеянной волны необходимо просуммировать рассеянные волны по всем центрам рассеяния. При этом воспользуемся тем, что в реальном эксперименте расстояние от кристалла до точки наблюдения существенно больше размера кристалла (рисунок 12).

Выберем некоторое начало отсчёта внутри кристалла. Пусть  $\vec{R}$  - радиус вектор точки наблюдения. В силу большого удаления точки наблюдения :

$$|\vec{r}'| = |\vec{R} - \vec{\rho}| = \sqrt{(\vec{R} - \vec{\rho}) \cdot (\vec{R} - \vec{\rho})} \approx \sqrt{R^2 - 2\vec{R} \cdot \vec{\rho}} \approx R - \rho \cos(\vec{R} \vec{\rho}),$$

откуда  $\vec{k}' \cdot \vec{r}' = |\vec{k}'| |\vec{r}'| \approx kR - k\rho \cos(\vec{R} \vec{\rho}) \approx kR - \vec{k}' \cdot \vec{\rho}$  (в последнем равенстве используется то, что в силу большого удаления точки наблюдения с выбранной точностью  $\vec{k}' \parallel \vec{R}$ ).

Рассмотрим промежуточную упрощенную задачу — пусть у нас имеется всего один тип рассеивающих центров и эти центры формируют некоторую решетку Браве (в базисе кристаллической структуры всего один атом). Поместим начало отсчёта в один из рассеивающих центров. Условием дифракции будет наличие в точке наблюдения сдвига фазы волны кратного  $2\pi$  для всех рассеянных волн. Как мы вычислили, на пути от центра рассеяния до точки наблюдения набегаёт фаза  $\varphi_{\text{рассеян}} = kR - \vec{k}' \cdot \vec{\rho}$ , к этому надо добавить фазу набегающей (вынуждающей) волны  $\varphi_{\text{над}} = \vec{k} \cdot \vec{\rho}$ . Поэтому для пары рассеивающих центров, один из которых находится в начале координат, а другой смещен на некоторый вектор трансляции  $\vec{T}$  разность фаз рассеянных волн составит  $\Delta\varphi = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{T}$ . Условие позитивной интерференции рассеянных волн требует, чтобы эта величина была кратна  $2\pi$

для произвольной трансляции — что кажется невыполнимо уникальным совпадением.

Возвращаясь к исходной задаче, суммируем амплитуды рассеянных волн по всем центрам рассеяния  $\vec{E}_{sc} = \vec{E}_0 \sum_p C_p e^{i\vec{k}\vec{\rho}_p} \frac{e^{i(\vec{k}'\vec{r}_p' - \omega t)}}{|\vec{r}_p'|} \approx \vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} \sum_p C_p e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{\rho}_p}$ .

Разобьём суммирование в этом выражении на сумму по элементарным ячейкам и сумму по атомам внутри элементарной ячейки:  $\vec{\rho}_p = \vec{l}_n + \vec{d}_m$ , где  $\vec{l}_n$  - вектор в исходную точку  $n$ -ой элементарной ячейки, а  $\vec{d}_m$  - вектор из этой исходной точки в позицию  $m$ -ого атома. Набор векторов  $\vec{d}_m$  одинаков для всех ячеек, вектора  $\vec{l}_n$  отличаются друг от друга на трансляции. Тогда:

$$\vec{E}_{sc} = \vec{E}_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} \times \sum_m C_m e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{d}_m} \times \sum_n e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{l}_n}.$$

Первый множитель описывает расходящуюся от кристалла волну; второй множитель содержит сумму по элементарной ячейке и содержит информацию об интенсивности рассеяния, он называется структурным фактором базиса; последний множитель  $\sum_n e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{l}_n}$  определяет необходимое условие возникновения дифракционных максимумов.

Все рассеянные волны будут складываться в фазе при условии, что для всех целых  $n_1, n_2, n_3$  выполняется условие  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}) = 2\pi p$ , где  $p$  — целое. Это условие совпадает с полученным в упрощенной задаче. Однако, если структурный фактор базиса для данного отражения обратится в ноль, то рассеяния наблюдаться не будет (случай запрещённого отражения).

Мы ограничимся этим необходимым условием дифракции в нашем рассмотрении. Отметим качественно, что структурный фактор базиса является фурье-образом амплитуд рассеяния атомов, входящих в элементарную ячейку. Таким образом, открывается возможность к определению положений атомов в ячейке по амплитуде дифракционного максимума. В реальном эксперименте это осложняется тем, что наблюдаемой величиной является только интенсивность дифракционного максимума, информация о фазе рассеянной волны теряется, что делает задачу восстановления структуры кристалла по наблюдаемой дифракционной картине не всегда однозначной. Кроме того, так как рентгеновское излучение взаимодействует в основном с электронами, рассеяние на лёгких атомах, с которыми связано небольшое число электронов, оказывается относительно слабым и, например, найти по данным рентгеновской дифракции расположение атомов водорода в каком-то органическом кристалле оказывается сложно, в то время как расположение более тяжёлых (и содержащих большее количество электронов) углерода или кислорода проблем не вызывает. Тем не менее, рентгеноструктурный анализ является одним из хорошо отработанных инструментов физики твёрдого тела и активно используется при расшифровке структуры кристаллов.

## Построение обратной решётки.

Условие дифракции  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}) = 2\pi p$  должно выполняться для любых целых чисел  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ . Может показаться, что это неразрешимое условие. Однако оказывается, что для некоторых  $(\vec{k} - \vec{k}')$  оно может быть удовлетворено. Это утверждение становится наглядным, если проделать следующее дополнительное построение.

Определим вектора:



$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])}.$$

Иногда в их определении исключают множитель  $2\pi$ , но в физике твёрдого тела гораздо чаще используется приведённое выше определение. По построению  $\vec{a}^* \perp \vec{b}, \vec{c}$ ,  $\vec{b}^* \perp \vec{a}, \vec{c}$  и  $\vec{c}^* \perp \vec{a}, \vec{b}$ . Эти вектора имеют размерность обратной длины.

Введённые таким образом вектора обладают следующим замечательным свойством: если изменение волнового вектора волны при рассеянии может быть выражено через комбинацию целого числа векторов  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ , то условие дифракции автоматически оказывается выполненным. Действительно, если  $\vec{k} - \vec{k}' = p_1 \vec{a}^* + p_2 \vec{b}^* + p_3 \vec{c}^* = \vec{G}$ , то  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}) = 2\pi (p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3)$ .

Это представление можно визуализировать, если построить решётку на векторах трансляции  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ . Такую решётку называют *обратной решёткой*, а вектора, соединяющие узлы этой решётки (то есть всевозможные трансляции обратной решётки)  $\vec{G} = p_1 \vec{a}^* + p_2 \vec{b}^* + p_3 \vec{c}^*$  называют *векторами обратной решётки*. Размерность векторов обратной решётки совпадает с размерностью волнового вектора. Как мы увидим далее, многие свойства распространяющихся в кристалле волн связаны с обратной решёткой. Поэтому часто говорят, что обратная решётка строится в пространстве волновых векторов или в  $k$ -пространстве, чтобы подчеркнуть отличие от обычного (координатного) пространства.<sup>10</sup> Объём одной ячейки обратной решётки связан с объёмом ячейки исходной решётки  $V_{\vec{k}} = (\vec{a}^* \cdot [\vec{b}^* \times \vec{c}^*]) = \frac{(2\pi)^3}{(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])} = \frac{(2\pi)^3}{V_{\vec{r}}}$ . Видно, что если ячейка примитивной ячейки примитивная (т.е. имеет наименьший возможный объём), то ячейка обратной решётки имеет максимальный объём.

Дифракционные максимумы наблюдаются если изменение волнового вектора рассеянной волны равно вектору обратной решётки. Соответственно, дифракционные максимумы могут быть проиндексированы набором целых чисел  $p_1, p_2, p_3$ , описывающими разложение  $\vec{G} = p_1 \vec{a}^* + p_2 \vec{b}^* + p_3 \vec{c}^*$ .

Отметим две удобные формы записи этого условия.

Во-первых, пользуясь тем что рассеяние упругое и  $k^2 = (\vec{k}')^2$ , а  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$  (так как и  $\vec{G}$  и  $-\vec{G}$  являются векторами обратной решётки, знак можно изменить для удобства), то  $\vec{G}^2 + 2\vec{k}\vec{G} = 0$ . Это выражение позволяет искать для заданного волнового вектора падающего излучения  $\vec{k}$  возможные изменения волнового вектора, удовлетворяющие условию дифракции.

Во-вторых, это условие может быть визуализировано при помощи построения Эвальда (рисунок 13). Построим обратную решётку, от одного из узлов обратной решётки отложим вектор  $-\vec{k}$  и построим из найденной точки сферу радиуса  $|\vec{k}|$ . Если эта сфера пересечёт другой узел (узлы) обратной решётки, связанный с исходным узлом вектором обратной решётки  $\vec{G}$ , то возможна дифракция с таким изменением волнового вектора. Рассеянная волна будет распространяться в направлении из центра сферы на пересекаемый узел.

<sup>10</sup> В дальнейшем многие рассуждения нашего курса будут проводиться именно в  $k$ -пространстве.



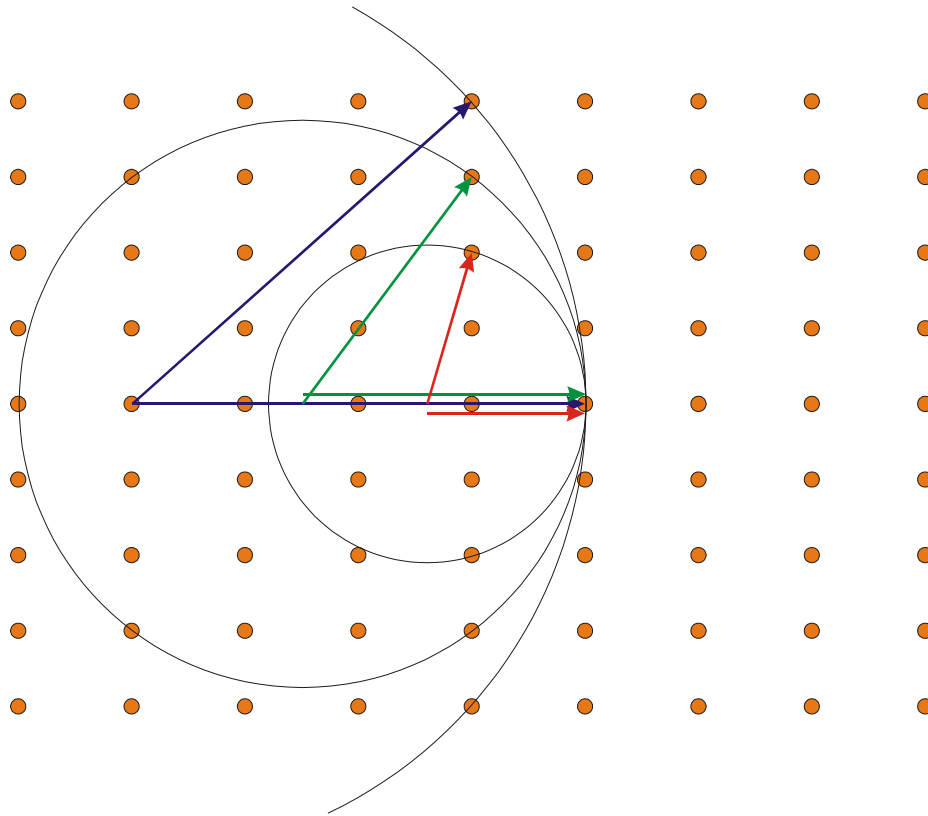


Рисунок 13: Построение Эвальда. Оранжевыми кружками показаны узлы обратной решётки. Для различных длин волновых векторов (то есть разных длин волн) условие дифракции оказывается выполнено для различных направлений распространения рассеянных волн. Волновые вектора падающей волны разнесены по вертикали для наглядности.

Наконец, отметим связь вектора обратной решётки с индексами Миллера. По построению, плоскость, параллельная плоскости с индексами Миллера  $(hkl)$ , отсекает от осей кристаллографической системы координат вектора  $\frac{1}{h}\vec{a}, \frac{1}{k}\vec{b}, \frac{1}{l}\vec{c}$ . Нормаль к этой плоскости может быть выражена в виде:

$$\vec{n} = \left( \frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{k}\vec{b} \right) \times \left( \frac{1}{h}\vec{a} - \frac{1}{l}\vec{c} \right) = \frac{1}{kl}\vec{b} \times \vec{c} + \frac{1}{hl}\vec{c} \times \vec{a} + \frac{1}{hk}\vec{a} \times \vec{b} = \text{const} (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) ,$$

где нормировочная константа  $\frac{1}{hkl}(\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])$ . То есть, вектор обратной решётки  $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  перпендикулярен плоскости с индексами Миллера  $(hkl)$ . Другими словами, дифракционный пик с индексами  $(hkl)$  связан с брэгговской дифракцией на семействе плоскостей с теми же индексами Миллера.<sup>11</sup>

<sup>11</sup> Так как  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ , а при рассмотрении задачи о дифракции на семействе параллельных плоскостей изменяется только составляющая волнового вектора, перпендикулярная выбранным плоскостям, то вектор  $\vec{G}$  должен также быть нормален к этим плоскостям.

## Пример применения понятия обратной решётки к описанию дифракции на двумерной решётке.

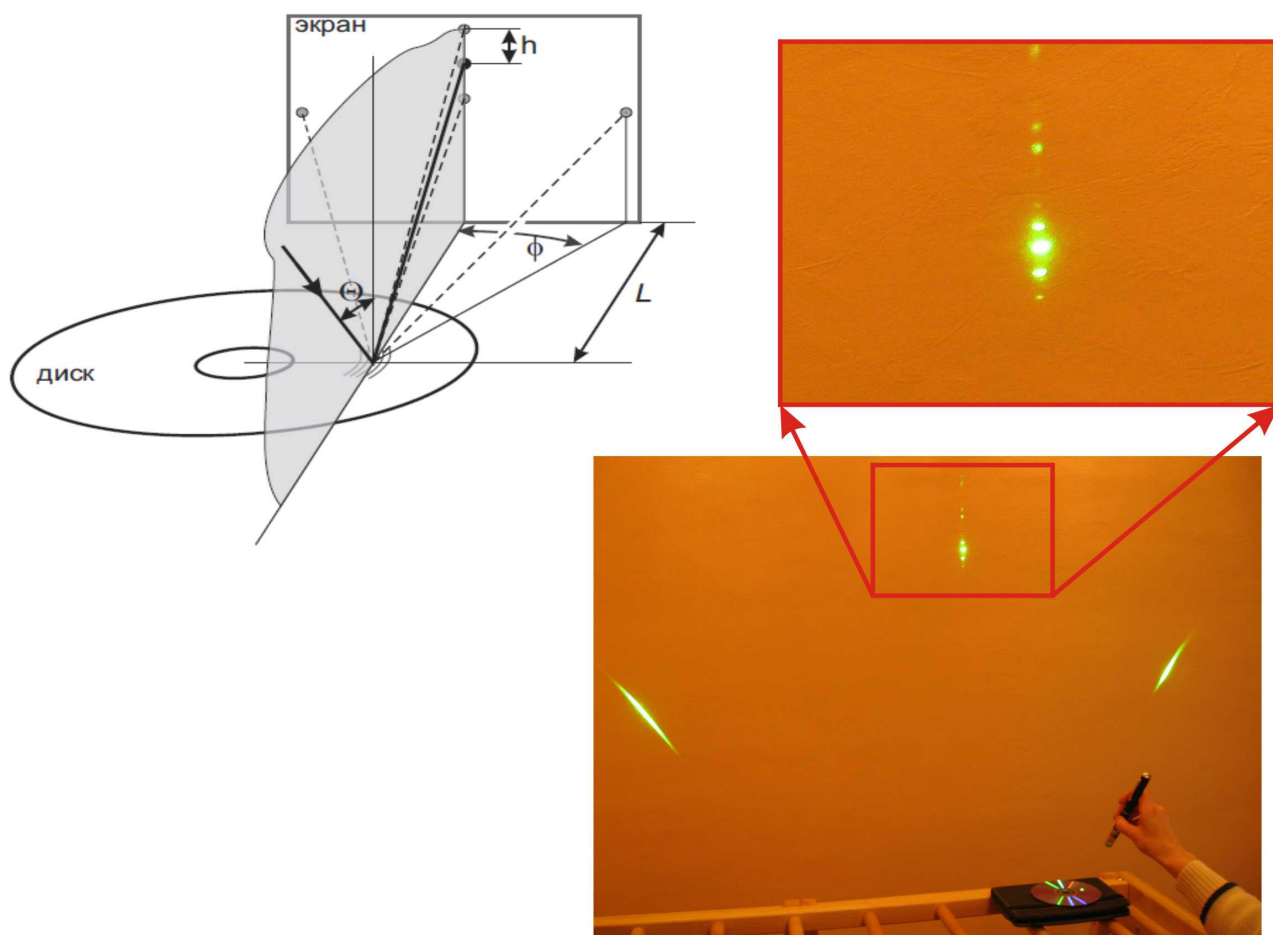


Рисунок 14 Дифракция видимого света на компакт-диске (DVD). Слева сверху — схема опыта, справа — фотография реального опыта. На верхней правой картинке увеличенное изображение дифракционной картины в плоскости падения луча.

Условие дифракции  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$  может казаться непривычным и неудобным по сравнению с привычным условием Брэгга-Вульфа. Однако для двумерных и трёхмерных решёток его использование оказывается гораздо более гибким и удобным, чем геометрические построения разности хода лучей в условии Брэгга-Вульфа.

Проиллюстрируем это на простом демонстрационном опыте (рисунок 14)<sup>12</sup>: на компакт-диск направим луч лазерной указки под углом примерно  $45^\circ$  к плоскости диска так, чтобы в точке падения плоскость падения шла «вдоль дорожек» (была перпендикулярна радиусу диска, проведённому в точку падения). Картина дифракции состоит из семейства пятен в плоскости падения, симметричных относительно зеркального отражения, и нескольких дифракционных пиков вне плоскости падения. Задача состоит в оценке параметров диска по положению дифракционных пятен.

Для записи информации на компакт-диск наносится спиральная дорожка, шаг этой спирали равен 1.6 мкм для CD и 0.74 мкм для DVD. Для синхронизации скорости вращения вдоль

<sup>12</sup> Этот опыт лёг в основу одной из задач Государственного экзамена по физике 2015-2016 учебного года. Из-за разной периодичности дорожек диска в этом опыте для CD лучше использовать красный лазер, а для DVD — зелёный.

дорожек имеется модуляция (wobbling), синусоидальные отклонения от идеальной спирали. Таким образом, диск оказывается двумерной дифракционной решёткой с периодами  $d$  — расстояние между дорожками и  $l \gg d$  — период модуляции вдоль дорожки. Так как размер пятна лазера мал, можно для оценки считать, что эта решётка описывается ортогональными векторами трансляции длины  $d$  и  $l$ . Период в направлении, перпендикулярном плоскости диска можно формально считать очень большим.

Теперь можно применить условие  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ . Вектора обратной решётки будут иметь длины  $\frac{2\pi}{l}$  вдоль дорожек (выберем это направление за ось X),  $\frac{2\pi}{d}$  поперёк дорожек (ось Y) и нулевую (произвольно малую) перпендикулярно к плоскости диска (ось Z). Произвольная малость третьей компоненты позволяет удовлетворить условие упругости рассеяния  $|\vec{k}| = \text{const}$ , добавляя произвольный вектор вдоль Z.

Мы теперь можем проиндексировать наблюдаемые дифракционные пики. Естественно, остаётся только два индекса, соответствующие физически осмысленным векторам в плоскости двумерной решётки. В плоскости падения на экране наблюдаются близко расположенные пики, связанные с дифракцией на длиннопериодных модуляциях дорожек. Для волн, распространяющихся в направлении на эти пики, проекции их волновых векторов на плоскость диска отличаются на  $\frac{2\pi}{l}$ , это пики с индексами  $(n0)$ , где  $n$  — целое.

Пики, выходящие из плоскости падения на большой угол, связаны с дифракцией на короткопериодной структуре спиральных дорожек. Для волн, распространяющихся на эти пики, проекции волновых векторов на плоскость диска отличаются на  $\frac{2\pi}{d}$ , наблюдаемая пара пиков это пики  $(01)$  и  $(0\bar{1})$ .

Дальше остаются геометрические вычисления (рисунок 14). Пусть  $\Theta$  — угол падения,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновой вектор.

Для пиков  $(01)$  и  $(0\bar{1})$  меняется только  $k_y$ . Поэтому  $k_x = k \sin \Theta$ ,  $k_y = \frac{2\pi}{d}$  и для характерного угла отклонения луча  $\tan \phi = \frac{\lambda}{d \sin \Theta}$ . Отметим, что очевидное неравенство  $k_x^2 + k_y^2 \leq k^2$  накладывает некоторые ограничения на область углов падения, когда можно наблюдать эти пики.

Для первого из дифракционных пиков в плоскости падения  $(10)$  меняется только  $k_x$ . Если  $\Theta' < \Theta$  — угол рассеяния для этого пика, то  $\frac{2\pi}{l} = k \sin \Theta - k \sin \Theta' \approx k \cos \Theta \delta \Theta$ , а для смещения между пиками на экране, отстоящем от точки падения на расстояние  $L$  получим  $h = L \tan \Theta' - L \tan \Theta \approx \frac{L}{\sin^2 \Theta} \delta \Theta = \frac{L \lambda}{l \sin^2 \Theta \cos \Theta}$ .

Таким образом, формализм обратной решётки помогает легко связать наблюдаемую картину дифракции с физическими свойствами исследуемого объекта.

Вывод аналогичных соотношений из геометрических соображений через подсчёт разностей хода оставляем заинтересованному читателю.

## Построение обратной решётки для не примитивных решёток.

Если исходная решётка не примитивная (например, гране- или объёмноцентрированная), то может возникнуть вопрос как «правильно» строить обратную решётку.

Для рассмотрения задач дифракции принципиальной разницы нет — если по каким-то причинам выбрана исходная ячейка большего объёма, то в тройке векторов  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  некоторые вектора будут иметь меньшую длину и формально в условии дифракции  $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$  появятся дополнительные возможные отражения, но не потеряются решения, полученные при построении обратной решётки по примитивным трансляциям. Эти «лишние» отражения называют запрещёнными отражениями, их интенсивность окажется нулевой при учёте структурного фактора базиса.

Во избежание путаницы, если специально не оговорено обратное, обратную решётку строят по примитивной решётке. Это связано со связью объёма элементарной ячейки таким образом построенной обратной решётки и возможным количеством физически различных состояний, которую мы выясним позднее.

Отметим также красивое графическое совпадение, доказательство которого оставим читателю: обратной решёткой к ГЦК решётке оказывается ОЦК решётка и наоборот.

## Первая зона Бриллюэна, зоны Бриллюэна, связь границ зон Бриллюэна с условием дифракции.

По определению, *первой зоной Бриллюэна называется ячейка Вигнера-Зейтца в пространстве обратной решётки*. Первая зона Бриллюэна по построению является ячейкой минимального объёма для обратной решётки.

Построение Вигнера-Зейтца для обратной решётки, то есть высекание многогранников срединными перпендикулярами ко всем возможным векторам трансляции, можно продолжать и после появления ячейки минимального объёма. При этом возникнет множество вложенных многогранников (в некоторых случаях — с общими точками). Границы всех полученных многогранников также называют границами зон Бриллюэна. Первой зоной Бриллюэна называют многогранник наименьшего объёма, второй зоной — второй по величине за вычетом первой зоны Бриллюэна и так далее.

Границы зон Бриллюэна имеют важный физический смысл. Выпишем условие дифракции (опять поменяв знак вектора обратной решётки для удобства):

$$\begin{aligned} 2\vec{k} \cdot \vec{G} &= (\vec{G})^2 \\ \vec{k} \cdot (\vec{G}/2) &= (\vec{G}/2)^2 \\ (\vec{k} - \vec{G}/2) \cdot \vec{G} &= 0 \end{aligned}$$

Таким образом, если волновой вектор распространяющейся по кристаллу волны, отложенный из некоторого узла обратной решётки, попадает своим концом на плоскость, проходящую через середину некоторого вектора обратной решётки перпендикулярно к нему, то этот волновой вектор автоматически удовлетворяет условию дифракции. Это условие выполняется на границах всех зоны Бриллюэна по построению.

## Упругие волны в кристалле.

### Потенциал взаимодействия атомов.

Атомы (ионы) в кристалле взаимодействуют друг с другом электрическими силами (ван-дер-ваальсовы силы в кристаллах инертных газов, притяжение или отталкивание для ионных кристаллов), в металлических кристаллах они также взаимодействуют с делокализованными электронами проводимости. При перекрытии электронных облаков соседних атомов возникает также квантовомеханическое обменное взаимодействие. В частности, квантовые эффекты препятствуют сближению разноимённо заряженных ионов.

Все эти взаимодействия приводят к тому, что формируется решётка, в которой равновесное положение каждого атома соответствует минимуму потенциальной энергии. Этот потенциал формируется взаимодействием со многими атомами, но основной вклад обычно связан с влиянием ближайших соседей.

При смещении атома от положения равновесия изменяется потенциал в месте расположения связанных с ним атомов. Это изменение потенциала может быть разложено по малому изменению расстояния между атомами, разложение очевидно начнётся с квадратичного члена

$$U(x) = Cx^2/2 - gx^3 - fx^4$$

здесь  $C$  — силовая константа, а положительные константы  $g$  и  $f$  описывают отклонения от квадратичного потенциала. Кубический член описывает асимметрию изменения потенциала, а член 4-ой степени — выполаживание потенциала при больших отклонениях.

### Колебания в однородной цепочке атомов.

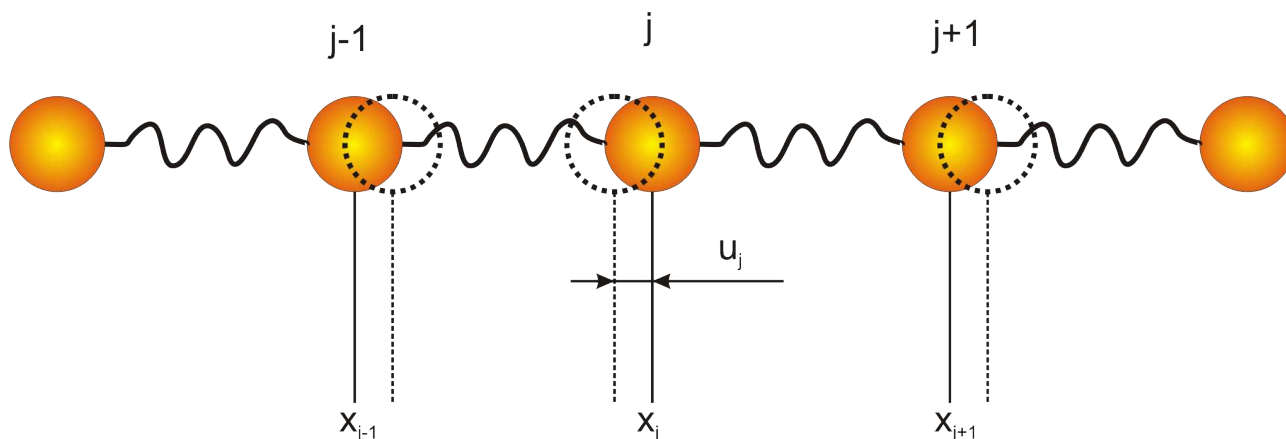


Рисунок 15: Схема обозначений в "модели шариков и пружин" для цепочки атомов одного сорта.

Простейшей моделью для рассмотрения колебаний в периодической решётке являются продольные колебания в однородной цепочке атомов. Эта модельная задача описывает, например, распространение продольных волн вдоль одного из основных направлений кубического кристалла: при этом одновременно колеблются целые плоскости атомов, при этом внутри плоскости расстояния между атомами не изменяются.

Мы будем решать эту задачу в рамках приближения классической механики. Считаем, что взаимодействуют друг с другом только ближайшие соседи, ангармоническими слагаемыми в

потенциале пренебрегаем. Тогда, если  $u_j$  - это смещение атома в  $j$ -ой позиции, можно записать классическое уравнение динамики (см. рисунок 15):

$$M \frac{d^2 u_j}{dt^2} = C(u_{j+1} + u_{j-1} - 2u_j), \text{ где } M \text{ — масса атома.}$$

Ищем решение в виде бегущей волны  $u_j = u_0 e^{i(kx_j - \omega t)}$ , где координата равновесного положения  $j$ -го атома  $x_j = j \cdot a$ . После подстановки и сокращения общего множителя получаем условие, при котором такое решение существует:

$$-M \omega^2 = C(e^{ika} + e^{-ika} - 2) = -2C(1 - \cos(ka)) = -4C \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|,$$

где  $a$  — период цепочки (расстояние между атомами в модельной цепочке или эквивалентными плоскостями в реальном кристалле).

Полученный закон  $\omega(k)$  называют законом дисперсии или спектром упругих волн. В длинноволновом пределе  $k \rightarrow 0$  он превращается в линейный закон, характерный для звуковых волн:

$\omega = a \sqrt{\frac{C}{M}} k = sk$ , где  $s$  — скорость звука. Соответственно, и закон дисперсии может быть переписан через скорость звука

$\omega = \frac{2s}{a} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$ . Это позволяет оценить типичную максимальную частоту такого колебания: характерная скорость звука в твёрдом теле

$s = 10^3 \text{ м/сек}$ , межатомное расстояние  $a = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , откуда получаем  $\omega_{\max} \simeq 10^{13} \text{ 1/сек}$  (соответствует энергии  $\sim 7 \text{ мэВ}$  или температуре около  $80 \text{ К}$ ).

Групповая скорость волн  $V_{gp} = \frac{d\omega}{dk}$  зависит от волнового вектора и обращается в ноль при  $k = \pi/a + 2\pi n/a$ .

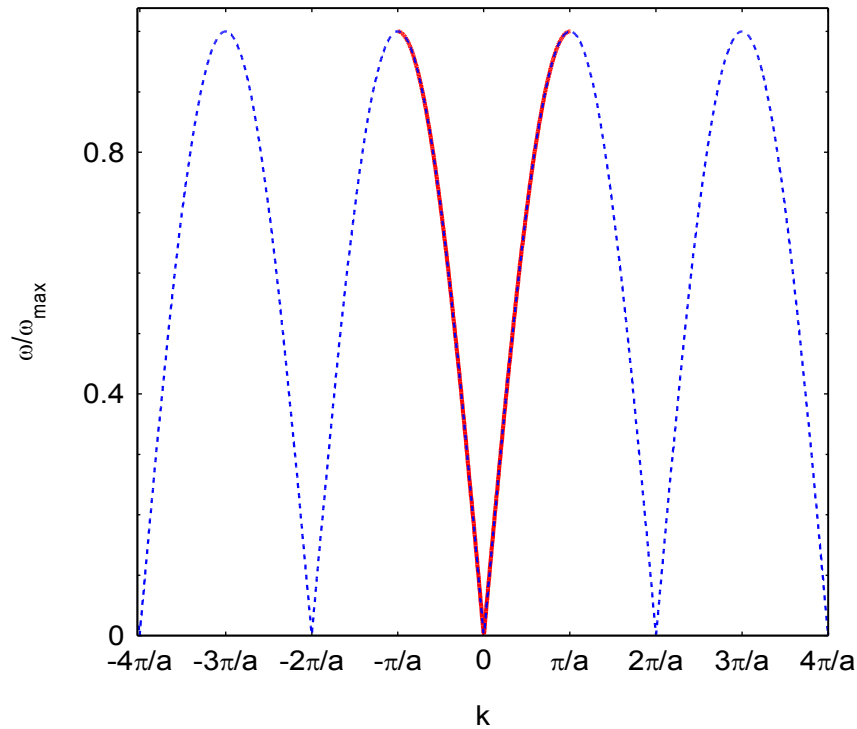


Рисунок 16: Закон дисперсии для колебаний в однородной цепочке атомов. Сплошной красной линией выделен участок внутри первой зоны Бриллюэна.

### Роль первой зоны Бриллюэна.

Полученный в модельной задаче закон дисперсии периодичен по волновому вектору  $k$  с периодом  $2\pi/a$ . Означает ли это, что возможно несколько физически различных колебаний с одной и той же частотой (помимо тривиального случая волн, распространяющихся в противоположных направлениях)?

При поиске решения в виде бегущей волны  $u = u_0 e^{i(kx - \omega t)}$  мы интересовались только смещениями периодически расположенных атомов. То есть, только значения смещения в дискретных точках  $x_j = j \cdot a$  имеют физический смысл, а значения переменной  $u(x)$  в промежутке между точками решётки никакой информации не несут. Как легко убедиться непосредственной проверкой, волны с волновыми векторами отличающимися на  $2\pi/a$  принимают одинаковые значения на дискретной решётке и, следовательно, описывают одну и ту же волну деформации:

$$u(k + 2\pi/a, ja) = u_0 e^{i((k + 2\pi/a)ja - \omega t)} = u_0 e^{i(k \cdot ja - \omega t)} e^{i2\pi j} = u(k, ja) \quad .$$

Графически это иллюстрируется на рисунке 17.

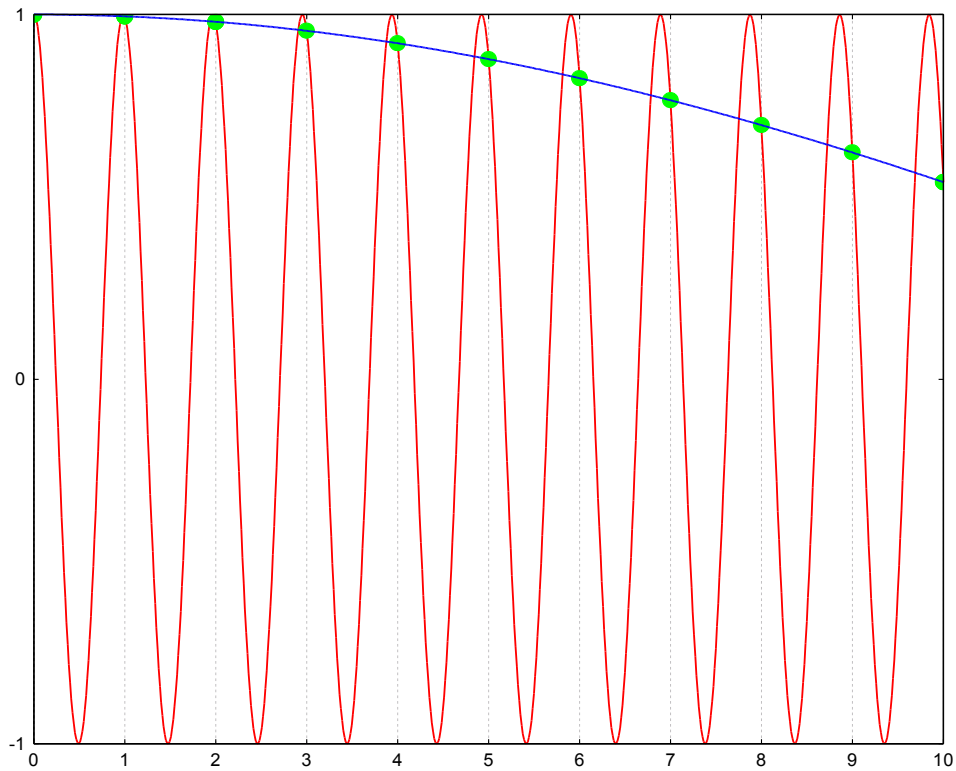


Рисунок 17: Сравнение "мгновенных фотографий" волн с различными волновыми векторами:  $k=0.1$  (синяя линия) и  $k=0.1+2\pi$  (красная линия). Символами показаны смещения в точках дискретной решётки с единичным периодом.

Таким образом, для выбора физически различных видов колебаний можно ограничиться интервалом в  $k$ -пространстве шириной  $2\pi/a$ . Величина  $2\pi/a$  соответствует периоду обратной решётки для нашей задачи.<sup>13</sup> Таким образом, для одномерной модельной задачи в  $k$ -пространстве физически различные типы колебаний оказались собраны внутри элементарной ячейки обратной решётки.

Аналогичное утверждение легко доказывается и в трёхмерном случае: нам также важны только деформации в точках решётки  $\vec{r}=n_1\vec{a}+n_2\vec{b}+n_3\vec{c}$  и можно показать, что такие деформации оказываются одинаковыми для волн  $\vec{u}=\vec{u}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$  с волновыми векторами, отличающимися на вектор обратной решётки  $\vec{G}$ . И в этом случае в  $k$ -пространстве физически различные типы колебаний оказываются собраны внутри элементарной ячейки обратной решётки.

В качестве элементарной ячейки обратной решётки удобно использовать первую зону Бриллюэна. В одномерной модели границы зоны Бриллюэна лежат на волновом векторе (называемом бриллюэновским)  $k_B=\pm\pi/a$ . Как уже было отмечено, на этих волновых векторах групповая скорость упругих волн обращается в ноль, соответствующее колебание является стоячей волной. Обращение в ноль групповой скорости на границе зоны Бриллюэна является общим свойством: волна с волновым вектором, лежащим на границе зоны Бриллюэна, удовлетворяет условию дифракции и активно рассеивается, следовательно бегущей волны с таким волновым вектором в кристалле быть не может.

<sup>13</sup> Это утверждение легко проверяется либо если дополнить одномерную модельную задачу до трёхмерной двумя единичными ортогональными векторами, либо если вернуться к интерпретации нашей модельной задачи как колебаний плоскостей кубического кристалла.



## Колебания в цепочке с двумя сортами атомов.

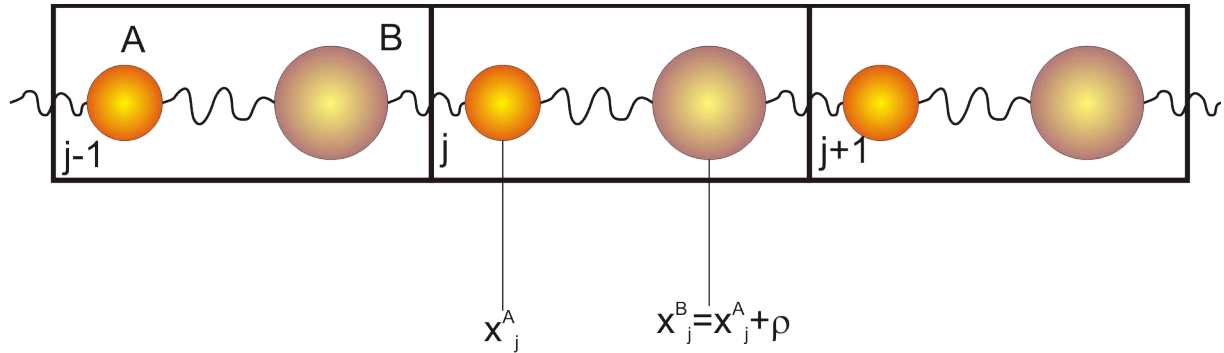


Рисунок 18: Схема обозначений "модели шариков и пружинки" для цепочки атомов двух сортов

Во многих реальных кристаллах в кристаллической структуре присутствуют атомы нескольких сортов. В качестве модельной задачи, отражающей особенности такой структуры, рассмотрим одномерную цепочку из чередующихся атомов сортов "А" и "В" с массами  $M_A$  и  $M_B$  соответственно (см. рисунок 18). Реальным примером, для которого такая модель применима, будут продольные упругие волны в направлении  $[111]$  кристалла NaCl (в этом направлении чередуются плоскости натрия и хлора). Для простоты модели мы будем считать, что силовые константы одинаковы для всех пар атомов "А" и "В". Важно сразу обратить внимание, что периодом такого кристалла будет расстояние между атомами одного сорта, а элементарная ячейка содержит два атома.

Для  $j$ -ой ячейки (содержащей атомы двух сортов) можно записать классические уравнения динамики для каждого атома:

$$\begin{aligned} M_A \frac{d^2 u_j^A}{dt^2} &= C(u_{j-1}^B + u_j^B - 2u_j^A) \\ M_B \frac{d^2 u_j^B}{dt^2} &= C(u_j^A + u_{j+1}^A - 2u_j^B) \end{aligned}$$

Решения ищем в виде бегущих волн смещения с различными комплексными амплитудами для атомов разного типа  $u_j^A = u_0^A e^{i(kx_j^A - \omega t)}$ ,  $u_j^B = u_0^B e^{i(kx_j^B - \omega t)}$ . Здесь  $x_j^{A,B}$  - равновесные координаты атомов сортов "А" и "В" в  $j$ -ой ячейке. Удобно ввести расстояние между атомами в ячейке  $\rho$ :  $x_j^B = x_j^A + \rho$ , причём  $\rho$  одинаково для всех ячеек. Тогда для смещений атомов типа "В" можно записать  $u_j^B = u_0^B e^{ik\rho} e^{i(kx_j^A - \omega t)} = \tilde{u}_0^B e^{i(kx_j^A - \omega t)}$ , где комплексная амплитуда  $\tilde{u}_0^B = u_0^B e^{ik\rho}$  включает дополнительный зависящий от волнового вектора фазовый множитель. Этот множитель не меняет модуль комплексной амплитуды и не влияет на решение задачи о поиске дисперсионного соотношения. Поэтому далее мы опустим для компактности обозначений тильду в комплексной амплитуде для атомов сорта "В". Подстановкой получаем уравнения на амплитуды:

$$\begin{aligned} -\frac{M_A}{C} \omega^2 u_0^A &= u_0^B (e^{-ika} + 1) - 2u_0^A \\ -\frac{M_B}{C} \omega^2 u_0^B &= u_0^A (1 + e^{ika}) - 2u_0^B \end{aligned}$$

Эта система уравнений должна быть вырождена (если уж волна может распространяться по кристаллу, то её амплитуду мы можем произвольно изменять), что даёт для поиска

нетривиальных решений уравнение:

$$\begin{vmatrix} 2 - \frac{M_A \omega^2}{C} & -(1 + e^{-ika}) \\ -(1 + e^{ika}) & 2 - \frac{M_B \omega^2}{C} \end{vmatrix} = 0 ,$$

приводящее к биквадратному уравнению

$$\begin{aligned} & \frac{M_A M_B}{C^2} \omega^4 - 2 \frac{M_A + M_B}{C} \omega^2 + 2(1 - \cos ka) = 0 \\ \omega^2 &= \frac{C^2}{M_A M_B} \left\{ \frac{M_A + M_B}{C} \pm \sqrt{\left( \frac{M_A + M_B}{C} \right)^2 - 2(1 - \cos ka) \frac{M_A M_B}{C^2}} \right\} . \\ \omega^2 &= C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \pm \sqrt{C^2 \left( \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^2 - 2(1 - \cos ka) \frac{C^2}{M_A M_B}} \end{aligned}$$

Найденный закон дисперсии также периодичен с периодом  $2\pi/a$  и физически различные колебания также могут быть сведены в первую зону Бриллюэна. У закона дисперсии появились две ветви. Вид функции  $\omega(k)$  показан на рисунке 19.

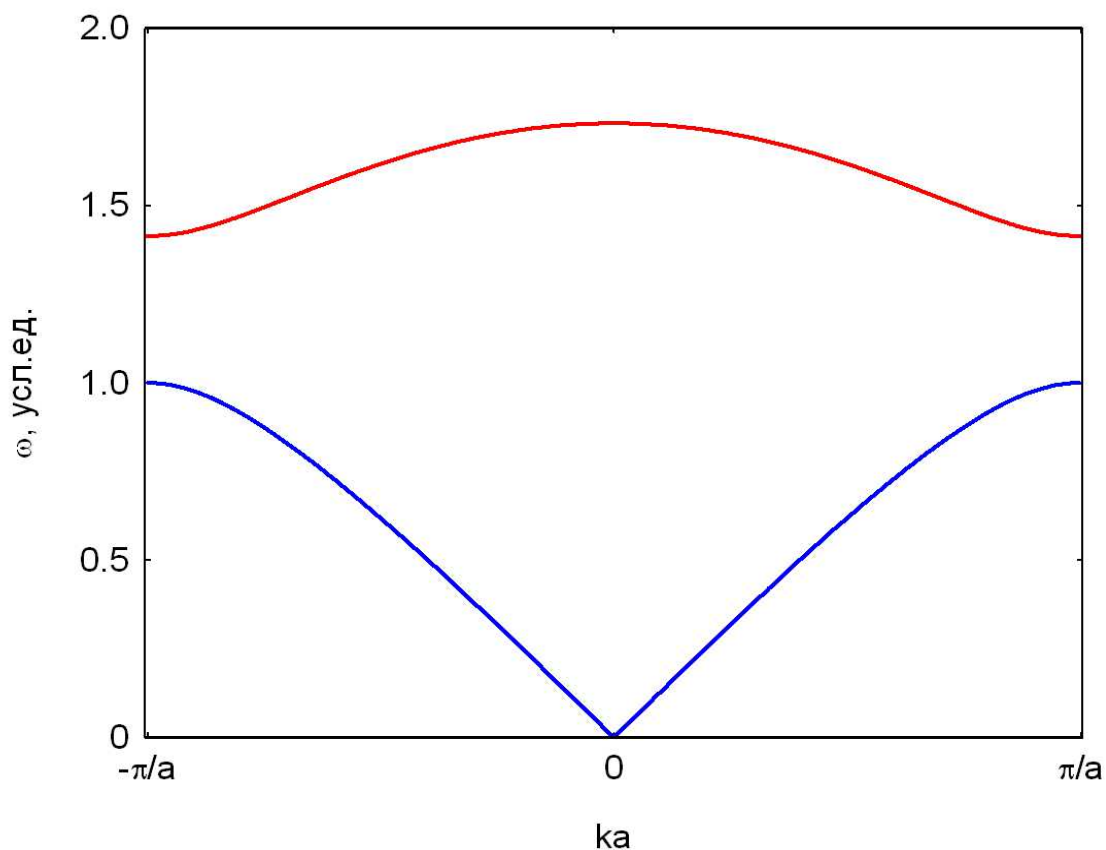


Рисунок 19: Закон дисперсии в модели цепочки с атомами двух сортов. Вычисление для  $C=1$  ,  $M_A=1$  ,  $M_B=2$  .

В длинноволновом пределе  $k \rightarrow 0$  одна из ветвей имеет линейную асимптотику, а другая — квадратичный максимум. На границе зоны Бриллюэна имеется разрыв между ветвями спектра.

Асимптотика при малых волновых векторах:

$$\omega^2 = C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \left( 1 \pm \sqrt{1 - (ka)^2 \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)^2}} \right) = \begin{cases} \frac{C}{M_A + M_B} \frac{(ka)^2}{2} \\ 2C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \left( 1 - \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)^2} \frac{(ka)^2}{4} \right) \end{cases}$$

$$\omega = \begin{cases} |ka| \sqrt{\frac{C}{2(M_A + M_B)}} \\ \sqrt{2C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \left( 1 - \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)^2} \frac{(ka)^2}{8} \right)} \end{cases}$$

Ветвь с линейной длинноволновой асимптотикой называется акустической, она соответствует звуковым волнам. Скорость звуковых волн в этой модели

$$s = a \sqrt{\frac{C}{2(M_A + M_B)}}. \text{ Вторая ветвь называется оптической, её частота в центре зоны}$$

Бриллюэна  $\omega_{om}(k=0) = \sqrt{2C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} = \frac{2s}{a} \frac{M_A + M_B}{\sqrt{M_A M_B}}$ . Характерная частота оптической ветви оказывается порядка оценённой ранее максимальной частоты фононов  $\omega_{max} \sim 10^{13} \text{ 1/сек}$ .

На границе зоны Бриллюэна значения частоты колебаний равны  $\omega(k=\pi/a) = \sqrt{\frac{2C}{M_{A,B}}}$ .

Отношение максимальной и минимальной частот оптической моды в этой модели (считаем  $M_B > M_A$ )  $\frac{\omega_{om}(k=0)}{\omega_{om}(k=\pi/a)} = \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_B}}$ , поэтому при большом различии масс атомов оптическая ветвь является довольно «плоской».

Рассмотрим теперь, как соотносятся амплитуды и фазы колебаний атомов разных сортов в некоторых точках зоны Бриллюэна.

На границе зоны  $ka = \pi$  и матрица системы уравнений приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} 2 - \frac{M_A \omega^2}{C} & 0 \\ 0 & 2 - \frac{M_B \omega^2}{C} \end{pmatrix}.$$

Подстановка частоты  $\omega(k=\pi/a) = \sqrt{\frac{2C}{M_{A,B}}}$  полностью обнуляет одну из строк и решением системы будет нулевая амплитуда колебаний атомов одного типа и стоячая волна колебаний атомов другого типа. В оптической ветви колебаний на границе зоны покоятся тяжёлые атомы, в акустической — лёгкие. При этом скрытый в комплексной амплитуде колебаний атомов типа “В” фазовый множитель не важен, так как относительная фаза колебаний в этой ситуации просто не определена.

Для длинноволновых колебаний  $ka \rightarrow 0$  матрица системы уравнений приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} 2 - \frac{M_A \omega^2}{C} & -2 \\ -2 & 2 - \frac{M_B \omega^2}{C} \end{pmatrix}.$$

При  $k=0$   $e^{ikp}=1$  и фазовый множитель не влияет на комплексные амплитуды колебаний атомов типа “В”. Для акустической моды  $\omega=0$  и система совместима если амплитуды и фазы колебаний атомов двух сортов одинаковы  $\frac{u_0^A}{u_0^B}=1$ . Для оптической моды

$\omega = \sqrt{2C \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}$  и система приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} -2 \frac{M_A}{M_B} & -2 \\ -2 & -2 \frac{M_B}{M_A} \end{pmatrix}.$$

Решением этой системы является  $\frac{u_0^A}{u_0^B} = -\frac{M_B}{M_A}$ , то есть колебания происходят в противофазе (навстречу друг другу), причём центр масс пары атомов остаётся на месте.<sup>14</sup>

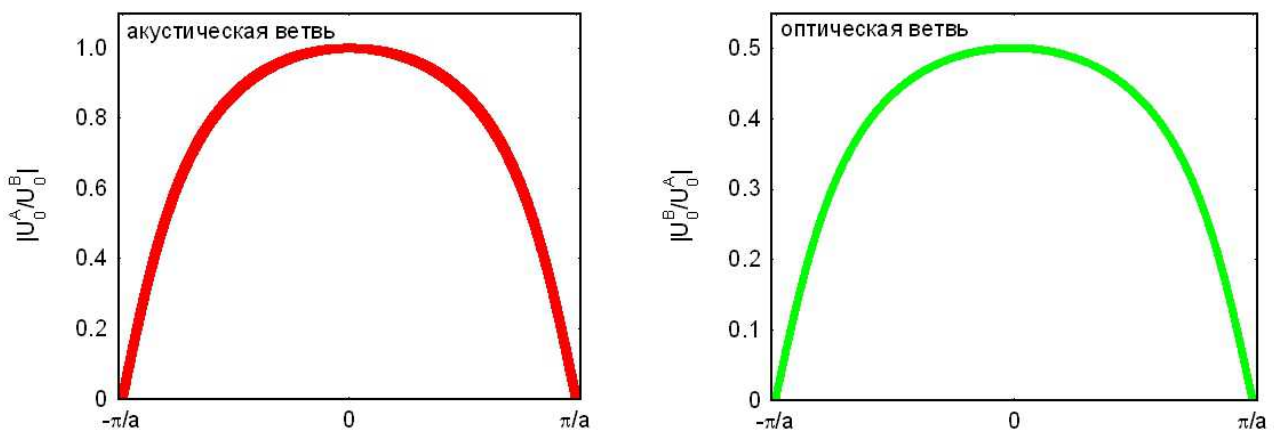


Рисунок 20: Отношение амплитуд колебаний атомов разных сортов и относительная фаза этих колебаний в зависимости от волнового вектора для оптической и акустической мод колебаний. Вычисления сделаны для  $C=1.00$ ,  $M_A=1.00$ ,  $M_B=2.00$ . Обратите внимание, что для отношения амплитуд для акустической и оптической мод построены разные отношения ( $|u_0^A/u_0^B|$  и  $|u_0^B/u_0^A|$ ).

В произвольном месте зоны Бриллюэна вычисления более громоздки, а вопрос для относительной фазы колебаний дополнительно требует учёта относительного расположения атомов в элементарной ячейке. Результат численного расчёта для отношения модулей

<sup>14</sup> С этим свойством связано название «оптическая мода»: в ионном кристалле при таких встречных колебаниях лёгкого и тяжёлого атома колеблется и дипольный момент пары. Эти колебания электрического дипольного момента могут возбуждаться электрическим полем электромагнитной волны. Характерная частота соответствует ИК области спектра, при этом длина электромагнитной волны много больше межатомного расстояния и возбуждаются именно колебания в центре зоны Бриллюэна.

амплитуд колебаний для случая  $\frac{M_A}{M_B} = \frac{1}{2}$  представлен на рисунке 20.

### Предельный переход к однородной цепочке.

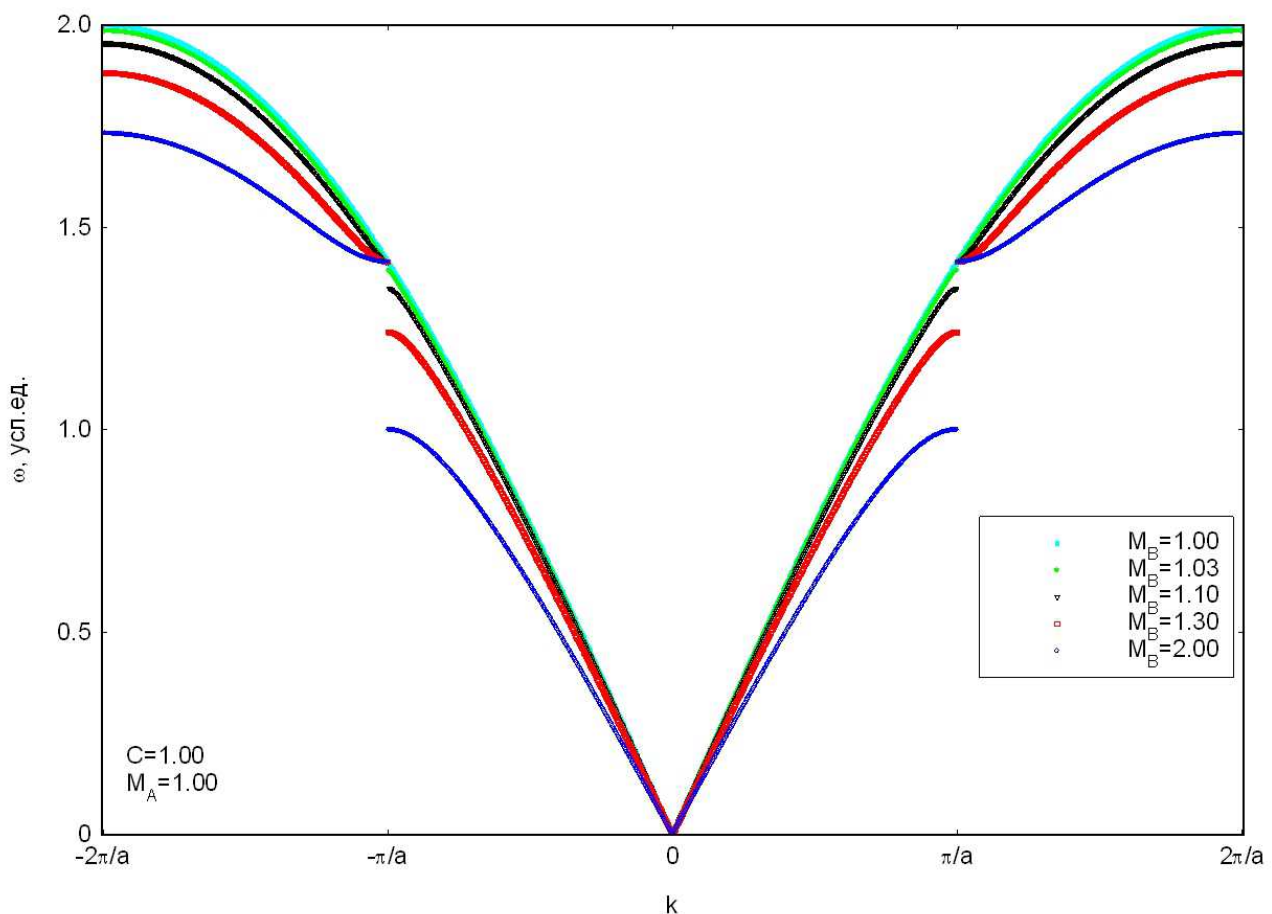


Рисунок 21: Изменение закона дисперсии цепочки с атомами двух сортов при  $M_B \rightarrow M_A$ . При вычислениях считается  $C=1.00$ ,  $M_A=1.00$ , под периодом  $a$  понимается период цепочки с атомами двух сортов, то есть два межатомных расстояния. Для наглядности оптическая ветвь сдвинута на вектор обратной решётки из первой зоны Бриллюэна.

Рассмотрим, как изменяется закон дисперсии при устремлении масс атомов друг к другу. Для определённости зафиксируем массу атомов сорта “А” и не изменяя жёсткости межатомных связей будем приближать массу атомов сорта “В” к  $M_A$ . В такой постановке задача не имеет непосредственного отношения к реальным системам, так как в них невозможно выполнить такое непрерывное изменение масс атомов. Однако, спектры с оптической ветвью возникают и в других случаях — например в системе однородных атомов с более чем одним атомом на примитивную элементарную ячейку и различными силовыми связями между разными соседями. И в этих случаях плавный переход к однородной системе возможен<sup>15</sup>, при

<sup>15</sup> В качестве простейшего примера возьмём однородную цепочку атомов и сместим на небольшое расстояние  $\delta$  все чётные атомы в одну сторону (например, налево). В получившейся цепочке период удваивается, силовые постоянные взаимодействия с левым и правым соседями по цепочке отличаются. Причём это смещение может непрерывно возникать из нуля. Обращая наши рассуждения, мы можем начать с цепочки с различающимися силовыми постоянными и непрерывно перейти к однородной цепочке. Такое превращение может осуществляться в реальных системах фазовым переходом второго рода: меняется трансляционная

этом описание спектра колебаний формально оказывается практически таким же как и для цепочки с атомами двух сортов.

Результаты вычисления спектра упругих волн для нескольких значений  $M_B$  представлены на рисунке 21. Отметим сразу, что неподвижность точки оптической ветви при  $k = \pm\pi/a$  и изменение наклона акустической ветви при изменении  $M_B$  являются следствием выбранного способа перехода к пределу однородной цепочки (зафиксированные параметры  $C$  и  $M_A$ ). Для наглядности на рисунке оптическая ветвь оттранслирована на вектор обратной решётки  $\pm 2\pi/a$  из первой зоны Бриллюэна.

При приближении к пределу однородной цепочки происходит сокращение разрыва между ветвями спектра на границе зоны Бриллюэна, и в пределе  $M_A = M_B$  разрыв полностью пропадает. Спектр однородной цепочки состоит из одной ветви, как мы и получали ранее. Важно отметить, что в момент выравнивания масс атомов период нашей цепочки уменьшается вдвое. Поэтому период однородной цепочки  $a' = a/2$  и, соответственно, границы первой зоны Бриллюэна находятся при  $k = \pm \frac{\pi}{a'} = \pm 2 \frac{\pi}{a}$ . То есть, при выравнивании масс атомов скачком удваивается размер первой зоны Бриллюэна. Это скачкообразное изменение соответствует тому, что в этот момент изменяется трансляционная симметрия задачи: уменьшается в два раза период.

---

симметрия (удваивается период), а параметром порядка является величина смещения атомов.