КРИСТАЛЛОГРАФИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Под редакцией
профессора *Е. В. Чупрунова*

*Рекомендовано УМС по физике
УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 010400 — физика и 010600 — физика конденсированного состояния вещества и по направлению 510400 — физика*

ФМ
Москва
Физматлит
2005

ББК 22.37
К 82
УДК 548.0+539.2

Рецензенты:
кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ (зав. кафедрой академик РАН *В.С. Урусов*), доктор физико-математических наук профессор *В.И. Симонов*

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ: Лабораторный практикум / Под ред. проф. Е.В. Чупрунова: Учеб. пособие для вузов.—М.: Издательство физико-математической литературы, 2005.—412 с.—ISBN 5-94052-103-7.

Данное учебное пособие, наряду с учебником и задачником по кристаллографии, поддерживает базовый курс «Кристаллография». В лабораторный практикум включены работы для закрепления теоретических знаний и практического освоения методов выращивания, изучения структуры и физических свойств кристаллов.

Учебное пособие предназначено для студентов физических специальностей, изучающих кристаллографию.

Учебное издание

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ:
Лабораторный практикум

Под редакцией Е.В. ЧУПРУНОВА

Редактор *Л.А. Панюшкина*
Компьютерная графика *М.В. Ивановский*
Компьютерная верстка *Г.М. Красникова*

ИД № 01389 от 30.03.2000
Гигиеническое заключение № 77.99.10.953.Д.005466.07.03 от 25.07.2003
Подписано в печать 12.09.2005.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 25,75. Уч.-изд. л. 28,325.
Тираж 3000 экз. (I завод — 1500 экз.) Зак. 212

Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается без письменного разрешения издателя.
Юридическое обслуживание — «Славянский центр правовой поддержки»

Издательство Физико-математической литературы
119071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Отпечатано с готовых диапозитивов
ГП «Облиздат»
248640 г. Калуга, пл. Старый торг, 5

ISBN 5-94052-103-7

© Физматлит, 2005
© Коллектив авторов, 2005

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6

Раздел 1. **Кристаллография и кристаллохимия**

1.1. Кэмбриджский банк структур органических кристаллов (*Ю.Н. Сафьянов*) 11

1.2. Банк структур неорганических кристаллов (*Ю.Н. Сафьянов*) 27

1.3. Стереографическая проекция (*М.А. Фаддеев, А.Ю. Кудрявцев*) 34

1.4. Точечные группы симметрии (*Н.В. Сомов, Ю.Н. Сафьянов*) 58

1.5. Простые формы кристаллов (*Ю.Н. Сафьянов*) 70

1.6. Псевдосимметрия атомных структур кристаллов (*Н.В. Сомов, Е.В. Чупрунов*) 80

Раздел 2. **Рентгенодифракционные методы исследования кристаллов**

2.1. Рентгеновский фазовый анализ (*Ю.Н. Сафьянов*) 93

2.2. Метод Лауэ. Определение симметрии монокристалла (*Ю.Н. Сафьянов*) 102

2.3. Определение параметров элементарной ячейки монокристалла (*Ю.Н. Сафьянов*) 110

2.4. Расчет теоретических рентгенограмм для методов Лауэ и Дебая (*Ю.Н. Сафьянов*) 116

2.5. Построение гномостереографической проекции лауэграммы монокристалла на компьютере (*Н.В. Сомов, Ю.Н. Сафьянов*) 123

2.6. Определение атомной структуры кристалла (*Ю.Н. Сафьянов*) 129

2.7. Определение структурных характеристик эпитаксиального кристалла (*Ю.Н. Сафьянов*) 144

2.8. Рентгеновский метод определения степени дальнего порядка в эпитаксиальном твердом растворе $In_xGa_{1-x}P$ (*Ю.Н. Сафьянов*) 153

2.9. Изучение нарушений кристаллической структуры методом рентгеновской топографии (*Ю.Н. Сафьянов*) 158

2.10. Дифракция рентгеновских лучей на одномерных квазикристаллах и аморфизованных структурах (*М.А. Фаддеев, А.В. Белов*) 167

2.11. Дифракция рентгеновских лучей на атомных кластерах (*М.А. Фаддеев, А.В. Белов*) 185

2.12. Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах (*М.А. Фаддеев*) 198

Раздел 3. **Выращивание кристаллов**

3.1. Реальная форма кристаллов и построение идеальной формы (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов*) 217

3.2. Возникновение и рост кристаллов в капле раствора и расплава (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов*) 224

3.3. Ориентированная кристаллизация из растворов (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов*) 228

3.4. Выращивание кристаллов из раствора (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов*) 234

3.5. Направленная кристаллизация воды и зонная плавка льда (*В.Н. Портнов*) 244

3.6. Выращивание монокристаллов методами Чохральского и Киропулоса (*В.Н. Портнов*) 253

3.7. Зонарное и секториальное строение кристаллов (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов В. Н.*) 260

3.8. Выявление ростовых дефектов в кристаллах методом избирательного травления (*Е.Л. Ким, В.Н. Портнов*) . . . 268

Раздел 4. **Оптические свойства кристаллов**

4.1. Измерение силы двулучепреломления в кристаллах (*В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов*) 277

4.2. Интерференционные явления в кристаллах в параллельном свете (*В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов*) . . . 285

4.3. Исследование оптических свойств кристаллов коноскопическим методом (*В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов*) 294

4.4. Вращение плоскости поляризации в кристаллах (*В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов*) 302

4.5. Исследование механических напряжений в кристаллах оптическим методом (*В.Н. Портнов, Е.В. Чупрунов*) . . . 309

4.6. Поляризационно-оптический метод изучения анизотропии (*А.А. Ломтева, М.О. Марычев*) 317

4.7. Статистический метод анализа изображений оптических неоднородностей кристаллов (*А.Е. Журавлев, М.О. Марычев*) 340

4.8. Распространение света в неоднородной среде. Термооптический метод определения коэффициента температуропроводности прозрачных материалов (*Е.А. Коньков, М.О. Марычев*) 358

4.9. Исследование эффекта термоиндуцированного двупреломления в кристалле KDP (*К.В. Грешнова, И.Ю. Зворыкин, М.О. Марычев*) 381

4.10. Исследование микрослоистой структуры кристалла KDP с помощью фазово-контрастного метода (*А.А. Ломтева, М.О. Марычев, В.Н. Портнов*) 395

ПРЕДИСЛОВИЕ

Симметрия, атомное строение, методы исследования и физические свойства кристаллов в той или иной мере изучаются при подготовке специалистов самого разного профиля — физиков, химиков, геологов, минералогов. Особое значение имеет изучение этих вопросов в процессе профессиональной подготовки физиков, специализирующихся в области физики твердого тела и физического материаловедения. Кристаллография и кристаллофизика являются одними из фундаментальных дисциплин, на которых базируется подготовка современного специалиста по физике конденсированного состояния. Вопросы рентгенографии кристаллов, физики и методов выращивания кристаллов подробно рассматриваются в ряде общих и специальных курсов на физических факультетах.

Настоящее пособие содержит подробные указания по выполнению лабораторных работ по геометрической кристаллографии, рентгенографии, методам выращивания кристаллов и кристаллооптике. Наряду с классическими лабораторными работами, которые выполняются уже много лет, пособие содержит компьютерные работы по геометрической кристаллографии и симметрии кристаллов, по динамической теории дифракции рентгеновских лучей и др.

Все предлагаемые работы были разработаны преподавателями кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета Нижегородского государственного университета и предназначены для использования в подготовке в первую очередь физиков-кристаллографов и специалистов в разных областях физики твердого тела и физики полупроводников и микроэлектроники. Однако эти работы частично или полностью могут быть использованы при подготовке специалистов в смежных областях.

Работы по геометрической кристаллографии и теории симметрии базируются на фундаментальном курсе «Кристаллография», который много лет читается студентам-физикам Нижегородского государственного университета. Основы этого курса были заложены академиком Н.В. Беловым еще в конце сороковых годов прошлого века. Опыт преподавания структурной кристаллографии в Нижегородском (Горьковском) университете отражен в ряде работ Н.В. Белова, которые вошли в книгу «Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии».

Основными учебными пособиями по данному разделу пособия являются учебник Е.В. Чупрунова, А.Ф. Хохлова, М.А. Фаддеева «Основы кристаллографии»(М.: Физматлит, 2004), а также «Задачник по кристаллографии» / Под ред. Е.В. Чупрунова и А.Ф. Хохлова (М.: Физматлит, 2003). В этих изданиях обобщен опыт преподавания кристаллографии в Нижегородском университете.

Лабораторные работы по рентгенографии являются обобщением опыта подготовки специалистов по рентгеноструктурному анализу в Нижегородском (Горьковском) государственном университете. Задуманные и поставленные на кафедре кристаллографии Горьковского университета еще при жизни Н.В. Белова лабораторные работы являются результатом деятельности многих известных физиков «рентгенщиков» — В.В. Илюхина, С.В. Борисова, В.И. Головачева, Э.А. Кузьмина, Т.Н. Тарховой и их учеников. Рентгеновская часть данного пособия также содержит лабораторные работы, поставленные на базе компьютерных экспериментов.

Раздел физики, изучающий кристаллизацию и рост кристаллов, является интересным в познавательном смысле и важном в практическом отношении. Это во многом определяется тем, что в настоящее время наука и промышленность требует все большее число высокосовершенных кристаллов. Кристаллы, выращиваемые в промышленных масштабах, находят сегодня широчайшее применение в технике, приборостроении, микроэлектронике, оптике, биологии, медицине и т.д. Среди выращиваемых кристаллов — кристаллы рубина, алмаза, кварца, граната, сапфира и многие другие. Огромную роль в промышленности, технике, электронике играют выращиваемые крупные совершенные кристаллы кремния и германия — основных материалов для изготовления интегральных микросхем и других элементов микроэлектроники.

Раздел, посвященный выращиванию кристаллов, отражает опыт по материалам курса лекций и курса лабораторных работ, который много лет читается для студентов физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Основы этого курса были заложены одновременно с образованием кафедры кристаллографии Горьковского (Нижегородского) университета в 1946 г. академиками А.В. Шубниковым и Н.В. Беловым. Лекционный курс «Возникновение и рост кристаллов» и соответствующий лабораторный практикум является важнейшей составной частью университетской подготовки физика-кристаллографа. Вместе с А.В. Шубниковым важнейший вклад в разработку положений данного курса лекций внес известный советский кристаллограф — специалист по росту кристаллов — А.В. Белюстин.

Наконец, раздел, посвященный кристаллооптике, также написан по материалам лабораторных работ, выполняемых на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ.

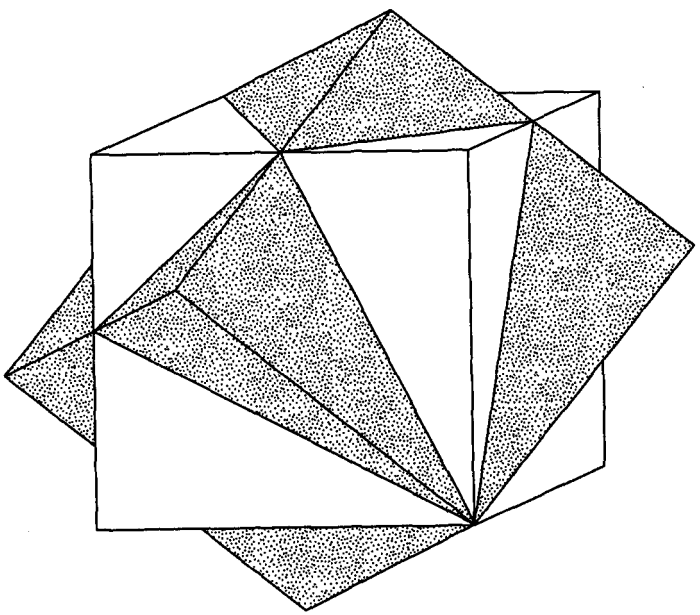
Предполагается, что студенты, выполняющие эти работы, знают основы геометрической кристаллографии и теории групп, физики рентгеновских лучей и рентгенографии кристаллов, знакомы с физикой кристаллизации и методами выращивания кристаллов, а также с основами физики анизотропных сред в объеме университетских общих или специальных курсов. Описание каждой лабораторной работы предваряет теоретическое введение, которое должно облегчить интерпретацию полученных результатов. Кроме того, в описании каждой работы приводится список литературы, которая позволит более обстоятельно подготовиться к выполнению данной работы.

Программы, описанные в данной книге, можно скачать по адресу: www.phys.unn.ru/lab.

Авторы признательны рецензентам данной работы — коллективу кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ во главе с академиком РАН профессором В.С. Урусовым, а также доктору физико-математических наук профессору В.И. Симонову (Институт кристаллографии РАН).

РАЗДЕЛ 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ



1.1. КЭМБРИДЖСКИЙ БАНК СТРУКТУР ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является знакомство и приобретение практических навыков работы с Кэмбриджским банком кристаллических структур в операционной системе Windows.

Введение

Кэмбриджский банк кристаллических структур содержит информацию, полученную методами рентгеноструктурного анализа или дифракции нейтронов, о структуре химических соединений, в состав которых входит атом углерода, т. е. органических, металлоорганических, комплексах металлов.

Информация о каждой структуре включена в банк отдельной ссылкой и ей присвоен индивидуальный номер (рефкод) из шести или восьми символов, например: ABACOF. Каждая ссылка содержит следующую информацию:

- библиографическую (фамилии авторов, название журнала, том, страница, год);
- химическую (название соединения, химическая формула, структурная формула);
- кристаллографическую (координаты атомов, параметры элементарной ячейки, сингония, пространственная группа, число формульных единиц, R-фактор, средняя оценка стандартных отклонений длин связи C—C, температура съемки, наличие разупорядочения, неопределенные ошибки);
- текстовую (детали разупорядочения, особенности ошибок, детали нестандартных условий эксперимента, полиморфизм, абсолютная конфигурация, общие замечания).

Кэмбриджский банк кристаллических структур содержал на январь 2002 г. 245 000 ссылок. Ежегодно банк пополняется новыми структурами примерно на 10%. Кэмбриджский кристаллографический центр раз в год выпускает компакт-диск с обновленной версией банка и распространяет его по лицензии. Программное обеспечение и банк структур поставляются на CD для операционных систем Unix/Linux и Windows.

Замечание. Данное описание не является полной инструкцией для работы с банком и при необходимости следует пользоваться руководством *ConQuest* 1.0 *User*.

Поиск информации в банке структур

Для поиска информации о конкретной кристаллической структуре необходимо запустить в работу программу *ConQuest* (на рабочем столе экрана компьютера два раза щелкнуть левой кнопкой мыши по ярлыку *ConQuest*). На экране компьютера появиться окно, имеющее вид, показанный на рис. 1.1.1.

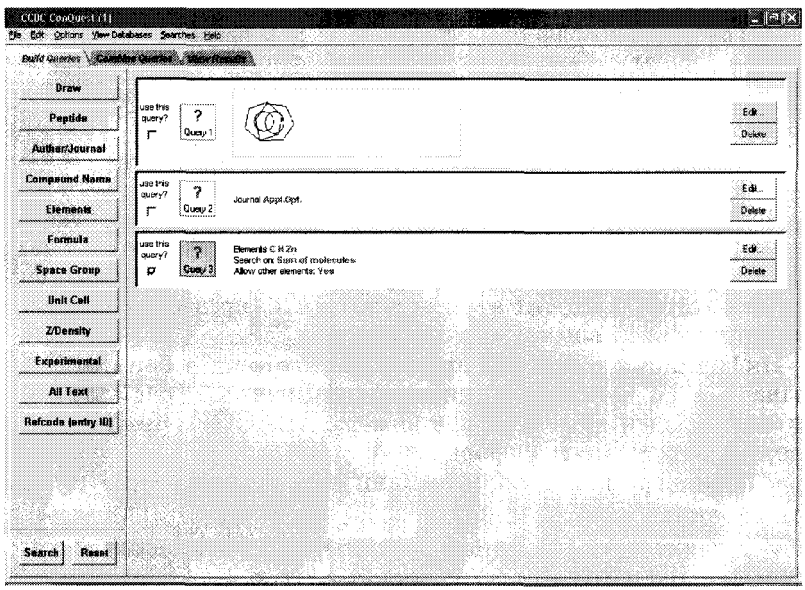


Рис. 1.1.1. Вид рабочего окна программы *ConQuest*

Выбрать в меню режим работы нажатием кнопки *Build Queries* или *Combine Queries*. Режим *View Results* устанавливается автоматически при запуске поиска. В нем осуществляется просмотр результатов поиска.

В режиме *Build Queries* информация для поиска оформляется в виде одного или нескольких вопросов, каждый из которых задается в отдельном окне в белом поле. Если необходимо комбинировать вопросы, используя логические операции, следует выбрать режим *Combine Queries*.

Для задания вопроса поиска по какому-либо из возможных критериев служат кнопки меню: **Draw**, **Author/Journal**, **Compound Name**, **Elements**, **Formula**, **Space Group**, **Unit Cell**, **Z/Density**, **Experimental**, **All Text**, **Refcode**. Оформление различных типов вопросов показано ниже на тестовых примерах. Сформированный вопрос или вопросы могут быть сохранены и использованы в последующей работе. Для этого необходимо в верхнем меню выбрать **File** и затем опцию *Save Queries* для сохранения или опцию *Read*

Queries для чтения файла запроса. Файл с сохраненным заданием имеет расширение .qry.

При оформлении вопроса необходимо использовать соответствующие диалоговые окна. Если была сделана ошибка, то ее можно исправить, нажав кнопку **Edit**, расположенную в правой части этого окна. Кнопка **Delete** служит для стирания всего вопроса.

После того как сформированы основные вопросы, необходимо нажать кнопку **Search**. При этом откроется окно *Search Setup*. В нем можно выбрать фильтры, т. е. наложить дополнительные ограничения на поиск информации (структуры с трехмерными координатами, R-фактор в некотором интервале, структуры без разупорядочения, структуры, определенные без ошибок, не полимерные структуры, не ионные структуры, только органические, только металлоорганические).

Кнопкой **Start Search** внизу этого окна запускается поиск информации в соответствии с заданием.

Просмотр найденной информации

Рефкоды ссылок структур, найденных в процессе работы программы *ConQuest*, показаны в правой части окна *View Results*

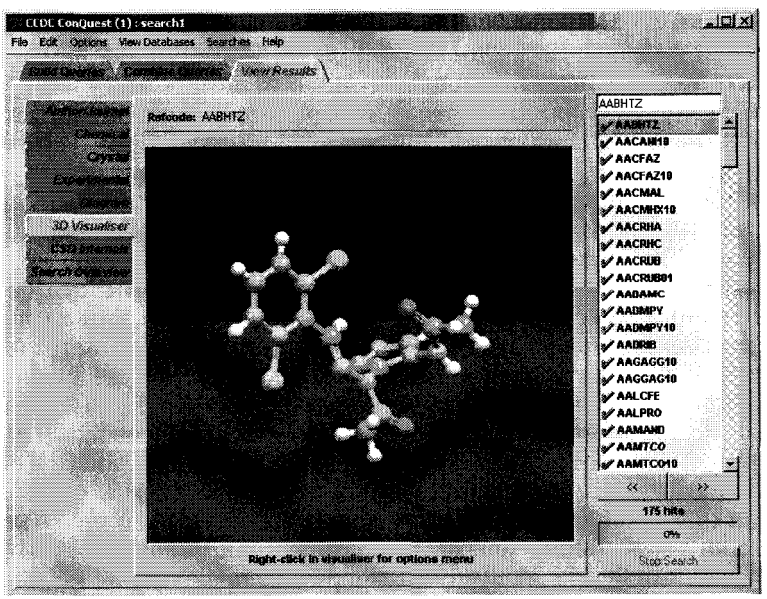


Рис. 1.1.2. Результат поиска

(рис. 1.1.2). Для просмотра информации о кристаллической структуре необходимо в списке рефкодов пометить соответствующую строку (окрашивается в оранжевый цвет), используя кнопку <<

или кнопку >>. Чтобы получить какую-либо информацию о структуре, нужно нажать соответствующую кнопку в левой части окна *View Results*:

- **Author/Journal** (библиографическая информация);
- **Chemical** (название соединения, формула, цвет кристалла);
- **Crystal** (параметры ячейки и пространственная группа);
- **Experimental** (информация об условиях эксперимента, точность);
- **Diagram** (диаграмма структурной формулы);
- **3D Visualiser**;
- **Search Overview**.

3D Visualiser позволяет:

- вращать и перемещать молекулу, изменять ее размеры. Вращение молекулы вокруг оси z (перпендикулярной экрану) осуществляется при нажатой клавише *Shift* и левой кнопке мыши. Вращение вокруг осей x и y осуществляется перемещением курсора, установленного на угол рамки выделения молекулы, при нажатой клавише *Control* и левой кнопке мыши. Перемещение молекулы выполняется движением курсора при нажатой средней кнопке мыши. Изменение размера молекулы осуществляется перемещением курсора, помещенного на розовый квадратик рамки выделения, при нажатой левой кнопке мыши, или перемещением мыши вверх/вниз при нажатой правой кнопке мыши.
- выбирать различные стили изображения молекулы. Для этого необходимо щелкнуть правой кнопкой мыши в окне *Visualiser*, выбрать опцию *Display* и выбрать требуемый стиль;
- вычислять геометрию молекулы: длины связей, валентные и торсионные углы. Щелкнуть правой кнопкой мыши в окне *Visualiser*, выбрать в меню **Measure** или **Picking Mode**, выбрать **Pick Distances**, **Pick Angles** или **Pick Torsions**. В зависимости от выбора, нужно пометить два, три или четыре атома для вычисления расстояния, валентного или торсионного угла, соответственно. После первого вычисления можно остаться в этом же режиме и провести следующие вычисления или перейти в другой режим, нажав правую кнопку мыши и выбрав в меню **Measure**. Второй метод вычисления используется, если вызван режим **Default Picking Mode**. Пометить два, три или четыре атома, щелкая по ним левой кнопкой мыши при нажатой клавише *Shift*. Затем, нажав правую кнопку мыши, выбрать в меню **Measure** и выбрать **Distance**, **Angle** или **Torsion**. Чтобы очистить экран от результатов вычисления, необходимо нажать правую кнопку мыши и выбрать **Clear Measurements**;
- отображать содержимое элементарной ячейки (упаковку). Щелкнуть правой кнопкой мыши в окне *Visualiser*, выбрать в меню **Packing** и в последующем меню **1 Unit Cell**.

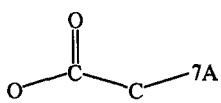
Результаты поиска по всем структурам можно сохранить в файле с расширением .cqs, для чего в меню верхнего уровня выбрать **File** и в последующем меню **Save Search** или **Save Search as...** Сохраненный файл можно прочитать программой *ConQuest*, выбрав в меню опцию **Open Search**. Для сохранения информации по отдельной структуре следует выбрать опцию **Export Entries as... Current Entry only**. Структурные данные можно сохранить также в форматах: .cif, .mol2, .fdat, .pdb, .refcode, .txt, .COORD, .SHELX.

Структурные данные могут быть использованы для статистического анализа в программах *Vista* (только для Unix/Linux) и *Excel* (только для Windows).

Тестовые примеры

Пример 1. Поиск по заданному фрагменту структуры.

Задание. Провести поиск структур, содержащих фрагмент

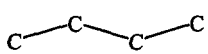


где символом 7A обозначен один из элементов F, Cl, Br, I. Получить и сохранить в файле список журнальных ссылок найденных структур.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить в работу программу *ConQuest*, выбрать режим *Build Queries* и кнопкой **Draw** открыть окно *Draw*. На рис. 1.1.3 показан вид этого окна.

2. Нарисовать в нем цепь атомов



Для этого поместить курсор в какой-либо точке белой части окна *Draw*, нажать левую кнопку мыши, переместить курсор в другую точку и отпустить кнопку. В окне нарисуется связь C—C. Удерживая курсор на втором атоме C, нажать левую кнопку мыши и нарисовать вторую связь C—C и затем аналогично третью.

3. Добавить карбонильную группу:

- выбрать символ атома O из списка элементов, указанного внизу экрана;
- щелкнуть по кнопке, следующей за словом *Bond* (внизу экрана) и изменить тип связи *Single* (одинарная) на *Double* (двойная);
- поместить курсор над вторым в цепи атомом C, нажать левую кнопку мыши, переместить курсор на этот атом и отпустить

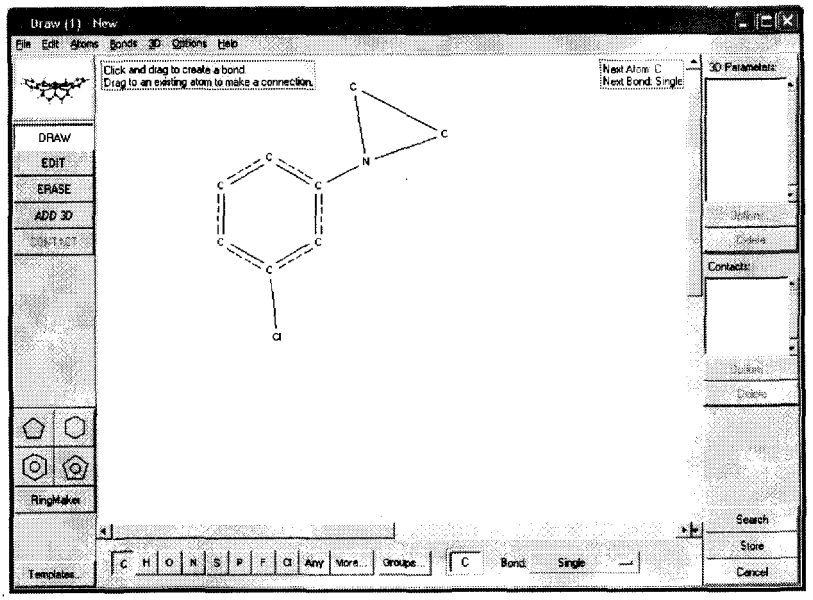
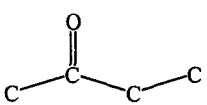
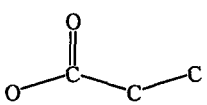


Рис. 1.1.3. Вид окна *Draw* с изображением структурной формулы

кнопку. Так как текущий тип атома O и текущий тип связи двойной, то нарисуется связь O = C.



4. Щелкнуть по первому в цепи атому C для замены его на атом O (атом O все еще текущий элемент).



5. Щелкнуть правой кнопкой мыши по атому C в правом конце цепи. Нажать в появившемся меню кнопки **Element**, **More** и **Other Elements**. В появившейся на экране периодической таблице Менделеева нажать оранжевую кнопку **7A** (галоген) и нажать кнопку **OK**. Определенный заданием фрагмент структуры нарисован.

6. Провести поиск. Нажать кнопку **Search** в правом нижнем углу окна *Draw*. В появившемся окне **Search Setup** установить

фильтр *3D coordinates determined*, который определяет поиск структур с трехмерными координатами. Нажать кнопку **Start Search**.

7. Просмотреть результаты поиска. В окне *View Results* появятся рефкоды найденных ссылок. Щелкнув по какой-либо из них, можно увидеть диаграмму структурной формулы. Используя кнопки **Author/Journal**, **Chemical** и др., можно посмотреть соответствующую информацию.

8. Просмотреть найденные структуры в **3D Visualiser**.

9. Записать в файл журнальные ссылки: выбрать в верхнем меню **File**, затем **Export Entries as...**, выбрать тип файла **.TXT: text representation** из ниспадающего меню. В окне *Select options* поставить метку в боксе *Bibliographic*. Нажать кнопку **Save**. Если нежелательна запись в файл какой-либо ссылки, нужно щелкнуть по зеленой метке ее рефкода (изменит цвет на красный).

Пример информации, записываемой в файл, для найденной ссылки приведен ниже.

REFCODE: ABEYUB
Authors/Journal
 Authors: Chao-Wan Chang, Ying-Chih Lin, Gene-Hsiang Lee, Yu Wang
 Journal: Organometallics, 19, 3211, 2000
Chemical
 Formula: C50 H54 N1 O1 P2 Ru1 1+,C2 F3 O2 1-,0.5(C2 H1 F3 O2),C1 H1 Cl3
 Name: (eta$5!-Pentamethylcyclopentadienyl)-(1,3-bis(diphenylphosphino)propane-P,P')-(4-cyano-3-phenyl-5,5-dimethyl-3,4-dihydro-5H-fur-2-ylidene)-ruthenium trifluoroacetate chloroform trifluoroacetic acid solvate
 Synonym:
 Source:
 Melting Point:
 Colour:
 Extra Information:
Crystal
 Spacegroup: P-1 (#2)
 Cell Parameters:
  a: 12.1587
  b: 19.1984
  c: 24.705
  alpha: 69.4
  beta: 76.82
  gamma: 89.762
  volume: 5237.56197106
 Reduced Cell Parameters:
  a: 12.1587
  b: 19.1984
  c: 24.705
  alpha: 69.4

```
   beta:      76.82
   gamma:     89.762
   volume:    5237.56197106
 Molecular Volume:     1309.39049277
 Residues:     4
 Z:     4.0
 Z':     2.0
Experimental
 R-Factor (%):     9.64
 Temperature:     150
 Density (CCDC):     1.442
 Density (author):     1.442
 Intensity Meas.:     3
 Disorder:
 Errors:
 Extra Information:
```

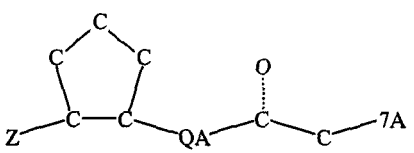
Для других тестовых примеров и задания подобную информацию рекомендуется получить самостоятельно.

Пример 2. Субструктурный поиск с ограничением.

Задание. Провести поиск структурного фрагмента, контролируя:

- степень замещения атомов;
- координационное число атомов;
- цикличность атомов и связей, т. е. являются ли они частью цикла;
- окружение фрагмента.

Задаваемый фрагмент структуры имеет вид

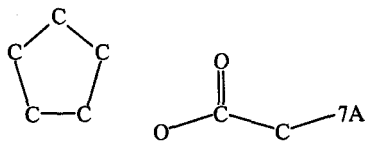


где обозначены символами: 7A — один из элементов F, Cl, Br, I; QA — один из элементов C, N, O; Z — любой атом, исключая H. Связь C...O может быть одинарной или двойной.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить программу *ConQuest* и открыть окно *Draw*.
2. Нарисовать фрагмент структуры из примера 1.
3. Добавить циклопентадиеновое кольцо, щелкнув по иконке пятичленного кольца (в левой части окна *Draw*) и затем щелкнуть в пустом месте в белой области окна.
4. Переместить циклопентадиеновое кольцо: нажать кнопку **Edit** в левой части окна *Draw*, выделить циклопентадиеновое коль-

цо нажатием левой кнопки мыши и перетащить курсором кольцо в нужное место, удерживая кнопку нажатой.



5. Связать циклопентадиеновое кольцо с атомом O в цепи: нажать кнопку **Draw**, чтобы вернуться в режим рисования, поместить курсор на атом O, нажать левую кнопку мыши и переместить курсор на атом C кольца. Это свяжет два фрагмента.

6. Заменить атом O на QA = C, N, O:

- щелкнуть правой кнопкой мыши по атому O, из появившегося меню выбрать **Element**, **More** и затем **Other Elements**;
- в периодической таблице нажать кнопку **Multi Pick**, щелкнуть по символам элементов C, N, O и затем **OK**;
- переместить курсор на символ QA и посмотреть сообщение в нижнем левом углу окна, что QA = C, N, O.

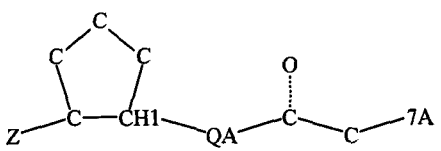
7. Определить связь C—O одинарной или двойной:

- щелкнуть правой кнопкой мыши по середине связи C = O, выбрать в меню **Type**, затем **Variable...**;
- нажать кнопки **Single**, **Double** и **OK**;
- поместить курсор на середину связи C—O и посмотреть сообщение.

8. Определить в кольце замещающий атом CH1. Щелкнуть правой кнопкой мыши по атому кольца C, связанному с QA, выбрать в меню **Hydrogens**, затем щелкнуть по **1**.

9. Определить, что следующий атом C кольца должен иметь заместителя:

- нарисовать атом C и щелкнуть по нему правой кнопкой мыши;
- в периодической таблице нажать кнопку **Multi Pick**, затем оранжевую кнопку **Any**, затем **H** и **D**. Нажать **OK**. Нарисовать связь между Z и атомом C кольца.



10. Определить sp^3-гибридизацию атомов кольца:

- перейти в режим редактирования, нажав кнопку **Edit**;
- щелчком пометить все атомы C кольца при нажатой клавише **Shift** (они окрашиваются в оранжевый цвет и будут в рамке);

• в верхнем меню выбрать **Atoms**, затем **Number of Bonded Atoms**, затем **4**. Все атомы кольца теперь маркированы знаком T4, который означает, что их координационное число 4 (т. е. будет sp^3-гибридизация).

11. Определить, что QA не может быть частью кольца. Щелкнуть правой кнопкой мыши по QA, выбрать **Cyclicity**, затем **Acyclic**. Атом QA теперь помечен знаком *a*.

12. Определить, что атомы кольца не могут быть непосредственно связаны с другими атомами:

• вернуться в окно *Draw*;

• выбрать в верхнем меню **Bonds** и **Exclude...**;

• выбрать **Direct Links** и щелкнуть по всем атомам кольца;

• нажать **OK**.

13. Начать поиск, исключив структуры с R-фактором > 10%:

• нажать кнопку **Search**;

• включить фильтр **R-factor**, выбрать **< 0,1**;

• нажать кнопку **Start Search**.

14. Сохранить результаты в формате .mol2:

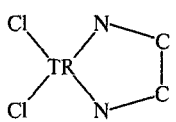
• остановить поиск после того, как найдено несколько ссылок;

• сохранить 3D координаты, выбрав в верхнем меню **File** и в ниспадающем меню **Export Entries as...**, установить тип файла **MOL2**, убедиться, что включена **All Selected entries** и нажать кнопку **Save**.

Пример 3. Определение и сохранение геометрических параметров.

Задание.

• нарисовать фрагмент структуры



где символом TR обозначен любой переходный металл с координационным числом 4.

• задать геометрические параметры: длины связей TR—Cl, TR—N, C—C; валентные углы Cl—TR—Cl и N—TR—N; торсионный угол N—C—C—N;

• найти структуры, содержащие заданный фрагмент;

• просмотреть геометрические параметры найденных структур;

• записать геометрические параметры в файл для анализа в Excel.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить в работу *ConQuest* и открыть окно *Draw*.

2. Нарисовать фрагмент. Выбрать элемент TR из периодической таблицы.

3. Задать координационное число для TR равным 4: щелкнуть правой кнопкой мыши по TR, выбрать **Number of Bonded Atoms**, затем **4**.

4. Задать геометрические параметры:

• нажать кнопку **ADD 3D** в левой части окна;

• щелкнуть по одному из атомов Cl и атому TR, затем нажать кнопку **Define**, следующую за словом *Distance* в окне *Geometric Parameters*;

• задать величину DIST1, которая определяет связь TR—Cl. Чтобы изменить имя параметра, нажать кнопку **Options...** и написать новое имя (DIST2) в окне RENAME;

• аналогично задать другие расстояния: Cl—TR, TR—N и C—C;

• задать углы Cl—TR—Cl и N—TR—N;

• задать угол N—C—C—N.

Все заданные параметры отобразятся в окне *3D Parameters* в верхнем правом углу окна *Draw*.

5. Определить символы элемента TR:

• щелкнуть по TR в периодической таблице и нажать кнопку **Define**, следующую за словом *Label*;

• закрыть *Geometric Parameters* нажатием кнопки **Done**.

6. Запустить поиск и просмотреть геометрические параметры:

• нажать кнопку **Search**. Установить фильтры, исключающие полимеры, разупорядоченные структуры и структуры с R-фактором $> 0{,}1$. Включить фильтр **No errors**;

• нажать кнопку **Start Search**;

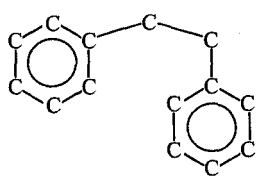
• посмотреть величины параметров для первой ссылки в окне **Show Parameters** (нажав кнопку с этим именем);

• просмотреть параметры для других ссылок.

7. Сохранить геометрические параметры для анализа в Excel. Выбрать **File** в верхнем меню, затем **View in Excel**.

Пример 4. Поиск по субструктуре с заданными параметрами.

Задание. Найти структуры, содержащие фрагмент



Задать параметры: расстояние между центрами фенильных колец и угол между их плоскостями, торсионный угол $C_{Ф1}$—C—C—$C_{Ф2}$ в интервале $-90°$ и $+90°$.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить *ConQuest* и открыть окно *Draw*.

2. Нарисовать фрагмент. Использовать ароматический тип химической связи в кольцах.

3. Задать центральные атомы С ацикличными:

• выбрать в верхнем меню **Atoms**, из ниспадающего меню **Cyclicity** и затем **Acyclic**;

• щелкнуть по двум центральным атомам С;

• нажать кнопку **Done**.

4. Задать номера атомам водорода:

• выбрать в верхнем меню **Atoms**, в следующем меню **Hydrogens** и **Other**;

• записать 1,2 в боксе *Hydrogens Count* и нажать **OK**;

• щелкнуть по двум центральным атомам С;

• нажать кнопку **Done**.

5. Определить центры фенильных колец:

• щелкнуть по кнопке **ADD 3D**;

• щелкнуть по всем шести атомам С фенильного кольца и нажать кнопку **Define**, следующую за словом *Centroid*;

• аналогично определить центр второго кольца.

6. Задать плоскости колец:

• щелкнуть по шести атомам кольца и нажать кнопку **Define**, следующую за словом *Plane*;

• повторить для второго кольца.

7. Задать расстояние между центрами колец и угол между плоскостями колец:

• щелкнуть по имени двух центров колец CENT1 и CENT2 в окне *Defined Objects*;

• щелкнуть по кнопке **Define**, следующей за словом *Distance*. Это задаст параметр DIST1;

• аналогично, щелкнув по PLN1, PLN2 и **Define**, задать угол между этими плоскостями.

8. Определить ограничивающие условия поиска:

• щелкнуть по четырем атомам С, определяющим конформацию вокруг центральной связи;

• задать торсионный угол $C_{Ф1}$—C—C—$C_{Ф2}$, нажатием кнопки **Define**, следующей за словом *Torsion*;

• нажать кнопку **Options...**;

• задать требуемые пределы (от $-90°$ до $+90°$) в окне *Limit*;

• нажать **OK** в этом окне и затем **Done** в окне *Geometric Parameters*.

9. Запустить поиск:

• нажать кнопку **Search**, установить фильтры R-фактор $< 0{,}1$, **Not disordered**, **No errors** и **Not polymeric**, нажать кнопку **Start Search**;

• просмотреть найденные ссылки в *3D Visualiser*;

• сохранить параметры, выбрав **File** и затем **Export Parameter Summary**.

Пример 5. Поиск по параметрам ячейки.

Задание. Найти структуры с размерами ячейки как у моноклинного кристалла $a = 6{,}638$ Å, $b = 7{,}550$ Å, $c = 23{,}180$ Å, $\beta = 95{,}98°$.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить *ConQuest* и нажать кнопку **Unit Cell**.

2. Активировать опцию **Yes, do a reduced cell search**.

3. Выбрать тип решетки **Primitive** в списке **Lattice Type**. Записать величины параметров решетки a, b, c, α, β, γ. В окне *Tolerance* задать величину допустимого отклонения параметров.

4. Запустить поиск и посмотреть результаты:

• нажать кнопку **Search** в окне *Unit Cell*, затем кнопку **Start Search**;

• щелкнуть по кнопке **Crystal** в окне *View Results*, чтобы увидеть параметры ячейки, найденных ссылок. Отображаются два набора параметров — заданные и найденные.

Пример 6. Поиск по журнальной ссылке.

Задание. Найти структуру, опубликованную H. Braunschweig, P. Paetzold и R. Boese в журнале Chem. Ber., 123, 485 (1990).

Этапы выполнения задания.

1. Запустить *ConQuest* и нажать кнопку **Author/Journal**.

Нет необходимости задавать всех авторов, название журнала, номер тома, номер страницы и год — достаточно задать журнал, том и страницу. Рекомендуется проделать в полном объеме с иллюстративной целью.

2. Задать фамилии авторов (они записываются в том же порядке, как указаны в статье):

• записать H. Braunschweig в окне *Authors'Names* (между инициалом и фамилией не должно быть пробела). В окне может быть записано только одно имя;

• нажать кнопку **New Box** и записать второе имя P. Paetzold;

• еще раз нажать кнопку **New Box** и записать в третьем окне R. Boese.

4. Задать название журнала, том, страницу и год:

• название журнала должно быть точно таким, как оно записано в банке. Надежнее его взять в окне *Journal Name*;

• записать три буквы *Che* в окне *Journal Name*;

• выбрать из списка журналов *Chem. Ber.*;

• записать 123 в окне *Volume*;

• записать 485 в окне *Page*;

• записать 1990 в окне *Year*.

5. Запустить **Search**.

Пример 7. Поиск по названию соединения и ключевым словам.

Задание. Найти di-молибден структуры, нестабильные на воздухе (air-sensitive).

Этапы выполнения задания.

1. Запустить *ConQuest* и нажать кнопку **Compound Name**;

2. Задать название соединения dimolibdenum в окне **Compound Name**:

• щелкнуть в контрольном окне *Ignore non-alphabetic Character*;

• нажать кнопку **Store**. Вопрос перепишется в окно *Build Queries*.

3. Задать ключевое слово:

• нажать кнопку **All Text**;

• выбрать из списка **air-sensitive**;

• нажать кнопку **Store**.

4. Поиск для обоих запросов. В окне *Build Queries* оба вопроса должны быть окрашены в зеленый цвет. Это означает, что они стоят в задании.

5. Начать поиск:

• нажать кнопку **Search** в нижнем левом углу окна;

• нажать кнопку **Start Search**;

• щелкнуть по кнопке *Chemical*, чтобы убедиться, что найденные ссылки содержат заданное название и ключевое слово.

Пример 8. Поиск по комбинации нескольких вопросов.

Задание. Найти структуры, чтобы они:

• содержали 1 или 2 атома осмия и более шести атомов кислорода;

• не имели пр. гр. $P\frac{2_1}{c}$;

• определены по дифракции нейтронов или с R-фактором $< 0{,}06$.

Этапы выполнения задания.

1. Запустить *ConQuest* и нажать кнопку **Formula**.

2. Задать требуемые атомы Os (1–2) и атомы O (> 6):

• щелкнуть левой кнопкой мыши в белом окне и записать Os1-2O>6;

• нажать кнопку **Store**, чтобы перенести вопрос в окно *Build Queries*.

3. Задать пр. гр. $P\frac{2_1}{c}$:

• нажать кнопку **Space Group**;

• записать $P\frac{2_1}{c}$ в окне *Space Group* или выбрать этот символ в списке пространственных групп;

• если требуется провести поиск с учетом нестандартной установки пр. гр., убедитесь, что активирована опция **Include alternative settings**;

• нажать кнопку **Store**.

4. Записать вопрос поиска структур, определенных по дифракции нейтронов:

• нажать кнопку **Experimental**;

• изменить *Radiation Source* с **Any** на **Neutron**;

• нажать кнопку **Store**.

5. Записать вопрос поиска структур с R-фактором $< 0{,}06$:

• нажать кнопку **Experimental**;

• изменить состояние кнопки, следующей за словом R-factor, со знака $=$ на знак $<$;

• записать 0,06 в окне;

• нажать кнопку **Store**.

6. Скомбинировать вопросы:

• нажать кнопку **Combine Queries**;

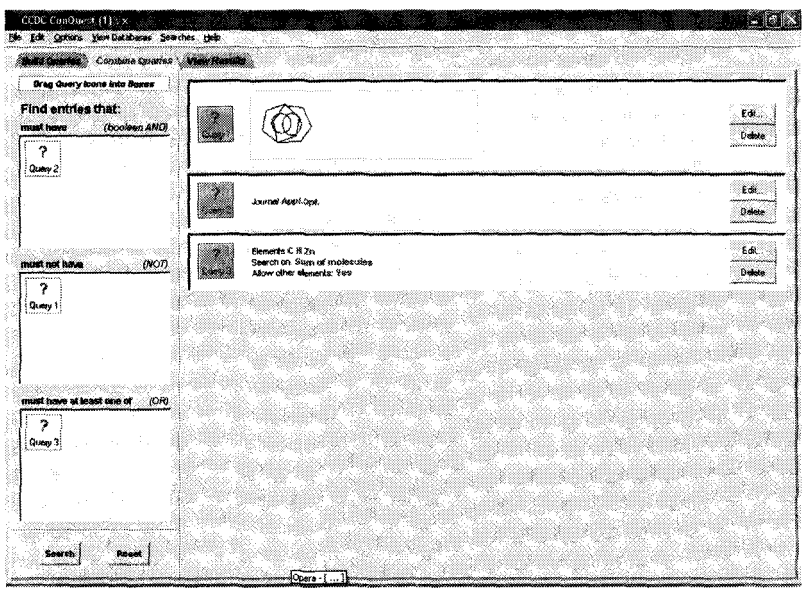


Рис. 1.1.4. Вид окна *Combine Queries*

• поместить курсор на иконку вопроса (т. е. белый квадрат, помеченный *Query* 1) и, нажав левую кнопку мыши, перетащить иконку в окно *must have* (рис. 1.1.4);

• перетащить иконку пр. гр. (*Query* 2) в окно *must not have*;

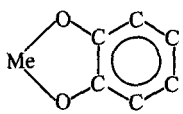
• перетащить иконки оставшихся вопросов (*Query* 3 и *Query* 4) в окно *must have at least one of*.

7. Запустить поиск, нажав кнопки **Search** и **Start Search**.

Задание

1. Разобрать все тестовые примеры и приобрести практические навыки работы с программой *ConQuest*.

2. Провести поиск структур, содержащих фрагмент



где Me = Ni, Pd, Pt.

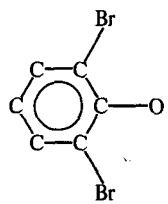
3. Провести поиск органических структур, опубликованных в журнале Acta Cryst. Sect.B., V. 56. 2000.

4. Провести поиск структур, опубликованных C.G. Pierpont, R.M. Buchanan.

5. Провести поиск структур с параметрами ячейки $a = 10{,}431$ Å; $c = 17{,}028$ Å и пр. гр. $P\frac{4}{m}$.

6. Провести поиск структуры с химической формулой $C_8H_7NO_3$.

7. Провести поиск структуры, содержащей фрагмент



расшифрованной по рентгеновским данным, не разупорядоченной, с параметрами ячейки $a = 9{,}703$ Å, $b = 25{,}35$ Å, $c = 9{,}242$ Å, $\gamma = 91°$, пр. гр. $P\frac{2_1}{b}$.

Список литературы

1. ConQuest 1.0 User Guide. Cambridge: CCDC, 2000.
2. ConQuest 1.0 Tutorials. Cambridge: CCDC, 2000.

1.2. БАНК СТРУКТУР НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является приобретение практических навыков работы с кристаллографическим банком неорганических структур (Inorganic Crystal Structural Database — ICSD, Gmelin Institutute, Karlsruhe, 1996) для поиска структурной информации.

Используемая версия банка содержит информацию примерно о 40 тыс. кристаллических структурах неорганических соединений природного (минералы) и искусственного происхождения. Информация включает следующие сведения о структуре: название и химическая формула соединения, параметры кристаллической решетки, симметрия (точечная и пространственная группы), число формульных единиц, координаты атомов, R-фактор достоверности расшифровки, некоторые особенности структуры (упорядоченная, модулированная и т. д.), библиографические данные (авторы, журнальная ссылка). Каждой структуре присвоен индивидуальный рефкод ANX.

Поиск информации

Программа работает в операционной системе DOS. Перед запуском программы необходимо вставить в CD-ROM компакт-диск, содержащий базу данных. Далее следует найти на диске D папку с программой ICSD и запустить в работу файл *retrieve.exe*. На экране компьютера появится рабочее окно, содержащее верхнее и нижнее меню. Верхнее меню состоит из следующих операций: **File** (подменю включает опции *Save*, *Open*, *Export*, *Print*, *Configuration*, *DOS Shell*, *Exit*), **Search** (*Chemical composition*, *Symmetry information*, *Bibliographic data*, *Minerale name*, *Crystal data*, *R-values*, *Standard remarks*, *Acquisition data*, *Free text search*, *Command line*), **Display** (*Table*, *Entry*), **Calc** (*Distances*, *Angles*), **Apps** (*Crystal visualizer*, *Structure tidy*, *Lazy pulverix*) и **Help**. Нижнее меню включает операции **Help**, **Save**, **Open**, **Table**, **Entry**.

Для поиска информации об интересующей структуре необходимо левой кнопкой мыши выбрать в верхнем меню **Search**. Откроется ниспадающее меню, в котором следует выбрать условия поиска. Это может быть поиск по химическому составу соединения, по характеристикам симметрии кристалла, по данным об

элементарной ячейке, по R-фактору, по названию минерала, по библиографическим данным, по особенностям структуры, по заданному тексту, по рефкоду.

После выбора в ниспадающем меню соответствующей строки откроется окно, в поля которого можно внести необходимую информацию. Она набирается в боксе справа от текста, подсказывающего какую информацию следует задать. Имеется возможность использовать некоторую информацию «по умолчанию» (например, название минерала, длины связей между атомами в определенном интервале и т. д.) Для этого необходимо левой кнопкой мыши нажать на метку «?» справа от бокса. В появившемся окне следует выбрать необходимый вариант.

После задания информации поиска нажать **OK**. Следует отметить, что поиск проводится только по одному виду входной информации. Комбинирование запросов не предполагается.

Поиск по химическому составу или рефкоду. Пометить маркером в ниспадающем меню строку *Chemical composition* и нажать **Enter** или левую кнопку мыши. Появится окно для задания информации, содержащее таблицу Менделеева, бокс *Element count* и бокс ANX-*formula*. Левой кнопкой мыши пометить химические элементы, входящие в состав искомого соединения, разделяя их логическими операциями «And» и «Or». Соответствующие кнопки расположены в правом нижнем углу окна. Если уже известен рефкод данной ссылки, можно провести поиск по нему, задав его в боксе ANX-*formula*, или выбрать из списка. В боксе *Element count* можно задать число сортов элементов, входящих в состав соединения, и получить в результате поиска все ссылки, содержащие заданное количество элементов. По окончании ввода нажать кнопку **OK**.

Поиск по симметрии кристалла. В меню **Search** пометить маркером строку *Symmetry information* и нажать **Enter**. В открывшемся окне пометить в колонке *System* сингонию искомого кристалла (триклинная, ромбическая и т. д.); в колонке *Centering* — тип решетки Бравэ (P, I и т. п.); в колонке *Property* — наличие или отсутствие центра инверсии (*include*, *exclude*) и полярной оси (*polar axis*). В боксе *Space group* указать пространственную группу. Нажать кнопку **OK**.

Поиск по библиографическим данным. Пометить маркером в меню строку *Bibliographic data* и нажать **Enter**. В открывшемся окне задать информацию: в поле *Author* — фамилию автора (латинскими буквами); в боксе *Title* — название журнала; в боксе *Year* — год выхода статьи; в боксе *CODEN* — код журнала. Нажать кнопку **OK**.

Поиск по названию минерала. В меню пометить маркером строку *Minerale name* и нажать **Enter**. В боксе ввести название

минерала (латинскими буквами) или найти его в списке, нажав метку «?». Нажать кнопку **OK**.

Поиск по кристаллографическим данным. В меню пометить маркером строку *Crystal data* и нажать **Enter**. В открывшемся окне в соответствующих боксах задать необходимые сведения: объем, число формульных единиц, минимальные расстояния между атомами определенного сорта в необходимом интервале (например, from **K** to **F** 2.0–2.1 Å). Нажать кнопку **OK**.

Поиск по R-фактору. В меню пометить маркером строку *R-values* и нажать **Enter**. В боксе задать интервал значений R-фактора для искомых структур. Нажать кнопку **OK**.

Поиск ссылок по дате включения в банк, по особенностям структуры, по заданному тексту выполняется после выбора соответствующих пунктов меню **Search**: *Acquisition data*, *Standard remarks*, *Search text*. В открывшемся окне необходимо ввести или выбрать из списка искомые варианты.

Строку *Command line* можно использовать для поиска структур, задавая в открывшемся окне информацию поиска (например, поиск по химическому составу: K and Sm and F or O)

Просмотр информации

После выполнения поиска откроется окно *How to connect subsets*, в котором следует пометить строку с необходимыми связями

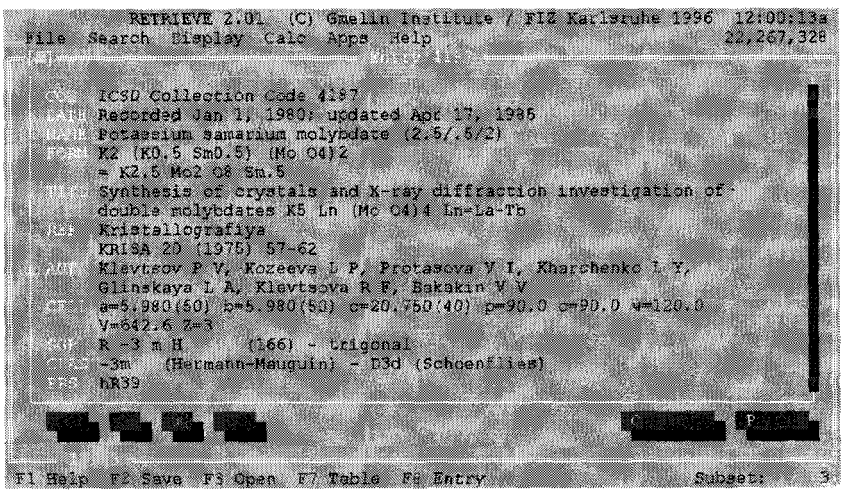


Рис. 1.2.1. Отображение найденной ссылки

(например, *use new subset only*) и нажать **OK**. Появится окно с информацией о количестве найденных ссылок. Далее в верхнем

меню выбрать **Display** и *Table* или в нижнем меню **Table**. Появится таблица, содержащая список найденных ссылок. Для просмотра структурной информации по конкретной ссылке необходимо пометить ее маркером и нажать в верхнем или нижнем меню **Entry**. Откроется окно с кристаллографической информацией о выбранной структуре (рис. 1.2.1). Ее можно затем распечатать или сохранить в файле, указав необходимый режим после нажатия кнопки **Print**.

Переход к просмотру предыдущей или последующей ссылки выполняется нажатием на значки «<» или «>» соответственно.

Возврат в начальное окно для проведения нового поиска осуществляется нажатием клавиши **Esc** или зеленого квадратика в верхнем левом углу рамки информационного окна, используя левую кнопку мыши.

Расчет межатомных расстояний и углов

Если есть необходимость рассчитать межатомные расстояния и углы в найденной структуре, следует в верхнем меню выбрать **Calc** и *Distances/Angles*. В открывшемся окне в боксах *From* и *To* указать между какими атомами вычислять расстояния. В боксе *Dmin–Dmax* указать минимальное и максимальное расстояния. Активировать кнопку *Distances*. В окне *Result* появится таблица с межатомными расстояниями. Если активировать кнопку *Angles*, то появится таблица с рассчитанными углами.

Расчет теоретической дебаеграммы

Выбрать в верхнем меню **Apps**. В ниспадающем меню выбрать *Lazy pulverix*. Открывающееся после активации этого пункта окно позволяет последовательно подготовить данные для расчета. После активации операции *prepare input file* откроется окно *Lazy Pulverix Options*, в котором необходимо задать информацию о длине волны, методе съемки (Дебая–Шеррера) и интервал брэгговских углов. Далее следует провести расчет, активировав операцию *run Lazy Pulverix*, и просмотреть результаты расчета, активировав операцию *view output file*. Для выполнения каждого из перечисленных этапов необходимо нажимать клавишу **Enter**. После активации последнего пункта откроется окно с результатами расчета дебаеграммы, содержащее индексы отражения, межплоскостные расстояния, брэгговские углы, интенсивности и графическое изображение дебаеграммы.

Просмотр структуры в графическом режиме

Для просмотра графического изображения структуры, а также выполнения вычислений параметров структуры (например, валентного или торсионного угла), необходимо запустить модуль

Crystal Visualiser, выбрав соответствующую опцию в меню **Apps**. В качестве просматриваемого множества записей можно выбрать *none* (нет), *marked* (отмеченные), *focused* (выделенные) или *all* (все) структуры из списка *Table*. После загрузки графической оболочки основной экран пуст. В правом нижнем углу можно видеть символы атомов выбранной структуры, справа вверху группу кнопок для выполнения вычислений. Вверху окна находится строка меню, выбором пунктов которого выполняются основные операции: *File*, *Build*, *Edit*, *Move*, *Infos*, *Options* и *Help*.

Ниспадающее меню пункта *Infos* содержит следующие опции: *About* (окно со сведениями о версии программы *Crystal Visualiser*), *System* (информация о вашей системе), *Input data* (информация о выбранном множестве структур во внутреннем формате, переданная средой *Retrieve*), *Atom list* (список атомов), *Bond list* (список длин связей), *Data status* (информация о текущем загруженном множестве данных) и *Distances and angles* (окно, в котором можно определить некоторые параметры структуры, выбирая соответствующие атомы из списка).

Опции подменю *Build* позволяют построить в основном поле изображение структуры, изменяя различные параметры построения. Первым пунктом в этом подменю следует *Select*, при выборе которого открывается меню третьего уровня. Опции из него позволяют отобрать те или иные части переданной информации о структуре (атомы, операции симметрии, трансляции решетки Бравэ, связи) для участия в операциях построения. С помощью пункта *Fill* можно выбрать область пространства, в которой будет осуществляться построение (элементарная ячейка, набор ячеек и др.). Опция *Add* позволяет добавить к структуре атомы и связи. Изображение структуры появляется после выбора опции *Get molecules*. Опция *Connect atoms* позволяет построить химические связи между атомами структуры. Следующая опция *Check distances* позволяет проверить координаты атомов.

Первым пунктом ниспадающее меню *Edit* является опция *Cell edges*, которая позволяет выбрать элементарную ячейку. Опция *Define* дает возможность задания специальных осей и дополнительных центров вращения. Далее следует подменю *Design*, которое позволяет выбрать вид атомов *Design atoms*, связей *Design bonds* и восстановить первоначальную установку радиусов атомов *Reset atom factors*. Опция *Text* позволяет создать подпись и поместить на изображение. В этом подменю также находятся такие опции как *Free Text* (текст помещается на изображение), *Atom labels* (позволяет создавать подписи для атомов), *Remove some labels* (уничтожение некоторых подписей).

Подменю удаления *Delete* содержит следующие опции: *Some atoms*, *Some Bonds*, *Some fragments*, *all bonds*, *all atoms and bonds*,

special atom types, *non-bonded atoms*, *all cell edges*, *all text*, *all atom labels* и *all*.

Пункт главного меню *Move* позволяет выбрать режим поворота изображения (rotate) вокруг соответствующих направлений, перемещения начала координат (move origin) и масштабирования (zoom). Непосредственно само преобразование возможно провести, если нажать правую кнопку мыши в области картинки и двигать его в различных направлениях.

Пункт главного меню *File* позволяет комплексу взаимодействовать с окружающим миром посредством загрузки и выгрузки данных в текстовом формате. Кроме того, он позволяет выбрать структуру для отображения или распечатать копию текущего изображения на бумаге.

Пункт *Options* позволяет выбрать различные режимы работы программы. *Build+Edit* options позволяет сменить опции построения и редактирования структуры, *Radii* — задать радиусы для атомов на картинке, *Colors* позволяет задать цвета, *Styles* — стили закраски соответствующих элементов изображения, *Display* — выбрать режим отображения или скрытия тех или иных составляющих, *Model* изменяет режим отображения модели, *Labeling* выбирает режимы отображения подписей, *Perspective* позволяет изменить параметры перспективного изображения, *Depth cueing* позволяет обрезать изображение, превышающее заданную глубину.

Задание

1. Найти кристаллографическую информацию о структурах, содержащих элементы:

а) Ca, Na, Si, O;

б) Mg, Ti, S, O (или F);

в) Ho, I, O.

2. Найти кристаллические структуры, имеющие пространственную группу:

а) $B2/b$; б) $P2_1$; в) $R3m$.

3. Найти кристаллические структуры, опубликованные автором:

а) Saf'yanov; б) Drozdov; в) Smolin.

4. Найти информацию о структурах, опубликованных в:

а) 1983 г; б) 1990 г; в) 1995 г.

5. Найти информацию о структурах, опубликованных в журнале «Кристаллография» в 1994 г., № 3.

6. Найти структуры, опубликованные в журнале ДАН СССР в 1980–1981 гг.

7. Найти ссылки по структуре минералов:

а) Fenaksite; б) Fersmanite; в) Belovite; г) Astrophyllite; д) Lazurite.

8. Найти структуру с параметрами ячейки: $a = 13{,}928$ Å, $b = 18{,}016$ Å, $c = 6{,}847$ Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 119{,}6°$, $\gamma = 90°$, $Z = 8$, пр. группа $C2/c$.

9. Найти структуры, расшифрованные с R-фактором в интервале от 0,05 до 0,07.

10. Найти все модулированные структуры.

11. Найти структуры с разупорядочением (disorder).

12. Найти структуру K_2SmF_5 и рассчитать межатомные расстояния K—F и Sm—F и углы F—K—F и F—Sm—F.

13. Используя *Crystal visualizer*, посмотреть графическое изображение любой из найденных выше структур и рассчитать некоторые геометрические параметры (расстояния, валентные и торсионные углы).

14. Рассчитать теоретическую дебаеграмму для одного из выше найденных соединений.

1.3. СТЕРЕОГРАФИЧЕСКАЯ ПРОЕКЦИЯ

М. А. Фаддеев, А. Ю. Кудрявцев

Основными **целями работы** являются: 1) практическое изучение стереографической проекции, 2) приобретение навыка работы с сеткой Вульфа, 3) решение типичных кристаллографических задач с помощью программного комплекса.

Введение

В кристаллографии используются различные методы изображения элементов точечной симметрии кристаллов на плоскости. Эти методы получили названия кристаллографических проекций. Применяются гномоническая, сферическая, стереографическая и гномостереографическая проекции.

Стереографическая и гномостереографическая проекции являются весьма удачными способами представления трехмерных объектов на плоскости. В частности, стереографическая проекция издавна применяется в геодезии, астрономии и навигации.

В настоящее время стереографическая проекция успешно применяется не только в кристаллографии, но и в физике твердого тела, минералогии, рентгеноструктурном анализе и т. д.

В кристаллографии стереографическая проекция широко используется для представления на плоском чертеже кристаллических многогранников, простых форм кристаллов, элементов симметрии точечных групп и т. п. Математический аппарат, позволяющий преобразовывать точки пространственных объектов в точки чертежа стереографической проекции, базируется на теоремах сферической тригонометрии и векторной алгебры. Следовательно, вычисление точек стереографической проекции требует достаточно сложных расчетов.

На практике применяются два подхода для построения стереографических проекций. Первый использует специальные шаблоны (стереографические сетки), которые позволяют без вычислений путем геометрических построений получать стереографические проекции точек сферы произвольного радиуса. Метод привлекателен тем, что не требует знания теорем сферической тригонометрии, вычислений тригонометрических функций, перемножения матриц и других нетривиальных математических операций. С другой стороны, работа со стереографическими шаблонами требует использования точного шаблона, скрупулезного выполнения чертежей, длительных затрат времени и, главное, дает результаты со значительной погрешностью.

В третьем тысячелетии (по григорианскому календарю) более целесообразным является построение стереографических проекций с помощью персонального компьютера. Пересчет координат точек трехмерного пространства в координаты соответствующих точек плоскости стереографической проекции современный процессор реализует практически мгновенно. Точность вычислений превышает самые строгие запросы кристаллографов-практиков. Цветные дисплеи с большим экраном отображают стереографические проекции в наглядной форме. Интерактивный режим компьютерной программы позволяет легко варьировать исходные данные и переходить от решения одной задачи к другой.

В настоящей работе студентам предоставляется на собственном опыте убедиться в достоинствах и недостатках обоих методов.

Сферические координаты и стереографическая проекция

Решение теоретических и практических задач кристаллографии требует, в частности, изображения на плоском чертеже элементов точечной симметрии различных трехмерных объектов: элементарных ячеек кристаллов, кристаллических многогранников и т. д.

Все методы кристаллографического проецирования базируются на важной теореме кристаллографии: все элементы точечной симметрии конечной физической системы пересекаются хотя бы в одной точке. Это значит, что при решении любой проблемы точечной кристаллографии всегда можно найти хотя бы одну точку O, в которой пересекаются все оси и плоскости симметрии исследуемого объекта. Если среди элементов симметрии имеется центр инверсии, то он находится в той же точке O. Набор всех элементов точечной симметрии объекта называется *точечным комплексом*, а найденная точка O — *центром точечного комплекса*.

Любую плоскость можно характеризовать нормалью — прямой, перпендикулярной данной плоскости. Нормаль каждой плоскости симметрии проводится также через точку O. Заменяя плоскости точечного комплекса их нормалями, получим набор прямых линий, называемый *полярным комплексом*.

Если объектом изучения является кристаллический многогранник, то его грани и ребра переносятся параллельно самим себе так, чтобы все они пересекались в одной произвольно выбранной точке пространства O. Полученная совокупность пересекающихся осей и плоскостей называется *кристаллическим комплексом*, а выбранная точка O — *центром кристаллического комплекса*.

С точки зрения теории симметрии точечный, полярный и кристаллический комплексы представляют собой эквивалентные математические объекты.

Из центра комплекса O описывается сфера произвольного радиуса, называемая *сферой проекции*. Любая ось или нормаль плоскости пересекает построенную сферу в двух точках, лежащих на концах одного и того же диаметра. Полученные точки являются сферическими проекциями соответствующих прямых, а вся совокупность аналогично построенных точек называется *сферической проекцией* данного точечного (кристаллического или полярного) комплекса. Точку O при этом называют *центром сферической проекции*.

Очевидно, что плоскости точечного комплекса пересекают сферу по окружностям больших кругов. Положение плоскости в пространстве однозначно задается ориентацией нормали и характеризуется сферической проекцией этой нормали.

Для числового выражения сферических проекций на сфере определяется система *сферических координат*. Через центр O проводится ось, называемая *полярной*. Точка, в которой положительная полярная полуось пересекает сферу, называется *северным полюсом* N. Противоположная точка сферы, лежащая на отрицательной полярной полуоси, называется *южным полюсом* S. Дуги

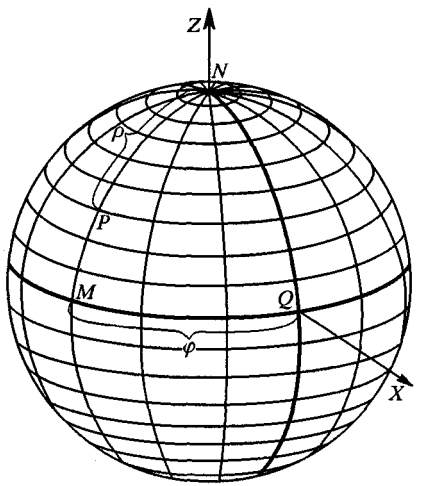


Рис. 1.3.1. Сферическая система координат:
Z — полярная ось, X — азимутальная ось, P — произвольная точка поверхности сферы проекций, N — северный полюс, Q — точка пересечения нулевого меридиана с экватором

больших кругов, соединяющих полюса, по аналогии с геодезической проекцией, называют *меридианами*. Через каждую точку сферы (за исключением обоих полюсов) можно провести только один меридиан (рис. 1.3.1).

Первой сферической координатой произвольной точки P сферы проекций является центральный угол, опирающийся на дугу NP.

Эта координата называется *полярным углом* ρ. Иначе говоря, полярный угол данной точки P представляет собой угловое расстояние от северного полюса до точки P, отложенное вдоль меридиана, на котором расположена эта точка. Всевозможные значения полярных углов лежат в интервале $[0, \pi]$. Полярный угол северного полюса равен нулю, полярный угол южного полюса равен π.

Плоскость, перпендикулярная полярной оси и проходящая через центр O, пересекаясь со сферой проекций, образует окружность, которую можно назвать *экватором*. Меридиан, проведенный через произвольную точку сферы P, пересечет экватор в некоторой точке M.

Для определения второй сферической координаты необходимо один из меридианов принять за *нулевой*. Обозначим буквой Q точку пересечения нулевого меридиана с экватором. Вторая ось сферических координат, называемая *азимутальной*, направляется из центра O через точку Q. Вторая сферическая координата произвольной точки P определяется как угловое расстояние QM, отложенное вдоль экватора по часовой стрелке, если смотреть с северного полюса сферы. Соответствующий центральный угол, опирающийся на дугу QM, называется *долготой* или *азимутом* φ точки P. Числовые значения азимутальных углов лежат в диапазоне $0 \leqslant \varphi < 2\pi$. Долгота нулевого меридиана равна нулю. Полярный угол ρ и азимут φ однозначно определяют положение произвольной точки на поверхности сферы.

Для наглядности на сферу проекций обычно наносится градусная сетка, состоящая из параллелей и меридианов, проведенных с определенным шагом по углам ρ и φ.

Стереографическую проекцию удобно ввести с помощью построенной сферы проекций и сферической системы координат. Экваториальная плоскость (проходящая через центр O перпендикулярно к полярной оси) будет называться *плоскостью проекций*, а часть этой плоскости, ограниченная окружностью экватора, — *кругом проекций*. Очевидно, что центр круга проекций совпадает с центром сферы O. Плоскость проекций делит сферу на северное (верхнее) и южное (нижнее) полушария. Точки северного полушария имеют полярные углы $0 \leqslant \rho < \pi/2$, южного — углы $\pi/2 < \rho \leqslant \pi$.

Каждой точке P поверхности сферы ставится в соответствие точка стереографической проекции путем следующей процедуры. Если точка P расположена в северном полушарии, то она соединяется отрезком прямой с южным полюсом S. Отрезок PS обязательно пересечет круг проекций в некоторой точке P', которая является стереографической проекцией точки P (рис. 1.3.2).

Аналогично, если точка P расположена в южным полушарии, то она соединяется отрезком прямой с северном полюсом N. В этом случае стереографической проекцией точки P является точка P', получаемая пересечением отрезка PN с кругом проекций.

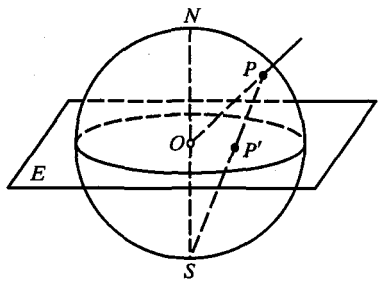


Рис. 1.3.2. Построение стереографической проекции точки:
O — центр сферы проекций, N — северный полюс, S — южный полюс, E — экваториальная плоскость, P — произвольная точка верхней полусферы, P' — стереографическая проекция точки P

Полюс, из которого проводится отрезок к точке сферы, называется *точкой зрения*.

Для описания положения точек стереографической проекции целесообразно определить в круге проекций вспомогательную систему декартовых координат. Ось X совместим с азимутальной осью сферической системы координат, ось Y направим перпендикулярно ей. Координаты x, y однозначно определяют положение любой точки круга проекций (рис. 1.3.3). Произвольная точка

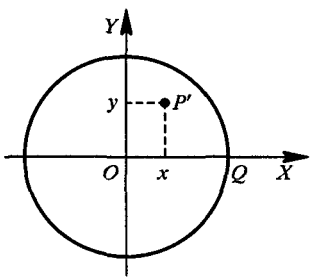


Рис. 1.3.3. Вспомогательная система декартовых координат на круге проекций:
Ось X пересекает сферу проекций в точке Q. Точка P' — стереографическая проекция точки P сферы

P сферы проекций со сферическими координатами ρ и φ отобразится в точку круга проекций P' с декартовыми координатами x и y.

С помощью геометрического построения легко показать, что точка стереографической проекции P' имеет следующие декартовы координаты:

$$x = R_0 \frac{\sin\rho\cos\varphi}{\cos\rho + 1}, \quad y = R_0 \frac{\sin\rho\sin\varphi}{\cos\rho + 1}, \tag{1.3.1}$$

где R_0 — радиус сферы и круга проекций.

Расстояние от центра круга проекций до точки P' равно

$$r = R_0 \frac{\sin\rho}{\cos\rho + 1}. \qquad (1.3.2)$$

Для различия точек северного и южного полушария их стереографические проекции изображаются в круге проекций кружками и крестиками соответственно.

Любая ось точечного (кристаллического или полярного) комплекса пересекает сферу в двух точках, причем принадлежащих разным полушариям, поэтому стереографическая проекция оси

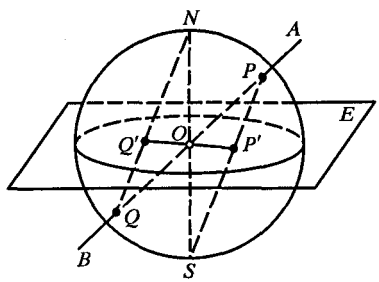


Рис. 1.3.4. Построение стереографической проекции прямой:
O — центр сферы проекций, N и S — ее северный и южный полюсы, E — экваториальная плоскость, AB — прямая линия, P и Q — точки пересечения прямой AB верхней и нижней полусфер соответственно, P' и Q' — стереографическая проекция точек P и Q соответственно. Точки P', O и Q' лежат на одной прямой. Длины отрезков OP' и OQ' равны

изображается кружком и крестиком. Кружок и крестик расположены на концах отрезка, проходящего через центр O и равноудалены от него (рис. 1.3.4).

Ориентация плоскости в пространстве характеризуется *полюсом* — точкой пересечения нормали с северной (верхней) полусферой. Стереографическая проекция нормали к плоскости строится аналогично проекции прямой.

Для того чтобы получить стереографическую проекцию самой плоскости, требуется построить стереографические проекции в принципе всех точек большого круга, который образован сечением сферы данной плоскостью (рис. 1.3.5). В результате стереографическая проекция плоскости оказывается состоящей из двух дуг, из которых одна изображается кружками, а другая — крестиками.

При решении кристаллографических задач иногда требуется строить стереографические проекции окружностей произвольного радиуса, расположенных на сфере проекций. Такие окружности получаются сечением сферы плоскостью, не проходящей через центр сферы. Форма стереографической проекции этих окружностей определяется следующей важной теоремой.

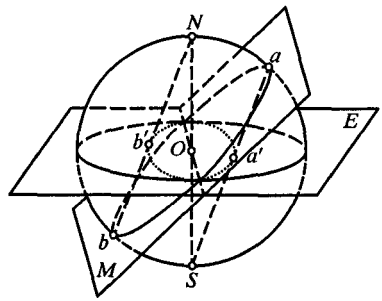


Рис. 1.3.5. Построение стереографической проекции плоскости:
O — центр сферы проекций, N и S — ее северный и южный полюсы, E — экваториальная плоскость, M — плоскость, пересекающая центр O, a и b — две точки большого круга, образованного сечением сферы плоскостью M, a' и b' — соответствующие точки стереографической проекции большого круга

Теорема 1. *Любая окружность на поверхности сферы отображается на стереографической проекции также в виде окружности.*

Данное свойство обусловлено тем, что отрезки, соединяющие точки проецируемой окружности с точкой зрения, лежат на поверхности некоторого эллиптического конуса. Вершина этого конуса находится в точке зрения, а образующие конуса пересекают

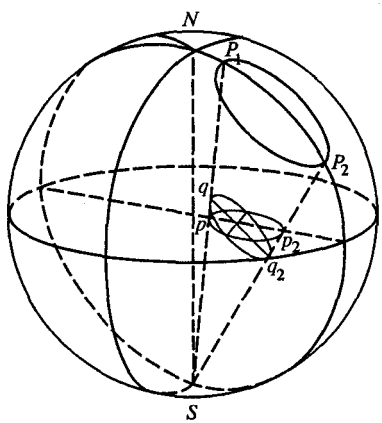


Рис. 1.3.6. К теореме 1:
N и S — северный и южный полюсы сферы проекций, линия P_1–P_2 — окружность на поверхности сферы, p_1–p_2 — стереографическая проекция этой окружности, q_1–q_2 — второе круговое сечение эллиптического конуса SP_1P_2

плоскость проекций, порождая стереографическую проекцию проецируемой окружности. Из стереометрии известно, что любой эл-

липтический конус обладает двумя семействами круговых сечений, которые равнонаклонны к оси симметрии эллиптического конуса. Доказано [3, 5], что плоскость, содержащая окружность на поверхности сферы, и плоскость стереографической проекции, рассекая построенный эллиптический конус, образуют именно круговые сечения (рис. 1.3.6).

Теорема 1 весьма полезна при построении элементов симметрии точечных комплексов, имеющих оси не параллельные полярной оси.

Еще одно важное свойство стереографической проекции формулируется в форме следующей теоремы.

Теорема 2. *Угол между дугами больших кругов на сфере равен углу между стереографическими проекциями этих дуг.*

Очевидно, что два разных больших круга одной сферы обязательно пересекаются. Дуги этих кругов имеют две общие (диаметрально расположенные) точки на поверхности сферы. Для определенности выберем точку пересечения P, находящуюся в северном полушарии. Угол между дугами больших кругов определяется как угол между касательными к сфере, пересекающимися в точке P и лежащими в плоскостях больших кругов. Обозначим p_1 стереографическую проекцию точки P. В точке p_1 пересекутся стереографические проекции дуг обоих больших кругов (рис. 1.3.7).

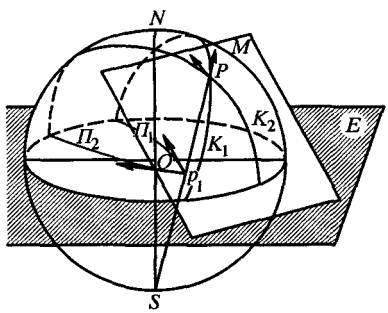


Рис. 1.3.7. К теореме 2:

O — центр сферы проекций, N и S — ее северный и южный полюсы, E — экваториальная плоскость, M — плоскость, касательная к сфере, K_1 и K_2 — дуги больших кругов, Π_1 и Π_2 — соответственно их стереографической проекции, P — точка пересечения больших кругов K_1 и K_2, p_1 — стереографическая проекция точки P

Из теоремы 1 следует, что эти проекции тоже являются дугами окружностей. Углом между стереографическими проекциями называется угол между касательными к дугам этих проекций, пересекающимися в точке p_1. Очевидно, что эти касательные лежат в плоскости проекций.

Доказательство теоремы 2 приводится в [3].

Для информативного восприятия стереографической проекции кристаллического (или полярного) комплекса целесообразно на круг проекций наложить какую-либо градусную сетку. Это позволяет быстро визуально оценить значения сферических координат любых элементов стереографической проекции отображаемого объекта.

В кристаллографии наибольшее распространение получил шаблон, называемый сеткой Вульфа (см. приложение 1.3.1).

Типовые задачи кристаллографии, решаемые с помощью стереографической проекции

Набор типовых задач определяется в первую очередь проблемами, которые приходится решать теории симметрии, минералогии, рентгеноструктурному анализу и другим разделам физики.

Задача 1. Измерить угол α_{AB} между направлениями (лучами), заданными сферическими координатами ρ_A, φ_A и ρ_B, φ_B.

Решение. Каждый луч, пересекая сферу проекций, дает на ее поверхности точку с соответствующими координатами ρ_A, φ_A и ρ_B, φ_B. Через две произвольные точки сферы можно провести большой круг, причем только один (если точки не являются диаметрально противоположными). С помощью вспомогательных сферических треугольников и теорем сферической тригонометрии [5] доказывается справедливость следующего уравнения:

$$\cos\alpha_{AB} = \cos\rho_A \cos\rho_B + \sin\rho_A \sin\rho_B \cos(\varphi_A - \varphi_B). \qquad (1.3.3)$$

Восстановить значение угла α_{AB} по его косинусу можно с помощью стандартных процедур обратных тригонометрических функций. По смыслу величина α_{AB} полагается положительной. В качестве угла между лучами выбирается меньшая дуга большого круга. Следовательно, угол α_{AB} лежит в диапазоне $[0, \pi]$. Положительные значения $\cos\alpha_{AB}$ отвечают углам $0 \leqslant \alpha_{AB} < \pi/2$, отрицательные — углам $-\pi/2 < \alpha_{AB} \leqslant \pi/2$.

Задача 2. Сменить плоскость проекции по заданному полюсу со сферическими координатами ρ_0, φ_0. Построить стереографические проекции определенной точки P сферы на новой плоскости проекций. Положение исходной точки P задано сферическими координатами ρ_1, φ_1.

Задача смены плоскости проекций весьма важна, так как является этапом решения многих других задач.

Решение. Для описания алгоритма смены плоскости проекций удобно ввести декартову систему координат. Ось Z совмещается с полярной осью, а ось X — с азимутальной. Положение оси Y однозначно определено правым базисом системы координат. Круг проекций располагается в плоскости XY. Заметим, что оси X и

Y совпадают с соответствующими осями вспомогательной плоской системы координат, введенной на круге проекций в предыдущем разделе (см. рис. 1.3.3).

Операция смены плоскости проекций может быть геометрически представлена как поворот декартовой системы координат XYZ вокруг центра O при фиксированном положении сферы проекций с нанесенной на ней градусной сеткой. Поворот следует провести таким образом, чтобы ось Z стала проходить через точку сферы с заданными сферическими координатами ρ_0, φ_0. Круг проекций также повернется, оставаясь перпендикулярным оси Z. При этом стереографические проекции точек сферы изменят свои положения на круге проекций, так как точка зрения полагается неизменной.

Произвольный поворот декартовой системы координат вокруг своего центра может быть задан осью поворота и углом поворота ω. Ориентация оси определяется единичным вектором с компонентами (k_1, k_2, k_3). Матрица такого поворота имеет следующий общий вид:

$$\begin{bmatrix} C\omega + k_1^2(1-C\omega) & -k_3S\omega + k_1k_2(1-C\omega) & k_2S\omega + k_1k_3(1-C\omega) \\ k_3S\omega + k_1k_2(1-C\omega) & C\omega + k_2^2(1-C\omega) & -k_1S\omega + k_2k_3(1-C\omega) \\ -k_2S\omega + k_1k_3(1-C\omega) & k_1S\omega + k_2k_3(1-C\omega) & C\omega + k_3^2(1-C\omega) \end{bmatrix}, \tag{1.3.4}$$

где использованы обозначения: $C\omega = \cos\omega$, $S\omega = \sin\omega$.

Преобразование декартовой системы координат, осуществляющий требуемую смену плоскости проекций, можно реализовать путем двух последовательных поворотов. Вначале система координат поворачивается вокруг оси Z на угол φ_0, а затем вокруг оси Y на угол ρ_0. В результате полярная ось пересечет сферу проекций в точке со сферическими координатами ρ_0, φ_0.

Пользуясь (1.3.4), запишем матрицу поворота вокруг оси Z на угол φ_0:

$$M_Z = \begin{bmatrix} \cos\varphi_0 & \sin\varphi_0 & 0 \\ -\sin\varphi_0 & \cos\varphi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{1.3.5}$$

Аналогично получается матрица поворота вокруг оси Y на угол ρ_0:

$$M_Y = \begin{bmatrix} \cos\rho_0 & 0 & -\sin\rho_0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\rho_0 & 0 & \cos\rho_0 \end{bmatrix}. \tag{1.3.6}$$

Искомое преобразование для смены плоскости проекций выражается произведением матриц:

$$M_2 = M_Y M_Z = \begin{bmatrix} C\rho \cdot C\varphi & C\rho \cdot S\varphi & -S\rho \\ -S\varphi & C\varphi & 0 \\ S\rho \cdot C\varphi & S\rho \cdot S\varphi & C\rho \end{bmatrix}, \tag{1.3.7}$$

где для краткости записи введены обозначения: $C\rho = \cos\rho_0$, $S\rho = \sin\rho_0$, $C\varphi = \cos\varphi_0$ и $S\varphi = \sin\varphi_0$.

Положение исходной точки P со сферическими координатами ρ_1, φ_1 можно характеризовать единичным вектором с началом в центре O и направленным в заданную точку сферы проекций. Компоненты этого вектора V_1 равны

$$V_1 = [\sin\rho_1\cos\varphi_1,\ \sin\rho_1\sin\varphi_1,\ \cos\rho_1]. \tag{1.3.8}$$

Перемножение матрицы (1.3.7) на вектор (1.3.8) даст вектор V_2 с компонентами

$$M_2 \times V_1 = V_2 = [\sin\rho_2\cos\varphi_2,\ \sin\rho_2\sin\varphi_2,\ \cos\rho_2]. \tag{1.3.9}$$

Углы ρ_2 и φ_2 представляют собой сферические координаты исходной точки P относительно новой (повернутой) системы декартовых координат. Вычисление значений углов ρ_2 и φ_2 по известным компонентам вектора V_2 не представляет трудностей.

По сферическим координатам ρ_2 и φ_2 строится стереографическая проекция, согласно формулам (1.3.1).

Задача 3. Точка со сферическими координатами ρ_0, φ_0 является полюсом дуги большого круга. Построить стереографическую проекцию этой дуги.

Решение. Задача легко решается, если вначале провести смену плоскости проекций, повернув систему декартовых координат так, чтобы ось Z направилась в точку сферы с координатами ρ_0, φ_0. В новой системе координат точки большого круга определяются векторами $V'[k'_1, k'_2, k'_3]$, лежащими в новом круге проекций и имеющими компоненты

$$k'_1 = \cos\varphi', \quad k'_2 = \sin\varphi', \quad k'_3 = 0, \quad 0 \leqslant \varphi' < 2\pi. \tag{1.3.10}$$

где φ' — угловая координата (азимут) на новом круге проекций.

Теперь необходимо вернуть систему декартовых координат в прежнее положение, направив ось Z в северный полюс сферы проекций. Матрица такого преобразования может быть получена из (1.3.7) заменой угла ρ_0 на $-\rho_0$:

$$M_3 = \begin{bmatrix} C\rho\cdot C\varphi & C\rho\cdot S\varphi & S\rho \\ -S\varphi & C\varphi & 0 \\ -S\rho\cdot C\varphi & -S\rho\cdot S\varphi & C\rho \end{bmatrix}. \tag{1.3.11}$$

Перемножение этой матрицы на векторы V':

$$M_3 \times V' = V, \tag{1.3.12}$$

даст другие векторы $V[k_1, k_2, k_3]$, которые характеризуют положения точек искомого большого круга относительно первоначальной системы координат. Компоненты векторов V выражаются через

сферические координаты точек большого круга ρ и φ:

$$k_1 = \sin\rho\cos\varphi, \quad k_2 = \sin\rho\sin\varphi, \quad k_3 = \cos\rho. \tag{1.3.13}$$

Вычисление координат ρ, φ и построение стереографических проекций точек большого круга проводится аналогично последним этапам решения предыдущей задачи.

Задача 4. По двум точкам, заданным парами сферических координат: ρ_1, φ_1 и ρ_2, φ_2, построить стереографическую проекцию большого круга, проходящего через эти точки, построить полюс большого круга и определить сферические координаты ρ_0, φ_0 этого полюса.

Решение. Любую точку сферы проекций можно характеризовать единичным вектором с началом в центре O, направленным в данную точку. Обозначим векторы заданных точек A, B и искомого полюса V_1, V_2 и V_0 соответственно. Из определения полюса большого круга следует, что скалярные произведения векторов (V_1V_0) и (V_2V_0) равны нулю. Расписывая скалярные произведения через компоненты векторов V_1, V_2 и V_0, получим уравнения

$$\sin\rho_1\cos\varphi_1\sin\rho_0\cos\varphi_0 + \sin\rho_1\sin\varphi_1\sin\rho_0\sin\varphi_0 + \\ + \cos\rho_1\cos\rho_0 = 0, \tag{1.3.14}$$

$$\sin\rho_2\cos\varphi_2\sin\rho_0\cos\varphi_0 + \sin\rho_2\sin\varphi_2\sin\rho_0\sin\varphi_0 + \\ + \cos\rho_2\cos\rho_0 = 0. \tag{1.3.15}$$

Решая систему уравнений (1.3.14) и (1.3.15), получаем значения сферических координат ρ_0, φ_0 полюса. Так как полюс располагается в верхней полусфере, то система имеет единственное решение.

Построение стереографической проекции большого круга по заданному полюсу описано в решении задачи 3.

Задача 5. Две дуги больших кругов A и B заданы двумя парами точек сферы со следующими сферическими координатами: (ρ_1, φ_1), (ρ_2, φ_2) и (ρ_3, φ_3), (ρ_4, φ_4). Измерить угол между этими дугами.

Решение. Вначале по двум точкам большого круга со сферическими координатами (ρ_1, φ_1) и (ρ_2, φ_2) строится его полюс P_A с координатами ρ_A, φ_A по методике, описанной в решении предыдущей задачи. Затем аналогично по заданным сферическим координатам (ρ_3, φ_3) и (ρ_4, φ_4) вычисляются координаты ρ_B, φ_B полюса P_B второго большого круга. Наконец, измеряется угловое расстояние между точками P_A и P_B с использованием формулы (1.3.3). Искомый угол между дугами больших кругов равен угловому расстоянию между их полюсами.

Задача 6. Ось точечного комплекса задана сферическими координатами ρ_0, φ_0. Определить всевозможные направления, образующие угол α с данной осью. Построить стереографические проекции этих направлений.

Решение. Лучи указанных направлений образуют поверхность кругового конуса, вершина которого находится в центре комплекса O. Эта коническая поверхность пересекает сферу проекции, причем линия пересечения является окружностью согласно теореме 1.

Для однозначности решения положим, что угол α не превышает $\pi/2$. При $\alpha = \pi/2$ данная задача сводится к построению большого круга по заданному полюсу со сферическими координатами ρ_0, φ_0 (см. задачу 3). При $\alpha < \pi/2$ задача 5 в кристаллографии называется построением малого круга.

Решение, как и в задаче 3, начинается со смены плоскости проекций. За полюс новой проекции принимается точка с координатами ρ_0 и φ_0. В новой проекции единичные векторы V' заданных направлений имеют компоненты

$$k'_1 = \sin\alpha\cos\varphi', \quad k'_2 = \sin\alpha\sin\varphi', \quad k'_3 = \cos\alpha, \quad 0 \leqslant \varphi' < 2\pi.$$

Переход в начальную систему координат реализуется, как и в задаче 3, перемножением матрицы (1.3.11) на векторы V'. Следующие действия полностью аналогичны решению задачи 3.

Задача 7. Два направления (луча) заданы сферическими координатами ρ_1, φ_1 и ρ_2, φ_2. Построить стереографическую проекцию плоскости отражения, относительно которой симметричны данные направления. Найти координаты полюса этой плоскости.

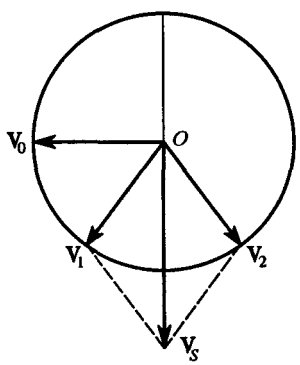


Рис. 1.3.8. К решению задачи 7:
Вертикальный отрезок — след искомой плоскости отражения, вектор V_S — сумма векторов V_1 и V_2

Решение. Положение плоскости определяется сферическими координатами ρ_0, φ_0 ее полюса.

Охарактеризуем точки 1, 2 и искомый полюс соответственно единичными векторами V_1, V_2 и V_0, имеющими начало в центре

точечного комплекса. Все эти векторы находятся в одной плоскости, проходящей через центр O (рис. 1.3.8).

Смешанное произведение трех векторов V_1, V_2 и V_0 равно нулю, следовательно, для проекций этих векторов выполняется равенство

$$\begin{vmatrix} x_0 & y_0 & z_0 \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix} = 0, \tag{1.3.16}$$

где проекции векторов выражаются через сферические координаты следующими формулами:

$$x_i = \sin\rho_i \cos\varphi_i, \quad y_i = \sin\rho_i \sin\varphi_i, \quad z_i = \cos\rho_i, \quad i = 0, 1, 2. \tag{1.3.17}$$

Из рис. 1.3.8 также следует, что вектор V_S, равный сумме векторов V_1, и V_2, перпендикулярен вектору V_0. Это значит, что скалярное произведение векторов V_S и V_0 равно нулю. Расписывая это произведение через проекции векторов, получаем

$$x_0(x_1 + x_2) + y_0(y_1 + y_2) + z_0(z_1 + z_2) = 0. \tag{1.3.18}$$

Решение системы уравнений (1.3.16), (1.3.18) с учетом (1.3.17) позволяет получить сферические координаты ρ_0, φ_0 полюса искомой плоскости симметрии. Построение стереографической проекции плоскости по заданному полюсу рассмотрено в задаче 3.

Задача 8. Два направления (луча) заданы сферическими координатами ρ_1, φ_1 и ρ_2, φ_2. Построить стереографическую проекцию поворотной оси 2-го порядка, относительно которой симметричны два заданных направления. Определить сферические координаты выхода оси через сферу проекций.

Р е ш е н и е. Обозначим ρ_0, φ_0 искомые сферические координаты выхода оси. Введем, как и в предыдущей задаче, единичные векторы V_1, V_2 и V_0, направленные в точки сферы с координатами (ρ_1, φ_1), (ρ_2, φ_2) и (ρ_0, φ_0) соответственно. По условию задачи эти точки должны лежать в одной плоскости, следовательно, для их сферических координат справедливо уравнение (1.3.16).

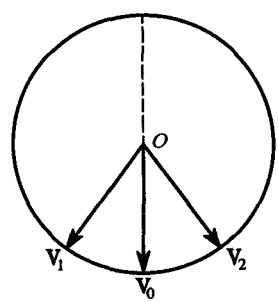


Рис. 1.3.9. К решению задачи 8:
Штриховым отрезком изображена искомая ось 2-го порядка

Из рис. 1.3.9 видно, что разность векторов V_1 и V_2, перпендикулярна вектору V_0. Следовательно, скалярное произведение векторов V_0 и $(V_1 - V_2)$ равно нулю, что выражается через проекции так:

$$x_0(x_1 - x_2) + y_0(y_1 - y_2) + z_0(z_1 - z_2) = 0. \tag{1.3.19}$$

Сферические координаты ρ_0, φ_0, определяющие точку выхода оси, получаются решением системы уравнений (1.3.16), (1.3.19) с учетом выражений (1.3.17). Остается построить стереографическую проекцию этой точки с помощью формул (1.3.1).

Задача 9. Полюса A и B двух дуг больших кругов заданы сферическими координатами ρ_1, φ_1 и ρ_2, φ_2 соответственно. Построить стереографическую проекцию оси, поворотом вокруг которой совмещаются эти дуги большого круга. Определить величину угла поворота ω.

Решение. Как и в предыдущей задаче, введем единичные векторы V_1, V_2 и V_0, направленные в точки сферы с координатами (ρ_1, φ_1), (ρ_2, φ_2) и (ρ_0, φ_0), где ρ_0, φ_0 обозначены искомые сферические координаты выхода оси. Ясно, что вектор V_0 перпендикулярен векторам V_1 и V_2. Следовательно, скалярные произведения (V_1V_0) и (V_2V_0) равны нулю, что дает два независимых уравнения (1.3.14) и (1.3.15). Решая полученную систему, аналогично задаче 4, получим сферические координаты ρ_0, φ_0 точки выхода оси.

Далее целесообразно провести смену плоскости проекций, как описано в решении задачи 2, переместив северный полюс в точку с координатами ρ_0, φ_0. В новой системе координат искомый угол поворота ω выразится абсолютной величиной разности азимутальных углов полюсов A и B:

$$\omega = |\varphi_1' - \varphi_2'|. \tag{1.3.19}$$

Построение стереографической проекции точки с заданными сферическими координатами рассматривалось выше.

Задача 10. Направление поворотной оси N-го порядка задано сферическими координатами ρ_0, φ_0 точки выхода этой оси из сферы проекций. Кроме того, задана некоторая точка 1 на поверхности сферы (не лежащая на оси) со сферическими координатами ρ_1, φ_1. Найти координаты точек, получаемых из исходной, всевозможными поворотами вокруг заданной оси. Построить стереографические проекции найденных точек.

Решение. Прежде всего строится единичный вектор V_1, направленный из центра O в точку 1. Повороты вокруг заданной оси описываются матрицей M_2 (1.3.4) с углом поворота $\omega = 2\pi/N$, где единичный вектор оси имеет компоненты

$$k_1 = \sin\rho_0 \cos\varphi_0, \quad k_2 = \sin\rho_0 \sin\varphi_0, \quad k_3 = \cos\rho_0. \tag{1.3.20}$$

$(N-1)$-кратные перемножения матрицы (1.3.4) на вектор V_1 дадут $N-1$ векторов, направленных в точки, симметричные данной точке 1, относительно поворотов вокруг заданной оси на углы, кратные $2\pi/N$. Построение стереографических проекций точек сферы рассматривалось в предыдущих задачах.

Задача 11. Два направления (луча) заданы сферическими координатами ρ_1, φ_1 и ρ_2, φ_2. Построить стереографическую проекцию поворотной оси, лежащей в плоскости проекций, поворотом относительно которой совмещаются заданные лучи. Определить долготу (азимут) точки выхода оси через сферу проекций и вычислить угол поворота.

Решение. Обозначим сферические координаты точки выхода оси ρ_0, φ_0. С математической точки зрения эта задача является частным случаем задачи 9, но условие задачи $\rho_0 = \pi/2$ делает возможным более короткое решение.

Заданные направления составляют с искомой осью углы α_1 и α_2, которые равны друг другу. Выразим косинусы углов α_1 и α_2 по формуле (1.3.3) и приравняем друг другу. Решение полученного уравнения дает следующее выражение для искомой долготы φ_0:

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \frac{\sin\rho_1\cos\varphi_1 - \sin\rho_2\cos\varphi_2}{\sin\rho_2\sin\varphi_2 - \sin\rho_1\sin\varphi_1}.$$

Точка другого выхода оси является диаметрально противоположной (см. задачу 12).

Вычисление угла поворота ω оси целесообразно выполнить, как и в решении задачи 9, изменив плоскость проекций перемещением полюса в точку выхода оси. Искомый угол поворота ω равен абсолютной величине разности азимутов заданных направлений относительно новой плоскости проекций, которая выражается формулой (1.3.19).

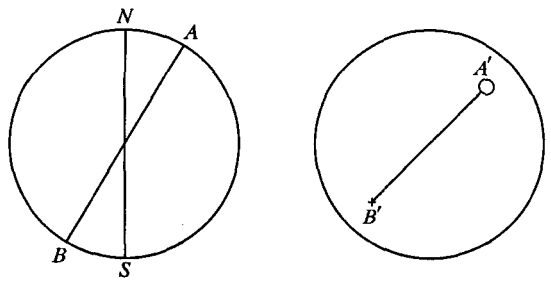
Задача 12. Задана точка сферы проекций со сферическими координатами ρ_A и φ_A. Вычислить сферические координаты ρ_B и φ_B точки, диаметрально противоположной данной.

Эта задача входит как этап в некоторые из предыдущих задач, а также имеет самостоятельное значение.

Решение. Диаметрально противоположные точки по определению лежат на концах диаметра сферы. Если эти точки не совпадают с полюсами сферы проекций, всегда существует единственная плоскость, содержащая данный диаметр и полярную ось. Сечение сферы проекций этой плоскостью наглядно показывает, что долготы (азимуты) диаметрально противоположных точек различаются на 180° (рис. 1.3.10). Если азимут φ_A заданной точки меньше 180°, то азимут диаметрально противоположной точки φ_B получается простым сложением $\varphi_B = \varphi_A + 180°$. Если же азимут φ заданной точки превышает 180°, то сложение проводится по модулю 360° и азимут φ_B вычисляется по формуле $\varphi_B = \varphi_A - 180°$.

Полярные углы диаметрально противоположных точек ρ_A и ρ_B являются взаимно дополнительными до 180° (рис. 1.3.10). Сле-

довательно, координата ρ_B диаметрально противоположной точки всегда вычисляется так: $\rho_B = 180° - \rho_A$.



а *б*

Рис. 1.3.10. К решению задачи 12:

а — сечение сферы проекций, содержащее диаметрально противоположные точки A и B. Точки N и S — северный и южный полюсы сферы; *б* — круг стереографической проекции. Точки A' и B' — стереографические проекции диаметрально противоположных точек A и B

Если же заданная точка находится на любом из полюсов проекций, то их сферические координаты ρ_A и ρ_B имеют значения 0° и 180°. Долготы φ_A и φ_B являются неопределенными.

Работа с программным комплексом

Программный комплекс реализован в рамках интегрированной среды *Delphi*. Работа начинается щелчком левой клавиши «мыши» по ярлыку StereoGraph, расположенного на рабочем столе персонального компьютера. При этом на экране дисплея открывается основное окно, предназначенное для управления программным комплексом.

Основное окно программы состоит из двух основных частей: управляющей (правой) и отображающей (левой). Левая часть окна отображает сетку Вульфа. Если поместить курсор на шаблон, то в верхнем левом углу отображающей части появится дополнительное поле со сферическими координатами (ρ и φ) той точки круга проекций, на которую указывает курсор.

Скроллинг позволяет повернуть шаблон сетки Вульфа на определенный угол. Однократное нажатие на любую из кнопок прокрутки приводит к повороту шаблона в соответствующую сторону на угол равный 1°. При этом в окне также поддерживается изображение первоначального положения сетки Вульфа.

Правая часть основного окна содержит 4 страницы, на которых расположены элементы управления, реализующие разделы программного комплекса: «Список», «Две точки», «Полюс» и «Печать». Переключение страниц осуществляется щелчком левой клавиши

«мыши» по вкладке с названием страницы в верхней части управляющей области. При этом соответствующим образом изменяется и содержание области отображения. Для перемещения по заголовкам страниц используются кнопки прокрутки.

Страница «Список». Эта страница позволяет задавать сферические координаты точек на сфере проекций. Для ввода координат точки курсор «мыши» помещается в область отображения на шаблон сетки Вульфа. Сферические координаты (ρ и φ) текущей точки, на которую указывает курсор «мыши», показаны в верхнем левом углу отображающей части. Щелчок левой кнопки «мыши» позволяет добавить в список координаты точки, находящейся в верхнем полушарии. Для ввода координат точек нижнего полушария требуется во время щелчка удерживать нажатой клавишу «Shift». После ввода в список сферических координат точки в области отображения появляется стереографическая проекция этой точки. Точки верхнего полушария изображаются кружочками, точки нижнего — крестиками. Около каждой проекции ставится номер, соответствующий номеру точки в списке правой части окна.

Выделение строчек списка с помощью левой кнопки «мыши» приводит к изменению цвета соответствующих стереографических проекций. Щелчок правой кнопкой «мыши» в поле списка дает возможность загрузить из внешнего текстового файла заранее подготовленный набор сферические координаты точек. Файл данных может быть отредактирован в любом текстовом редакторе.

Страница «Две точки». В верхней части этой страницы имеются поля, предназначенные для ввода с клавиатуры сферических координат двух точек сферы проекций. Поля для полярного угла и долготы (азимута) обозначены соответственно буквами ρ и φ. Значения координат должны задаваться в угловых градусах. Допускается ввод дробной части угла, отделенной точкой.

Переход между полями осуществляется «мышью» либо с клавиатуры при помощи клавиши «Tab». После записи чисел в соответствующих полях следует нажать клавишу «Enter».

Каждая пара координат, идентифицирующая точку, объединена рамкой определенного цвета. Верхняя рамка имеет зеленый цвет, вторая — красный. Соответствующие стереографические проекции в области отображения изображаются теми же цветами.

Расположенная ниже на странице область желтого цвета предназначена для вывода результатов решаемой задачи. Числовые значения углов представляются с точностью до одной угловой секунды.

Для выбора решаемой кристаллографической задачи еще ниже размещена панель с заголовком «Решаемая задача», содержа-

щая триггерный список. После ввода сферических координат двух исходных точек сферы следует выбрать определенный пункт из триггерного списка, соответствующий поставленной задачи. Программа выполнит необходимые вычисления и построит соответствующие стереографические проекции в области отображения.

Пункт «Угловое расстояние» позволяет вычислить указанную величину для заданных точек с точностью до угловой секунды. Числовое значение искомого углового расстояния выдается на желтое поле. Грубую проверку результата можно осуществить, повернув шаблон сетки Вульфа так, чтобы обе точки оказались на одном меридиане. Затем остается непосредственно подсчитать по сетке Вульфа угловое расстояние между данными точками.

Пункт «Дуга большого круга» служит для расчета стереографической проекции такой дуги, проходящей через заданные точки. В поле результата выдаются сферические координаты полюса искомого большого круга, в области отображения прорисовывается желтым цветом соответствующая дуга. Половина большого круга, принадлежащая верхней полусфере, изображается сплошной линией, принадлежащая нижней полусфере — штриховой линией. Также на сетке отображается стереографическая проекция найденного полюса, которая обозначается буквой «P».

Пункт «Плоскость отражения» строит в области отображения стереографическую проекцию зеркальной плоскости, относительно которой симметричны заданные точки. Вычисленные сферические координаты полюса этой плоскости выводятся в поле результатов. Кроме того, в области отображения строится желтым цветом стереографическая проекция этого полюса.

Пункт «Ось 2» позволяет вычислять сферические координаты точки, в которой пересекается верхняя полусфера проекций и поворотная оси 2-го порядка, относительно поворота вокруг которой симметричны заданные точки. Эти сферические координаты выводятся в поле результата, а в области отображения строится стереографическая проекция выхода этой оси через верхнюю полусферу. Проекция точки выхода обозначается буквой «A».

Пункт «Совмещение кругов» служит для расчета ориентации оси, поворотом вокруг которой совмещаются две дуги больших кругов. Каждый из кругов должен быть задан сферическими координаты своих полюсов, которые записываются в поля ввода исходных данных. Стереографические проекции обоих полюсов и соответствующие большие круги отображаются цветами рамок исходных сферических координат. Программа вычисляет сферические координаты выхода искомой оси через верхнюю полусферу и угол поворота α. Результаты выводятся в поле результатов (желтого цвета). Кроме того, в области отображения (на сетке Вульфа)

строятся желтым цветом стереографические проекции точек выхода найденной поворотной оси и плоскости, перпендикулярной найденной поворотной оси. Около проекций точек выхода оси ставятся буквы «L».

Пункт «Ось в плоскости проекций» рассчитывает положение оси, лежащей в плоскости проекций, которая связывает поворотом заданные точки. Также программа проводит вычисление угла поворота α. Координата φ (азимут) выхода искомой оси и значение угла α выводятся в поле результатов. В левой области отображаются стереографические проекции заданных точек соответствующими цветами. Стереографические проекции одной из точек выхода найденной оси и перпендикулярной ей плоскости изображаются желтым цветом. Около проекции точки выхода изображается буква «L».

Пункт «Перемена плоскости» предназначен для пересчета сферических координат точки сферы при изменении плоскости проекций. Поля ввода в зеленой рамке служат для ввода сферических координат полюса новой плоскости проекций. В полях ввода внутри красной рамки устанавливаются сферические координаты произвольной точки. Программа проводит вычисление сферических координат относительно новой системы координат, которая связана с новой плоскостью проекций. Новые координаты выдаются в поле результатов. В левой части окна отображаются соответствующими цветами стереографические проекции полюса и точек со старыми и новыми координатами. Около проекции точки с новыми координатами ставится буква «N».

Пункт «Поворот точки» служит для вычисления сферических координат точек, которые получаются из единственной заданной поворотами вокруг оси N-го порядка. В полях ввода внутри зеленой рамки задаются сферические координаты точки выхода оси через верхнюю полусферу проекций, в полях ввода внутри красной рамки задаются сферические координаты точки, которая должна поворачиваться. В дополнительное поле ввода «угол поворота», размещенное внизу правой части окна, записывается значение элементарного угла поворота $360/N$ вокруг заданной оси. В левой части окна на сетке Вульфа отображаются желтым цветом стереографические проекции всех искомых $N-1$ точек. Для получения сферических координат полученных точек следует подвести к их проекциям курсор «мыши» и прочитать числовые значения в левом верхнем углу области отображения.

Страница «Полюс». Эта страница служит для решения кристаллографических задач, в которых исходной является одна точка сферы проекций.

Вверху страницы «Полюс» имеются два поля, предназначенные для ввода с клавиатуры сферических координат исходной

точки. В той же рамке темно-розового цвета находится переключатель с подписью «Отображать полюс». Щелчок левой клавишей «мыши» при наведенном на переключатель курсоре приводит к отображению в области сетки Вульфа стереографической проекции заданной точки. При этом в квадрате переключателя устанавливается «галочка».

Ниже находится панель зеленого цвета с переключателем и подписью «Отображать большой круг». При включении данного переключателя в левой области основного окна отобразится стереографическая проекция большого круга, полюсом которой является заданная точка.

Еще ниже располагается желтая панель с переключателем и подписью «Отображать малый круг». Рядом размещено поле для ввода радиуса круга в угловых градусах. При включении на сетке Вульфа отобразится стереографическая проекция искомого малого круга, центр которого находится в заданной точке.

Цвета стереографических проекций отображаемых элементов совпадают с цветами соответствующих панелей.

Страница «Печать». Последняя страница правой части основного окна содержит единственную кнопку «Печатать сетку». При ее нажатии с помощью курсора «мыши» открывается стандартное окно «Печать» с настройками принтера, подключенного к используемому компьютеру. Нажатие кнопки «ОК» приводит к выводу на принтер области сетки Вульфа со всеми находящимися на ней стереографическими проекциями.

Задание

1. Изучить методику использования стереографической проекции для решения задач кристаллографии по имеющейся учебной литературе. Освоить приемы практической работы с калькой и шаблоном сетки Вульфа.

2. Построить на кальке с помощью сетки Вульфа стереографические проекции нескольких направлений, заданных сферическими координатами. Затем выполнить отображение тех же точек, используя страницу «Список» программного комплекса. Список точек предлагается преподавателем. Проверить совпадение изображений точек на кальке и экране дисплея.

3. Измерить угловые расстояния между парами направлений из заданного списка. Измерения выполнить сначала на кальке с помощью сетки Вульфа, затем используя страницу «Две точки» и пункт «Угловое расстояние» программного комплекса.

4. Построить дугу большого круга, полагая полюсом заданную точку стереографической проекции. Сначала прочертить дугу на кальке, затем изобразить программным путем, используя страницу «Полюс».

5. Построить полюс большого круга, проходящего через две заданные точки сферы. Выполнить на кальке, проверить по программе, используя страницу «Две точки» и пункт «Дуга большого круга».

6. По двум парам точек сферы построить две дуги больших кругов. Измерить угол между этими дугами. Все необходимые построения сначала выполнить на кальке. Затем использовать страницу «Две точки» и пункт «Совмещение кругов».

7. Построить на кальке «малый круг» заданного углового радиуса вокруг стереографической проекции заданного направления. После построения на кальке, использовать страницу «Полюс» программного комплекса.

8. Новая плоскость проекций задается сферическими координатами ее полюса ρ_0, φ_0. Найти новые сферические координаты направлений, приведенных в списке, заданным преподавателем. Для одной точки сферы выполнить построения на кальке, для всех — использовать страницу «Две точки» и пункт «Перемена плоскости».

9. По заданным сферическим координатам двух направлений вычислить сферические координаты оси, расположенной в плоскости проекций, поворотом вокруг которой совмещаются данные направления. Найти величину угла поворота. Выполнить задание непосредственным построением на кальке и программным путем, используя страницу «Две точки» и пункт «Ось в плоскости проекции».

10. По заданным сферическим координатам двух направлений построить стереографическую проекцию плоскости отражения, относительно которой симметричны данные направления. Вычислить сферические координаты полюса плоскости. После построения на кальке использовать страницу «Две точки» и пункт «Плоскость отражения».

11. По заданным сферическим координатам двух направлений построить стереографическую проекцию оси 2-го порядка, поворотом вокруг которой совмещаются данные направления. Вычислить сферические координаты выхода оси из сферы проекций. Выполнить построения на кальке и использовать страницу «Две точки» и пункт «Ось 2».

12. Заданы сферические координаты поворотной оси N-го порядка и сферические координаты некоторой точки на поверхности сферы проекций. Вычислить сферические координаты точек сферы, которые получаются поворотами вокруг заданной оси. Исходные сферические координаты и порядок оси задаются преподавателем. Одну точку получить построением на кальке, все — используя страницу «Две точки»и пункт «Поворот точки» программного комплекса.

Список литературы

1. Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.
2. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография.—М.: Высшая школа, 1972, 356 с.
3. Флинт Е. Е. Практическое руководство по геометрической кристаллографии.—М.: Госгеолтехиздат, 1956, 208 с.
4. Волынский Б. А. Сферическая тригонометрия.—М.: Наука, 1977, 136 с.
5. Розенфельд Б. А., Сергеева Н. Д. Стереографическая проекция.—М.: Наука, 1973.
6. Тархова Т. Н. Стереографическая проекция и сетка Вульфа.—Горький: Изд-во ГГУ, 1974, 26 с.

Приложение 1.3.1

Сетка Вульфа

Сетка Вульфа может быть получена как стереографическая проекция сферы с нанесенной на нее градусной сеткой параллелей и меридианов. Для получения сетки Вульфа сферу следует расположить таким образом, чтобы оба полюса сферы расположились на окружности, ограничивающей круг проекций. При этом полярная ось сферы совмещается с осью декартовой системы координат на круге проекций (см. рис. 1.3.3). Ось X оказывается лежащей в экваториальной плоскости проецируемой сферы. Точка зрения стереографической проекции имеет декартовые координаты $(0, 0, R)$, где R — радиус сферы.

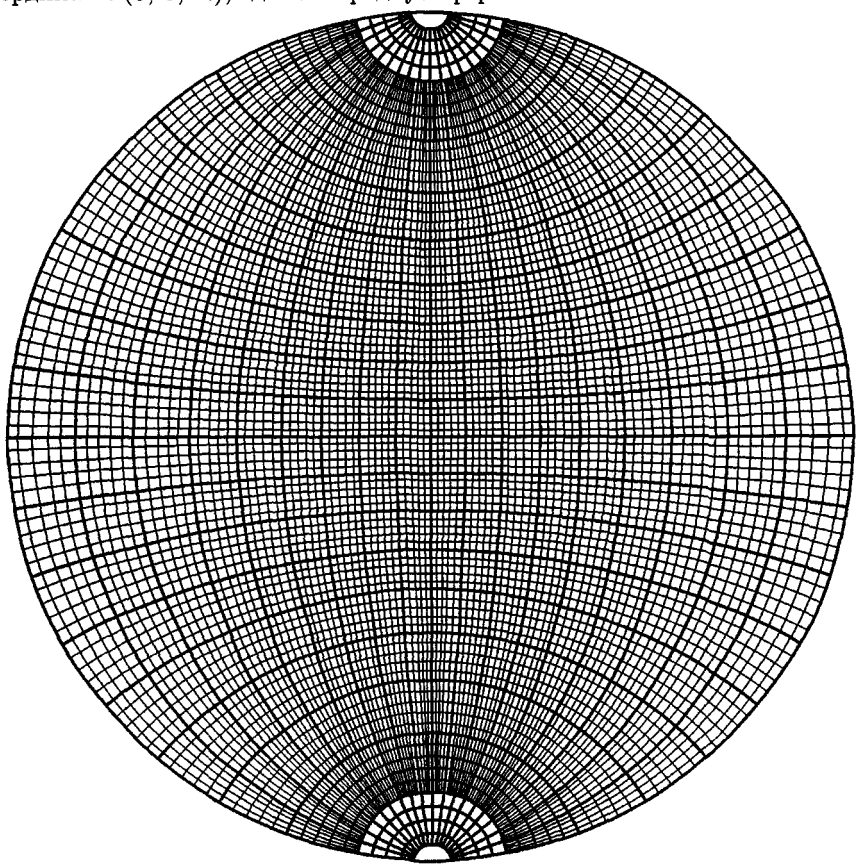


Рис. 1.3.11. Сетка Вульфа

Далее по приведенным выше правилам строятся стереографические проекции параллелей и меридианов полусферы, расположенной над кругом проекций. Проекции меридианов строятся как проекции дуг больших кругов, проекции параллелей — как проекции малых кругов. В результате на круге проекций образуется сетка Вульфа, изображенная на рис. 1.3.11.

1.4. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Н. В. Сомов, Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение точечной симметрии кристаллов с использованием компьютерной программы *PointGroups*.

Операции и элементы симметрии

Операции симметрии — это преобразование пространства, при котором каждой его точке ставится в соответствие эквивалентная точка по определенному закону. В трехмерном пространстве операциями симметрии могут быть повороты вокруг некоторой оси, отражения относительно плоскости, инверсия в точке, параллельный перенос всего пространства (трансляция), а также комбинации любых из перечисленных преобразований.

Элементом точечной симметрии называется геометрическое место точек кристаллического пространства, неподвижных при симметрическом преобразовании. Операции поворота отвечает неподвижная прямая — поворотная ось симметрии, операции отражения — зеркальная плоскость симметрии, операции инверсии — центр инверсии (центр симметрии). Для трансляций элементов симметрии не существует.

С каждым элементом симметрии связана некоторая циклическая группа операций. Ее порядок называется порядком элемента симметрии. Например, поворотной оси n-го порядка соответствует группа операций поворотов вокруг оси на углы φ, 2φ, ..., $n\varphi = 360°$. Наименьший угол φ называется элементарным углом поворота оси. В кристаллах он может иметь только значения $\varphi_n = 360°/n$, при $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

Существует три вида осей симметрии: поворотные, зеркально-поворотные и инверсионные. Зеркально-поворотная ось выполняет составное действие, состоящее из поворота на угол φ_n и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси. Инверсионная ось выполняет составное действие, состоящее из поворота на угол φ_n и инверсию в точке.

Элементы симметрии обозначаются следующим образом: центр инверсии в тексте $\overline{1}$, на рисунке — символом C; плоскость симметрии соответственно m и жирной чертой; поворотные оси: 2 — ⬮, 3 — ▲, 4 — ■, 6 — ⬢; инверсионные оси $\overline{3}$ — ▲, $\overline{4}$ — ◈, $\overline{6}$ — ◬. Зеркально-поворотные оси находятся во взаимно однозначном соответствии с инверсионными осями: $\overset{\circ}{1} = \overline{2}$, $\overset{\circ}{2} = \overline{1}$, $\overset{\circ}{3} = \overline{6}$, $\overset{\circ}{4} = \overline{4}$, $\overset{\circ}{6} = \overline{3}$.

Операции симметрии обозначают через элементы симметрии. Операция поворота обозначается цифрой, соответствующей порядку оси симметрии, операция отражения в плоскости — символом m и операция инверсии в точке — символом $\bar{1}$. Подстрочный индекс у оси симметрии указывает направление, вдоль которого идет эта ось. Одна буква соответствует направлению оси кристаллографической системы координат, две буквы — диагонали квадранта, три буквы — диагонали октанта. Отрицательное направление координатной оси отмечается чертой над буквой. Надстрочный индекс определяет порядок операции симметрии. Например, 2_x, $2_{x\bar{y}}$, $3^1_{x\bar{y}z}$, 6^2, 4^{-1}. Подстрочный индекс у плоскости симметрии (m_x, m_{xy}) определяет направление, параллельно которому идет нормаль к этой плоскости.

Матричный метод описания операций симметрии

Преобразование кристаллического пространства можно описать эквивалентным преобразованием связанной с ним системы координат с помощью матриц. В результате симметрического преобразования координатная система xyz перейдет в систему XYZ, а элементарная ячейка, заданная векторами $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ в системе xyz, преобразуется в системе XYZ в ячейку с векторами $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$. Новые оси выражаются через старые векторными формулами

$$\mathbf{A} = \alpha_{11}\mathbf{a} + \alpha_{12}\mathbf{b} + \alpha_{13}\mathbf{c},$$
$$\mathbf{B} = \alpha_{21}\mathbf{a} + \alpha_{22}\mathbf{b} + \alpha_{23}\mathbf{c},$$
$$\mathbf{C} = \alpha_{31}\mathbf{a} + \alpha_{32}\mathbf{b} + \alpha_{33}\mathbf{c}.$$

Коэффициенты α_{ij} образуют квадратную матрицу, которая сопоставляется данной операции симметрии. Детерминант матрицы равен $|\alpha_{ij}| = \pm 1$. Если $|\alpha_{ij}| = 1$, то операция симметрии называется операцией первого рода, если $|\alpha_{ij}| = -1$ — второго рода.

Примем за координатную систему кристаллографическую систему координат. В этой системе коэффициенты матрицы α_{ij} будут иметь значения 0, 1, -1, поскольку операции симметрии просто переставляют между собой координатные оси и выполняются соотношения $|\mathbf{a}| = |\mathbf{A}|$, $|\mathbf{b}| = |\mathbf{B}|$ и $|\mathbf{c}| = |\mathbf{C}|$.

В силу относительности движения системы координат и кристалла, матрица, описывающая вращение системы координат против часовой стрелки, будет описывать движение тела по часовой стрелке относительно неподвижной системы координат. В обозначении операции такого поворота ставится положительный надстрочный индекс. При вращении системы координат по часовой стрелке обозначение операции поворота имеет отрицательный надстрочный индекс.

Сопоставляя каждой операции симметрии матрицу, получим множество матриц, которое образует группу относительно опера-

ций их умножения. В этом случае говорят о матричном представлении кристаллографической группы.

Для матричного описания всех операций симметрии любой кристаллографической группы достаточно использовать матрицы преобразований 48 операций симметрии голоэдрической кубической группы O_h и 24 матрицы, соответствующие всем преобразованиям голоэдрической гексагональной группы D_{6h} (см. приложения 1.4.1 и 1.4.2), поскольку любая из 32 точечных групп симметрии является подгруппой либо O_h, либо D_{6h}.

Два последовательных преобразования кристаллического пространства можно описать, перемножив соответствующие матрицы по закону умножения матриц:

$$c_{ij} = \sum a_{ik} b_{kj}.$$

Полученная матрица описывает операцию симметрии, принадлежащую к этому же групповому множеству.

Точечные группы симметрии

Операции симметрии, оставляющие неподвижной хотя бы одну точку кристаллического пространства, называются точечными. Элементы симметрии кристалла, если их больше одного, должны пересекаться, по меньшей мере, в одной точке, которая остается неподвижной при всех точечных преобразованиях. Элементы и соответствующие им операции точечной симметрии, взаимодействуя по определенным правилам, образуют конечное число возможных комбинаций, которые называют кристаллографическими точечными группами. Число таких групп равно 32. Совокупность элементов симметрии точечной группы принято изображать на стереографической проекции.

Группы обозначаются с помощью специальных символов, которые в краткой форме содержат информацию о всей группе. Для описания группы нет необходимости перечислять все элементы группового множества, а достаточно записать множество порождающих элементов (генераторов). В случае кристаллографических групп за основу обозначений принимают наборы элементов симметрии — осей, плоскостей, центров инверсии — такие, что, перемножая между собой отвечающие им операции симметрии, можно получить все групповое множество. Обычно используют две системы символьных обозначений: по Шенфлису и по Герману-Могену. Вторая принята в качестве международной символики. Помимо этих двух, в учебном процессе используется система обозначений по Бравэ. Список 32 точечных групп и их обозначения в указанных системах приведены в приложении 1.4.3, а стереографические проекции — в приложении 1.4.4.

Программа *PointGroups*

Назначение программы *PointGroups* — построение стереографических проекций элементов симметрии кристаллографических точечных групп симметрии. Программа работает в операционной системе **Windows** с использованием стандартного интерфейса. Для нормального функционирования программы необходимо наличие графической библиотеки **OpenGL**, которая входит обычно в стандартный пакет поставки **Windows**.

Данная программа позволяет выполнить следующие операции: построить стереографическую проекцию элементов симметрии точечной группы симметрии в виде трехмерного изображения и модифицировать полученное изображение (увеличить или уменьшить размер, переместить в плоскости экрана, повернуть вокруг координатных осей). Для построения стереографической проекции реализованы две возможности — с использованием символа точечной группы, выбираемой из списка, и по генераторам, задаваемым в виде матрицы преобразования соответствующей операции симметрии.

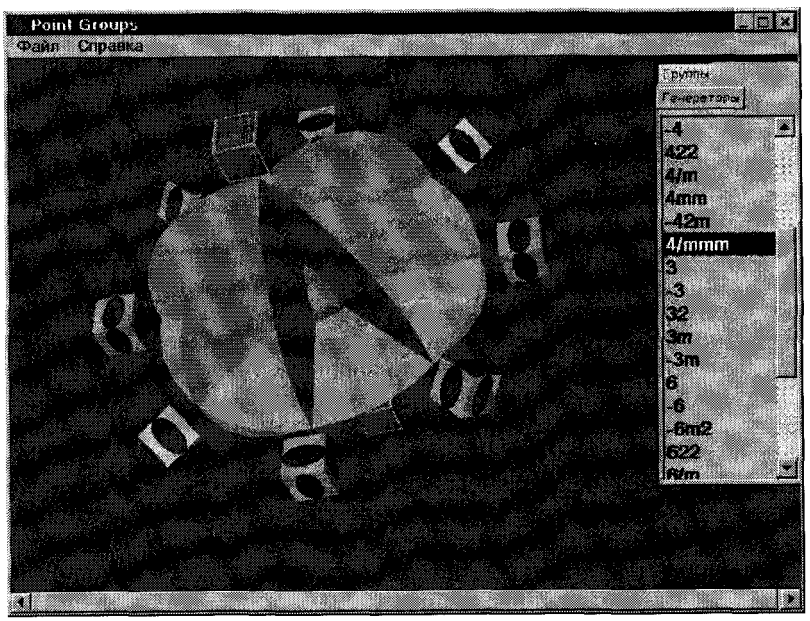


Рис. 1.4.1. Рабочее окно программы *PointGroups*

Для запуска программы необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши по иконке **PointGroups**. На экране дисплея открывается окно (рис. 1.4.1), содержащее главное меню, панель управления и поле изображения.

Главное меню содержит основные функции по управлению программой: сохранение изображения в виде файла, справочную информацию и вызов панели управления изображением.

Панель управления состоит из двух вкладок: **Группы** и **Генераторы**. Для построения стереографической проекции группы необходимо во вкладке **Группы** выбрать символ точечной группы симметрии из списка (щелкнуть два раза левой кнопкой мыши по выбранному символу) или воспользоваться всплывающим меню, выбрав в нем опцию **Построить**. Следует заметить, что символы точечных групп даны в международных обозначениях (по Герману-Могену), а знак инверсии стоит не над символом, а перед ним, т. е., например, символ группы $\bar{4}3m$ имеет вид -43m.

Для построения стереографической проекции точечной группы симметрии по заданным генераторам необходимо активировать вкладку **Генераторы**. Вкладка содержит поля ввода элементов матрицы операции симметрии и список уже введенных генераторов. Введя элементы матрицы операции симметрии, необходимо нажать кнопку **Добавить**, после чего в список генераторов будет добавлена эта матрица. В случае ввода неправильной матрицы или неправильного набора генераторов программа выдаст сообщение об ошибке. Удалить неверно введенную матрицу можно, выделив в списке соответствующий генератор и нажав кнопку **Удалить**. Для полной очистки списка генераторов следует использовать кнопку **Очистить**. Построение стереографической проекции группы выполняется после нажатия на кнопку **Построить**.

Управление изображением осуществляется мышью. Для поворота изображения необходимо нажать левую кнопку мыши и сдвинуть мышь в любом направлении. При этом скорость поворота изображения зависит от скорости перемещения мыши, а направление вращения от того, в какую сторону перемещается мышь. Для увеличения или уменьшения изображения необходимо нажать правую кнопку мыши и переместить мышь вверх или вниз. Если сдвинуть мышь вправо или влево, произойдет смещение изображения в ту же сторону.

Аналогичные операции можно выполнить, вызвав в главном или всплывающем меню диалог управления (опция **Управление...**). Диалог **Управление** состоит из набора движков, которые позволяют осуществлять повороты и смещения изображения. Возможно вращение изображения вокруг координатных осей, а также перемещение изображения вдоль них. Около угловых движков выводится информация о текущем угле поворота (значение по умолчанию — ноль). Перемещение вдоль оси Z увеличивает или уменьшает изображение, поскольку изображение построено с учетом перспективы. Ось Z направлена перпендикулярно плоскости экрана, ось X — вертикально, а ось Y — горизонтально.

Для сохранения результата построения необходимо в меню **Файл** выбрать опцию **Сохранить проекцию...** и поместить сохраняемый файл в папку **PointGroups\Image**.

Задание

1. Построить стереографические проекции точечных групп 2, m, $\frac{2}{m}$ в кристаллографической и минералогической установках.
2. Построить и сравнить стереографические проекции группы $mm2$ на плоскости xy, xz, yz.
3. Построить стереографические проекции для точечных групп $\bar{4}2m$, $\bar{6}m2$, $\bar{4}3m$.
4. Построить стереографические проекции для точечных групп $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$.
5. Построить стереографические проекции кубических точечных групп, используя символ группы.
6. Определить минимальный набор генераторов и построить по ним стереографические проекции точечных групп D_{2h}, D_{4h}, D_{6h}.
7. Определить минимальный набор генераторов для кубических точечных групп и построить по ним стереографические проекции.
8. Построить стереографические проекции точечных групп D_n, используя генераторы.
9. Построить стереографические проекции точечных групп C_{nv} и C_{nh}, используя генераторы.

Список литературы

1. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.

Приложение 1.4.1

Матрицы операций симметрии точечной группы O_h

1
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\overline{1}$
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2_x
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2_y
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2_z
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2_{xy}
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$2_{x\bar{y}}$
$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2_{xz}
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$2_{x\bar{z}}$
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

2_{yz}
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$2_{y\bar{z}}$
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

m_x
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

m_y
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

m_z
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

m_{xy}
$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$m_{x\bar{y}}$
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

m_{xz}
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$m_{x\bar{z}}$
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

m_{yz}
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$m_{y\bar{z}}$
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

4_x
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

4_x^{-1}
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\overline{4}_x$
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\overline{4}_x^{-1}$
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

4_y
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

4_y^{-1}
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\overline{4}_y$
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\overline{4}_y^{-1}$
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$4_z \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad 4_z^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \overline{4}_z \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \overline{4}_z^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$3_{xyz} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad 3_{xyz}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{xyz} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{xyz}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$3_{\overline{x}yz} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad 3_{\overline{x}yz}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{\overline{x}yz} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{\overline{x}yz}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$3_{\overline{x}\,\overline{y}z} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad 3_{\overline{x}\,\overline{y}z}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{\overline{x}\,\overline{y}z} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{\overline{x}\,\overline{y}z}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$3_{x\overline{y}z} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad 3_{x\overline{y}z}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{x\overline{y}z} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{3}_{x\overline{y}z}^{-1} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Приложение 1.4.2

Матрицы операций симметрии точечной группы D_{6h}

$$1 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \overline{1} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad 2_x \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad 2_y \quad \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$2_u \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad 2_z \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad 2_{x\overline{y}} \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad 2_{xu} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

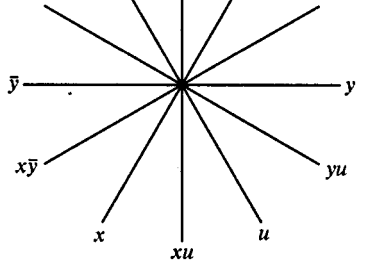
$$2_{yu}\begin{pmatrix}-1&0&0\\1&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\quad m_x\begin{pmatrix}-1&0&0\\1&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad m_y\begin{pmatrix}1&1&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad m_u\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$m_z\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\quad m_{x\bar{y}}\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad m_{xu}\begin{pmatrix}-1&-1&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad m_{yu}\begin{pmatrix}1&0&0\\-1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$3_z\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad 3_z^{-1}\begin{pmatrix}-1&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \bar{3}_z\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\quad \bar{3}_z^{-1}\begin{pmatrix}1&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$6_z\begin{pmatrix}1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad 6_z^{-1}\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\quad \bar{6}_z\begin{pmatrix}-1&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\quad \bar{6}_z^{-1}\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

Примечание к приложениям 1.4.1 и 1.4.2. Операции симметрии обозначают через элементы симметрии. Операция поворота обозначается цифрой, соответствующей порядку оси симметрии, операция отражения в плоскости — символом m и операция инверсии в точке — символом $\bar{1}$. Подстрочный индекс у оси симметрии указывает направление, вдоль которого идет эта ось. Одна буква соответствует направлению оси кристаллографической системы координат, две буквы — диагонали квадранта, три буквы — диагонали октанта. Отрицательное направление координатной оси отмечается чертой над буквой. Надстрочный индекс определяет порядок операции симметрии. Например, 2_x, $2_{x\bar{y}}$, $3^1_{x\bar{y}z}$, 6^2, 4^{-1}.



Подстрочный индекс у плоскости симметрии (m_x, m_{xy}) определяет направление, вдоль которого идет нормаль к этой плоскости. Обозначение направлений в плоскости xy для гексагональных групп показано на рисунке.

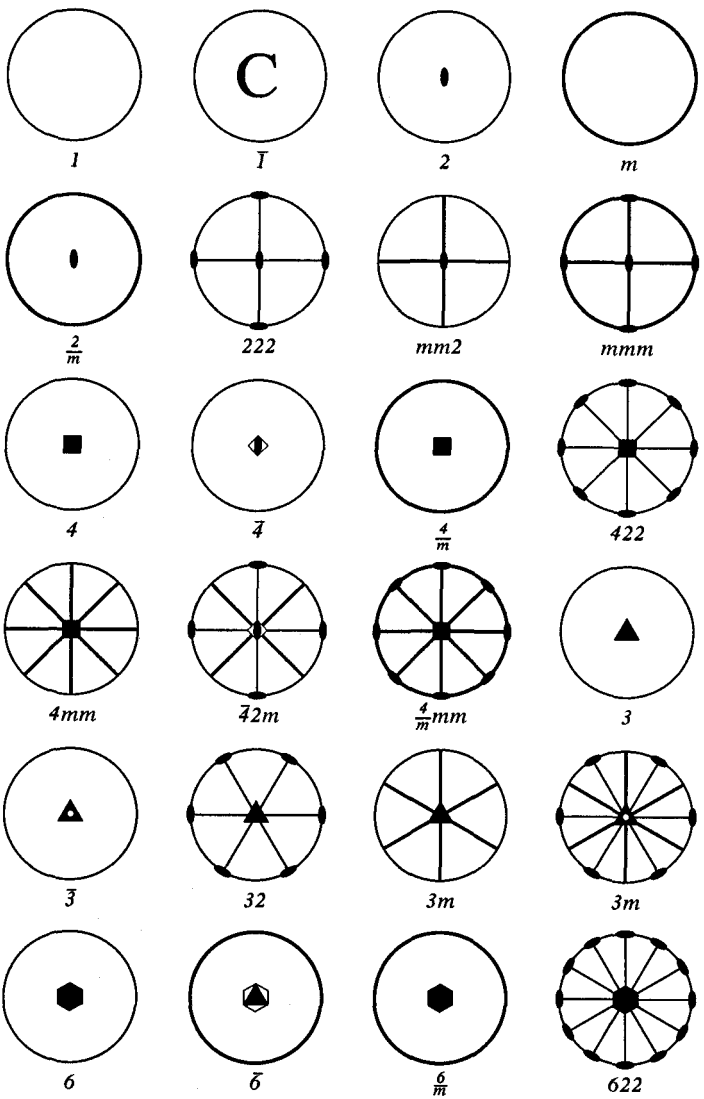
Приложение 1.4.3

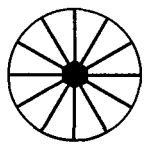
32-точечные группы симметрии

№	Сингония	Обозначения			Порядок группы
		По Шенфлису	По Герману-Могену	По Бравэ	
1	Триклинная	C_1	1	L_1	1
2		C_i	$\bar{1}$	C	2
3	Моноклинная	C_2	2	L_2	2
4		C_s	m	P	2
5		C_{2h}	$2/m$	L_2PC	4
6	Ромбическая	D_2	222	$3L_2$	4
7		C_{2v}	$mm2$	L_22P	4
8		D_{2h}	mmm	$3L_23PC$	8
9	Тетрагональная	C_4	4	L_4	4
10		C_{4h}	$4/m$	L_4PC	8
11		D_4	422	L_44L_2	8
12		C_{4v}	$4mm$	L_44P	8
13		D_{4h}	$4/mmm$	L_44L_25PC	16
14		S_4	$\bar{4}$	L_{4i}	4
15		D_{2d}	$\bar{4}2m$	$L_{4i}2L_22P$	8
16	Тригональная	C_3	3	L_3	3
17		C_{3i}	$\bar{3}$	$L_{3i}C$	6
18		D_3	32	L_33L_2	6
19		C_{3v}	$3m$	L_33P	6
20		D_{3d}	$\bar{3}m$	$L_{3i}3L_23PC$	12
21	Гексагональная	C_6	6	L_6	6
22		C_{6h}	$6/m$	L_6	12
23		D_6	622	L_66L_2	12
24		C_{6v}	$6mm$	L_66P	12
25		D_{6h}	$6/mmm$	L_66L_27PC	24
26		C_{3h}	$\bar{6}$	L_3P	6
27		D_{3h}	$\bar{6}m2$	L_33L_24P	12
28	Кубическая	T	23	$3L_24L_3$	12
29		T_h	$m3$	$3L_24L_33PC$	24
30		O	432	$3L_44L_36L_2$	24
31		T_d	$\bar{4}3m$	$3L_{4i}4L_36P$	24
32		O_h	$m3m$	$3L_44L_36L_29PC$	48

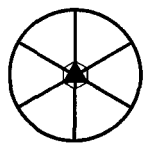
Приложение 1.4.4

Стереографические проекции 32-точечных групп симметрии

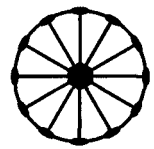




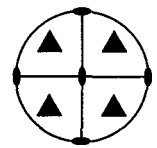
6mm



$\bar{6}m2$

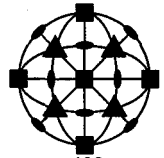


$\frac{6}{m}mm$

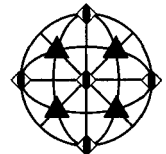


23

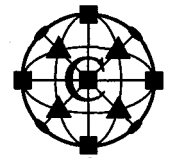
m3



432



$\bar{4}3m$



m3m

1.5. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение простых форм кристаллов, их компьютерное моделирование с помощью программы XRSHAPE и моделирование реальной формы кристаллов.

Простые формы кристаллов

Для многих природных и синтетических кристаллов характерны четкие постоянные формы в виде многогранников с плоскими гранями, прямыми ребрами и острыми вершинами и та или иная степень симметрии. Такие формы — одна из характернейших особенностей кристаллов, обусловленная их атомным строением по законам периодической решетки.

Кристаллы одного и того же вещества, выращенные в разных условиях или в присутствии примеси, могут иметь существенно различные кристаллические формы. Это можно проследить на кристаллах поваренной соли. Она вырастает из раствора, как правило, в виде кубов (рис. 1.5.1*а*). Если раствор содержит в качестве примеси немного мочевины, то кристаллы соли имеют уже

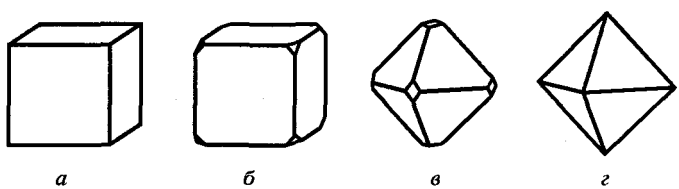


Рис. 1.5.1. Переход огранки кристалла из одной простой формы в другую

иную форму — это кубы, у которых вершины срезаны небольшими треугольными гранями (рис. 1.5.1*б*). Чем выше содержание мочевины в растворе, тем крупнее эти грани, притупляющие вершины куба (рис. 1.5.1*в*), и при достаточном количестве мочевины только они составляют огранение кристалла, который таким образом приобретает форму октаэдра (рис. 1.5.1*г*).

Кристаллические многогранники представляют собой *простые формы* и их комбинации.

Пусть кристаллическое пространство инвариантно относительно пространственной группы, принадлежащей точечному кристаллографическому классу G. Если рассматривать кристалл как многогранник, то характерные размеры системы оказываются много

большими, чем трансляции решетки, и можно считать, что пространство инвариантно относительно точечной группы G.

Рассмотрим некоторую плоскость в кристаллическом пространстве. Всеми операциями симметрии группы G она размножится в N симметрично-эквивалентных плоскостей. Эти плоскости ограничат часть кристаллического пространства в виде многогранника с одинаковыми симметрично-эквивалентными гранями. Такой многогранник называется простой формой.

Если в качестве исходных взять K плоскостей, то размноженные всеми операциями симметрии группы G они образуют многогранник, состоящий из K множеств симметрично-эквивалентных граней. Такой многогранник образован *комбинацией простых форм.*

Исходная плоскость может быть расположена произвольным или специальным образом, т. е. параллельно, перпендикулярно или равнонаклонно к элементам симметрии группы G. В соответствии с этим различают *общие* и *частные* простые формы.

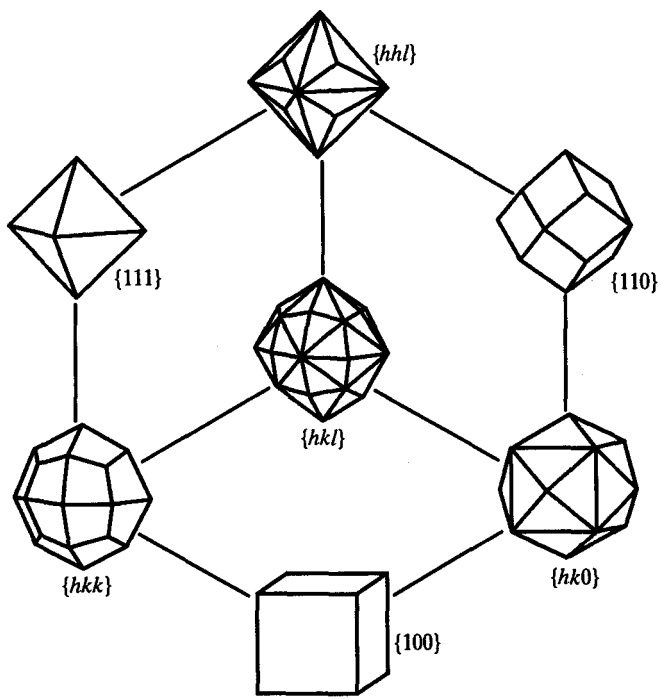


Рис. 1.5.2. Взаимосвязь между простыми формами в группе O_h

Между общими и частными формами данной группы точечной симметрии существует взаимосвязь. Какая-либо форма мо-

жет быть получена соответствующими преобразованиями граней из других простых форм. Рисунок 1.5.2 иллюстрирует сказанное на примере простых форм кубической гексаоктаэдрической группы O_h — $m3m$. *Гексаоктаэдр* $\{hkl\}$ — общая 48-гранная форма — может быть преобразован путем изменения ориентации исходной грани по отношению к осям третьего и четвертого порядка в *тригон-триоктаэдр* $\{hhl\}$, в *тетрагон-триоктаэдр* $\{hkk\}$ и в *тетрагексаэдр* $\{hk0\}$. Каждая из этих форм связана с двумя другими частными формами: тригон-триоктаэдр с *октаэдром* $\{111\}$ и *ромбододекаэдром* $\{110\}$, тетрагон-триоктаэдр с октаэдром и *кубом* $\{100\}$, тетрагексаэдр с ромбододекаэдром и кубом.

Одни простые формы, так называемые *закрытые* формы (например, различные бипирамиды, тетраэдры и др.), могут встречаться как самостоятельные многогранники, другие — *открытые* (моноэдр, пинакоид, призма, диэдр), могут наблюдаться в кристаллах лишь в комбинации с другими формами.

Каждой сингонии и каждой точечной группе соответствует определенное число простых форм и бесконечное число комбинаций. Всего существует 47 простых форм, отвечающих 32 точечным кристаллографическим группам симметрии. Для каждой группы характерна одна общая простая форма и несколько частных. Совокупность граней, образующих простую форму, можно описать индексами $\{hkl\}$.

Простые формы кристаллов удобно изображать на стереографической проекции. Элементы симметрии группы изображаются обычным образом, а каждая грань простой формы изображается стереографической проекцией ее нормали. Пример построения стереографической проекции простых форм в группе C_{2v} показан на рис. 1.5.3. Выберем исходную грань в самом общем положении по отношению к элементам симметрии и размножим ее всеми элементами симметрии. Получатся четыре симметрично-эквивалентные грани, образующие общую простую форму — ромбическую пирамиду $\{hkl\}$, выходы нормалей к граням которой обозначены цифрами *1*. Если исходную грань выберем параллельно оси второго порядка, то получим четыре грани (обозначены цифрами *2*), образующие частную форму — ромбическую призму $\{hk0\}$. Частная простая форма — диэдр $\{h0l\}$ — получится, если исходная грань будет перпендикулярна к одной плоскости симметрии и наклонена к другой. На рис. 1.5.3 она обозначена цифрами *3*. Исходная грань, параллельная плоскости симметрии, образует частную форму пинакоид $\{h00\}$, грани которого

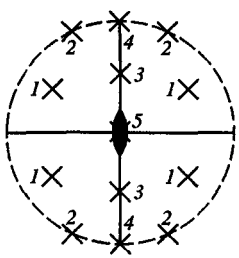


Рис. 1.5.3. Простые формы группы C_{2v} на стереографической проекции

обозначены цифрами *4*. Исходная грань, перпендикулярная оси второго порядка, образует моноэдр с единственной гранью $\{00l\}$ (цифра *5*).

Простые формы, для которых индексы имеют переменные значения, теоретически могут встречаться в кристаллах в бесконечном множестве; их рассматривают как *производные формы* от одной, принятой за *основную*. Основной формой считают наиболее часто встречающуюся в кристаллах данного соединения. Например, если в кристалле наиболее характерной является форма ромбической бипирамиды, грани которой отсекают на осях отрезки a, b, c, то ее принимают за основную с индексами $\{111\}$. Кроме основной ромбической бипирамиды, в кристалле могут встретиться ромбические бипирамиды с другими параметрическими отношениями $ma:nb:pc$, $\{221\}$, $\{232\}$ и т. д. — формы, производные от основной.

В качестве примера рассмотрим простые формы в ромбической сингонии, имеющей три точечные группы: ромбо-бипирамидальную D_{2h} — mmm, ромбо-тетраэдрическую D_2 — 222 и ромбопирамидальную C_{2v} — $mm2$.

Общей формой в группе D_{2h} является ромбическая бипирамида $\{hkl\}$. Она и ее стереографическая проекция показаны на рис. 1.5.4. Примем в качестве исходной грань (111) в общем положении и размножим ее элементами симметрии. В результате получим основную ромбическую бипирамиду с индексами $\{111\}$, образованную гранями (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}\,\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\,\bar{1}1)$, $(\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})$. Остальные формы этой группы получим, соответствующим образом видоизменяя производные бипирамиды. Увеличивая параметрический коэффициент $p = \infty$ по кристаллографической оси c, получим частную форму — *ромбическую призму* с индексами $\{hk0\}$ для производной и $\{110\}$ для основной. На стереографической проекции этой формы выходы нормалей к граням лежат на периферической окружности. Увеличение коэффициента $n = \infty$ по оси b приведет к ромбической призме с индексами $\{h0l\}$ для производной и $\{101\}$ для основной. Увеличивая коэффициент $m = \infty$ по оси a, получим ромбическую призму с индексами $\{0kl\}$ для производной и $\{011\}$ для основной форм.

Аналогичные изменения коэффициентов до бесконечности по двум осям приводят к частным формам — *пинакоиду* $\{100\}$, *пинакоиду* $\{010\}$ и *пинакоиду* $\{001\}$.

В группе D_2 общая форма называется *ромбическим тетраэдром* или *бисфеноидом*. Ромбический тетраэдр получим из ромбической бипирамиды мысленно продолжая ее грани через одну; эта форма энантиоморфная, т. е. может быть правой и левой (рис. 1.5.4). Подобно ромбической бипирамиде, он представляет

собой закрытую форму с индексами $\{hkl\}$ и $\{h\bar{k}l\}$ для производной и $\{111\}$ и $\{1\bar{1}1\}$ для основной правой и левой форм.

Симметрия этой группы допускает присутствие в ней всех остальных форм ромбо-бипирамидальной группы. Следовательно, в комбинациях с ромбическими тетраэдрами могут встречаться ромбические призмы и пинакоиды.

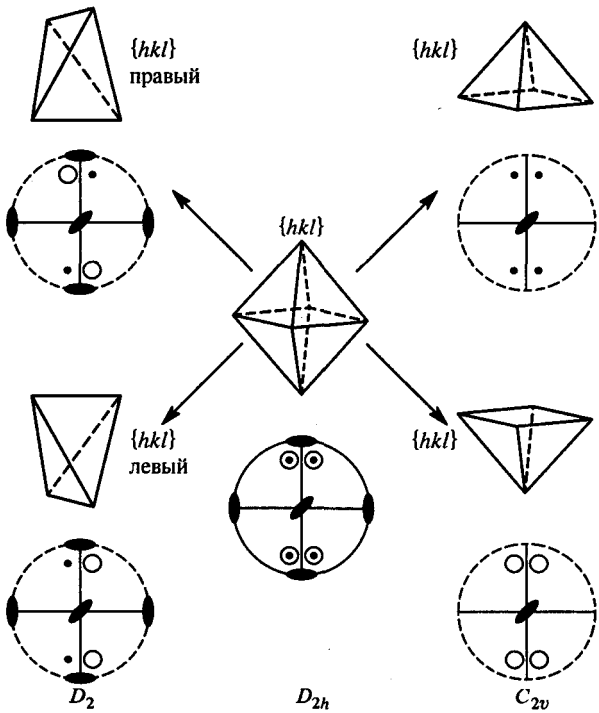


Рис. 1.5.4. Образование ромбических тетраэдров и ромбических пирамид из ромбической бипирамиды и их стереографические проекции

Общая форма группы C_{2v} — *ромбическая пирамида* $\{hkl\}$, имеющая верхние $\{hkl\}$ и нижние $\{h\bar{k}l\}$ разновидности — производные формы от соответствующих основных пирамид $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$ (рис. 1.5.4).

Призмы $\{h0l\}$ и $\{0kl\}$ группы D_{2h} переходят в группе C_{2v} в диэдры $\{h0l\}$ и $\{0kl\}$, имеющие верхние и нижние разновидности. Пинакоид $\{001\}$ вырождается в два моноэдра: верхний $\{001\}$ и нижний $\{00\bar{1}\}$. Призма $\{hk0\}$ и пинакоиды $\{100\}$ и $\{010\}$ переходят из группы D_{2h} без изменений.

Следует отметить, что частные формы ромбической сингонии не являются новыми простыми формами. Моноэдр и пинакоид впервые появляются в триклинной, а диэдр и ромбическая призма — в моноклинной сингониях.

Программа XRSHAPE

Компьютерная программа XRSHAPE из комплекса кристаллографических программ XR95, созданного С. Вебером, предназначена для моделирования формы кристалла. С ее помощью можно на экране компьютера формировать изображение кристалла в виде простой формы или комбинации простых форм. Функции программы позволяют осуществлять следующие операции с изображением: увеличивать и уменьшать его размеры; поворачивать вокруг горизонтальной, вертикальной и перпендикулярной экрану осей; перемещать в плоскости экрана; показывать только ребра; менять цветовую окраску граней и ребер, а также фона; отображать индексы граней (*hkl*).

Программа работает в операционной системе DOS и помещается в каталог XRSHAPE (или по усмотрению пользователя). Для функционирования программы необходимы четыре файла. Файл входных данных **.ind* создается пользователем, а файл **.shp*, содержащий информацию для графического изображения кристалла, формируется программой. Файл *xrshape.cfg* содержит установки параметров программы, которые могут изменяться пользователем. Файл *xrshape.exe* является исполняемым модулем программы.

Для знакомства с работой программы и приобретения навыков моделирования формы кристаллов созданы несколько файлов **.ind*. Например, файл *cub.ind* содержит простую форму куба, *tetraedr.ind* — форму тетраэдра, *octaedr.ind* — форму октаэдра, файлы *testN.ind* содержат более сложные формы или их комбинации. Число подобных файлов будет увеличиваться по мере их создания для всех простых форм. Файлы **.ind* и **.shp* находятся в подкаталоге SHAPE каталога XRSHAPE.

Для запуска программы пользователь должен подвести маркер к файлу *xrshape.exe* и нажать клавишу «Enter».

Файл *.ind. Имя (*) новому файлу присваивается пользователем. Он может быть создан любым внешним редактором или внутренним редактором программы. Информация записывается в бесформатном виде и содержит:

1) параметры кристаллической решетки: a, b, c (Å), α, β, γ (град);

2) полное число граней (*hkl*), образующих огранку кристалла;

3) индексы грани, расстояние d (Å) от условного центра до грани кристалла, код цвета данной грани [0....15].

Пример: файл для простой формы октаэдра — *octaedr.ind*

```
5  5  5  90  90  90
8
 1   1   1  1.5  2
-1  -1  -1  1.5  2
-1   1   1  1.5  4
 1  -1  -1  1.5  4
 1  -1   1  1.5  7
-1   1  -1  1.5  7
 1   1  -1  1.5  6
-1  -1   1  1.5  6
```

При изучении простых форм реального кристалла следует задавать параметры его кристаллической решетки, а идеальных форм и их комбинаций — любые параметры, но в соответствии с сингонией кристаллической решетки (например, кубический кристалл с решеткой 4 4 4 90 90 90, моноклинный кристалл — 2 3 4 90 90 102).

Расстояние d следует задавать одинаковым для всех граней, если необходимо изобразить идеальную простую форму, и разным, если отдается предпочтение развитию каких-то выбранных граней.

Палитра для окраски граней содержит 16 цветов, которые закодированы числами от 0 до 15.

Файл xrshape.cfg. В этом файле содержится 5 параметров, задаваемых пользователем в соответствующей строке после двоеточия:

1) цвет фона рабочего окна экрана [0....15]:;
2) фактор перспективы: [1];
3) угол поворота изображения вокруг осей, град:;
4) цвет линий ребер кристалла [0....15]:;
5) цвет PostScript [0....1]: (только для цветного принтера).

Если пользователь не вносит изменений в этот файл, то при работе используются предыдущие установки.

Рабочий вид экрана. После запуска файла *xrshape.exe* на экране появляется изображение, которое состоит из рабочего окна, вертикального меню в левой части экрана, горизонтального меню в нижней части и вертикальной полоски цветовой палитры (в соответствии с кодировкой [0....15]) в правой части (рис. 1.5.5). В верхней части рабочего окна открыто окно информации, в котором перемещением маркера следует выбрать файл $*.ind$, соответствующий изучаемой форме кристалла. Если нужного файла нет в подкаталоге SHAPE, его можно создать внутренним редактором. Для этого необходимо выбрать любой файл $*.ind$, чтобы закрыть окно информации, и в горизонтальном меню нажать кнопки «options» и «NEW».

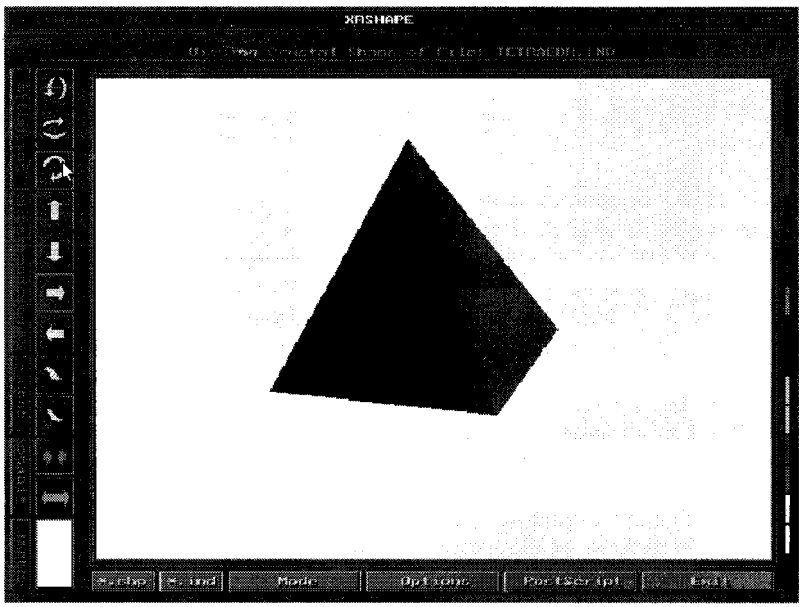


Рис. 1.5.5. Рабочий вид экрана

Вертикальное меню. Активизация любой кнопки меню производится указанием на нее стрелкой маркера и щелчком левой кнопки мыши. Три кнопки «set angle» позволяют поворачивать изображение кристалла вокруг горизонтальной, вертикальной и перпендикулярной экрану осей на угол, заданный пользователем в файле *xrshape.cfg*.

Четыре кнопки «perspective» предназначены для перемещения изображения кристалла в плоскости экрана вверх, вниз, вправо и влево.

Две кнопки «zoom» позволяют увеличить или уменьшить масштаб изображения кристалла.

Кнопка «stereo» не функционирует.

Последовательное нажатие на кнопку «paper» позволяет выбрать цвет фона рабочего окна в соответствии с цветами, показаными на цветовой полоске.

Горизонтальное меню. Выбор кнопок $*.shp$ или $*.ind$ открывает информационное окно с файлами $*.shp$ или $*.ind$, имеющимися в подкаталоге SHAPE программы на данный момент. Пользователь выбирает маркером интересующий его файл и нажимает кнопку «Enter». После этого окно закрывается, а на экране появляется изображение кристалла.

При выборе кнопки «mode» открывается подменю с четырьмя опциями:

transparent — позволяет изображать кристалл в виде набора ребер;

solid — то же, но только ребер переднего плана;

shading — показывает кристалл в виде граней, окрашенных в синий цвет;

user color — показывает кристалл с окраской граней, заданной пользователем в файле **.ind*.

При выборе кнопки «options», открывается подменю с 7 опциями:

line col — позволяет выбрать цвет для ребер многогранника; функционирует аналогично кнопке «paper»;

perspective — задает фактор перспективы; открывается окно, в котором необходимо набрать соответствующее число;

label all — отображает индексы (hkl) граней кристалла;

*write *.shp* — производит запись графической информации в файл **.shp*;

EDITOR — редактор файла данных позволяет изменять информацию в текущем файле **.ind*, не обращаясь к внешнему редактору;

NEW — служит для создания нового файла **.ind* без выхода из программы.

При выборе опций *EDITOR* или *NEW* открывается окно с информацией текущего или нового файла. Маркер мыши следует установить в позицию, которая подлежит редактированию, и щелкнуть левой кнопкой. В появившейся рамочке набрать необходимую информацию и нажать «Enter».

Okay — подтверждает выбранную опцию и закрывает подменю.

Пункт меню «PostScript» формирует файл PostScript, который может быть использован соответствующим графическим редактором для печати изображения.

Выбор «Exit» завершает работу программы XRSHAPE.

Задание

1. Изучить по литературе простые формы кристаллов.

2. Ознакомиться с работой программы XRSHAPE.

3. Научиться создавать файл **.ind* с помощью внутреннего редактора программы EDITOR и создать файл простой формы, отсутствующей в подкаталоге SHAPE.

4. Создать файлы, моделирующие процесс перехода огранки кристалла из одной простой формы в другую на примере рис. 1.5.1. В переходной форме необходимо задавать расстояние d до граней куба и октаэдра разным.

5. Построить модель и создать файлы, моделирующие растущий кристалл, грани которого развиваются с разной скоростью.

Для этого необходимо в каждом последующем файле изменять расстояние d до граней на величину Δd, пропорциональную скорости роста каждой грани.

6. Создать файлы для изображения наиболее встречающейся огранки для какого-либо реального кристалла, например, КДР, эпсомита, квасцов, кварца.

Список литературы

1. Костов И. Кристаллография.—М.: Мир, 1965.
2. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.
3. http://www.jcrystal.com/steffenweber/

1.6. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Н. В. Сомов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является компьютерное исследование псевдосимметричных свойств некоторых атомных структур кристаллов.

Введение

Вопрос о связи геометрического строения кристалла и присущих ему физических свойствах возник давно. Решение этой проблемы принципиально возможно двумя способами. Первый состоит в том, что необходимо решить квантово-механические уравнения, описывающие движения частиц в кристалле. Однако в настоящее время этого сделать нельзя вследствие больших математических и вычислительных трудностей. Другой способ состоит в том, чтобы найти некоторые особенности атомной структуры кристаллов, которые будут кореллировать с величиной некоторых физических свойств кристаллов. Этот способ, хотя и не является общим, тем не менее позволяет получить некоторые полуколичественные результаты.

Информация об атомной структуре кристалла, которую дает рентгеноструктурный анализ (т. е. параметры элементарной ячейки, пространственная группа симметрии, координаты атомов и характеристики их тепловых колебаний), является по существу геометрической. Следовательно, второй способ фактически дает нам информацию о влиянии геометрических характеристик атомной структуры на физические свойства.

Одной из наиболее общих геометрических особенностей кристалла является симметрия, т. е. инвариантность его атомной структуры относительно некоторой группы изометрических преобразований кристаллического пространства. Существует множество научных работ, в которых описывается связь физических свойств с симметрией кристалла. В качестве примера можно привести принцип Неймана, который запрещает наличие некоторого физического свойства в кристаллах с определенной симметрией. Описание симметрии базируется на хорошо разработанном математическом аппарате теории групп.

Естественным является исследование таких особенностей кристаллических структур, которые, являясь структурными, проявляются как симметрические. Такой особенностью является псевдосимметрия, т. е. инвариантность части атомной структуры

(электронной плотности) кристалла относительно некоторой надгруппы группы симметрии кристалла.

Возникновение псевдосимметрии в кристаллических структурах

Существует несколько факторов, приводящих к повышению симметрии части кристаллической структуры. Рассмотрим некоторые из них.

- Наличие специальных параметров элементарной ячейки кристалла. Подобное повышение симметрии происходит за счет того, что некоторые кристаллические структуры имеют параметры элементарной ячейки, мало отличающиеся от параметров более высокосимметричной элементарной ячейки. В этом случае говорят о псевдоромбичности, псевдомоноклинности и т. д. кристаллической структуры.
- Некоторые структуры построены на базе структурных типов, в которые внесены искажения, что понижает симметрию структуры по сравнению с симметрией базового структурного типа. Искажение базовой структуры может происходить за счет смещения некоторых атомов из своих положений или за счет замещения атомов одного сорта атомами другого сорта. Примерами таких соединений является многие кристаллы, построенные на базе искаженных плотнейших упаковок, большинство твердых растворов, значительная часть кристаллов-сегнетоэлектриков в сегнетофазе и др.
- Повышение симметрии части кристаллической структуры происходит в случае наличия правильных систем точек с симметрией более высокой по сравнению с симметрией структуры в целом. Это происходит в том случае, если точки данной правильной системы располагаются специальным образом по отношению к элементам симметрии пространственной группы симметрии кристалла.
- В ряде структур псевдосимметрия возникает за счет того, что инвариантна относительно надгруппы пространственной группы симметрии кристалла совокупность правильных систем точек, по которым располагаются атомы.

Вычисление степени инвариантности кристаллической структуры

Для количественных оценок степени симметричности псевдосимметричных структур относительно заданных изометрических операций симметрии необходимо выразить псевдосимметричные особенности в количественной форме. Такой величиной может быть функционал, принимающий экстремальные значения для полностью симметричных структур и полностью асимметричных.

Для вычисления степени инвариантности кристаллической структуры относительно изометрической операции t можно использовать функционал вида

$$\eta_t[\rho(\mathbf{x})] = \frac{\int\limits_V \rho(\mathbf{x})\rho(\widehat{t}\mathbf{x})\,dV}{\int\limits_V \rho^2(\mathbf{x})\,dV}, \qquad (1.6.1)$$

где под функцией $\rho(\mathbf{x})$ будем понимать функцию электронной плотности кристалла, интегрирование ведется по объему элементарной ячейки V. Функция электронной плотности непрерывна, неотрицательна и периодична во всем пространстве. В числителе дроби стоит свертка двух функций электронной плотности исходной и преобразованной относительно операции t. Знаменатель дроби служит для нормировки значения функционала.

Функционал $\eta_t[\rho(\mathbf{x})]$ показывает, в какой степени вся функция $\rho(\mathbf{x})$ инвариантна относительно изометрической операции $\widehat{t}$. Если функция электронной плотности кристалла полностью инвариантна относительно операции $\widehat{t}$, т. е. если операция $\widehat{t}$ является просто операцией симметрии кристаллической структуры, то $\eta_t[\rho(\mathbf{x})] = 1$. Если $\eta_t[\rho(\mathbf{x})] = 0$, то можно считать, что кристаллическая структура полностью асимметрична относительно данной операции. Структуру будем считать псевдосимметричной, если $\eta_t[\rho(\mathbf{x})] > 0{,}5$.

Вычисление функционала (1.6.1) для трехмерно-периодической функции электронной плотности удобно проводить в обратном пространстве. Для этого представим функцию электронной плотности в виде ряда Фурье:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h,\, k,\, l) \exp\left(-2\pi i \mathbf{r}\mathbf{H}\right), \qquad (1.6.2)$$

где $F(\mathbf{H})$ — структурная амплитуда, $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ — вектор обратной решетки. Суммирование в (1.6.2) ведется по всем узлам обратной решетки. Структурная амплитуда описывается выражением

$$F(h,\, k,\, l) = \sum_{j=1}^{N} f_j(h,\, k,\, l) \exp\left(2\pi i \mathbf{r}_j \mathbf{H}\right), \qquad (1.6.3)$$

где $f_j(h,\, k,\, l)$ — атомный фактор j-го атома структуры, $\mathbf{r}_j$ — координата j-го атома структуры, N — количество атомов структуры.

Подставляя в (1.6.1) выражение для электронной плотности (1.6.2), получим следующее выражение для степени инвариант-

ности кристаллической структуры:

$$\eta_g[\rho(\mathbf{x})] = \frac{\int\limits_V \sum\limits_{\mathbf{H}} F(h,k,l)\exp(-2\pi i\mathbf{rH}) \sum\limits_{\mathbf{M}} F(m,n,p)\exp(-2\pi i\mathbf{r}\hat{t}\mathbf{M})\,dV}{\int\limits_V \Big(\sum\limits_{\mathbf{H}} F(h,k,l)\exp(-2\pi i\mathbf{rH})\Big)^2 dV}, \tag{1.6.4}$$

где $\mathbf{M} = m\mathbf{a}^* + n\mathbf{b}^* + p\mathbf{c}^*$ и $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ — векторы обратной решетки, суммирование ведется по всем узлам обратного пространства. Преобразуя выражение (1.6.4), получим

$$\eta_{\hat{g}}[\rho(\mathbf{x})] = \frac{\int\limits_V \sum\limits_{\mathbf{H}}\sum\limits_{\mathbf{M}} F(h,\,k,\,l)F(m,\,n,\,p)\exp\left[-2\pi i(\mathbf{rH} + \mathbf{r}\hat{t}\mathbf{M})\right]dV}{V\sum\limits_{\mathbf{H}} F(h,\,k,\,l)^2}. \tag{1.6.5}$$

Члены суммы числителя (1.6.5) не равны нулю только в случае, если показатель степени экспоненты равен нулю:

$$\mathbf{rH} = -\mathbf{r}\hat{t}\mathbf{M}. \tag{1.6.6}$$

Выражение (1.6.6) представляет собой систему уравнений связи для индексов $(h,\,k,\,l)$ и $(m,\,n,\,p)$. Таким образом, расписывая, оператор $\hat{t}$ в явном виде и выражая индексы $(m,\,n,\,p)$ через (h,k,l), получаем следующее выражение для вычисления степени инвариантности кристаллической структуры:

$$\eta_{\hat{g}}[\rho(\mathbf{x})] = \frac{\sum\limits_{\mathbf{H}}\left|F(\mathbf{H})F(-\hat{\varphi}\mathbf{H})\exp\left(-2\pi i(\mathbf{H}\tau)\right)\right|}{\sum\limits_{\mathbf{H}}|F(\mathbf{H})|^2}. \tag{1.6.7}$$

Однозначная связь между векторами $\mathbf{H}$ и $\mathbf{M}$ позволяет ограничиться вычислением одной суммы, стоящей в числителе (1.6.5).

Индексы вектора $\mathbf{H} = \{h,\,k,\,l\}$ обратной решетки меняются от $-\infty$ до ∞. Для численного эксперимента приходится ограничивать область изменения индексов, что вносит погрешность в вычисления, которая для большинства атомных структур не превышает $\pm 0{,}02$.

Порядок выполнения работы

В данной работе студентам предлагается исследовать симметрические особенности нескольких кристаллических структур, описываемых различными пространственными группами симметрии. В качестве примера такого исследования рассмотрим кристаллическую структуру KCl, относящуюся к структурному типу

NaCl, информация об этой структуре приведена в файле *nacl.bsd*. Данные о структуре записаны следующим образом:

```
K1CL1 // Название структуры
6.278 6.278 6.278 90 90 90 8 //параметры элементарной ячейки и число атомов структуры
19 1 0.00 0.00 0.00 1.0 // информация об атоме № 1
19 1 0.50 0.50 0.00 1.0 // информация об атоме № 2
19 1 0.50 0.00 0.50 1.0 // информация об атоме № 3
19 1 0.00 0.50 0.50 1.0 // информация об атоме № 4
17 1 0.50 0.50 0.50 1.0 // информация об атоме № 5
17 1 0.50 0.00 0.00 1.0 // информация об атоме № 6
17 1 0.00 0.50 0.00 1.0 // информация об атоме № 7
17 1 0.00 0.00 0.50 1.0 // информация об атоме № 8
1 // номер пространственной группы структуры
```

Параметры элементарной ячейки указываются через пробел в строчке (a b c α β γ), значение углов задается в градусах, величины a, b, c — в ангстремах. На последнем месте строки указывается количество атомов структуры.

Информация о каждом атоме записывается на отдельной строчке, на первом месте записывается атомный номер, затем следует кратность правильной системы точек пространственной группы, по которой располагается данный атом, далее записываются координаты x, y, z атома в долях элементарной ячейки. На последнем месте стоит информация о заселенности правильной системы точек данным атомом.

Рассмотрим порядок выполнения работы на примере структуры KCl, информация о которой была приведена ранее. Структуры,

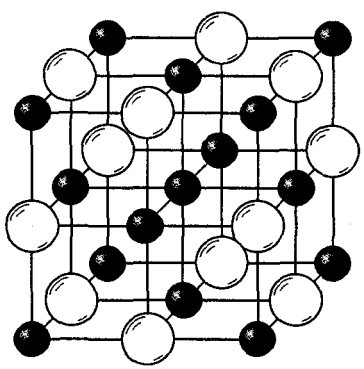


Рис. 1.6.1. Структурный тип NaCl

принадлежащие структурному типу NaCl (рис. 1.6.1), описываются пространственной группой $Fm3m$ (№ 225 по номенклатуре

Интернациональных таблиц для рентгеновской кристаллографии). В файле *nacl.bsd* заданы все атомы структуры в элементарной ячейке кристалла, поэтому формула для вычисления структурной амплитуды должна быть эквивалентной формуле для пространственной группы $P1$ (№ 1). Этим и объясняется такой номер пространственной группы в файле структур.

Пространственная группа $Fm3m$ структуры является голоэдрической группой, соответственно ее надгруппами являются лишь пространственные группы, содержащие более короткие трансляции.

Перед началом проведения анализа структуры необходимо построить элементарную ячейку рассматриваемой кристаллической

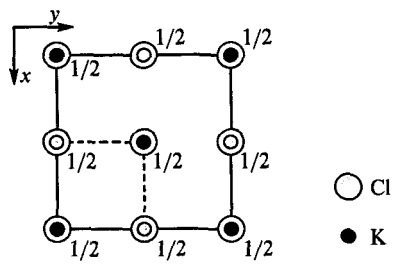


Рис. 1.6.2. Элементарная ячейка KCl

структуры. Затем размножить исходные атомы структуры всеми операциями симметрии. Для KCl элементарная ячейка будет иметь следующий вид (рис. 1.6.2).

Атомные номера калия и хлора отличаются незначительно ($\sim 10\%$). Это приведет к появлению дополнительных трансляций $a/2$, $b/2$, $c/2$ и $(a+b+c)/2$.

Если такое предположение справедливо, то структура KCl должна быть инвариантной также относительно центров инверсии, расположенных в позициях с координатами $(1/4,0,0)$, $(3/4,0,0)$, $(0,1/4,0)$, $(0,3/4,0)$, $(0,0,1/4)$, $(0,0,3/4)$, $(1/4,1/2,0)$ и т. д. Используя программу, проведем расчет степени инвариантности относительно предполагаемых операций симметрии.

Результат расчета выглядит следующим образом:

```
Название структуры = K1CL1
Trans (0.000000, 0.000000, 0.500000) ст. тяж.=0.372620
псевдосим.=0.949400
Trans (0.000000, 0.500000, 0.000000) ст. тяж.=0.372620
псевдосим.=0.949400
Trans (0.500000, 0.000000, 0.000000) ст. тяж.=0.372620
псевдосим.=0.949400
Trans (0.500000, 0.500000, 0.500000) ст. тяж.=0.372620
псевдосим.=0.949400
```

Invers_c (0.000000, 0.000000, 0.500000) ст. тяж.=0.372620 псевдосим.=0.949400
Invers_c (0.000000, 0.500000, 0.000000) ст. тяж.=0.372620 псевдосим.=0.949400
Invers_c (0.500000, 0.000000, 0.000000) ст. тяж.=0.372620 псевдосим.=0.949400
Invers_c (0.500000, 0.500000, 0.500000) ст. тяж.=0.372620 псевдосим.=0.949400

Приведенный результат записан в следующем формате: символ операции, относительно которой вычисляли степень инвариантности (*Trans* — трансляция, *Invers_c* — центр инверсии), трансляционные компоненты, величина степени тяжести, степени инвариантности. Из полученного результата видно, что структура является инвариантной относительно преобразований $\left\{\bar{1}\,\middle|\,\frac{1}{2},0,0\right\}$ и $\left\{\ell\,\middle|\,\frac{1}{2},0,0\right\}$ со степенью инвариантности равной 0,95(2).

Степени инвариантности относительно остальных операций симметрии будут иметь такие же значения. Это связанно с тем, что они порождаются одной операцией псевдосимметрии — псевдотрансляцией.

Величина степени псевдосимметричности кристаллической структуры определяется по максимальной степени инвариантности относительно некоторой операции симметрии. Для структуры KCl псевдосимметричность составляет 0,95(2).

Описание программы для расчета псевдосимметрии

Программа *Псевдосимметрия* реализует следующий спектр возможностей: позволяет вычислять степень инвариантности кристаллической структуры относительно заданных изометрических

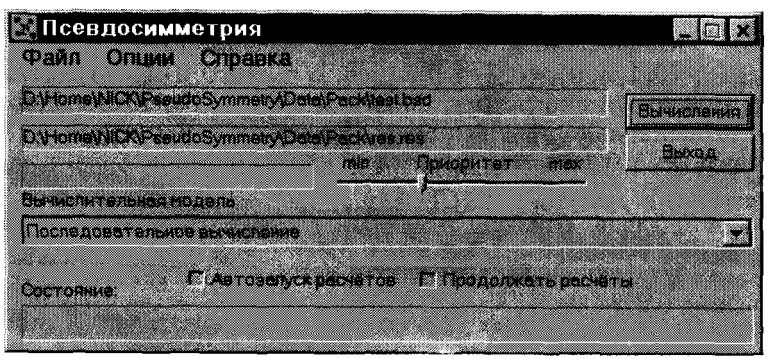


Рис. 1.6.3. Основное окно программы

операций, обрабатывать результаты вычислений и проводить построение диаграммы вида η–r. Для нормальной работы программы необходима операционная система Windows 9x или выше.

После запуска программы на экране монитора появляется основное окно программы (рис 1.6.3), которое содержит элементы управления: главное меню программы, элемент управления приоритетом вычислений, кнопку запуска расчета и кнопку *закрытия* программы.

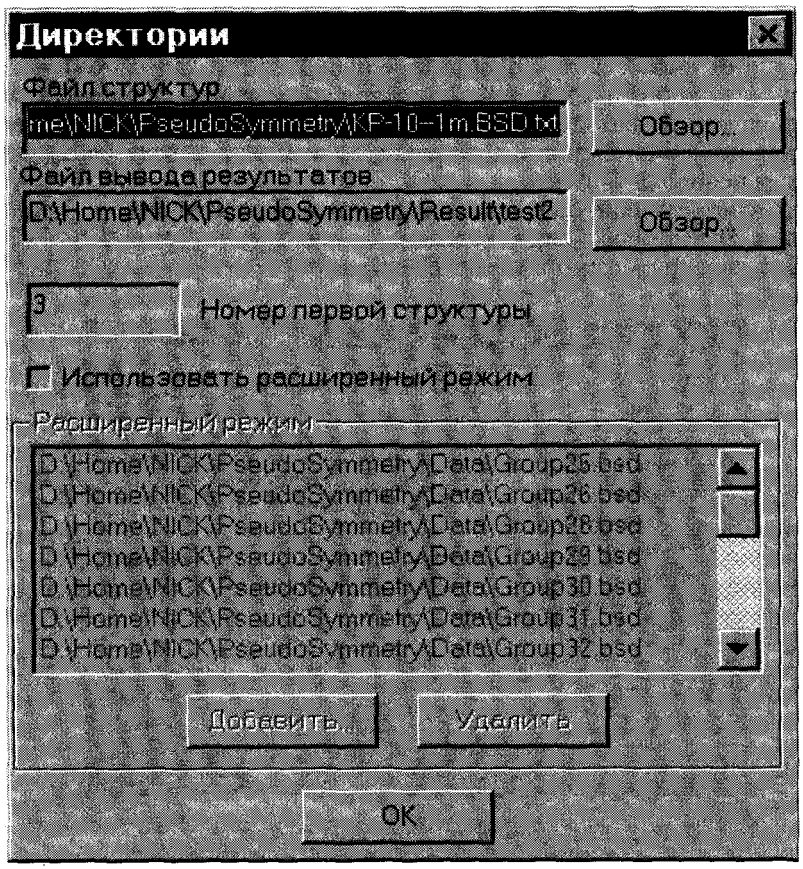


Рис. 1.6.4. Окно *Директории*

В основном окне программы во время вычислений отображается статистика текущего расчета: файл данных, файл сохранения результатов, число рассчитанных структур. Состояние расчетов исследуемой структуры отображается индикатором в нижней части окна.

Перед началом вычислений необходимо задать информацию о расчетных структурах и наборе операций, относительно которых исследуется степень инвариантности структур. Информация о структурах задается в диалоговом окне *Директории* (рис. 1.6.4), вызов которого осуществляется выбором одноименной опции в меню *Файл*.

В окне *Директории* необходимо указать путь и имя файла, содержащего данные по структурам кристаллов, а также файл, в который будет выводиться результат вычислений. *Расширенный режим* служит для проведения последовательного расчета нескольких файлов структур относительно одного и того же набора операций симметрии. В случае использования этого режима результаты вычислений сохраняются в директорию исходных данных, в одноименные файлы, с расширениями **.res*. В окне ввода номера первой структуры укажите, с какой структуры следует начать расчет.

Выбор набора операций симметрии осуществляется при помощи диалогового окна *Операции симметрии* (рис. 1.6.5), вызвать которое можно в меню *Настройки*.

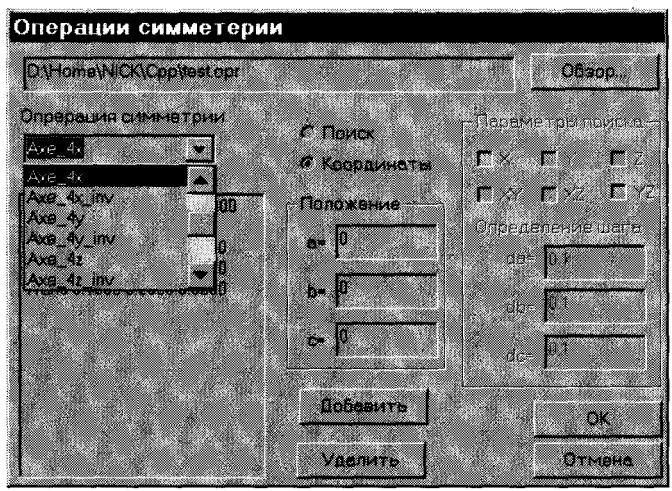


Рис. 1.6.5. Окно *Операции симметрии*

Выбор операции симметрии осуществляется следующим образом: в выпадающем списке необходимо выбрать название операции симметрии. Названия операций симметрии интуитивно понятны (*Trans* — трансляция, *Axe_2x* — поворотная ось симметрии 2-го порядка, проходящая вдоль оси X). После выбора нужной операции симметрии необходимо задать трансляционные компоненты оператора симметрии. Для этого диалог содержит соответствую-

щие окна ввода *a*, *b*, *c*. В случае, если необходимо исследовать степень инвариантности, вдоль какого-то направления или плоскости нужно переместить триггер в положение *Поиск* и поставить флажок напротив выбранного направления или плоскости. Положение прямой или плоскости задается значениями в окнах *a*, *b*, *c*, а шаг, с которым задаются операции симметрии, берется из окон ввода *da*, *db*, *dc*.

Установив все необходимые параметры операции симметрии, необходимо нажать на кнопку *Добавить*, после чего выбранная операция симметрии появится в списке. В случае необходимости можно удалить лишние операции симметрии, выделив их и нажав кнопку *Удалить*.

Файл операций симметрии сохранится автоматически при нажатии на кнопку *OK*, только предварительно необходимо задать имя внешнего файла, в котором будут сохранены выбранные операции симметрии. Имя файла вводиться в окне ввода, расположенном в верхней части диалога. Помните — процесс вычисления не может быть запущен до того момента, пока не указан файл с операциями симметрии.

Программа поддерживает несколько режимов вычислений, в данной работе предполагается использование лишь режима *Последовательных вычислений*, выбрать который можно в списке на главном окне программы. Перед запуском расчетов нужно сбросить флажки *Автозапуск расчетов* и *Продолжать вычисления*.

Запустить вычисления можно нажатием кнопки *Вычисления*, в главном диалоге программы, остановка вычислений осуществляется посредством кнопки *Стоп*.

Просмотр результатов выполняется с помощью любой программы, позволяющей работать с текстовыми файлами: *Notepad*, *WinWord*, *EXEL* или использовать встроенные средства программы. Средства обработки данных можно найти в одноименном диалоговом окне, вызвать которое можно опцией *Обработка данных* в меню *Настройки*.

Вопросы

1. Какой вид имеет функция атомного рассеивания?
2. Какой физический смысл имеет структурная амплитуда?
3. Какова симметрия функции электронной плотности кристалла?
4. Перечислите свойства функции электронной плотности кристалла.
5. Что может приводить к повышению симметрии части электронной плотности кристалла?
6. Как объяснить высокую степень инвариантности кристаллической структуры, описываемой пространственной группой $P1$

относительно операции инверсии, если структура содержит один тяжелый атом в элементарной ячейке.

7. Выведите выражение для вычисления степени инвариантности кристаллической структуры относительно следующих операций:

а) $t = \{\bar{1} \,|\, \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}\}$; б) $t = \{2_z \,|\, \mathbf{a} + \mathbf{b}\}$; в) $t = \{3_z \,|\, \mathbf{a} + \mathbf{b}\}$.

8. Что называется надгруппой пространственной группы симметрии кристалла? Приведите примеры.

9. Что называется подгруппой пространственной группы симметрии кристалла? Приведите примеры.

10. Относительно каких пространственных групп симметрии может быть частично инвариантна кристаллическая структура, описываемая пространственной группой:

а) $P2$; б) Pb; в) $P2/b$; г) $Pmmm$?

11. Пусть кристаллическая структура инвариантна относительно пространственной группы $P2$, и $N - 1$ одинаковых атомов располагаются в общих положениях, а один атом — в частном положении. Пусть атомы в общих положениях имеют Z_1 электронов, а атом в частном положении — Z_2. Считая, что функции электронной плотности отдельных атомов не перекрываются, записать формулу для расчета степени инвариантности структуры относительно операции инверсии.

Задание

1. Для нескольких кристаллических структур (по усмотрению преподавателя) определить возможные операции псевдосимметрии.

2. Вычислить значение псевдосимметрии для найденных операций.

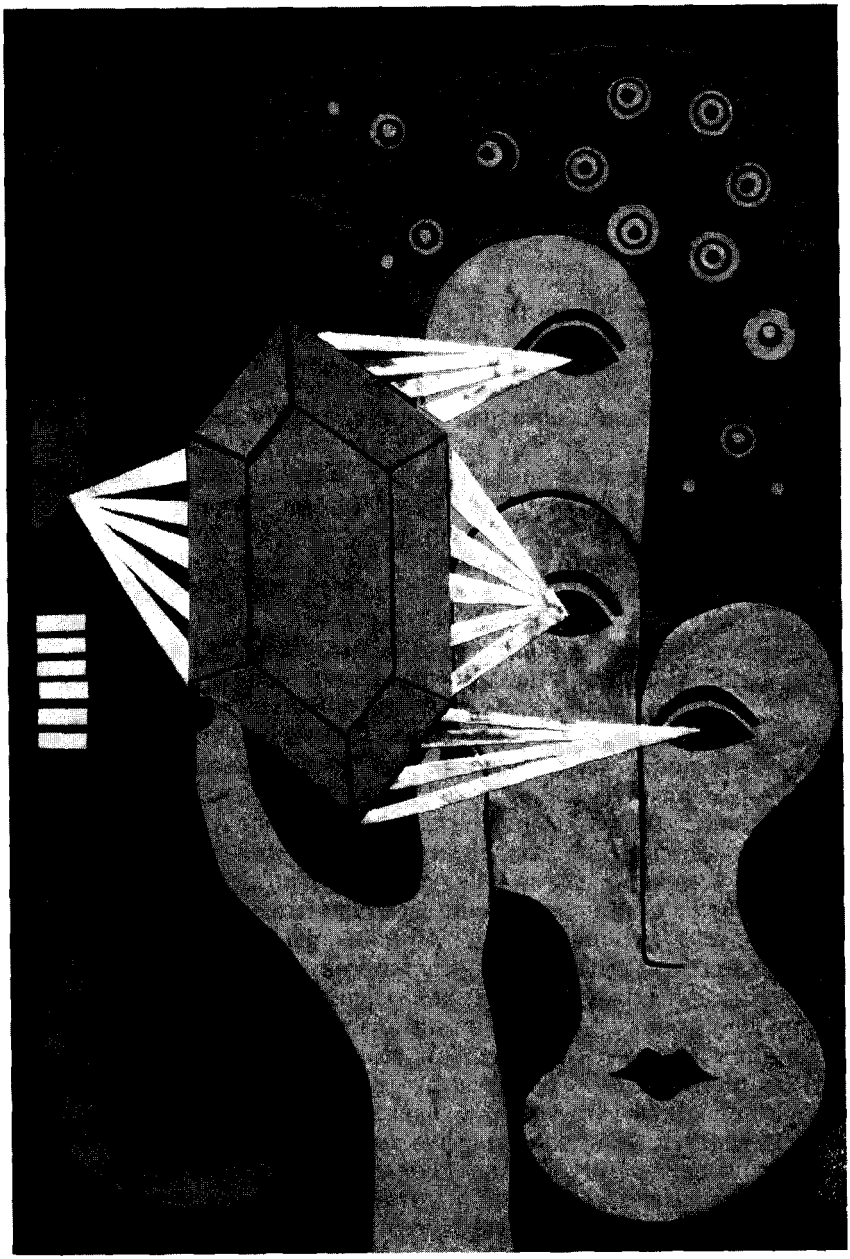
3. Определить величину псевдосимметричности каждой из кристаллических структур.

Список литературы

1. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.

РАЗДЕЛ 2

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ



2.1. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение метода Дебая и исследование на дифрактометре образца, состоящего из смеси порошков двух металлов, для определения его качественного и количественного состава, а также параметров кристаллической решетки каждой фазы.

Метод порошка

Рентгеновский метод порошка, или метод Дебая–Шеррера, широко используется для исследования поликристаллов, для идентификации веществ и проведения качественного и количественного фазового анализа.

Интерпретация дифракционной картины с помощью обратной решетки. В поликристаллическом образце кристаллики располагаются хаотически, осуществляя все возможные ориентации, следовательно, и все те, которые удовлетворяют условиям Лауэ для данной длины волны. Поликристаллический образец дает одновременно весь набор дифракционных лучей. Рентгенограмма представляет собой дифракционный спектр в виде отдельных линий.

Каждый кристаллик можно рассматривать как обратную решетку. Поскольку различные кристаллы в порошке ориентированы произвольно, их обратные решетки также ориентированы произвольно. Начала всех этих обратных решеток находятся в точке, где первичный пучок выходит из сферы отражения. Рассмотрим узел hkl обратной решетки на конце вектора $\mathbf{H}_{hkl}$. Если в порошке имеется бесконечно большое число кристалликов, то число таких узлов также должно быть бесконечно большим, причем расстояние до каждого из этих узлов от начала обратной решетки равно $\mathbf{H}_{hkl}$. Так как эти векторы ориентированы в пространстве произвольно, узлы hkl обратной решетки должны лежать на сфере с центром в начале обратной решетки. Очевидно это справедливо для любого узла hkl обратной решетки. Следовательно, совокупность всех узлов обратной решетки представляет собой набор концентрических сфер с радиусами $\mathbf{H}_{hkl}$ и с общим центром в начале обратной решетки, находящемся на сфере отражения. Поэтому эти сферы обратной решетки пересекают сферу отражения по окружностям (рис. 2.1.1). Поскольку дифрагированный луч возникает, когда узел обратной решетки пересекает сферу отражения, дифрагированные лучи образуют конусы с вершинами в центре сферы отражения. Угол полураствора конусов равен 2θ.

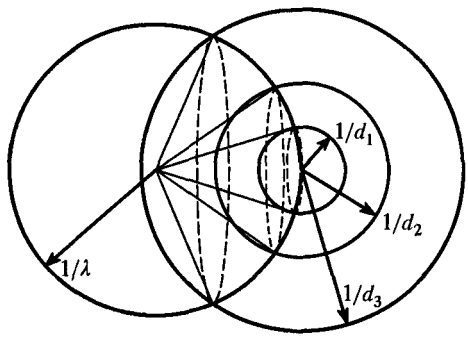


Рис. 2.1.1. Образование дифракционных конусов

Получение дифрактограмм. Исследование поликристаллов в данной работе проводится на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α-излучения. Полученные на нем рентгенограммы называются дифрактограммами.

Образец приготовляется в виде таблетки из мелкокристаллического порошка, впрессованного в специальную кювету из оргстекла. Кювета устанавливается вертикально в центре столика гониометра так, чтобы поверхность образца была параллельна оси вращения гониометра. Образец и счетчик могут вращаться вокруг оси гониометра вручную или посредством двигателя. Необходимо выполнить условия фокусировки (см. следующий пункт). Дифрагированные лучи, попадающие в счетчик, создают импульсы тока, регистрируемые интенсиметром и самописцем, который вычерчивает кривую зависимости интенсивности отражения от угла поворота счетчика 2θ. При включенном отметчике (кнопка «сканирование») на дифрактограмме присутствуют метки углов поворота счетчика (например, через 1°), которые позволяют с высокой точностью измерить брэгговские углы θ_{hkl} дифракционных пиков и рассчитать по формуле Вульфа–Брэгга соответствующие межплоскостные расстояния d_{hkl}. Измерение интегральной интенсивности отражения проводят путем набора импульсов $\theta/2\theta$-сканированием в интервале углов, включающих данное отражение. Необходимо также измерить интенсивность фона слева и справа от пика при неподвижном кристалле и счетчике за интервал времени сканирования отражения. Интегральная интенсивность будет равна разности измеренной интенсивности отражения и среднего фона

$$I_{\text{инт}} = I_{\text{изм}} - \frac{I_{\text{ф}}^{\text{л}} + I_{\text{ф}}^{\text{п}}}{2}.$$

Фокусировка отражений в дифрактометре ДРОН-2 по схеме Брэгга–Брентано. Для повышения чувствительности счетчика к слабым отражениям используется принцип фокусировки отражен-

ных лучей. Рентгеновский луч, выйдя из коллиматора, падает на образец в виде расходящегося пучка. Принцип фокусировки поясняет рис. 2.1.2.

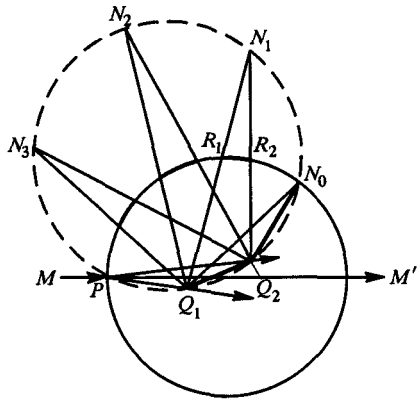


Рис. 2.1.2. Фокусировка по Брэггу–Брентано

Через точки P (входная щель первичного пучка), Q_1 и Q_2 (точки падения крайних образующих первичного пучка) проведена вспомогательная окружность. Луч с индексами pqr, дифрагированный образцом в точке Q_1, идет по направлению Q_1R_1, луч с теми же индексами, дифрагированный в точке Q_2, идет по направлению Q_2R_2. Поскольку углы PQ_1R_1 и PQ_2R_2 равны, оба луча сходятся в точке N_1 вспомогательной окружности.

Сказанное относится к любому дифракционному лучу pqr. Все они фокусируются в точках вспомогательной окружности N_1, N_2, N_3, ... При этом на основной окружности, по которой движется счетчик, ширина пучков оказывается различной. Наилучшим образом сфокусирован тот из них, который падает в точку N_0 пересечения вспомогательной и основной окружностей. Плоскость образца сечет пополам угол между первичным MM' и дифрагированным QN_0 лучами. Если угол между плоскостью образца и первичным пучком ω_0, то угол φ_0 между первичным и дифрагированным лучами равен $2\omega_0$. Следовательно, если вращать образец одновременно со счетчиком с вдвое меньшей скоростью, то каждый из дифракционных лучей последовательно сфокусируется на основной окружности непосредственно перед входной щелью счетчика. Благодаря изменению ориентации образца диаметр вспомогательной окружности уменьшается, и точки N_1, N_2, N_3, ... опускаются на основную окружность.

Таким образом, при использовании дифрактометра можно добиться повышения чувствительности прибора за счет фокусировки всех дебаевских линий.

Необходимыми условиями фокусировки являются:

1) расположение входных щелей первичного пучка и счетчика на одной окружности;

2) установка образца и счетчика в некотором начальном положении так, чтобы соблюдалось условие $\varphi_0 = 2\omega_0$;

3) вращение счетчика с постоянной скоростью, вдвое большей скорости вращения образца.

Индицирование дифрактограммы поликристалла с кубической решеткой. Индицированием называется операция, в результате выполнения которой для каждого пика дифрактограммы определяются индексы отражения hkl. Рекомендуется следующий порядок выполнения индицирования дифрактограммы кубического кристалла.

1. Каждому пику приписывается номер в порядке увеличения брэгговских углов.

2. Используя угловые метки на дифрактограмме, определяют значение брэгговского угла $\theta_\text{Б}$ для каждого пика в точке максимальной интенсивности. Следует помнить, что метки соответствуют отсчету углов поворота счетчика, т. е. 2θ.

3. Вычисляют для всех отражений $\sin\theta_\text{Б}$ и $\sin^2\theta_\text{Б}$.

4. Определяют тип решетки Бравэ по отношению $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$. Используя квадратичную форму для кубического кристалла

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

и формулу Вульфа–Брэгга

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

можно записать значение $\sin\theta$ как

$$\sin\theta = \frac{n\lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2}}{2a}.$$

Тогда отношение квадрата синуса брэгговского угла каждого пика к квадрату синуса угла первого пика равно

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = \frac{h_i^2+k_i^2+l_i^2}{h_1^2+k_1^2+l_1^2} = \frac{\sum H_i^2}{\sum H_1^2}.$$

Таким образом, квадраты синусов углов отражений относятся как простые числа.

Вычисляется такой ряд для всего набора дифракционных пиков. Каждая решетка в кубической сингонии имеет свой характерный ряд. В примитивной решетке сумма квадратов индексов $\sum H_i^2$ может иметь любые значения, кроме подчиняющихся правилу $4^p(8n+7)$, где $p = 0, 1, 2, \ldots$, а $n = 0, 1, 2, 3$.

В объемоцентрированной решетке (ОЦК), с учетом погасаний, сумма $\sum H_i^2$ должна быть четной, в результате чего отношение квадратов синусов составляет ряд

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = 1;\ 2;\ 3;\ 4;\ 5;\ 6;\ 7;\ \ldots$$

Дифрактограмма гранецентрированной решетки (ГЦК) содержит отражения с индексами одинаковой четности и для нее имеем ряд

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = 1;\ 1{,}33;\ 2{,}67;\ 3{,}67;\ 4;\ \ldots$$

5. Определяют индексы hkl каждого отражения, зная тип решетки и используя табл. 2.1.1.

Таблица 2.1.1. **Дифракционные индексы на рентгенограммах кубических решеток**

$\sum H_i^2$	hkl		
	Тип решетки		
	P	I	F
1	100	–	–
2	110	110	–
3	111	–	111
4	200	200	200
5	210	–	–
6	211	211	–
8	220	220	220
9	221	–	–
10	310	310	–
11	311	–	311
12	222	222	222
13	320	–	–
14	321	321	–
16	400	400	400
17	410	–	–
18	330	330	–
19	331	–	331
20	420	420	420
21	421	–	–
22	332	332	–
24	422	422	422
25	430	–	–
26	431	431	–
27	333	–	333
29	432	–	–

После проведения индицирования можно вычислить параметр решетки кристалла по формуле

$$a = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2\sin\theta}.$$

Для повышения точности определения параметра решетки рекомендуется выбирать дальние отражения.

Фазовый анализ

Качественный фазовый анализ. Каждое кристаллическое вещество имеет характерную дифракционную картину, отличающую его от других веществ. Рентгенограммы различных веществ отличаются либо геометрией, либо интенсивностью отражений. Если два вещества дают совершенно одинаковые рентгенограммы, то они сами одинаковы. Этот факт позволяет применять метод порошка для установления неизвестного вещества. Идентификация вещества основана на сравнении рентгенограммы исследуемого вещества с рентгенограммами целого ряда изученных веществ, которые приведены в компьютерных банках данных, картотеке ASTM или различных справочниках.

Идентификацию проводят по положению и интенсивности дифракционных линий. Из рентгенограммы определяют межплоскостные расстояния d_{hkl} и помещают их в таблицу в порядке убывания. Измеряют интенсивности отражений и выражают в процентах по отношению к наиболее сильному отражению, которому приписывают значение 100.

Далее проводят поиск вещества, имеющего тот же набор межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. При выполнении данной работы используется справочник Миркина. На первом этапе находят в соответствующей таблице справочника вещества, имеющие наибольшее межплоскостное расстояние, равное или близкое, в пределах ошибки измерения, наибольшему межплоскостному расстоянию на рентгенограмме исследуемого вещества. Если таких веществ окажется несколько, то сравнивают следующие по величине межплоскостные расстояния, оставляя вещества, у которых они совпадают. Процесс сравнения повторяют до тех пор, пока не останется одно вещество и все линии рентгенограммы совпадут. Необходимо следить за равенством относительных интенсивностей, обращая внимание на излучение, на котором снята рентгенограмма, приводимая в справочнике.

Когда образец представляет собой смесь порошков нескольких веществ (называемых фазами), его рентгенограмма будет результатом наложения дифракционной картины каждой фазы. Задача фазового анализа состоит в том, чтобы определить, какие фазы и в

каком количестве входят в образец. Дифракционные пики на экспериментальной дифрактограмме необходимо разделить по фазам, используя методику идентификации.

Количественный фазовый анализ. Анализ основывается на использовании интенсивности отражения, которая пропорциональна рассеивающему объему

$$I_{hkl} = I_0 c F_{hkl}^2 LPA(\theta, \mu) pV,$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка, c — константа, F_{hkl}^2 — структурный фактор, LP — факторы Лоренца и поляризации, A — фактор поглощения, p — фактор повторяемости, V — рассеивающий объем.

Относительную интенсивность дифракционной линии i-фазы можно записать в виде

$$I_i = Q_i(hkl) A(\theta, \mu_0) \omega_i,$$

где ω_i — объемная концентрация i-фазы в общем рассеивающем объеме, μ_0 — коэффициент линейного поглощения образца, $Q_i(hkl)$ — отражающая способность плоскости (hkl), равная

$$Q_i(hkl) = I_0 \frac{\lambda^3}{V_0^2} p F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta},$$

и V_0 — объем элементарной ячейки.

Для фиксированных форм образца фактор поглощения может быть выражен в виде функции от размеров образца, угла отражения и коэффициента поглощения μ_0. Наиболее простая зависимость получается в случае съемки плоского поликристаллического достаточно толстого образца по схеме Брэгга–Брентано

$$A(\mu_0) = \frac{S_0}{2\mu_0},$$

где S_0 — площадь сечения первичного пучка и как постоянная величина в относительной интенсивности может быть отброшена. В результате получим

$$I_i = \frac{Q_i(hkl)\omega_i}{\mu_0}.$$

Коэффициент поглощения μ_0 зависит от количественного состава образца и не может быть вычислен, пока не будет решена задача количественного анализа. Его значение можно измерить экспериментально соответствующими методами.

Отношение объемных концентраций двух разных фаз образца легко определяется из отношения интенсивностей дифракционных

линий i и j фаз

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{Q_i \omega_i}{Q_j \omega_j}.$$

Для двухфазной смеси $\omega_1 + \omega_2 = 1$. Отношение интенсивностей принимает вид

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Q_1 \omega_1}{Q_2(1-\omega_1)},$$

откуда

$$\omega_1 = \frac{I_1/I_2}{I_1/I_2 + Q_1/Q_2}.$$

Отношение I_1/I_2 определяют, измеряя интегральную интенсивность выбранных отражений с учетом фона. Отношение Q_1/Q_2 рассчитывают.

Задание

Определить, какие фазы и в каком количестве входят в состав образца, состоящего из смеси порошков двух металлов. Определить параметры элементарной ячейки каждой фазы.

Порядок выполнения

1. Установить образец на приставке дифрактометра ДРОН-2.
2. Подобрать режим сканирования и снять дифрактограмму.
3. Определить брэгговские углы всех пиков дифрактограммы и рассчитать межплоскостные расстояния.
4. Провести идентификацию фаз.
5. Провести индицировку пиков каждой фазы и рассчитать параметр решетки.
6. Подобрать пики от каждой фазы для проведения количественного анализа.
7. Измерить интегральные интенсивности выбранных пиков и фон слева и справа от каждого пика.
8. Определить объемную концентрацию фаз в исследуемом образце.

Порядок включения рентгеновского аппарата ДРОН-2

- открыть кран подачи воды для охлаждения рентгеновской трубки;
- включить на щитке рубильник;
- на пульте аппарата включить кнопку «сеть». После загорания лампочки «пуск» включить кнопку «высокое–вкл»; установить рукоятку «высокое напряжение» в положение 30 кВ; установить рукоятку «ток трубки» в положение 20 мА;

• подать напряжение на счетную стойку выключателем, расположенным на ее боковой стенке; включить на блоке БАУ тумблер «сеть»; подать напряжение на детектор выключателем $U_д$.

Выключение аппарата после завершения работы производится в обратном порядке.

Список литературы

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
2. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии.—М.: ИЛ, 1961.
3. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.—М.: Физматгиз, 1961.

2.2. МЕТОД ЛАУЭ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИИ МОНОКРИСТАЛЛА

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение и практическое освоение метода Лауэ и применение этого метода к определению симметрии монокристалла.

Введение

Определение размеров элементарной ячейки, типа решетки и дифракционной симметрии монокристалла условно относят к первому этапу рентгеноструктурного анализа. Он проводится по определенному алгоритму в зависимости от имеющейся стандартной аппаратуры.

Метод Лауэ позволяет определить ориентацию кристаллографических осей в неограненном кристаллическом обломке и, следовательно, выбрать элементарную ячейку. По симметрии лауэграмм можно определить дифракционную симметрию кристалла и возможную точечную группу.

В этом методе используется весь тормозной спектр рентгеновской трубки. Направление падения рентгеновских лучей остается постоянным по отношению к кристаллографическим осям. Условия дифракции в кристалле, т. е. возникновение и направление дифрагированных лучей, определяются условиями Лауэ:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= p\lambda, \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= q\lambda, \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= r\lambda, \end{aligned} \tag{2.2.1}$$

где a, b, c — линейные параметры ячейки; α_0, β_0, γ_0 — углы между падающим на кристалл рентгеновским лучом и осями ячейки; α, β, γ — углы между дифрагированным лучом и осями ячейки; p, q, r — целые числа, индексы дифракционного луча (каждый дифракционный луч характеризуется своей тройкой чисел); λ — длина волны.

Условия дифракции можно записать в виде уравнения Вульфа–Брэгга

$$2d\sin\theta = n\lambda, \tag{2.2.2}$$

где d — межплоскостное расстояние, θ — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом (брэгговский угол), n — порядок отражения, λ — длина волны.

Еще одним выражением, описывающим условия дифракции, является интерференционное уравнение

$$\frac{1}{\lambda}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = \mathbf{H}_{pqr}, \qquad (2.2.3)$$

где $\mathbf{S}_0$ и $\mathbf{S}$ — единичные векторы вдоль падающего и дифрагированного лучей, $\mathbf{H}_{pqr}$ — вектор обратной решетки.

Интерпретация дифракционной картины с помощью обратной решетки и сферы отражения

Уравнение (2.2.3) позволяет интерпретировать дифракционную картину через обратную решетку и сферу отражения (сферу Эвальда). Каждой серии узловых плоскостей (hkl) кристалла можно поставить в соответствие узловой ряд обратной решетки, любой узел которого задан соответствующими индексами и вектором $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, а модуль вектора равен $|\mathbf{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$.

Поскольку каждый дифрагированный луч от данной серии плоскостей образован разной длиной волны, выбираемой из непрерывного спектра межплоскостным расстоянием этой серии, можно сказать, что «отражают» те узлы обратной решетки, которые лежат на поверхности сферы отражения с радиусом $R = 1/\lambda$, соответствующим выбранной длине волны. Только в этом случае

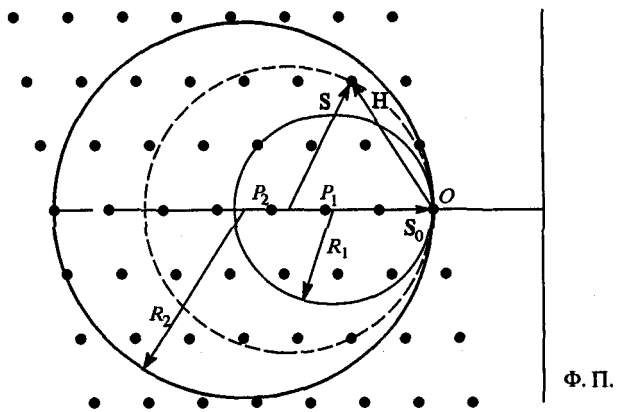


Рис. 2.2.1. Обратная решетка кристалла и сферы отражения

разность векторов $\mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ равна вектору $\mathbf{H}_{hkl}$. Весь непрерывный спектр рентгеновских лучей дает непрерывный набор сфер отражения с соответствующими радиусами. На рис. 2.2.1 изображены обратная решетка кристалла и сферы отражения с центрами в точках P_1 и P_2, отложенными от начала координат обратной решетки в направлении, обратном падающему лучу. Радиусы этих

сфер соответствуют максимальной и минимальной длине волны непрерывного спектра: $R_1 = 1/\lambda_{max}$ и $R_2 = 1/\lambda_{min}$.

Каждый узел обратной решетки, расположенный между этими двумя сферами, соответствует возможному дифрагированному лучу, потому что каждый такой узел находится на сфере с центром между точками P_1 и P_2, проходящей через O. Эта сфера есть сфера распространения для некоторой длины волны, лежащей между λ_{min} и λ_{max}. Линия, соединяющая этот центр с данным узлом обратной решетки, определяет направление соответствующего дифрагированного луча.

Отражения разных порядков от одной серии плоскостей идут в одном направлении и дают на рентгенограмме одно пятно. В соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга, первый порядок отражения выбирает из непрерывного спектра длину волны λ, второй — $\lambda/2$, третий — $\lambda/3$ и т. д. Следовательно, дифрагированный луч представляет собой определенный набор гармоник.

Получение рентгенограмм

Для получения рентгенограмм по методу Лауэ в данной работе используется рентгеновская камера РКОП, установленная на рентгеновском аппарате УРС-60. Кристалл, укрепленный на гониометрической головке, устанавливается в камере так, чтобы он полностью попадал в первичный рентгеновский пучок, выходящий из коллиматора. С помощью салазок и лимбов головки проводится необходимая юстировка кристалла. Плоская кассета устанавливается за кристаллом перпендикулярно первичному пучку (так называемая передняя съемка). Рентгенограмма, полученная таким способом, называется лауэграммой. Из всех дифрагированных лучей на лауэграмме будут зарегистрированы лишь попадающие внутрь пирамиды с основанием, равным размеру рентгеновской пленки, помещенной в кассету. Количество дифракционных пятен на пленке зависит от режима работы рентгеновской трубки, длины волны и размеров элементарной ячейки. При увеличении напряжения и тока трубки или выборе излучения с меньшей длиной волны количество регистрируемых отражений возрастает. Кристаллы с большими параметрами элементарной ячейки дают более богатую дифракционную картину.

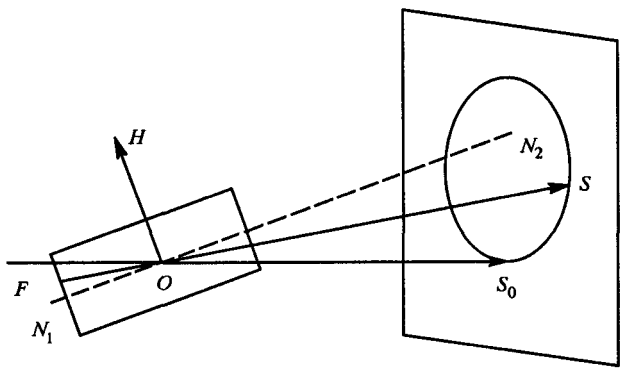
При исследовании больших по размеру кристаллов кассета устанавливается перед кристаллом (задняя съемка). Рентгенограмма, полученная этим способом, называется эпиграммой. На ней регистрируются отражения с брэгговскими углами больше 60°.

Зональные кривые

Расположение пятен на лауэграмме зависит от того, как ориентированы соответствующие плоскости относительно первичного пучка. Плоскости, принадлежащие к зоне, ось которой совпадает с

направлением первичного пучка, не дают отражений. Различные плоскости зоны, ось которой перпендикулярна первичному пучку, дают на рентгенограмме дифракционные пятна, лежащие на одной прямой линии, перпендикулярной оси зоны. Если ось зоны наклонена к первичному пучку, то пятна располагаются на кривой определенного вида — зональной кривой.

Рассмотрим отражение от плоскостей, ось зоны которых наклонена к первичному пучку. Пусть N_1ON_2 — ось зоны, которой



Ф. П.

Рис. 2.2.2. Схема получения зональной кривой

принадлежит плоскость F (рис. 2.2.2). Будем мысленно вращать эту плоскость вокруг N_1ON_2 так, чтобы она последовательно занимала положения отдельных плоскостей зоны.

Отраженный луч S опишет замкнутую поверхность — конус, а след его пересечения с пленкой будет зональная кривая — эллипс. Поверхность лучей содержит в качестве одной из образующих первичный пучок, а зональная кривая на пленке будет касаться центрального пятна. Число плоскостей зоны, имеющих возможность отражать лучи, ограничено условием $2d\sin\theta > \lambda_{\min}$. Поэтому вместо сплошного эллипса имеются отдельные пятна. Чем больше угол между осью зоны и первичным пучком, тем больше размер эллипса. Когда этот угол равен 45°, а угол раствора конуса 90°, линия его пересечения с пленкой — парабола. При углах наклона оси зоны, больших 45°, конус пересекается с пленкой по гиперболе.

Таким образом, лауэграмма представляет собой набор зональных кривых, показывающих взаимное расположение семейств плоскостей в кристалле.

Симметрия лауэграмм

Рентгенограмма должна передавать симметрию кристалла относительно направления, совпадающего с первичным пучком. Если, например, вдоль этого направления проходит плоскость сим-

метрии, то кроме некоторого семейства плоскостей (hkl), наклоненного под углом θ к первичному пучку, под тем же углом будет наклонено семейство плоскостей, связанное с первым операцией симметрии. Эти два семейства плоскостей дадут два симметрично расположенных пятна. Семейства плоскостей, связанные симметрией, структурно идентичны. Поэтому симметрично расположенные пятна должны иметь одинаковую интенсивность. Такую симметрию дифракционной картины называют дифракционной симметрией. На рентгенограмме в целом возникает линия симметрии, проходящая через центральное пятно.

Если с направлением первичного пучка совпадает ось симметрии, то она проявит себя в соответствующей симметрии лауэграммы.

В зависимости от ориентации элементов симметрии кристалла по отношению к первичному пучку возможны десять видов симметрии лауэграмм (лауэвская симметрия): C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_v, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}.

Симметрия лауэграмм позволяет выявить наличие тех или иных элементов симметрии кристалла, для чего кристалл должен быть ориентирован определенным образом по отношению к первичному пучку.

Из закона центросимметричности дифракционной картины (закона Фриделя) следует, что по дифракционной симметрии нельзя сделать заключение о наличии или отсутствии у кристалла центра инверсии. Только 11 из 32 точечных групп обладают центром инверсии. Поэтому возможны всего 11 групп дифракционной симметрии: $\overline{1}$, $2/m$, mmm, $4/m$, $4/mmm$, $\overline{3}$, $\overline{3}m$, $6/m$, $6/mmm$, $m3$, $m3m$. Определение дифракционной симметрии исследуемого кристалла позволяет судить только о возможной точечной группе симметрии.

Гномостереографическая проекция

Каждое пятно лауэграммы однозначно связано с определенной кристаллографической плоскостью. Можно считать, что лауэграмма является изображением проекции кристаллографического комплекса, в котором плоскости передаются через нормали к ним. На рис. 2.2.3 показана схема построения гномостереографической проекции отражающей плоскости P.

Для построения проекции необходимо провести перпендикуляр к плоскости P до пересечения с поверхностью сферы в точке T, а затем спроектировать точку T из точки N как из полюса на экваториальную плоскость. Точка S_1 и является гномостереографической проекцией (обычно называемой просто стереографической) плоскости P. Каждое пятно лауэграммы однозначно связано с определенной кристаллографической плоскостью. В нашем случае

плоскости P соответствует пятно S на пленке. Измерив на лауэграмме расстояние l между пятном S и центральным пятном S_0, можно вычислить угол θ: $\operatorname{tg}\theta = l/D$, где D — расстояние от кристалла до пленки, равное 30 мм.

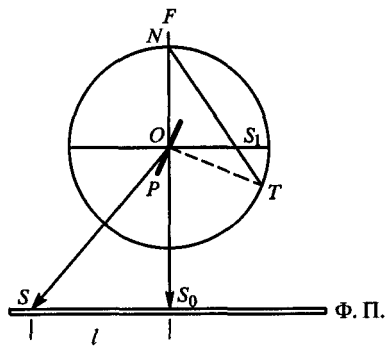


Рис. 2.2.3. Схема построения гномостереографической проекции:
FS_0 — первичный пучок, OS — отраженный луч, Ф.П. — пленка

При построении проекции пятна лауэграммы переносят на кальку, ориентируя рентгенограмму так, чтобы срезанный уголок изображения заглушки был вверху справа, а след направляющей был параллелен оси x проекции. Необходимо пользоваться заранее приготовленной гномостереографической линейкой. На полоске целлулоида от точки O влево откладываются значения $D\operatorname{tg}2\theta$ для разных значений θ через градус в интервале $0 \div 30°$, а вправо — значения $R\operatorname{tg}(45° - \theta/2)$ для тех же значений θ. Радиус сферы проекции удобно выбирать равным радиусу сетки Вульфа, т. е. $R = 100$ мм.

Для построения точки S_1 достаточно положить линейку на прямую SS_0 так, чтобы ее нулевая точка O совпала с точкой S_0, а точка S лежала влево от нее. По левой шкале читается значение угла θ, соответствующее расстоянию SS_0, а при помощи правой шкалы находится положение точки стереографической проекции S_1.

Построение и анализ сводной гномостереографической проекции

Получающимся точкам проекции приписывают тот же номер, что и у пятна на зональной кривой; точки проекции обводят кружком. На зональной кривой выбирают 8–12 пятен, равномерно распределенных по ней. Затем накладывают кальку с точками проекции данной зональной кривой на сетку Вульфа так, чтобы их центры совпали. Поворачивая кальку вокруг центра, добиваются, чтобы все точки проекции легли на один меридиан сетки. Меридиан проводят на кальке и находят положение полюса дуги, отме-

чая его крестиком. Полюс дуги является проекцией выхода оси зоны, т. е. кристаллографического направления прямой решетки. Эту процедуру выполняют для всех важных зональных кривых лауэграммы.

Построенная стереографическая проекция не всегда позволяет найти все выходы кристаллографических осей решетки. Для расширения эксперимента снимают еще две лауэграммы с поворотом кристалла вокруг оси φ на $\pm 60°$ от исходного положения. Для каждой из этих лауэграмм строят стереографическую проекцию, а затем сводят к нулевой проекции φ_0. Для этого кальку с проекцией накладывают на сетку Вульфа, совмещая координатные оси x и y с диаметрами сетки, и производят поворот всех кружков и крестиков проекции на 60° по широтам сетки в сторону, противоположную направлению поворота кристалла при съемке. Повернутые проекции $\varphi_0 + 60°$ и $\varphi_0 - 60°$ копируют на нулевую проекцию φ_0, получая сводную гномостереографическую проекцию кристалла. Определение сингонии и ориентации кристалла основывается на анализе взаимного расположения выходов прямой (крестики) и обратной (кружки) решеток. Для каждой сингонии характерны следующие особенности их расположения.

Триклинная. Ни одна пара направлений не совпадает. За оси выбирают направления прямой решетки с кратчайшими трансляциями.

Моноклинная. Имеется лишь одна дуга большого круга, на которую ложатся (не совпадая) выходы направлений прямой и обратной решеток. Полюс этой дуги является одновременно выходом прямой и обратной решеток. Это единственное особое направление выбирается за ось моноклинности. Две кратчайшие трансляции, выходы которых лежат на этой дуге, выбираются за две другие оси решетки.

Ромбическая. Имеются три дуги большого круга, общие для выходов направлений прямой и обратной решеток. Эти дуги образуют друг с другом углы 90°. Точки пересечения этих дуг являются одновременно выходами узловых рядов прямой и обратной решеток. Их принимают за оси элементарной ячейки.

Тетрагональная и гексагональная. Имеется одна дуга большого круга, на которую попадают совпадающие направления прямой и обратной решеток. Полюс этой дуги выбирают за ось c решетки. Две другие оси выбирают на этой дуге из крестиков, отстоящих друг от друга на 90° в тетрагональной и на 120° в гексагональной решетке.

Кубическая. Все выходы прямой и обратной решеток на проекции совпадают. Оси решетки выбирают среди важных выходов, лежащих в точках пересечения трех взаимно перпендикулярных дуг.

Задание

1. Установить кристалл, полученный у преподавателя, в камере РКОП и выполнить необходимую юстировку кристалла и камеры.

2. Снять лауэграммы в трех положениях кристалла φ_0, $\varphi_0 + 60°$, $\varphi_0 - 60°$.

3. Построить гномостереографическую линейку. Построить для каждой лауэграммы стереографическую проекцию. Построить сводную стереографическую проекцию.

4. Проанализировать сводную проекцию; определить сингонию исследуемого кристалла; выбрать важные кристаллографические направления в качестве возможных осей элементарной ячейки.

5. Вывести на ось вращения камеры (ось y) ближайшую к полюсу ось выбранной ячейки с помощью лимбов гониометрической головки. Снять контрольную лауэграмму и при необходимости внести соответствующие поправки в ориентацию кристалла. Зональная кривая выведенного направления должна быть прямой и параллельной направляющей линии. Определить симметрию лауэграммы.

Порядок включения рентгеновского аппарата УРС-60

- включить на щитке рубильник;
- открыть кран подачи холодной воды;
- поставить на пульте аппарата рукоятку «сеть» в положение 2;
- включить кнопку «пуск»;
- подать напряжение 30 кВ на трубку рукояткой «напряжение»;
- подать ток 4 мА рукояткой «накал».

Выключение аппарата производится в обратном порядке.

Список литературы

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
2. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронооптический анализ.—М.: Металлургия, 1970.

2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ МОНОКРИСТАЛЛА

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение и практическое освоение метода качания и метода построения сетки обратной решетки и применение этих методов к определению параметров элементарной ячейки монокристалла.

Метод качания

Метод качания является разновидностью метода вращения. Кристалл качается (поворачивается) вокруг выбранного кристаллографического направления прямой решетки в небольшом интервале углов 10–20° с помощью кулачкового механизма в камере РКОП. Кристаллографическое направление предварительно выводится параллельно вертикальной оси камеры. Дифракционная картина регистрируется на пленке, помещенной в полуцилиндрическую кассету. В этом методе используется монохроматическое излучение.

При вращении кристалла поворачивается и его обратная решетка. В тот момент, когда какой-либо узел решетки пересекает

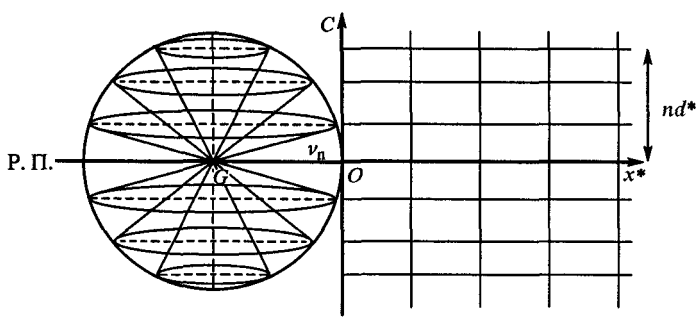


Рис. 2.3.1. Сфера отражения и обратная решетка в методе качания

сферу отражения, от центра сферы через точку пересечения проходит дифрагированный луч (рис. 2.3.1), регистрируемый пленкой. Каждая сетка семейства плоскостей обратной решетки, перпендикулярная оси вращения, будет пересекать сферу отражения по окружности. Отраженные лучи, соответствующие узлам данной сетки, будут образующими конуса, проведенного из центра сферы

отражения к линии пересечения сетки со сферой. Угол полураствора конуса определяется межплоскостным расстоянием данной сетки $d^* = 1/I$, где I — период идентичности вдоль выбранного кристаллографического направления прямой решетки.

Рефлексы на рентгенограмме качания располагаются на слоевых линиях 0, ± 1, ± 2, ... , $\pm n$. Измеряя на рентгенограмме расстояние y_n между нулевой и n-й слоевыми линиями, можно определить период идентичности I для данного кристаллографического направления

$$I = n\lambda \left[1 + \left(\frac{2R_k}{2y_n}\right)^2\right]^{1/2},$$

где n — номер слоевой, $2R_k$ — диаметр кассеты, равный 57,3 мм, λ — длина волны монохроматического излучения.

Следует иметь ввиду, что на рентгенограмме качания будут присутствовать слоевые линии, образованные β-компонентой рентгеновского излучения при съемке на не отфильтрованном излучении.

Дифрактометрический метод построения сетки обратной решетки

Этот метод позволяет построить нулевую сетку обратной решетки, перпендикулярную кристаллографическому направлению, выведенному вдоль оси гониометрической головки. Предположим, что выведена ось **c** прямой решетки. Тогда на сетке можно выбрать направления в качестве осей **a*** и **b*** обратной решетки и определить угол γ^* между ними. Уточнение брэгговских углов дальних отражений на узловых рядах **a*** и **b*** позволяет определить с высокой точностью параметры d_{h00} и d_{0k0} прямой решетки по формуле Вульфа–Брэгга. Для построения ненулевых сеток обратной решетки необходимо использовать специальную приставку, позволяющую выводить счетчик из экваториальной плоскости гониометра. В данной работе она не используется. Для построения нулевой сетки обратной решетки, перпендикулярной другому кристаллографическому направлению, кристалл необходимо соответствующим образом переклеить на другую гониометрическую головку. Ниже приводится методика построения и анализа нулевой сетки обратной решетки.

Юстировка кристалла. Кристалл на гониометрической головке переносится из камеры РКОП на гониометр ГУР-5 дифрактометра ДРОН-2. Цель юстировки состоит в том, чтобы плоскость обратной решетки **a*****b***, перпендикулярная направлению **c** в прямой решетке, была совмещена с экваториальной плоскостью гониометра. Для этого достаточно вывести любые два узла сетки обратной

решетки в экваториальную плоскость, если эти узлы не лежат на одной центральной прямой.

Кристалл предварительно оптически центрируется и выставляется на нужной высоте. Юстировка производится по двум дугам гониометрической головки. Поэтому необходимо найти два ряда сетки обратной решетки, лежащие, примерно, в плоскостях дуг головки. Полезно использовать тот факт, что юстируемая дуга должна идти по биссектрисе угла между первичным пучком и счетчиком.

Практически сначала находится отражение с небольшим углом $2\theta < 20°$ счетчика с широкой горизонтальной щелью перед счетчиком. Затем, уменьшая щель, добиваются уменьшения интенсивности пучка в несколько раз и, подворачивая кристалл по дуге, добиваются максимальной интенсивности регистрируемого пучка. Далее снова уменьшают щель и уточняют угол ω кристалла, а при щели 0,5 мм переходят к самому дальнему по 2θ отражению на этом же центральном ряду и повторяют операцию. Переход к дальнему отражению проводят в зацеплении счетчика и кристалла (подключены к рукоятке оси вращения счетчика и кристалла). Аналогично уточняется положение кристалла по второй дуге.

Поиск отражений. Для построения сетки обратной решетки необходимо найти несколько десятков отражений.

Поиск отражений проводят, начиная с малых углов по 2θ, поворачивая кристалл на 360° при каждом значении 2θ (достаточен интервал $2\theta = 5$–$20°$ с шагом $\Delta 2\theta = 2°$). Вертикальную щель перед счетчиком необходимо вынуть. Регистрируют все отражения, которые превышают фон. После обнаружения отражения уточняются углы 2θ счетчика и ω кристалла.

Уточнение угла ω положения кристалла проводят при неподвижном счетчике с широкой вертикальной щелью (4 мм) перед ним. Замечают скорость счета интенсивности в максимуме отражения и поворачивают кристалл в обе стороны до уменьшения интенсивности на 0,7 от максимальной и в этих положениях измеряют углы ω по шкале образца. Угловое положение максимума определяется полусуммой этих двух отсчетов.

После этого кристалл оставляется неподвижным и с узкой вертикальной щелью (0,05 или 0,1 мм) производится уточнение угла 2θ счетчика по той же схеме. Номер отражения и уточненные значения углов ω и 2θ заносят в таблицу.

Построение сетки обратной решетки. При построении сетки по измеренным углам ω и 2θ узлов используется геометрическая модель съемки в дифрактометре и номограмма (рис. 2.3.2).

Рабочую кальку, на которую наносят точки — узлы обратной решетки, накладывают на номограмму и отмечают на ней точку O (нулевой узел 000), совпадающую с центром номограммы. На

кальке делают отметку, соответствующую углу $\omega = 0°$. Кальку поворачивают вокруг точки O на угол ω данного отражения, который отсчитывают по меткам на периферии круга. На дуге сферы

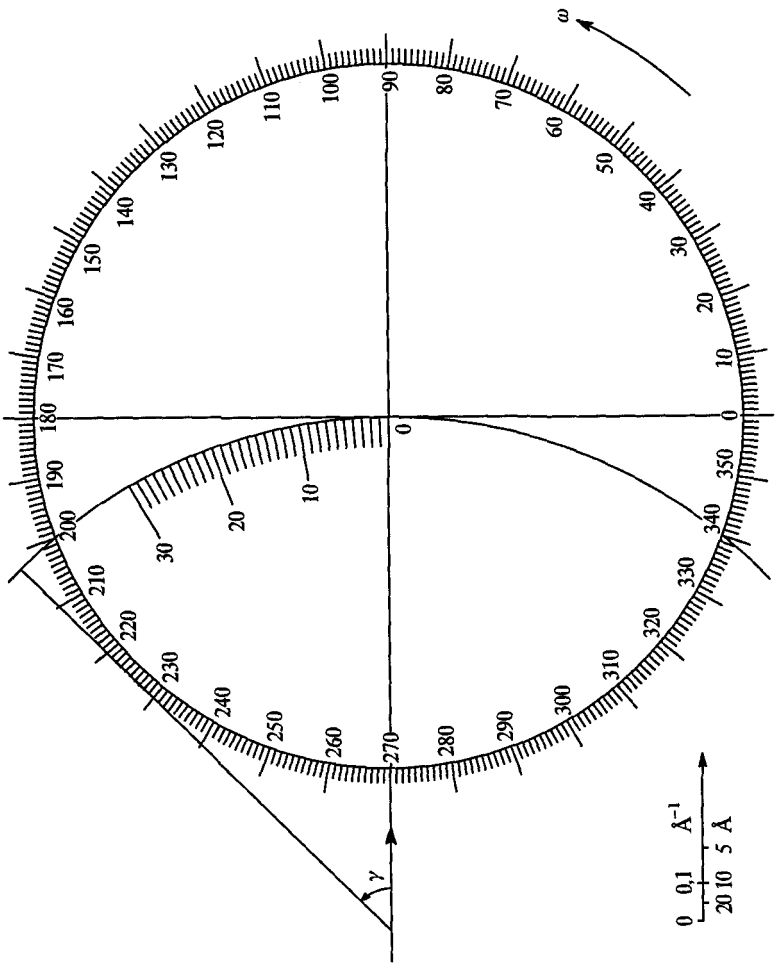


Рис. 2.3.2. Номограмма для построения сетки обратной решетки

отражения с радиусом $R = 1/\lambda$ откладывают угол 2θ счетчика для данного отражения и наносят точку с номером отражения. Сетка нулевой слоевой плоскости обратной решетки получается после нанесения всех измеренных отражений.

Полученная сетка позволяет выбрать по известным правилам элементарную ячейку, т.е. направления осей $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$, выявить

систематические погасания и приписать индексы всем зафиксированным отражениям.

Уточнение параметров элементарной ячейки. Для уточнения межплоскостных расстояний d_{100} и d_{010} необходимо найти наиболее дальнее отражение на соответствующем ряду построенной сетки и уточнить значение угла 2θ с узкой вертикальной щелью перед счетчиком. Затем поворачивают кристалл на угол $\omega + 180°$ и снова уточняют угол $2\theta'$.

Брэгговский угол отражения 2θ измеряется от направления первичного пучка. Вследствие всегда имеющейся неточности юстировки прибора первичный пучок не проходит через нуль шкалы счетчика. Поэтому необходимо в измеренный по шкале угол 2θ внести поправку. Уточнение нуля шкалы счетчика производится по ближнему порядку отражения ($2\theta = 5$–$20°$). Уточняют угол 2θ этого отражения и после поворота кристалла на 180° — угол $2\theta'$. Затем в зацеплении переходят в отрицательную область углов счетчика и уточняют аналогичные углы (-2θ) и $(-2\theta')$. Поправка к измеряемым значениям 2θ будет равна

$$2\theta_0 = \frac{2\theta + 2\theta' + (-2\theta) + (-2\theta')}{4}.$$

Исправленное на нуль счетчика измеренное значение брэгговского угла определяется по формуле

$$\theta_{\text{испр}} = \frac{2\theta + 2\theta'}{4} - \theta_0.$$

Межплоскостное расстояние рассчитывается по формуле Вульфа–Брэгга

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{\text{испр}}}.$$

Измерение угла между выбранными рядами $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$ проводят по сильным отражениям ближних порядков, используя углы ω и 2θ для одного отражения с каждого ряда:

$$\omega_0(\mathbf{a}^*) = \omega(h00) - \theta(h00),$$
$$\omega_0(\mathbf{b}^*) = \omega(0k0) - \theta(0k0),$$
$$\gamma^* = \omega_0(\mathbf{a}^*) - \omega_0(\mathbf{b}^*).$$

Углы $\omega_0(\mathbf{a}^*)$ и $\omega_0(\mathbf{b}^*)$ соответствуют положению рядов $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$, когда они перпендикулярны первичному пучку.

Параметры элементарной ячейки a и b наиболее просто выражаются через вычисленные d_{100} и d_{010} для кристаллов ромбической, тетрагональной и кубической сингоний. В моноклинной и гексагональной сингониях угол в прямой ячейке равен $\gamma = 180° - \gamma^*$.

Задание

1. Вывести на ось вращения камеры РКОП (*ось* y) ось выбранной ячейки, близкую по направлению с осью камеры, с помощью лимбов гониометрической головки. Снять контрольную лауэграмму и при необходимости внести соответствующие поправки в ориентацию кристалла. Снять рентгенограмму качания и определить период идентичности вдоль выбранной оси ячейки.

2. Перенести гониометрическую головку с кристаллом на дифрактометр ДРОН-2 и выполнить юстировку кристалла.

3. Просканировать пространство обратной решетки в интервале углов 2θ от 7° до 20°. Уточнить углы 2θ и ω найденных узлов обратной решетки; необходимо отыскать примерно 30–40 отражений. Построить нулевую сетку обратной решетки.

4. Выбрать на сетке элементарную ячейку обратной решетки. На узловых рядах, соответствующих кристаллографическим осям, найти отражения с большими значениями 2θ и уточнить их величину с узкой щелью перед счетчиком. На этих же рядах выбрать и уточнить углы ω и 2θ отражений с малыми индексами и по ним определить углы ω_0. Определить поправку на нуль счетчика.

5. Рассчитать по уточненным значениям углов 2θ соответствующие линейные параметры, а по углам ω_0 угловые параметры элементарной ячейки.

6. Выявить наличие и тип систематических погасаний на сетке обратной решетки.

Порядок включения рентгеновского аппарата ДРОН-2:

- открыть кран подачи воды для охлаждения рентгеновской трубки;
- включить на щитке рубильник;
- на пульте аппарата включить кнопку «сеть». После загорания лампочки «пуск» включить кнопку «высокое–вкл»; установить рукоятку «высокое напряжение» в положение 30 кВ; установить рукоятку «ток трубки» в положение 20 мА;
- подать напряжение на счетную стойку выключателем, расположенным на ее боковой стенке; включить на блоке БАУ тумблер «сеть»; подать напряжение на детектор выключателем $U_д$.

Выключение аппарата после завершения работы производится в обратном порядке.

Список литературы

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
2. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.—М.: Металлургия, 1970.
3. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов.—Л.: Машиностроение, 1973.

2.4. РАСЧЕТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕНТГЕНОГРАММ ДЛЯ МЕТОДОВ ЛАУЭ И ДЕБАЯ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение симметрии лауэграмм, приобретение практических навыков работы с программой XRDIFF и расчет с ее помощью теоретических лауэграмм и дебаеграмм.

Введение

Программа XRDIFF входит в комплекс учебных программ по кристаллографии XR95 (С. Вебер). Эта программа позволяет рассчитывать и отображать на экране компьютера теоретическую рентгенограмму, аналогичную получаемой экспериментально по методу Лауэ, методу Дебая или прецессионным методом (последний в данной работе не рассматривается). Поскольку программа позволяет рассчитать рентгенограмму любой ориентации, ее можно использовать для изучения видов симметрии лауэграмм и определения дифракционной симметрии кристалла.

Файлы данных. Программа использует информацию о кристалле, которая записана в файл *имя.cel.* Обязательной информацией являются: параметры элементарной ячейки, число независимых атомов, координаты независимых атомов (в формате SHELX), номер пространственной группы. Дополнительно файл может содержать информацию о данном кристалле в виде ссылки банка неорганических структур ICSD. Кривые атомного рассеяния всех элементов и операторы симметрии всех пространственных групп содержатся в файлах *xr.fft* и *xr.sgr* соответственно. Конфигурация программы описана в файле *xrdiff.cfg.* В файле *xrdiff.hlp* содержится краткое описание некоторых инструкций и файлов.

Программа имеет набор файлов *имя.cel* для 17 кристаллов: aragonit, calcit, crystobalit, $Cu_{15}S_{14}$, Cu_2FeSnS, diamond, fluorit, GaAs, KCl, korund, kupfer, MoO_2, NaCl, perowskit, quarz, rutil, Si. Если пользователю необходимо работать с кристаллом, которого нет в этом списке, он должен создать свой файл *имя.cel* с информацией об этом кристалле и поместить его в папку XR95/XRDIFF /CELL.

Результаты вычислений могут быть сохранены в выходных файлах для дальнейшего использования.

Запуск программы. Программа помещена в папку XR95 /XRDIFF. Она работает в операционной системе DOS. Для запуска программы следует пометить файл *xrdiff.exe* и нажать клавишу

Enter. На экране компьютера появится окно (рис. 2.4.1), в нижней части которого помещены кнопки меню.

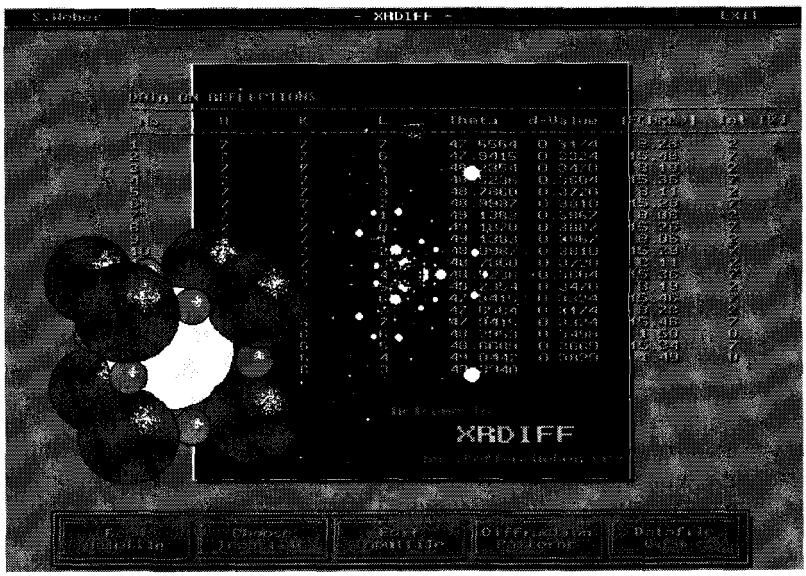


Рис. 2.4.1. Вид окна при запуске программы XRDIFF

При нажатии кнопки **Read Helpfile** на экран выводится содержимое файла *xrdiff.hlp*.

После нажатия кнопки **Choose Inputfile** на экране появится окно, содержащее имеющиеся файлы *имя.cel*. Маркером следует пометить выбранный файл (название окрашивается в зеленый цвет) и нажать левую кнопку мыши.

Пункт **Diffraction Patterns** содержит вложенное меню: *Options*, *Laue*, *Diffractogram*, *Debye-Sherrer*, *Precession*, *Cancel*.

Пункт **Datafile Viewer** позволяет выбрать и посмотреть содержимое файла данных *имя.cel*.

При работе с некоторыми файлами *имя.cel* может произойти сбой и зависание компьютера, что связано с недостаточностью памяти при генерировании массива рефлексов. В подобном случае необходимо выбрать в меню пункт *Options* и в открывшемся окне уменьшить максимальные значения индексов HKL.

Работа с программой завершается после нажатия кнопки **Exit** в верхнем левом углу окна.

Редактирование файла *имя.cel*. Если необходимо внести изменения в данные в файле *имя.cel*, следует выбрать в меню пункт *Edit Inputfile*. На экране появится окно, содержащее параметры

ячейки и координаты атомов. Чтобы изменить какой-либо из параметров ячейки, следует поместить маркер над этим параметром и щелкнуть левой кнопкой мыши. Появится окно, в котором необходимо набрать новое значение параметра и нажать **Enter**.

Для редактирования координат атомов следует нажать правую кнопку мыши. Появившуюся рамку синего цвета необходимо переместить мышью в редактируемую позицию и щелкнуть левой кнопкой мыши. В открывшемся окне набрать новую информацию и нажать **Enter**. После редактирования координат атомов для возврата в начало файла щелкнуть правой кнопкой мыши. Затем вернуться в главное меню, нажав кнопку **Okay**.

Задание параметров расчета. Для задания параметров расчета необходимо нажать кнопку **Diffraction Patterns** и выбрать пункт *Options*. Откроется окно, в котором показаны некоторые параметры расчета для различных методов. После их просмотра пользователь может принять заданные значения или изменить их. Для этого необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши в позиции изменяемого параметра. В открывшемся окне набрать новое значение и нажать **Enter**. Некоторые параметры, имеющие определенные варианты, выбираются последовательным нажатием левой кнопки мыши при установленном маркере на этой позиции.

Для метода Лауэ задаются следующие параметры:

- максимальное значение индексов отражения HKL;
- минимальное значение структурной амплитуды $F_{\min}$;
- минимальное $2\theta_{\min}$ и максимальное $2\theta_{\max}$ значения брэгговских углов;
- минимальное $d_{\min}$ и максимальное $d_{\max}$ значения межплоскостных расстояний;
- ориентация лауэграммы (индексы направления, совпадающего с направлением первичного пучка);
- тип рентгенограммы (transmission — на прохождение, back-reflection — на отражение);
- напряжение на трубке (Voltage kV);
- расстояние кристалл–пленка (Film Distance) рекомендуется выбрать 30 мм.

В методе Дебая параметрами являются:

- геометрия пленки (симметричная или по Страуманису);
- диаметр камеры (рекомендуется 57,3 мм);
- излучение (Cu, Mo, Fe и т. д.).

Если изменения в указанные параметры не вносились, то выход из *Options* осуществляется нажатием кнопки **Cancel**, при внесении изменений — нажатием кнопки **Okay**.

Расчет лауэграммы. Нажать кнопку **Diffraction Patterns** и в открывшемся меню выбрать пункт *Laue*. На экране появится окно

(рис. 2.4.2) с изображением лауэграммы кристалла, для которого активен в данный момент файл *имя.cel*.

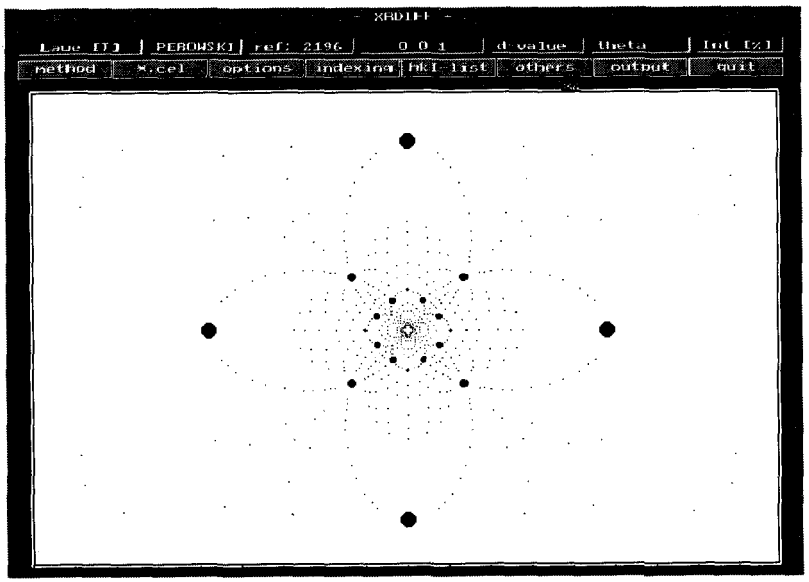


Рис. 2.4.2. Окно с изображением лауэграммы

В верхней части окна расположена строка, которая отображает информацию: метод расчета (вариант), название кристалла, количество рассчитанных рефлексов, ориентация лауэграммы, межплоскостное расстояние, брэгговский угол и относительная интенсивность (в %) для выбранного рефлекса.

Под этой строкой расположены кнопки меню, которые позволяют, не выходя из текущего режима работы в главное меню, изменить: метод расчета, кристалл, параметры расчета, цвет изображения на противоположный (**others**/reverse col), размер изображения (**others**/zoom), минимальную интенсивность рефлексов (**others**/label min).

Пункт меню *indexing* позволяет получить в строке информации значения индексов hkl, межплоскостное расстояние d, брэгговский угол θ и относительную интенсивность I выбранного на рентгенограмме рефлекса. Для этого нужно установить маркер на кнопку **indexing** и щелкнуть левой кнопкой мыши. Надпись приобретет красный цвет, а маркер переместится в поле изображения лауэграммы. Его нужно поместить на выбранный рефлекс и в верхней строке прочитать информацию о рефлексе. Возврат в строку меню происходит при нажатии правой кнопки мыши.

Выбор пункта меню *hkl-list* позволяет вывести на экран таблицу значений hkl, θ, d, F, I для всех рассчитанных рефлексов.

Пункт меню *output* предназначен для создания выходного файла данных в различном формате.

Для выхода в главное меню следует нажать кнопку **quit**.

Расчет дебаеграммы. Расчет дебаеграммы возможен для двух способов регистрации дифракционной картины. Для расчета дебаеграммы, получаемой фотометодом на пленку в камере Дебая–Шеррера, необходимо выбрать пункт *Debye–Sherrer* в меню, появляющемуся после нажатия кнопки **Diffraction Patterns**. Откроется окно (рис. 2.4.3), содержащее изображение фотопленки с

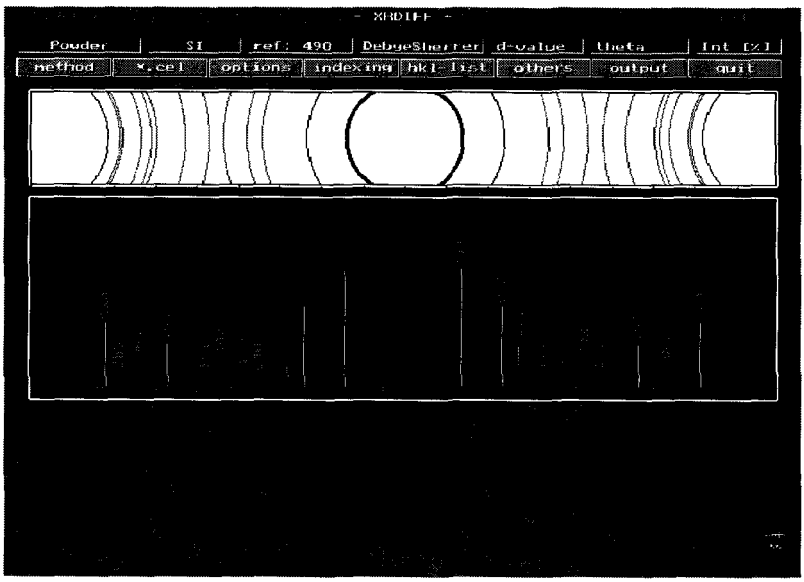


Рис. 2.4.3. Окно с изображением дебаеграммы

отражениями в виде дуг и под ней штрих-диаграмму отражений с индексами hkl для кристалла, файл *имя.cel* которого активен в данный момент. Высота штриха соответствует относительной интенсивности отражения.

Для расчета дебаеграммы при регистрации дифракционной картины на диаграммную ленту в дифрактометре необходимо выбрать в меню пункт *Diffractogram*. Откроется окно (рис. 2.4.4) с изображением дифрактограммы кристалла, файл *имя.cel* которого активен в данный момент. Это изображение можно получить в виде штрих-диаграммы или в виде профилей дифракционных линий, используя кнопку **Lines** слева от изображения. Вертикальный размер штрихов и профилей можно изменить, если нажать

кнопку ↑ (увеличить) или ↓ (уменьшить). Минимальный и максимальный брэгговский угол можно изменить, используя кнопки $2\theta 1$ и $2\theta 2$ меню, расположенного под изображением дифрактограммы.

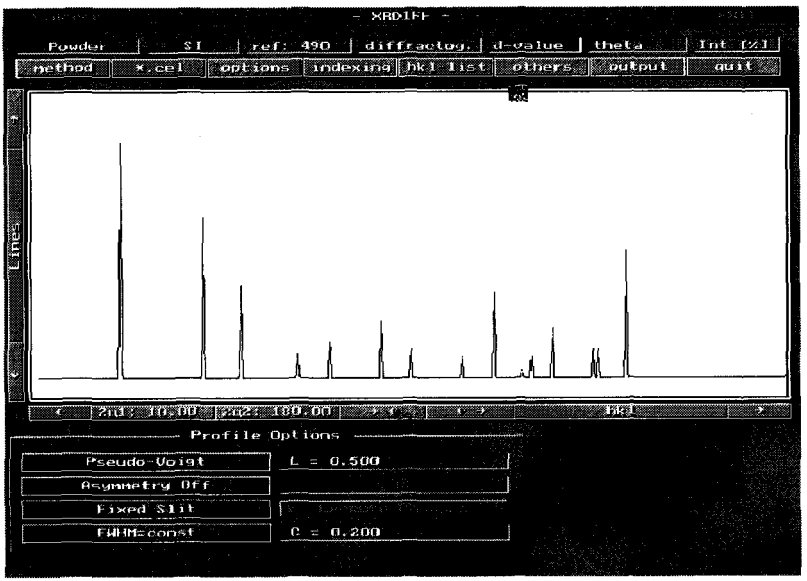


Рис. 2.4.4. Окно с изображением дифрактограммы

Последовательное нажатие на кнопку **hkl** позволяет отобразить индексы hkl, d, 2θ, I против каждого отражения. Кнопками → и ← смещают все изображение вправо или влево.

Вид и ширину FWHM профиля отражений можно изменять заданием параметров в боксе **Profile Options**.

Задание

1. Ознакомиться с работой программы XRDIFF.

2. Для кристалла кварца рассчитать лауэграммы в ориентации [100] и [111] на прохождение и отражение. Определить симметрию лауэграмм. Описать различие в виде рентгенограмм.

3. Рассчитать лауэграммы кварца в ориентации [100], [010], [001], [110], [210], [111]. Определить симметрию и дифракционный класс.

4. Рассчитать лауэграммы GaAs в ориентации [100], [010], [001], [110], [210], [111]. Определить симметрию и дифракционный класс. Объяснить сходство и различие в виде рентгенограмм.

5. В какой ориентации необходимо снять лауэграммы, чтобы определить дифракционный класс для кристаллов: флюорита, ко-

рунда, перовскита, рутила, кристобалита? Рассчитать эти рентгенограммы, определить их симметрию и дифракционный класс кристаллов.

6. Рассчитать лауэграммы с симметрией C_1, C_v, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}. Для каких кристаллов из данного в программе списка и в какой ориентации это возможно?

7. Рассчитать дебаеграммы кристаллов NaCl и KCl. Дать их сравнительный анализ.

8. Рассчитать дебаеграммы кристаллов Cu и Si. Дать их сравнительный анализ.

9. Рассчитать дифрактограмму алмаза. Посмотреть, как меняется профиль отражений в различной геометрии (Symmetry, Asymmetry) и различной аппроксимации (Gaussian, Lorentzian, Psevdo-Voigt).

10. Посмотреть, как изменяется профиль отражений при задании различных параметров FWHM.

Список литературы

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
2. http://www.jcrystal.com/steffenweber/

2.5. ПОСТРОЕНИЕ ГНОМОСТЕРЕОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОЕКЦИИ ЛАУЭГРАММЫ МОНОКРИСТАЛЛА НА КОМПЬЮТЕРЕ

Н. В. Сомов, Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является приобретение практических навыков работы с компьютерной программой X-RAY ЛАУЭ, применение ее для построения гномостереографических проекций экспериментальных лауэграмм монокристалла, построение и анализ сводной гномостереографической проекции.

Введение

Построение гномостереографической проекции лауэграммы является достаточно трудоемким процессом. Современные компьютерные технологии позволяют автоматизировать эту процедуру и избавить исследователя от рутинной работы. С этой целью разработана программа X-RAY ЛАУЭ. Программа написана в среде программирования Delphi. Она работает в операционной системе Windows и имеет стандартный интерфейс из привычных визуальных средств данной операционной системы, что позволяет за кратчайшие сроки освоить работу с программой.

Основные операции, выполняемые программой:

- построение гномостереографической проекции лауэграммы;
- построение сводной гномостереографической проекции по трем лауэграммам;
- вычисление угла между двумя направлениями.

Программа и используемые в ней файлы помещены в папку PROGRAM FILES/X-RAY.

Входной информацией для работы программы являются файлы в формате BMP (предпочтителен), EMF или WMF, содержащие отсканированные лауэграммы. Файл должен содержать только одну лауэграмму.

При обычном анализе можно ограничиться автоматическим режимом масштабирования лауэграммы, но это очень грубый метод. Для прецизионных измерений перед сканированием необходимо сделать на лауэграмме по осям X и Y несколько отметок, отстоящих друг от друга на расстоянии одного сантиметра, как показано на рис. 2.5.1.

Введение масштабных отметок позволяет учесть искажения, вносимые при сканировании.

Программа запускается в работу двойным щелчком левой кнопкой мыши по имени файла *X-Ray.exe*.

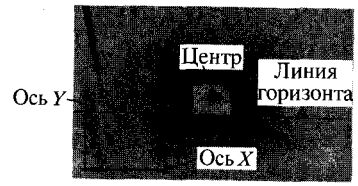


Рис. 2.5.1. Масштабирование лауэграммы

Интерфейс программы. Главное окно программы показано на рис. 2.5.2. Оно включает в себя три дочерних окна:

• *Лауэграмма* — окно, в которое загружается графический файл лауэграммы;

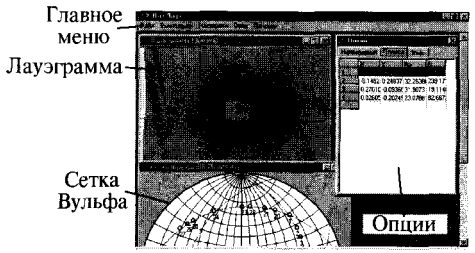


Рис. 2.5.2. Главное окно программы

• *Сетка Вульфа* — окно вывода графической информации результата построения гномостереографической проекции лауэграммы;

• *Опции* — окно служит для отображения вводимой информации и выбора режима работы программы.

Главное меню программы. Главное меню программы состоит из пяти разделов:

1. **Файл** — содержит опции:

• **Загрузить проект** — загрузка файла проекта (*.*LGM*). Проект представляет собой файл, содержащий всю введенную информацию (данные в таблицах, масштабирование и т. д.), а также абсолютную ссылку на файл лауэграммы (полный путь). Поэтому если переместить файл лауэграммы или перенести файл проекта на другой компьютер, программа попросит найти его самостоятельно;

• **Сохранить проект** — сохранение файла проекта;

• **Загрузить лауэграмму** — эта опция позволяет загрузить лауэграмму. Ее изображение будет показано в окне *Лауэграмма*;

• **Печать сетки Вульфа** — вывод сетки Вульфа с построенной гномостереографической проекцией на принтер;

• **Сохранить данные** — сохранение всех данных из таблиц в текстовом файле. (Примечание: сохраненные таким образом данные не могут быть в дальнейшем использованы программой);

• **Очистить все** — данная опция позволяет удалить всю информацию, введенную в программу;

• **Выход** — закрывает программу. (Примечание: все не сохраненные данные теряются).

2. **Вычисления** — содержит опции:

• **Построить зоны** — позволяет построить зоны, отмеченные на лауэграмме;

• **Сводная проекция** — при помощи данного пункта меню можно построить сводную проекцию.

3. **Настройки** — эта опция открывает окно настроек, при помощи которого можно изменить размер графического изображения обозначений (полюса, направления, дуги), а также можно управлять отображением вспомогательной информацией (номера полюсов и направлений).

4. **Окна** — данное меню содержит список всех дочерних окон, выбор которых приводит к их активизации.

5. **Помощь** — описание работы с программой.

Порядок работы с программой

1. Будем считать, что файл лауэграммы уже приготовлен до начала работы с программой. Его необходимо загрузить. Для этого следует выбрать соответствующую опцию в меню **Файл** или щелкнуть правой кнопкой мыши в окне *Лауэграмма*.

2. В окне *Опции* открыть вкладку **Зоны | Масштабирование | Выравнивание**. Далее следует сделать две отметки на линии горизонта лауэграммы (рис. 2.5.1), щелкнув левой кнопкой мыши в выбранном месте. Чтобы уменьшить погрешности, отметки следует делать на максимальном расстоянии друг от друга. Размер изображения лауэграммы можно изменить либо опцией контекстного меню, которое появляется при щелчке правой кнопкой мыши в окне *Лауэграмма*, либо растягиванием окна.

3. На этом же уровне активизировать опцию *Центр*. Затем щелкнуть левой кнопкой мыши в центре лауэграммы (рис. 2.5.1). Положение центра будет отмечено крестиком.

4. Переместившись по этому уровню влево, следует открыть вкладку **По оси X**. Затем сделать несколько щелчков левой кнопкой мыши на масштабных отметках оси X справа налево или слева направо. Аналогичную процедуру следует выполнить с вкладкой **По оси Y**. Возможно автоматическое определение масштаба по осям. Для этого следует щелкнуть правой кнопкой мыши во вкладке **По оси X** (или **По оси Y**) и в открывшемся контекстном меню выбрать опцию *Авто*. В этом случае программа сама заполнит обе таблицы.

5. Перейти на вкладку **Зоны** | **Зоны**. Откроется таблица с четырьмя графами (номер отметки, номер зоны и координаты). Координаты в данной таблице для исследователя не представляют никакой ценности, так как они даны в пикселях. Номер зоны — это метка, которая позволяет отличать рефлексы, принадлежащие одной зоне. Пометить зону можно щелчком левой кнопкой мыши на каждом рефлексе этой зоны. После отметки всех рефлексов зоны в контекстном меню выберите опцию *Новая зона*. Не забудьте изменить номер зоны. Номер текущей зоны показан в заголовке окна *Лауэграмма*. Неверно отмеченную зону можно удалить, выделив ее в таблице и выбрав в контекстном меню соответствующую опцию.

6. После того как помечены все необходимые зоны, выбрать в главном меню пункт **Вычисления** | **Построить зоны**. Используя меню **Файл** | **Печать сетки Вульфа**, можно вывести на принтер гномостереографическую проекцию.

7. Сохранить файл проекта в папке PROGRAM FILES/X-RAY /PROJECTS.

Окно Опции. Основные функции данного окна описаны в предыдущем пункте, но остались две вкладки, работа которых не была освещена. Окно *Опции* содержит вкладки **Направления** и **Полюса**. Они представляют собой таблицы, в которые заносится информация о построенных полюсах и направлениях. Пользуясь данными вкладками, можно поместить полюс или направление на сетку Вульфа. Для этого необходимо щелкнуть левой кнопкой мыши в том месте окна *Сетка Вульфа*, в которое следует поместить полюс или направление. При этом в таблицу будет занесена информация о положении отметки, декартовы координаты (нормированные на единицу) и сферические координаты (в градусах).

Контекстное меню данного окна позволяет выполнять редактирование информации в таблицах, очистку таблиц, сохранение и загрузку таблиц. Попытка загрузки таблицы информацией, сохраненной другой таблицей, приведет к некорректной работе программы.

Окно Сетка Вульфа. В это окно (рис. 2.5.3) выводится графическая информация результата построения гномостереографической проекции. Управление графическими обозначениями осуществляется посредством опции *Настройки* главного меню программы. При перемещении курсора над изображением сетки Вульфа в заголовке окна отображаются сферические координаты $\{\rho, \varphi\}$ (в градусах) курсора. Контекстное меню данного окна позволяет изменять его размер. Размер окна можно также менять при помощи мыши, т. е. простым растягиванием. Следует отметить, что при увеличении размера окна изменяется размер обозначений. При выводе на принтер сохраняются все пропорции, которые можно изменить

через окно настроек. В этом окне можно выполнять измерение углов между двумя направлениями. Для этого в контекстном меню окна необходимо поставить «галочку» напротив пункта **Измерение углов** щелчком левой кнопки мыши. Затем следует отметить на сетке Вульфа выбранные направления щелчком левой кнопки мыши. Значение измеренного угла выводиться в заголовке окна после координат курсора.

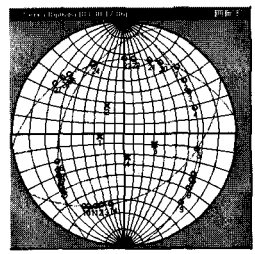


Рис. 2.5.3. Сетка Вульфа с построенными зонами

Построение сводной проекции. Для построения сводной проекции необходимо проекцию каждой лауэграммы сохранить как файл проекта, в котором выполнено построение основных зон.

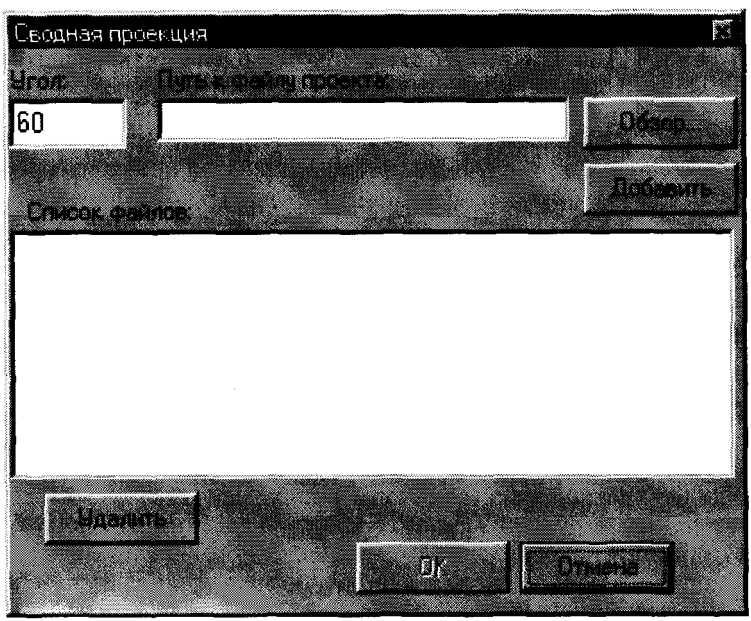


Рис. 2.5.4. Окно *Сводная проекция*

Далее следует выбрать в меню опцию *Вычисления* | *Сводная проекция*. В открывшемся окне (рис. 2.5.4) указать путь к файлу проекта, а также угол, на который следует повернуть проекцию (+60° или −60°). После этого нажать на кнопку **Добавить**. Для указания пути можно использовать кнопку **Обзор**. Таким образом создается список файлов проектов, которые будут использованы при построении сводной проекции. Для удаления неверно введенной информации необходимо использовать кнопку **Удалить**, выделив в списке нужную позицию. После заполнения списка файлов нужно нажать на кнопку **ОК**, и если все было сделано корректно, будет построена сводная проекция.

Задание

1. Познакомиться с работой программы X-Ray Лауэ.
2. Построить гномостереографические проекции трех лауэграмм φ_0, $\varphi_0 + 60°$ и $\varphi_0 - 60°$. Файлы с отсканированными лауэграммами взять по указанию преподавателя.
3. Построить сводную гномостереографическую проекцию.
4. Провести анализ сводной проекции.
5. Определить углы между выбранными направлениями.

Список литературы

1. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. 1.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.

2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является изучение методов определения атомной структуры кристаллов и расшифровка молекулярной и кристаллической структуры металлоорганического соединения с использованием готовых экспериментальных данных.

Введение

Структурный анализ монокристаллов условно разделяют на два этапа. К первому относится определение размеров элементарной ячейки, типа решетки, пространственной группы симметрии, измерение интенсивностей всех регистрируемых дифракционных отражений. Этот этап проводится по твердо разработанным правилам с использованием стандартной аппаратуры. Второй этап структурного анализа — непосредственная расшифровка атомного строения — является основным. Он призван дать ответы на те кристаллохимические вопросы, решение которых является целью всей работы. Путь решения задачи не может быть определен заранее; здесь исследователь встречается со значительными и разнообразными трудностями, преодоление которых требует большой изобретательности и эрудиции.

Общие задачи второго этапа исследования структуры можно сформулировать следующим образом:

1) определение общего мотива расположения атомов в элементарной ячейке;

2) уточнение координат атомов и тепловых параметров, вычисление межатомных расстояний и валентных углов;

3) детальное изучение распределения электронного облака между химически связанными атомами;

4) кристаллохимическое описание структуры.

Многообразие методических приемов, применяемых в современном структурном анализе кристаллов, и тот «индивидуальный подход», которого требует к себе каждый изучаемый объект в зависимости от состава, химических, кристаллографических и прочих характеристик, крайне затрудняет разделение всей процедуры определения атомного строения на отдельные, последовательно проводимые стадии расшифровки. Однако имеется несколько более или менее «проторенных» путей исследования, которые принципиально различаются на одних стадиях и имеют общую основу

на других. В общих чертах можно наметить некоторую схему операций, которая осуществляется в большинстве структурных исследований средней степени сложности.

Фазовая проблема

Основной экспериментальный материал для анализа кристаллической структуры дают дифрагируемые кристаллом рентгеновские волны. Интенсивности отражений после учета ряда побочных факторов превращаются в абсолютные величины (модули) структурных амплитуд $|F(hkl)|$. Однако вторая важнейшая характеристика дифракционного эффекта — значения начальных фаз волн $\alpha(hkl)$ — экспериментом не дается. Это обстоятельство и составляет главную трудность рентгеноструктурного анализа, препятствующую прямому подходу к определению строения кристалла, поскольку в общей форме электронная плотность дается формулой

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp\left(-i2\pi(hx + ky + lz)\right), \quad (2.6.1)$$

а структурные амплитуды

$$F(hkl) = |F_э(hkl)| \exp\left(i\alpha(hkl)\right), \quad (2.6.2)$$

входящие в нее, зависят не только от интенсивности отражения, но и от их фаз.

В настоящее время в структурном анализе разработан ряд надежных методов расшифровки структуры. Однако и в них трудности, связанные с проблемой нахождения начальных фаз, накладывают свой отпечаток.

Проблему начальных фаз можно разрешить двумя способами — прямым и косвенным. Прямой путь означает попытку определения начальных фаз отдельных отражений, исходя из соотношений между их интенсивностями. Косвенный путь состоит в получении некоторых конкретных данных о расположении самих атомов и на этой основе, при помощи алгебраической формулы структурной амплитуды, в определении начальных фаз $\alpha(hkl)$ отражений в первом приближении.

Для центросимметричных кристаллов прямое определение начальных фаз по данным об интенсивности отражений сводится к задаче выяснения знаков структурных амплитуд (метод знаков). Решается эта задача при помощи определенного типа неравенств, связывающих структурные амплитуды разных отражений, или на основе некоторых статистических соотношений между амплитудами.

Для нецентросимметричных кристаллов используются более сложные соотношения, основанные на тангенс-формуле.

Второй путь решения структурной задачи основан главным образом на методе межатомной функции — функции Патерсона. Этот метод связан с применением рядов Фурье, в которых в качестве коэффициентов ряда используются не структурные амплитуды $F(hkl)$, а структурные факторы $|F(hkl)|^2$ — величины, вытекающие непосредственно из интенсивностей и не требующие знания фаз. Анализ межатомной функции позволяет делать определенные заключения о взаимном расположении атомов.

Прямые методы

Невозможность экспериментального нахождения величины начальной фазы отражения не означает, что нельзя установить ее расчетным путем. Поскольку структурные амплитуды всех отражений зависят от одних и тех же параметров — координат атомов, должна существовать определенная взаимосвязь между структурными амплитудами $F(hkl) = |F_э(hkl)| \exp\left(i\alpha(hkl)\right)$ разных отражений. Следовательно, можно ставить вопрос о выводе значений начальных фаз из соотношений между интенсивностями отражений. Проблема упрощается в применении к структурам, имеющим центры инверсии, поскольку в их присутствии неопределенность начальной фазы отражений сводится к двузначности знака его структурной амплитуды.

Соотношения между структурными амплитудами, найденные для центросимметричных кристаллов, можно разделить на алгебраические и статистические. Связи между амплитудами, выражаемые алгебраическими соотношениями, называются достоверными, а полученные на основании статистических соотношений — вероятными.

Достоверные связи можно получить различными методами, например, методом структурных произведений Китайгородского, методом неравенств Харкера–Каспера, методом детерминантов связи Гедкопа–Китайгородского.

Статистические методы развиты Захариасеном, Карле, Хауптманом, Сейре и др.

Определение знаков структурных амплитуд начинается с произвольного выбора знаков трех отражений, характеризующих положение начала координат. Далее, при помощи метода структурных произведений, неравенств или статистического метода устанавливаются связи между структурными амплитудами небольшой группы самых ярких отражений, что дает возможность определить знаки некоторых из этих отражений. На основе полученной таким образом системы опорных знаков при помощи статистических связей выявляются знаки остальных структурных амплитуд.

В прямых методах обычно используются единичные амплитуды

$$U(hkl) = \frac{F(hkl)}{\overline{f}\sum_j Z_j}, \tag{2.6.3}$$

где $\overline{f}$ — усредненная по всем атомам структуры единичная атомная амплитуда, Z_j — атомные номера атомов.

В методе структурных произведений Китайгородского составляется произведение $X(h'k'l', h''k''l'')$:

$$S_{H',H''}|X(H', H'')| = S_{H'}|U(H')|\,S_{H''}|U(H'')|\,S_{H'+H''}|U(H'+H'')|. \tag{2.6.4}$$

Символ S обозначает знак структурной амплитуды, H — тройку индексов hkl, так что

$$U(H) = S_H|U(H)|. \tag{2.6.5}$$

Из выражения (2.6.4) можно выделить знаковое соотношение

$$S_{H',H''} = S_{H'}S_{H''}S_{H'+H''}. \tag{2.6.6}$$

Задача состоит в том, чтобы определить, в каких случаях структурное произведение заведомо положительно, т. е.

$$S_{H'}S_{H''}S_{H'+H''} = 1. \tag{2.6.7}$$

Для этого требуется найти предельные значения $X(H', H'')$. Найдено, что $X_{\max} = 1$, $X_{\min} = -1/8$, т. е. структурные произведения, превышающие по своей абсолютной величине критическое значение 0,125, всегда положительны.

Условие (2.6.7), если $|X(H', H'')| > 0{,}125$, позволяет делать первые выводы о знаках структурных амплитуд. Если неизвестны знаки структурных амплитуд всех трех отражений H', H'' и $H'+H''$, то можно сделать лишь общее заключение, что $S_{H'+H''} = S_{H'}S_{H''}$. Но если знак амплитуды одного из трех отражений уже определен (или взят произвольно в соответствии с правилами выбора исходных знаков), то это соотношение позволяет выяснить, являются ли знаки амплитуд двух отражений одинаковыми или разными. И наконец, если известны знаки амплитуд двух из трех отражений, то условие $|X(H', H'')| > 0{,}125$ позволяет сделать вполне достоверное заключение о знаке амплитуды третьего отражения.

Поскольку одни и те же отражения могут входить в структурные произведения в разных комбинациях, выводы, вытекающие из отдельных соотношений типа (2.6.6), взаимно дополняют и взаимно обогащают друг друга.

Метод Харкера–Каспера для определения знаков структурных амплитуд основан на использовании неравенства

$$2U(H)^2 \leqslant 1 + U(2H). \tag{2.6.8}$$

Поскольку знак $U(2H)$ может быть «+» или «−», очевидно, что если $U(H)$ и $U(2H)$ велики, величина $U(2H)$ должна быть положительной.

Обстоятельство, что возможное максимальное значение структурного произведения равно $+1$, а минимальное $-1/8$, показывает, что структурные произведения чаще бывают положительными, чем отрицательными, т. е. вероятность положительного значения структурного произведения априори больше, чем отрицательного. Но насколько именно положительный знак вероятнее отрицательного, зависит от абсолютной величины структурного произведения.

Вероятность положительности структурного произведения

$$U(H')U(H'')U(H' + H'') \tag{2.6.9}$$

тем выше, чем больше его собственная абсолютная величина и чем меньше абсолютная величина сопряженного структурного произведения

$$U(H')U(-H'')U(H' - H'').$$

Эта главная особенность структурных произведений используется в статистических методах определения фаз структурных амплитуд.

Для определения фаз структурных амплитуд в нецентросимметричных кристаллах на основе алгебраического рассмотрения и теории вероятности были предложены соотношения

$$D_{H'} \cong D_{H''} + D_{H'+H''} + 2\pi n \tag{2.6.10}$$

и

$$\operatorname{tg} D_H = \frac{\sum E_{Hi} E_{H+Hi} \sin (D_{Hi} + D_{H+Hi})}{\sum E_{Hi} E_{H+Hi} \cos (D_{Hi} + D_{H+Hi})}, \tag{2.6.11}$$

где D_H — начальная фаза, а E_H — нормализованная амплитуда отражения H. Формулу (2.6.10) можно использовать лишь при условии, что все три отражения очень сильные. Для более широкого круга отражений используют тангенс-формулу (2.6.11).

Формулы (2.6.10) и (2.6.11) позволяют не только определять фазы, но и проводить с помощью итерационных процедур уточнение полученных наборов фаз.

Межатомная функция (функция Патерсона)

Метод межатомной функции, позволяющий исключить начальные фазы из соотношений, связывающих дифракционные данные со структурными параметрами, предложил в 1935 г. Патерсон.

Он ввел функцию по типу самосвертки

$$P(uvw) = \int_V \rho(xyz)\rho(x+u,\, y+v,\, z+w)\, dV, \qquad (2.6.12)$$

названную межатомной.

После подстановки в (2.6.12) значений электронной плотности, выраженных через ряды Фурье (2.6.1), и учитывая, что $F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})F^*(hkl) = |F(hkl)|^2$, получим результат интегрирования в виде

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0^2} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \exp\big(i2\pi(hu + kv + lw)\big). \qquad (2.6.13)$$

Поскольку $|F(hkl)|^2$ — вещественные величины, $|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})|^2$, а суммирование ведется от $-\infty$ до $+\infty$, то (2.6.13) можно написать в виде

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0^2} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw). \qquad (2.6.14)$$

Начальные фазы в этот ряд не входят. Межатомная функция зависит только от значений $|F(hkl)|^2_{\text{эксп}}$, пропорциональных $I_{\text{эксп}}$, и следовательно, может быть рассчитана по экспериментальным данным.

Межатомную функцию в общем случае можно представить как функцию типа «плотности», распределенную в некотором трехмерном пространстве, где роль координат играют компоненты вектора $\mathbf{u}$, т. е. uvw. Если структура построена из точечных атомов, то и в этом межатомном пространстве выделятся лишь дискретные точки, расположенные в вершинах веера всех межатомных векторов, отложенных от общего начала координат (векторная система).

Поскольку в кристаллах центры масс атомов расположены на достаточно больших расстояниях друг от друга, переход от точечных атомов к реальным не вызывает качественного изменения общей картины. Функция $P(uvw)$ становится непрерывной, но основное ее свойство остается неизменным: максимумы «плотности» межатомного пространства располагаются в концах векторов $\mathbf{u}_{ij}$, отложенных от общего начала координат.

Сказанное означает, что расчет $P(uvw)$ позволяет найти систему межатомных векторов, соединяющих атомы исследуемого кристалла.

Межатомная функция обладает рядом свойств, существенных для ее использования в процессе анализа структуры.

1. Поскольку электронная плотность периодична с периодами a, b и c, аналогичной периодичностью обладает пространство межатомной функции.

2. Симметрия структуры отражается в симметрии пространства межатомной функции. Важнейшее изменение заключается в добавлении центра инверсии в начало координат.

3. Условия симметрии, действующие на атомы в кристалле, накладывают определенные закономерности на ориентацию межатомных векторов, а следовательно, и на взаимное расположение максимумов в межатомном пространстве.

4. Если в элементарной ячейке кристалла имеется N атомов, то в аналогичной ячейке пространства межатомной функции должно быть $N(N-1)$ векторов. Некоторые из них могут налагаться друг на друга по условиям симметрии или случайно.

5. Мощность максимума межатомной функции пропорциональна произведению мощности максимумов электронной плотности той пары атомов, которую этот максимум отображает. В первом приближении можно считать, что высота максимума пропорциональна $Z_i Z_j$, где Z — атомный номер.

Для решения обратной задачи, т. е. определения положения атомов в элементарной ячейке на основе анализа функции Патерсона, разработаны различные методики. Например, суперпозиционные методы, метод векторных подсистем, метод ромбов пиков, метод минимизации $P(uvw)$ и ряд других.

Метод межатомной функции чаще всего применяется при анализе структур, содержащих небольшое число тяжелых атомов, легко выделяющихся на фоне легких, и используется прежде всего для установления координат именно этих атомов.

Этапы расшифровки кристаллической структуры

При решении структурной задачи можно наметить несколько последовательных этапов исследования.

1. Получение сведений о расположении атомов на основе количественных данных об интенсивности отражений. С помощью прямых методов или метода межатомной функции находят координаты фрагмента атомов, которые являются отправными для метода последовательных приближений.

2. Дополнение найденного фрагмента новыми атомами (метод последовательных приближений распределения электронной плотности). Подставляя координаты атомов первоначального фрагмента в алгебраическую формулу структурной амплитуды

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right) \qquad (2.6.15)$$

и пренебрегая в ней координатами остальных (еще не обнаруженных) атомов, вычисляют начальные фазы в некотором первом (часто весьма грубом) приближении. Зная начальные фазы, получают возможность использовать ряды Фурье (2.6.1) — зависимость электронной плотности от структурных амплитуд, и следовательно, рассчитать распределение электронной плотности по элементарной ячейке — также лишь в весьма грубом приближении. На полученном распределении электронной плотности отыскивают новые атомы.

Далее операции повторяются: подстановка новых координат атомов в формулу структурной амплитуды (2.6.15) позволяет уточнить начальные фазы отражений; значения начальных фаз используются в соотношении (2.6.1) для получения второго, более высокого приближения в отношении электронной плотности. Процесс последовательных приближений повторяется до тех пор, пока в распределении электронной плотности не выявятся все детали структуры.

В некоторых случаях для устранения ошибок, вызванных обрывом ряда Фурье, приходится рассчитывать разностный ряд Фурье

$$R(xyz) = \rho_{\text{э}}(xyz) - \rho_{\text{A,B...}}(xyz) = \\ = \frac{1}{V_0}\sum_{hkl}\left(F_{\text{э}}(hkl) - F_{\text{A,B...}}(hkl)\right)\exp\left(-i2\pi(hx+ky+lz)\right), \tag{2.6.16}$$

где $\rho_{\text{A,B...}}(xyz)$ — «теоретическое» распределение плотности в вычитаемых атомах A, B...; $F_{\text{A,B...}}(hkl)$ — та часть «теоретической» структурной амплитуды, которая относится к вычитаемым атомам.

Критерием правильности добавления новых атомов в методе последовательных приближений служит коэффициент достоверности (часто называемый R-фактором):

$$R = \frac{\sum\limits_{hkl}\left||F_{\text{э}}(hkl)| - |F_{\text{в}}(hkl)|\right|}{\sum\limits_{hkl}|F_{\text{э}}(hkl)|}. \tag{2.6.17}$$

3. Уточнение координат атомов с целью определения межатомных расстояний и валентных углов с возможно большей точностью и оценка этой точности. На этой же стадии вычисляются изотропные или анизотропные параметры тепловых колебаний атомов. Уточнение проводят методом наименьших квадратов (МНК), который основан на идее максимального сближения значений структурных амплитуд, вычисленных по координатам и даваемых экспериментом. Координаты атомов считаются истинными, если они

удовлетворяют условию минимальности функционала

$$\Phi = \sum_{hkl} \left(\varphi(F_э) - \varphi(F_в)\right)^2, \qquad (2.6.18)$$

где $\varphi(F)$ — некоторая простейшая функция структурной амплитуды. Функция $\varphi(F_э)$ является определенной заданной величиной, а $\varphi(F_в)$ — величиной, зависящей от координат, приписанных атомам.

Комплекс программ SHELX для расшифровки структуры кристалла

Основные операции, выполняемые комплексом. Данный комплекс — это набор программ для выполнения простых и эффективных кристаллографических вычислений и графического изображения структуры молекулы (кристалла) на IBM PC. Расшифровка структуры кристалла может быть выполнена как патерсоновскими, так и прямыми методами в автоматическом режиме или при участии исследователя на разных этапах.

Комплекс содержит следующие основные операции:

- задание инструкций в свободном формате в файле данных (для программ XPREP и XP в диалоговом режиме);
- редактирование данных;
- автоматическое выбрасывание систематических погасаний, определение МНК коэффициента приведения отражений к общей шкале, усреднение эквивалентных отражений;
- вычисление и автоматический анализ функции Патерсона, поиск фрагмента структуры;
- быстрые автоматические прямые методы для центросимметричных и нецентросимметричных кристаллов;
- вычисление распределения электронной плотности, в том числе разностный синтез;
- анализ пиков фурье-синтезов и сборка атомов к одной молекуле с ее изображением;
- полноматричное, ускоренное полноматричное и блочное полноматричное уточнения структуры МНК;
- локализация и уточнение жестких фрагментов молекулы;
- расчет из геометрических условий координат атомов H и их уточнение с фиксированными параметрами;
- уточнение с фиксированными длинами связей;
- уточнение изотропной экстинкции;
- анализ невязок и автоматическая оптимизация весовой схемы;
- различные геометрические вычисления (длины связей, валентные и торсионные углы и т. д.);

• формирование графического изображения отдельной молекулы или упаковки молекул в кристалле для последующей печати;

• подготовка структурной информации для публикации.

Комплекс работает с четырьмя файлами пользователя *имя.ins*, *имя.hkl*, *имя.lst*, *имя.res*. Имена у файлов должны быть одинаковые. В файле *имя.ins* помещается информация о кристалле и инструкции для выполнения необходимых вычислений. В файлы *имя.lst* и *имя.res*, которые создаются программой автоматически, помещаются результаты вычислений. В первый из них записывается вся информация, включая промежуточные этапы, во второй — только результат последнего цикла МНК или синтеза электронной плотности. Информация о модулях структурных амплитуд (квадратах модулей или интенсивностях) исследуемого кристалла должна находиться в соответствующем формате в файле *имя.hkl*. Все указанные файлы должны находиться на жестком диске компьютера в одной папке.

Файл *имя.ins*. Этот файл обеспечивает программу информацией о параметрах ячейки кристалла, симметрии, атомных кривых рассеяния, химическом составе соединения, координатах атомов. Он содержит также инструкции операций, которые определяют необходимые вычисления. Этот файл создается пользователем, и информация в него записывается с помощью текстового редактора. Есть другая возможность формирования этого файла — воспользоваться программой XPREP. Каждая инструкция начинается с имени, которое записывается в первых четырех позициях строки заглавными латинскими буквами. После пробела в свободном формате записывается числовая или буквенная информация, требуемая данной инструкцией. Для разделения информации можно использовать любые символы кроме цифр, «−», «.» и «=». При необходимости перехода на следующую строку ставят символ «=» в конце текущей строки, начиная следующую с четырех пробелов.

Инструкции TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC, UNIT, содержащие информацию о кристалле, должны задаваться строго в указанной последовательности. Вслед за ними следуют инструкции операций необходимых вычислений. Последние две инструкции HKLF и END.

Инструкции, задающие информацию о кристалле

TITL — заголовок (до 40 символов).

CELL λ, a, b, c, α, β, γ. Инструкция задает длину волны рентгеновского излучения, параметры элементарной ячейки в ангстремах и градусах.

ZERR Z, Δa, Δb, Δc, $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$. Ошибки к параметрам ячейки, Z — число формульных единиц.

LATT n. Число n определяет тип решетки Бравэ. Оно должно быть отрицательным для нецентросимметричных структур. Возможны следующие типы: 1 — P-решетка, 2 — I, 3 — R, 4 — F, 5 — A, 6 — B, 7 — C. Стандартное значение LATT 1 задано в программе.

SYMM — матрица симметрии. Эта инструкция задает симметрию общей позиции правильной системы точек, как она указана в Интернациональных таблицах для данной пространственной группы. Матрица SYMM x, y, z задана в программе и должна быть опущена. Позиции, образующиеся из-за центрированности решетки или центра симметрии, также должны быть опущены. Если структура центросимметричная, инструкция SYMM должна быть выбрана таким образом, чтобы начало координат было в центре симметрии. Каждая матрица задается отдельной инструкцией. Например, для описания пространственной группы $I4_1$ необходимо задать инструкции:

```
LATT -2
SYMM -x, -y, z
SYMM -y, 0.5+x,  0.25+z
SYMM y, 0.5-x, 0.25+z
```

SFAC элементы — символы химических элементов, входящих в соединение. Они задаются только заглавными буквами через пробел. Первые два символа всегда должны быть (если они есть) C и H. Например: SFAC C H N BR O CL.

UNIT $n1$ $n2$ $n3$ ... определяет число атомов каждого сорта в элементарной ячейке в той же последовательности, как они стоят в инструкции SFAC.

ATOM sfac x y z sof U или U_{ij}. ATOM — идентификатор атома (например, C1, BR5, O22 и т. д.), sfac — порядковый номер кривой атомного рассеяния для данного сорта атома в соответствии с инструкцией SFAC, sof — кратность позиции (например, sof — 11 для общей позиции, sof — 10.3333 для частной позиции), U — изотропный тепловой параметр (стандартный $U = 0.05$), U_{ij} — анизотропные тепловые параметры. Если при уточнении МНК какой-либо параметр должен быть зафиксирован, к нему добавляется число 10 (например, x — 10.25, sof — 10.5).

HKLF n s[1] r_{11} ... r_{33} [100 010 001] wt[1] m[0]. n определяет тип вводимых отражений, обычно $n = 2$ для интенсивностей, $n = 3$ для F и $n = 4$ для $|F|^2$; s — шкальный фактор, r_{11} ... r_{33} — матрица ориентации, wt — весовой множитель, m — только для уплотненных данных при $n = 1$. Отражения в файле *имя.hkl* должны быть записаны в формате ($3I4$, $2F2.8$) — h, k, l, $|F|$ или $|F|^2$, $\sigma(|F|)$; последняя строка этого файла должна содержать 0 0 0. В квадратных скобках указаны стандартные значения, принимаемые программой, если они отсутствуют в инструкции.

Основные инструкции, определяющие вычисления

PATT m[-2] $thresh$[#] $r_{\min}$[1.6] $maxvecs$[#] — расчет функции Патерсона и процедура ее автоматической интерпретации для обнаружения тяжелых атомов. Если m — положительное число, то отбираются m самых лучших атомов для построения таблицы векторов, если m — отрицательное число, отбираются все атомы; $r_{\min}$ — минимальное расстояние между двумя тяжелыми атомами, $thresh$ определяет минимальный вес для патерсоновского пика, $maxvecs$ определяет максимальное число векторов.

TREF np[50] nE[#] $ntan$[#] tw[0.1] wn[#] — поиск структуры (или фрагмента) прямыми методами с использованием тангенс-формулы. np определяет число вариантов, nE — число рефлексов, участвующих в фазовом уточнении, $ntan$ — число циклов полного тангенс-уточнения, tw — вес рефлекса, wn — параметр, используемый при оценке комбинированной величины CFOM.

FMAP $code$[#] — расчет синтезов Фурье. $code = 1$ — функция Патерсона без автоматической интерпретации, $code = 2$ — разностный синтез электронной плотности, $code = 3$ — синтез электронной плотности.

PLAN $npeaks$[#] δ_1[0.5] δ_2[1.5] — сборка атомов в молекулу и печать таблицы межатомных расстояний. $npeaks$ — число пиков, отыскиваемых на фурье-синтезе, δ_1 определяет межатомные расстояния, интерпретируемые как валентные длины связей $(r_1 + r_2 + \delta_1)$, δ_2 определяет невалентные расстояния $(r_1 + r_2 + \delta_2)$, $r_1 + r_2$ — ковалентные радиусы атомов.

L.S. n — уточнение структуры методом наименьших квадратов (МНК), n — число циклов уточнения. Если n положительное — ускоренное полноматричное уточнение, n отрицательное — обычное полноматричное уточнение.

BLOC $n1$ $n2$ ... — номера циклов блочного МНК из общего числа n (в L.S.), в которых уточняются следующие за инструкцией BLOC атомы вплоть до новой инструкции BLOC.

ANIS n определяет уточнение тепловых параметров в анизотропном приближении для n атомов, следующих за инструкцией ANIS.

BOND δ_1 δ_2 — вычисление длин связей и валентных углов. δ_1 и δ_2 — аналогичны инструкции PLAN.

Пример задания информации для уточнения структуры в изотропном приближении, вычисление разностного синтеза, валентных расстояний и валентных углов:

```
TITL   COMPLEX
CELL   0.7107  5.341  10.011  18.24  90  90  93.2
ZERR   4  0.002  0.004  0.01  0  0  0.1
LATT   -6
SYMM   x,  0.5+y,  -z
```

```
SFAC   C  H  O  BR
UNIT   24 8  8  8
L.S.   6
BR1    4  0.321  0.508  0.050
BR2    4  0.011  0.490  0.240
C1     1  0.069  0.496  0.239
C2     1  0.145  0.566  0.215
C3     1  0.240  0.570  0.117
C4     1  0.257  0.503  0.049
C5     1  0.169  0.431  0.072
C6     1  0.075  0.422  0.167
O1     3  0.070  0.550  0.210
FMAP   2
PLAN   50
BOND   0.4  1.7
HKLF   4
END
```

Программы комплекса. Комплекс состоит из следующих программ: XPREP, XS, XP, XPOW, XPUBL. Все программы работают в операционной системе DOS. Для запуска любой программы необходимо набрать в командной строке имя программы и через пробел имя файла с данными (без расширения) и нажать Enter.

XPREP — программа для создания файла *имя.ins* и записи в него информации о кристалле в диалоговом режиме. Программа последовательно предлагает ввести следующую информацию: параметры элементарной ячейки, сингонию кристалла, тип решетки Бравэ, пространственную группу кристалла, число формульных единиц, химический состав. Если исследователя не устраивает вариант, предложенный программой на основе анализа файла *имя.hkl*, он может отказаться от него и задать свой вариант. Программа рассчитывает объем элементарной ячейки, объем, приходящийся на один неводородный атом, коэффициент линейного поглощения. Введенная и рассчитанная информация отображается на экране монитора в виде таблицы. Программа позволяет посмотреть графическое изображение обратной решетки по слоям с указанием номера слоя и оси обратной решетки, вдоль которой выдается проекция.

Перед выходом из программы необходимо подтвердить или изменить имя файла. Программа автоматически внесет в файл *имя.ins* инструкцию TREF для поиска структуры прямыми методами. Если пользователь хочет проводить другие вычисления, то он должен в текстовом редакторе заменить TREF на другую инструкцию.

XS — программа, осуществляющая в автоматическом режиме поиск модели структуры (обычно фрагмента) патерсоновским методом, если в файле *имя.ins* задана инструкция PATT, или прямыми методами, если задана инструкция TREF. Координаты найденных атомов записываются в файл *имя.lst* и *имя.res*.

XLS — программа для вычисления фурье-синтезов, уточнения МНК, геометрических расчетов. В файле *имя.ins* должны быть заданы соответствующие инструкции.

XPOW — программа для расчета теоретической дебаеграммы. Выходной файл *имя.pow* содержит результаты d, θ, I.

XPUBL — программа формирует таблицы с координатами атомов и тепловыми параметрами, длинами связей и валентными углами, которые записываются в файлы *имя.tb1*, ..., *имя.tb5*.

XP — графическая программа позволяет формировать изображение молекулы (или упаковку молекул) и файлы для печати изображения молекулы, вывести на экран атомы и пики, локализованные на фурье-синтезе (из файла *имя.res*), и провести редактирование. Программа имеет большое количество операций, познакомиться с которыми можно, если записать после символа # в строке заданий на экране монитора инструкцию HELP. В этой же строке записываются инструкции необходимых операций. Некоторые из них приведены ниже.

READ *имя.ins* (или *имя.res*) — чтение файла (только координаты атомов).

REAP *имя.res* — чтение файла с координатами атомов или пиками фурье-синтеза.

FMOL — сборка атомов (пиков) в молекулу.

PROJ — изображение молекулы на экране.

GROW — размножение независимых атомов элементами симметрии элементарной ячейки.

PACK — изображение упаковки молекулы в кристалле.

PICK — графический режим редактирования фурье-синтеза.

TELP — формирует файл *имя.plt* для печати изображения молекулы программой XRAST.

DRAW — формирует файл *имя.hpg* для печати изображения молекулы в Word.

TORS — расчет торсионных углов.

MPLN — вычисление уравнения плоскости фрагмента.

FILE — запись в файл *имя.ins*.

Задание

1. Ознакомиться с возможностями и работой комплекса программ SHELX.

2. Создать файл *имя.ins* в каталоге структуры, информацию о которой получить у преподавателя.

3. Рассчитать функцию Патерсона и провести ее анализ. Найти фрагмент структуры.

4. Провести поиск фрагмента структуры прямыми методами и сравнить его с найденным при расшифровке функции Патерсона.

5. Методом последовательных приближений распределения электронной плотности найти все атомы структуры.

6. Методом МНК уточнить структуру и вычислить геометрические характеристики.

7. Дать кристаллохимическое описание структуры.

Список литературы

1. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960.
2. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство.—М.: ИЛ, 1961.
3. Sheldrick G.M. SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data.—Gottingen: University of Gottingen, 1981.

2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПИТАКСИАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является рентгеновское определение некоторых структурных характеристик эпитаксиального слоя твердого раствора на основе A^3B^5, выращенного методом МОС-гидридной технологии.

Введение

Основу современной микроэлектроники составляют достаточно совершенные монокристаллы Si, Ge, A^3B^5 (A = Al, Ga, In; B = =P, As, Sb), A^2B^6 (A = Zn, Cd, Hg; B = S, Se, Te), а также твердые растворы на их основе Si_xGe_{1-x}, $A^3_xB^3_{1-x}C^5$ или $A^3_xB^3_{1-x}C^5_yD^5_{1-y}$.

Микроэлектронные приборы создаются в тонких слоях кристалла, которые могут быть выращены методами эпитаксиального осаждения на кристаллическую подложку. К таким слоям предъявляются высокие требования в отношении кристаллического совершенства, поскольку различного рода дефекты влияют на физические характеристики прибора.

Рентгенодифракционные методы анализа позволяют определить ряд структурных характеристик эпитаксиальных слоев в процессе отработки технологии их выращивания без разрушения образца в отличие, например, от электронномикроскопического метода. К таким характеристикам можно отнести: параметры решетки выращенного слоя, несоответствие параметров решеток слоя и подложки, состав x твердого раствора, величину упругого напряжения, параметры субструктуры, для сверхрешеток — величину периода СР. Одним из методов, позволяющих решать перечисленные задачи, является анализ кривых рентгеновского дифракционного отражения, полученных на двухкристальном рентгеновском спектрометре по схеме съемки $(n, -n)$.

Структурный тип и параметры решеток полупроводниковых кристаллов

Наиболее распространенные полупроводниковые материалы A^3B^5, A^2B^6 и твердые растворы на их основе имеют структурный тип сфалерита — ZnS с пространственной группой $F\bar{4}3m$. Атомы A занимают узлы решетки (000, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2), атомы B находятся в позициях (1/4 1/4 1/4, 3/4 3/4 1/4, 1/4 3/4 3/4, 3/4 1/4 3/4).

Кремний и германий имеют алмазоподобную решетку с пространственной группой $Fd3m$ и базисом (000, 1/4 1/4 1/4). Параметры решетки для некоторых кристаллов приведены в табл. 2.7.1.

Таблица 2.7.1

Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å
Si	5,4310	AlAs	5,6620
Ge	5,5657	InP	5,8687
GaP	5,4495	InAs	6,0584
GaAs	5,6534	InSb	6,4794
GaSb	6,0969		

Закон Вегарда

Тройной твердый раствор на основе A^3B^5 — это химическое соединение, в котором узлы катионной подрешетки (базис 0 0 0) могут быть заняты с вероятностью x атомом A и с вероятностью $1-x$ атомом B. Химическая формула такого соединения — $A^3_xB^3_{1-x}C^5$ эквивалентна $(A^3C^5)_x(B^3C^5)_{1-x}$. Если в анионной подрешетке (базис 1/4 1/4 1/4) узлы статистически заняты разными атомами, то химическая формула имеет вид $A^3B^5_yC^5_{1-y}$. Параметр

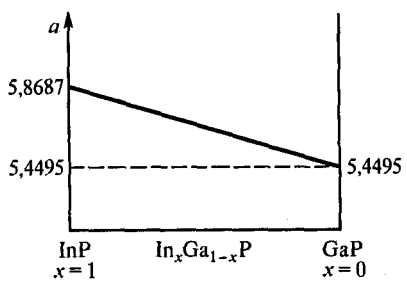


Рис. 2.7.1. График для определения параметра a или состава x твердого раствора $In_xGa_{1-x}P$

решетки твердого раствора определяется параметрами решеток двойных соединений, составляющих его, и их концентрацией (составом) x по закону Вегарда:

$$a_{ABC} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC}. \qquad (2.7.1)$$

Если известен параметр решетки твердого раствора и не известен состав x, то он может быть определен по этому же закону. При многократных вычислениях удобно использовать заранее построенный график. Например, для твердого раствора $In_xGa_{1-x}P$ он показан на рис. 2.7.1.

Двухкристальный спектрометр

Для исследования структуры и степени кристаллического совершенства тонких эпитаксиальных слоев используется двухкристальная $(n, -n)$ схема дифракции (n — порядок отражения от монохроматора и исследуемого кристалла), показанная на рис. 2.7.2.

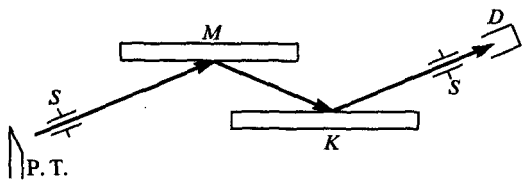


Рис. 2.7.2. Схема двухкристального спектрометра:
Р.Т. — рентгеновская трубка, S — щели, M — монохроматор, K — исследуемый кристалл, D — детектор

Рентгеновские лучи от источника падают на кристалл-монохроматор с широким угловым распределением. Монохроматор изготавливается обычно из кристалла высокой степени совершенства.

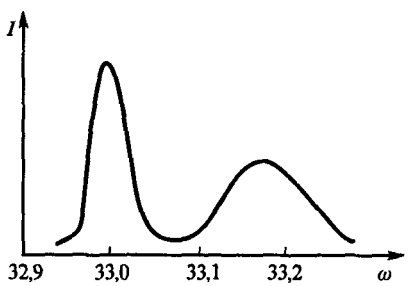


Рис. 2.7.3. Кривая качания

Отраженный от него пучок рентгеновских лучей имеет очень малую угловую расходимость, составляющую от 1 до 10 угл. с. В данной работе используется спектрометр с GaAs — монохроматором на отражении 004 ($2\theta = 66{,}05°$ для CuK_α).

В таком эксперименте можно фиксировать очень слабые изменения (10^{-4}–10^{-5}) кристаллического параметра пленки по отношению к подложке.

Кривая распределения интенсивности дифракционного отражения от угла поворота кристалла вокруг вертикальной оси спектрометра, регистрируемая на диаграммной ленте, называется кривой дифракционного отражения (КДО) или кривой качания. На рис. 2.7.3 показана КДО отражения 004 для эпитаксиального слоя на подложке (001) GaAs, содержащая пик от подложки ($\omega = 33{,}03°$) и отстоящий от него на $\Delta\omega$ пик от слоя.

По угловому расстоянию между пиками можно определить относительное изменение параметра кристаллической решетки, а по ширине дифракционного пика слоя на половине высоты максимума интенсивности судить о кристаллическом совершенстве эпитаксиального слоя.

Определение состава эпитаксиального твердого раствора

Обычно параметр решетки эпитаксиального твердого раствора немного отличается от параметра решетки подложки. При изучении осаждения эпитаксиального слоя на подложку принимается модель плоского упруго-напряженого псевдоморфного роста. Считается, что эпитаксиальный слой испытывает тетрагональное искажение, т. е. параметр решетки слоя a_c в плоскости роста равен параметру решетки подложки a, а параметр a_c, перпендикулярный к плоскости роста, увеличивается, если пленка сжимается, либо уменьшается, если пленка растягивается.

Для определения несоответствия параметров решеток слоя и подложки вводится величина

$$\varepsilon^{\perp} = \frac{a_c^{\perp} - a}{a} = \frac{\Delta a^{\perp}}{a}. \tag{2.7.2}$$

Параметр решетки ненапряженного слоя a_c связан с $\varepsilon^{\perp}$ соотношением

$$\frac{a_c - a}{a} = \frac{\Delta a^{\perp}}{a}(1 + D)^{-1}. \tag{2.7.3}$$

Величина D зависит от ориентации подложки и определяется через упругие константы c_{ij}:

для ориентации (001)

$$D = 2\frac{c_{12}}{c_{11}}, \tag{2.7.4}$$

для ориентации (110)

$$D = \frac{c_{11} + 3c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}, \tag{2.7.5}$$

для ориентации (111)

$$D = 2\frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}. \tag{2.7.6}$$

Упругие константы для некоторых бинарных соединений приведены в табл. 2.7.2.

Таблица 2.7.2. **Упругие константы $c_{ij} \cdot 10^{10}$ нм$^{-2}$**

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{44}
GaP	14,12	5,25	7,05
GaAs	11,88	5,37	5,94
GaSb	8,84	4,03	4,32
InP	10,22	5,76	4,60
InAs	8,33	4,53	3,96
InSb	6,70	3,65	3,02

Для тройного твердого раствора упругие константы определяются линейной аппроксимацией констант бинарных соединений, образующих твердый раствор.

Кривая качания, полученная от образца с эпитаксиальным слоем при наличии несоответствия параметров решеток слоя и подложки, содержит узкий дифракционный пик от подложки и отстоящий от него на некоторый угол $\Delta\omega$ дифракционный пик от эпитаксиального слоя (рис. 2.7.3). Определение этого угла позволяет вычислить величину несоответствия параметров решеток по формуле

$$\frac{\Delta a^{\perp}}{a} = -\operatorname{ctg}\theta\Delta\theta, \tag{2.7.7}$$

где θ — вычисленный брэгговский угол отражения от подложки. Далее по (2.7.3) определяют параметр решетки слоя и, используя закон Вегарда, состав x твердого раствора:

$$x = \frac{a_{\mathrm{ABC}} - a_{\mathrm{BC}}}{a_{\mathrm{AC}} - a_{\mathrm{BC}}}. \tag{2.7.8}$$

Определение характеристик субструктуры

Под характеристиками субструктуры обычно понимают размеры блоков мозаики, их угловую разориентировку и микронапряжения. Микронапряжения — это напряжения, которые уравновешиваются в объеме отдельных кристаллов или частей кристаллов (блоков мозаики). При наличии микронапряжений каждая система атомных плоскостей с одинаковыми индексами (hkl) имеет вместо строго определенного межплоскостного расстояния d межплоскостные расстояния, лежащие в пределах $d \pm \Delta d$. Величину микронапряжений оценивают по величине относительной деформации (микродеформации) $\Delta d/d$.

В уширение кривой дифракционного отражения вносят вклад субструктура (физическое уширение β) и геометрические условия съемки (инструментальное уширение b). Для КДО в гауссовом приближении измеренная ширина B равна

$$B^2 = b^2 + \beta^2. \tag{2.7.9}$$

Учет влияния геометрических условий съемки на ширину КДО проводят путем измерения эталона.

С учетом неравноосности блоков мозаики для уширения β_ω КДО справедливо выражение

$$\beta_\omega^2 = \alpha^2 + 8\ln 2\,\varepsilon^2 \operatorname{tg}^2\theta + \frac{\lambda^2}{2L_1^2\cos^2\theta} + \frac{\lambda^2}{2L_2^2\sin^2\theta} + \frac{\delta^2}{R^2\sin\theta}. \tag{2.7.10}$$

Применяя съемки нескольких порядков отражения (различные θ) в нескольких излучениях (различные λ), из этого уравнения можно определить величину угловой разориентации блоков α, размеры блоков L_1 и L_2 в направлении дифракционного вектора и по нормали к нему, радиус R однородного изгиба образца и микродеформацию $\varepsilon = \Delta d/d$. В формуле (2.7.10) буквой δ обозначена ширина пучка в брэгговском направлении.

Однако такой анализ уширения КДО сопряжен со значительными экспериментальными трудностями: необходимо анализировать несколько порядков отражения при схеме съемки $(n, -n)$ в различных излучениях. Эти трудности можно значительно уменьшить, учитывая следующие обстоятельства.

Съемка КДО с узкой измерительной щелью перед счетчиком по сравнению с шириной $\theta/2\theta$ отражения позволяет исключить вклад в уширение слагаемых 2 и 3 из соотношения (2.7.10) и измерять уширение узла обратной решетки по нормали к дифракционному вектору. В этом случае уширение КДО будет обусловлено только тремя причинами: разориентацией блоков, размером блока L_2 и изгибом кристалла (которым можно пренебречь при большой величине R или определить его другим методом):

$$\beta_\omega^2 = \alpha^2 + \frac{\lambda^2}{2L_2^2\sin^2\theta} + \frac{\delta^2}{R^2\sin\theta}. \tag{2.7.11}$$

Регистрируя размытие узла обратной решетки вдоль дифракционного вектора для кратных порядков отражения при $\theta/2\theta$-сканировании с узкой щелью перед счетчиком, можно по соотношению

$$\beta_{\theta/2\theta}^2 = 16\varepsilon^2 \operatorname{tg}^2\theta + \frac{\lambda^2}{L_1^2\cos^2\theta} \tag{2.7.12}$$

определить размер блока L_1 и величину ε.

Для определения характеристик субструктуры по этой методике необходимо измерить уширение КДО для двух порядков отражения, снятых ω- и $\theta/2\theta$-сканированием, и решить систему уравнений (2.7.11), (2.7.12).

Задание

1. Получить у преподавателя образец эпитаксиального твердого раствора.

2. Рассчитать установочные углы θ и ω для отражений 002 и 004.

3. Снять кривую качания для отражения 004 на двухкристальном спектрометре. Определить параметр решетки и состав x эпитаксиального слоя.

4. Снять КДО ω- и $\theta/2\theta$-сканированием с узкой щелью перед счетчиком (0,1 мм) для отражений 002 и 004.

5. Вычислить характеристики субструктуры подложки и слоя. Принять в качестве инструментального уширения величины $b =$ $= 33$ угл. с для отражения 002 и $b = 19$ угл. с для отражения 004.

Список литературы

1. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.—М.: Высшая школа, 1982.
2. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников.—М.: Металлургия, 1985.
3. Михайлов И. Ф., Алавердова О. Г., Фукс М. Я. // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, № 1. С. 27.

Приложение 2.7.1

Порядок включения рентгеновского аппарата ДРОН-2 и получения КДО на двухкристальном спектрометре

Включение аппарата

1. Открыть кран подачи воды для охлаждения рентгеновской трубки.
2. Включить на стене аппаратной комнаты рубильник.
3. На пульте аппарата включить кнопку «сеть». После загорания лампочки «пуск», включить кнопку «высокое–вкл»; установить рукоятку «высокое напряжение» в положение 30 кВ; установить рукоятку «ток трубки» в положение 8 мА.
4. Подать напряжение на счетную стойку выключателем, расположенным на ее боковой стенке; включить на блоке БАУ тумблер «сеть»; подать напряжение на детектор выключателем $U_д$.
5. Выключение аппарата после завершения работы производится в обратном порядке.

Юстировка образца

1. Закрепить образец на платформе и установить ее на гониометрической приставке.
2. Установить приставку в положение $\omega = 90°$; надеть на микроскоп (левая туба) насадку; установить платформу таким образом, чтобы поверхность образца совпадала с вертикальной чертой креста в микроскопе, и закрепить ее в этом положении винтом. Снять насадку с микроскопа.
3. Установить приставку в положение, при котором образец расположен поверхностью к осветителю микроскопа (поворотом по углу ω).
4. Повернуть платформу с образцом вокруг горизонтальной оси φ таким образом, чтобы одна пара юстировочных винтов располагалась вертикально. С помощью этих винтов вывести световой крестик на горизонтальную линию окуляра. Повернуть платформу с образцом на угол $\varphi + 90°$ по отношению к предыдущему положению. Повторить процедуру вывода светового крестика на горизонтальную ось окуляра для второй пары юстировочных винтов. Повторяя предыдущие операции, добиться, чтобы при вращении платформы вокруг оси φ световой крестик не прецессировал. После завершения юстировки выключить подсветку.

Получение КДО

1. Установить счетчик на угол 2θ, а кристалл в положение ω, рассчитанные для исследуемого отражения. Отсчет углов производится по шкалам гониометра ГУР-5 (желтая шкала для счетчика, зеленая для образца). Повороты счетчика и кристалла осуществляются с помощью соответствующих рукояток, расположенных на правой панели гониометра.
2. Открыть заглушку рентгеновского пучка.
3. Нажать на ГУР кнопку «приставка». Медленно поворачивать образец в обе стороны от рассчитанного значения ω, пока по шкале интенсиметра или звуковой приставке не обнаружится дифракционное отражение. Отключить кнопку «приставка». Вручную повернуть образец вокруг оси φ, чтобы вновь регистрировалось отражение. Поворотом образца

вокруг оси ω найти положение, соответствующее максимуму интенсивности. Переключатель «предел измерения» на счетной стойке поставить в положение, соответствующее отклонению стрелки интенсиметра до середины шкалы.

4. Повернуть образец в сторону меньших углов ω до положения, соответствующего фону интенсивности. Поставить выключатель на рукоятке поворотов образца в положение «выкл»; ввести до упора штифт, соединяющий вал поворотов с двигателем; повернуть общую рукоятку поворотов по часовой стрелке до упора; поставить выключатель на рукоятке поворотов образца в положение «вкл».

5. Включить на самописце тумблеры «прибор» и «диаграмма»; включить на гониометре кнопки «сеть» и «реверс».

6. Выключить тумблеры и кнопки, указанные в п. 5, после записи КДО на диаграммной ленте. Закрыть заглушкой рентгеновский пучок. Выключить аппарат.

2.8. РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $In_xGa_{1-x}P$

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является применение метода рентгеновской дифракции к обнаружению упорядоченной фазы и оценка степени дальнего порядка в эпитаксиальном твердом растворе $In_xGa_{1-x}P$.

Введение

Гетерокомпозиции на основе эпитаксиального твердого раствора $In_xGa_{1-x}P$ являются перспективным материалом для изготовления полупроводниковых лазеров. Слои $In_xGa_{1-x}P$ привлекают большое внимание своими необычными физическими свойствами. В эпитаксиальных тройных твердых растворах, полученных методами молекулярно-лучевой эпитаксии или химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы, например, в $In_xGa_{1-x}P$, $In_xGa_{1-x}As$, $Al_xGa_{1-x}As$, наблюдается упорядочение атомной структуры. Это приводит к уменьшению энергии запрещенной зоны E_g, что вызывает изменение оптических и электрических свойств оптоэлектронных устройств, изготовляемых на основе этих материалов. Обнаружена зависимость изменения E_g от условий выращивания эпитаксиального слоя: температуры роста и отношения элементов пятой и третьей группы в газовом потоке, ориентации подложки, легирования атомами Zn, Si, Sn.

Упорядоченная структура эпитаксиальных кристаллов

Исследования методами просвечивающей электронной дифракции и микроскопии эпитаксиальных слоев $In_xGa_{1-x}P$ ($x = 0{,}5$) на подложке (001) GaAs показали наличие областей с другой структурой, чем у твердого раствора. На дифракционной картине, полученной с поперечного среза (110), между разрешенными отражениями hkl наблюдаются запрещенные для сфалеритовой решетки сверхструктурные отражения с индексами $h \pm 1/2$, $k \mp 1/2$, $l \pm 1/2$. На картине, полученной с поперечного среза $(\bar{1}10)$, такие отражения отсутствуют.

Объяснить это можно тем, что в твердом растворе со статистическим распределением атомов In и Ga в узлах решетки (неупорядоченная фаза) есть области, в которых атомы In и Ga разделяют-

ся по чередующимся плоскостям $(\bar{1}11)$ или $(1\bar{1}1)$ (упорядоченная фаза). Такое чередование образует одномерную сверхрешетку (InP)(GaP) с периодом $D = 2d_{111}$ и направлением вдоль $[\bar{1}11]$, если упорядочение происходит по плоскостям $(\bar{1}11)$, либо вдоль $[1\bar{1}1]$, если по плоскостям $(1\bar{1}1)$. На рис. 2.8.1 показано схематическое изображение упорядоченных областей в проекции на плоскость (110). В области A атомы упорядочиваются по плоскостям

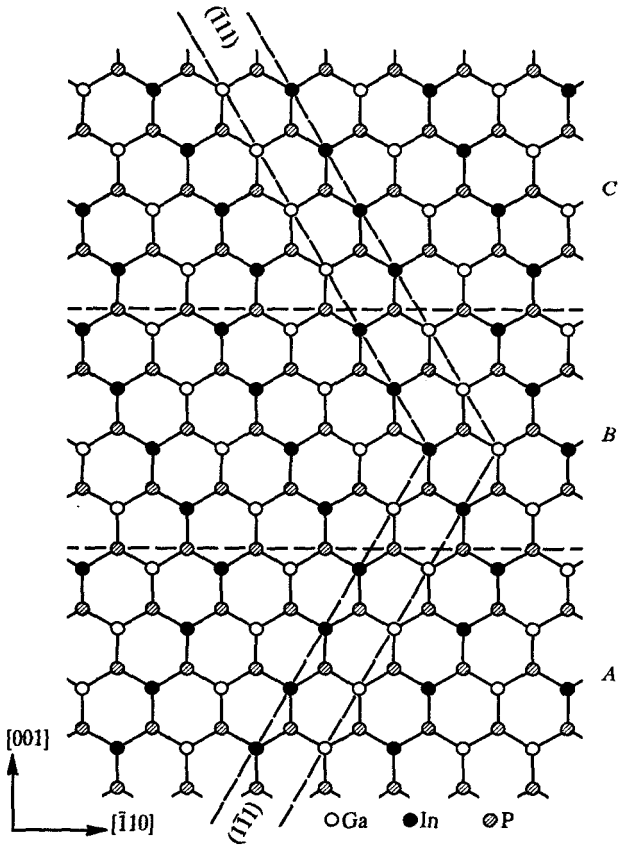


Рис. 2.8.1. Изображение упорядоченных областей

$(1\bar{1}1)$. В области B упорядочение происходит по плоскостям $(\bar{1}11)$, в области C также по плоскостям $(\bar{1}11)$, но со сдвигом в направлении $[\bar{1}10]$ на одну плоскость относительно области B. Между областями образуются антифазные границы.

В целом эпитаксиальный слой является частично упорядоченным с преимущественным расположением атомов одного сорта в чередующихся плоскостях с составом $In_{x+\eta/2}Ga_{1-x-\eta/2}$ и $In_{x-\eta/2}Ga_{1-x+\eta/2}$, где η — степень дальнего порядка. На дифракционной картине упорядоченного таким образом твердого раствора появляются сверхструктурные отражения, свидетельствующие о существовании как областей с упорядочением по плоскостям $(\bar{1}11)$, так и областей с упорядочением по $(1\bar{1}1)$. Интенсивность этих отражений зависит от степени дальнего порядка и значительно слабее интенсивности основных отражений и в некоторых случаях интенсивность сверхструктурных отражений $h-1/2$, $k+1/2$, $l\pm1/2$ много больше, чем отражений $h+1/2$, $k-1/2$, $l\pm1/2$.

В упорядоченной фазе симметрия понижается до тригональной $R3m$ по сравнению с симметрией неупорядоченной фазы $F\bar{4}3m$, и вместо структуры с сфалеритовой решеткой образуется структура $InGaP_2$ с решеткой типа CuPt и псевдокубическим расположением атомов.

Термодинамические расчеты показали, что объемная структура $InGaP_2$ с упорядочением по типу CuPt не является стабильной и, очевидно, поэтому эпитаксиальные слои не могут иметь полностью упорядоченную структуру.

Определение степени дальнего порядка

Структурной характеристикой упорядочения твердого раствора является степень дальнего порядка. Экспериментальное определение степени дальнего порядка невозможно методами просвечивающей электронной дифракции и микроскопии, которыми в основном проводится изучение упорядочения в эпитаксиальных слоях. В данной работе используется рентгеновский метод определения η в слоях, выращенных на подложках с 3°-ным отклонением поверхности от (001) к $(\bar{1}10)$.

Интенсивность дифракционного отражения определяется известным выражением

$$I = CLPF^2AT, \tag{2.8.1}$$

где C — константа, LP — факторы Лоренца и поляризации, F^2 — структурный фактор, A — множитель, учитывающий поглощение, T — тепловой множитель. Отношение интенсивностей сверхструктурного I_c и структурного I отражений в частично упорядоченном твердом растворе представим в виде

$$\frac{I_c}{I} = \frac{(LPAT)_c F_c^2}{(LPAT)F^2}. \tag{2.8.2}$$

Структурная амплитуда F_c сверхструктурного отражения частично упорядоченного твердого раствора стехиометрического состава определяется через структурную амплитуду $F_{\text{спу}}$ этого же отражения в полностью упорядоченном растворе и степень дальнего порядка соотношением

$$F_c = \eta F_{\text{спу}}. \tag{2.8.3}$$

Значение η изменяется от $\eta = 0$ в неупорядоченной фазе до $\eta = 1$ в полностью упорядоченной.

Из выражений (2.8.2) и (2.8.3) следует

$$\eta = K \left(\frac{I_c}{I} \right)^{1/2}, \tag{2.8.4}$$

где K вычисляется по

$$K = \left(\frac{(LPAT)F^2}{(LPAT)_c F_{\text{спу}}^2} \right)^{1/2}. \tag{2.8.5}$$

В используемой геометрии съемки с фокусировкой по Брэггу–Брентано множитель, учитывающий поглощение, для бесконечной кристаллической пластинки имеет вид

$$A = \frac{S(1 - e^{-2\mu d/\cos\varepsilon})}{2V\mu}, \tag{2.8.6}$$

где S — сечение луча, V — объем кристалла, d — толщина пластинки, μ — линейный коэффициент поглощения, ε — угол, образуемый падающим и отраженным лучами с нормалью к поверхности пластинки.

Строгий учет влияния тепловых колебаний атомов In, Ga и P требует определения среднеквадратичных смещений $\overline{u_j^2}$ и введения их в структурную амплитуду. Экспериментальное определение этих величин затруднительно. Поскольку исследуемые упорядоченные твердые растворы имеют невысокую степень дальнего порядка ($\eta < 0{,}5$), можно ограничиться общим тепловым множителем Дебая–Валлера для кубического кристалла

$$T = e^{-2M}, \quad M = \frac{8}{3}\pi^2 \overline{u^2} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2, \tag{2.8.7}$$

где θ — брэгговский угол отражения, λ — длина волны излучения, $\overline{u^2}$ — среднеквадратичное смещение атомов, вызванное тепловыми колебаниями.

Для обнаружения упорядоченной фазы в эпитаксиальных слоях $In_xGa_{1-x}P$ проводят поиск сверхструктурных отражений на узловых рядах обратной решетки [111], $[\bar{1}\,\bar{1}1]$, $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$. Первую

пару направлений от второй отличают по фигурам травления на поверхности образца. В плоскость дифракции эти направления выводят, используя приставку ГП-3, позволяющую наклонять образец на угол 54,7°.

Измерение интегральной интенсивности отражений проводят набором импульсов при ω-сканировании. Из интенсивности отражения вычитают интенсивность фона. Измеряют интегральную интенсивность I_c самого сильного сверхструктурного отражения $\bar{1}/2\ 1/2\ 1/2$ и интегральную интенсивность структурного отражения $\bar{3}33$ от эпитаксиального слоя.

Значения $\overline{u^2}$, определенные для образцов с составом $x = 0{,}47$ и $x = 0{,}53$, составили 0,047 и 0,05 Å^2 соответственно. В пределах точности измерений эти значения практически одинаковы, поэтому при вычислении теплового множителя по выражению (2.8.7) можно использовать $\overline{u^2} = 0{,}05$ Å^2 для всех образцов.

Квадрат структурной амплитуды F^2 отражения $\bar{3}33$ вычисляют для каждого слоя в соответствии с его составом x. Вычисленный квадрат структурной амплитуды сверхструктурного отражения $\bar{1}/2\ 1/2\ 1/2$ в полностью упорядоченном твердом растворе равен $F^2_{\text{спу}} = 1160$.

Задание

1. Рассчитать установочные углы для сверхструктурного и структурного отражений.
2. Найти на узловом ряду типа [111] эти отражения и измерить их интегральную интенсивность и интенсивность фона.
3. Вычислить степень дальнего порядка.

Список литературы

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.—М.: Металлургия, 1970.
2. Сафьянов Ю.Н. //Кристаллография. 1996. Т. 41, № 2. С. 335.

2.9. ИЗУЧЕНИЕ НАРУШЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ

Ю. Н. Сафьянов

Целью работы является знакомство с методом рентгеновской топографии и исследование кристаллического совершенства полупроводникового кристалла методом Берга–Баррета на рентгеновской топографической установке УРТ-2.

Введение

Метод рентгеновской топографии (называемый также методом дифракционной микрорентгенографии) позволяет обнаружить различного рода несовершенства строения реальных кристаллов — границы субзерен, дефекты упаковки, выделения примесей, скопления дислокаций, а иногда индивидуальные дислокации. Он широко используется для определения кристаллического совершенства полупроводниковых материалов.

Получение изображений различного типа несовершенств обусловлено различием между интенсивностью лучей, дифрагированных несовершенными и совершенными областями решетки. Различная отражательная способность отдельных участков кристалла позволяет выявить в нем наличие дезориентированных областей,

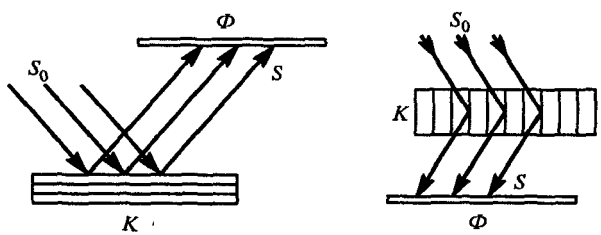


Рис. 2.9.1. Схемы рентгеновского топографирования на отражение (*а*) и на прохождение (*б*):

S_0 — падающий пучок, S — отраженный пучок, K — кристалл, $Ф$ — фотопленка

а также других несовершенств. Для рентгенографирования кристалла применяют линейный источник и белое излучение. В этих случаях каждая точка интерференционного пятна соответствует только одной точке на поверхности монокристалла.

Разрешающая способность рентгеновской топографии невелика (около 5 мкм) и приближается по порядку величины к оптической. Важное преимущество рентгеновской топографии перед оптической микроскопией — возможность исследования микроскопического строения внутренних областей кристаллических тел без их разрушения. Топограмма дает дифракционное изображение строения кристаллических тел в натуральную величину или близких к ней размеров. Для получения топограмм используется специальная фотопленка МР с мелкозернистой эмульсией.

Топографирование может осуществляться как в схеме на отражение (съемка по Брэггу), так и в схеме на прохождение (съемка по Лауэ) (рис. 2.9.1). В обеих схемах используется отражение рентгеновских лучей от избираемой в каждом конкретном случае системы параллельных атомных плоскостей исследуемого кристалла.

Метод Берга–Баррета

Образец исследуют в монохроматическом излучении, используя схему на отражение. Фотопленку помещают либо параллельно поверхности образца (как можно ближе к ней), либо перпендикулярно отраженному пучку. Поверхность образца располагают под очень малым углом по отношению к оси первичного пучка.

Метод можно использовать для получения общего представления о степени совершенства исследуемого кристалла, а также для количественных определений. Могут быть определены размеры зерен и субзерен в кристаллах, углы дезориентации элементов субструктуры, получено представление о дислокационной структуре в достаточно совершенных кристаллах. Границы зерен и субзерен проявляются в виде светлых и темных линий. Характер этих линий обусловлен различной ориентацией субструктурных составляющих по отношению к падающему пучку.

Образование изображения локальных искажений кристаллической решетки

Образование на рентгеновской топограмме изображения локальных искажений кристаллической решетки может происходить в результате действия трех факторов: рассогласования брэгговских отражений рентгеновсках лучей от основного и дефектного участка кристалла, нарушения экстинкции и нарушения аномального прохождения рентгеновских лучей дефектами решетки.

1. Действие фактора рассогласования брэгговских отражений на образование изображения локальных искажений кристаллической решетки заключается в том, что из-за углового расхождения брэгговских отражений дефектный и основной участки кристалла не могут одинаковым образом одновременно находиться в отражающем положении. При установке всего кристалла на брэг-

говский максимум дефектный участок оказывается частично или полностью вне отражения, благодаря чему он проектируется на топограмме в темнопольном изображении. Изображение дефекта выделяется на рентгеновском фотонегативе, каковым является топограмма, участком с меньшей плотностью почернения. Одинаковым образом проявляется и светлопольное изображение дефектов. В этом случае дефектный участок находится в отражающем положении, а основной участок кристалла — частично или полностью вне отражения.

Рассогласование брэгговских отражений представляется двумя слагаемыми

$$\delta = \delta_d + \delta_\varphi,$$

где δ_d — приращение брэгговского угла отражения рентгеновского луча от дефектного участка, вызываемое изменением межплоскостных расстояний в образующей дефект искаженной решетке кристалла; δ_φ — угловое смещение отражающего положения дефектного участка, вызываемое поворотом (разориентировкой) относительно основного объема кристалла.

Величина первого слагаемого дается дифференциальным выражением уравнения Вульфа–Брэгга:

$$\delta_d = \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg}\theta,$$

второго — соотношением

$$\delta_\varphi = \frac{\chi^2}{4} \operatorname{tg}\theta + \Delta\omega,$$

откуда, в виде общего выражения, имеем

$$\delta = \left(\frac{\Delta d}{d} + \frac{\chi^2}{4}\right) \operatorname{tg}\theta + \Delta\omega.$$

Здесь $\Delta d/d$ — относительное изменение межплоскостного расстояния в дефектном участке кристалла, θ — брэгговский угол отражения, $\Delta\omega$ и χ — компоненты поворота дефектного участка кристалла, отсчитываемые в радиальном (брэгговском) и азимутальном (антибрэгговском) направлениях соответственно. Под брэгговским понимается направление прямой, образующейся при пересечении плоскости, в которой лежат падающий и отраженный лучи и нормаль к отражающей плоскости, с фотопленкой. Антибрэгговское направление перпендикулярно брэгговскому в плоскости образца.

Действие фактора рассогласования брэгговских отражений можно проследить на изображенной на рис. 2.9.2 дифрактометрической кривой, представляющей зависимость интенсивности I отражаемых рентгеновских лучей от угла ω поворота кристалла в области брэгговского отражения.

Точки a_1 и a_2 на дифрактометрической кривой отвечают отражающим положениям дефектного участка A_1 и окружающего его основного участка A_2 кристалла для данного угла отклонения установки кристалла от угла θ брэгговского максимума, δ — угол рассогласования отражающих положений участков A_1 и A_2,

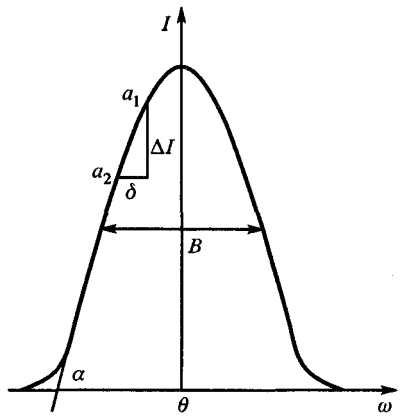


Рис. 2.9.2. Кривая интенсивности $I(\omega)$

$\Delta I = \delta \operatorname{tg} \alpha$ — приращение интенсивности отражения на участке A_1 по отношению к интенсивности отражения на участке A_2, α — угол наклона прямой, проведенной между точками a_1 и a_2, B — ширина на полувысоте брэгговского максимума отражения.

Нетрудно представить перемещение по дифрактометрической кривой точек a_1 и a_2 в процессе поворота облучаемого рентгеновским лучом кристалла и совершаемое при этом пропорционально изменению $\operatorname{tg} \alpha$ изменение ΔI. Расположение точек a_1 и a_2 на левой ветви максимума будет соответствовать светлопольному, а на правой — темнопольному изображению дефекта, поскольку в первом случае интенсивность отражения от дефектного участка больше, а во втором — меньше, чем интенсивность отражения от основного участка кристалла.

2. Экстинкция и, в особенности, аномальное прохождение (эффект Бормана) характерны для дифракции рентгеновских лучей на совершенных кристаллах. Экстинкция — ослабление интенсивности отражений многократным взаимодействием падающих и отраженных волн рентгеновского излучения. Аномальное прохождение — резкое снижение поглощения рентгеновских лучей в установленном на брэгговское отражение совершенном кристалле.

В методе рентгеновской топографии на просвет нарушения экстинкции и аномального прохождения рентгеновских лучей искажениями решетки образуют два взаимно исключающих фактора выявления данных искажений как дефектов структуры.

Первый увеличивает в искаженных участках кристалла интенсивность отражения рентгеновских лучей, что реализуется светлопольным изображением этих участков. Второй, ликвидируя в искаженных участках эффект аномального прохождения, повышает в них поглощение рентгеновских лучей, что реализуется теневым проектированием этих участков в темнопольном изображении. Изображение дефектов выделяется участками с меньшей плотностью почернения на засвеченном не ослабленными в результате аномального прохождения рентгеновскими лучами темном поле снимка.

В методах рентгеновской топографии на отражение и при топографии тонких кристаллов ($\mu t < 1$) на прохождение эффект аномального прохождения рентгеновских лучей не проявляется. Реализуются два фактора образования изображения дефектов: рассогласование брэгговских отражений и нарушение экстинкции на участках искаженной атомной решетки кристалла.

Проявление на топограммах наиболее характерных дефектов

1. Дислокации — линейные дефекты атомной решетки. Выявляются в виде оттененных на плоскости изображений бугорков. Локальное изменение контраста обусловлено противоположными знаками механических напряжений в объеме кристалла по обе стороны от плоскости скольжения. Данные изображения принадлежат преимущественно к лежащим в плоскости (111) 60-градусным дислокациям.

Стенки дислокаций — скопления дислокаций, выстроенных в одном направления. Наиболее часто они выстраиваются в направлении [110] и содержат до 10^4 дислокаций на см^2.

2. Звезды (кресты) — звездообразное (крестообразное) скопление дислокаций на участке с размерами менее 1 мм. Выявляются в виде пятен с расходящимися от них в направлениях [110] лучами. Центральная часть звезды состоит из неразрешаемого скопления дислокаций, а лучи — из рядов дислокационных петель.

3. Розетки напряжений — сильно локализованные искажения атомной решетки, отображаемые на топограмме в виде стилизованных цветков, окруженных ореолом противоположного контраста, с вытянутыми в направлениях [110] лепестками. Розетки напряжений обусловлены, вероятнее всего, примесно-дефектной неоднородностью материала (сегрегациями примесей), формируемой в процессе его выращивания.

4. Пятна — неправильной формы изображения областей локальных искажений атомной решетки с повышенной отражающей способностью. Такие изображения дают дефекты достаточно больших размеров, имеющие несимметричную проекцию упругих

полей на топографируемую поверхность, а также залегающие глубоко в сравнении с глубиной проникновения рентгеновских лучей.

5. Царапины и микротрещины — линейные протяженные повреждения поверхности материала. Выявляются в светло- или темнопольном изображении сплошными или штриховыми линиями.

6. Изгибы монокристалла и поля напряжений представляются на топограммах зонами различной засветки.

Рентгеновская топографическая установка УРТ-2

Назначение. УРТ-2 предназначена для получения изображений дислокационной структуры и других дефектов кристаллической решетки методом фотографической регистрации отраженных от исследуемого кристалла рентгеновских лучей.

С целью достижения наибольшей разрешающей способности конструктивно предусмотрена монохроматизация рентгеновского луча и последующее его отражение от исследуемого кристалла по схеме двухкристального спектрометра с параллельным расположением отражающих атомных плоскостей двух однотипных кристаллов (рис. 2.9.3), что максимально исключает искажения топографируемых изображений от оставшейся после монохроматизации

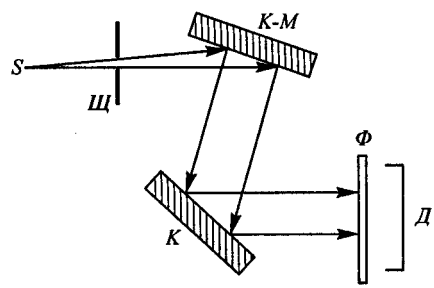


Рис. 2.9.3. Схема хода лучей в двухкристальном рентгеновском спектрометре при параллельном расположении одноименных отражающих плоскостей:

S — источник рентгеновских лучей, *K-M* — кристалл-монохроматор, *K* — исследуемый кристалл, *Ф* — фотокассета, *Д* — детектор, *Щ* — щель

спектральной и пространственной расходимости рентгеновского луча. В качестве кристалла-монохроматора используется совершенный кристалл Ge, вырезанный по плоскости (001) и отъюстированный так, что отражающими являются плоскости (511) или (311). Наличие механизмов прецизионных поворотов вокруг каждой из трех взаимно перпендикулярных осей вращений кристалла-монохроматора и исследуемого кристалла позволяет в достаточ-

ной мере повысить разрешающую способность и увеличить охват топографируемой поверхности путем использования асимметричных отражений.

Конструкция. Установка состоит из рентгеновской камеры, расположенной на массивной стальной плите, блока регистрации и высоковольтного источника питания. Камера состоит из рентгеновской трубки, заключенной в защитный кожух, блока монохроматора и блока исследуемого кристалла. Блок монохроматора предназначен для крепления и юстировки кристалла, используемого в качестве монохроматора с целью монохроматизации, формирования и направления рентгеновского луча на исследуемый кристалл. Блок исследуемого кристалла предназначен для крепления, юстировки исследуемого кристалла по отношению к падающему рентгеновскому лучу, установки и крепления на пути отраженного луча детектора и фотокассеты. Кожух рентгеновской трубки и блок монохроматора соединены патрубком, служащим для прохождения рентгеновского луча, плотно закрытым так же, как и соединение блока монохроматора с блоком исследуемого кристалла от проникновения рентгеновского излучения наружу.

В качестве источника питания рентгеновской трубки используется генераторное устройство рентгеновского аппарата.

Для регистрации интенсивности отраженных лучей при юстировке кристалла используется сцинтилляционный детектор, подключенный к блоку регистрации БР-1.

Порядок выполнения работы на УРТ-2

Юстировка — ориентирование кристалла относительно направляемого на него рентгеновского луча — производится в два этапа: нахождение отражающего положения кристалла и вывод отраженного луча в экваториальную плоскость.

Юстировка кристалла в рентгеновской камере подразделяется на подготовительную, проводимую до включения рентгеновской трубки, и на собственно юстировку, выполняемую при направленном на кристалл рентгеновском луче.

Наличие трех взаимно перпендикулярных осей поворотов исследуемого кристалла делает целесообразным принять следующие их обозначения: χ — ось вращения, перпендикулярная плоскости кристаллодержателя; Φ — ось поворотов, совмещенная с экваториальной плоскостью и плоскостью кристаллодержателя; Ω — ось поворотов вокруг вертикальной оси.

На подготовительном этапе необходимо выполнить следующие операции:

1. Отодвинуть на толщину исследуемого кристалла и закрепить упор гониостата на базовом диске, что необходимо для совмещения поверхности кристалла с вертикальной осью поворотов гониостата.

2. Установить базовый диск по размеченной на нем шкале на угол, который должен быть между падающим лучом и поверхностью кристалла в положении используемого отражения.

3. Поворотом цилиндра блока исследуемого кристалла расположить ближайшее к намеченному направлению выходное окно под углом $\gamma = 2\theta$ к падающему на кристалл рентгеновскому лучу.

4. Снять заглушку с намеченного окна и поставить на ее место держатель детектора, закрепив его винтами. Установить детектор в держателе.

5. Наклеить на кристаллодержатель исследуемый кристалл.

6. Установить гониостат с наклеенным кристаллом на базовый диск и закрыть цилиндр крышкой.

Юстировку под рентгеновским лучом осуществлять в следующей последовательности:

1. Включить рентгеновский аппарат.

2. Включить блок регистрации БР-1.

3. Открыть окно рентгеновской трубки.

4. Медленным поворотом гониостата вокруг вертикальной оси найти и зафиксировать отражающее положение кристалла по Ω-оси, регистрируя сигнал детектором.

5. Поворотом механизма вращения кристаллодержателя найти отражающее положение кристалла по χ-оси. Повороты производить ключом, вставленным через отверстие в защитном стекле.

6. Через отверстие в защитном стекле вставить ключ в винт червячной передачи механизма наклонов кристаллодержателя вокруг оси Ф и, добиваясь поворотом ключа максимума регистрируемой детектором интенсивности, уточнить юстировку кристалла.

7. Поворотом по Ω-оси вывести кристалл с максимума кривой отражения на склон так, чтобы интенсивность отражения была 0,5–0,7 от максимальной.

8. Снять защитное стекло и закрыть окно заглушкой.

Для съемки рентгеновской топограммы необходимо:

1. Установить фотокассету на пути отраженного луча параллельно поверхности топографируемого кристалла и на возможно близком к нему, но не перекрывающем первичный пучок расстоянии.

2. После установки фотокассеты закрыть цилиндр крышкой.

3. Проверить и в случае необходимости откорректировать положение отъюстированного кристалла после установки фотокассеты.

4. Выключить блок регистрации БР-1.

5. После экспонирования произвести фотообработку пленки.

Задание

1. Ознакомиться с устройством и работой рентгеновской топографической установки УРТ-2 по техническому описанию.

2. Рассчитать установочные углы подходящего асимметричного отражения для кристалла, полученного от преподавателя.

3. Установить образец в камере установки УРТ-2.

4. Найти и отъюстировать выбранное для рентгенографирования отражение.

5. Снять рентгеновскую топограмму (время экспонирования 1–2 ч).

6. Ознакомиться с альбомом фотографий рентгеновских топограмм, изображающих наиболее характерные дефекты кристаллической структуры или возникшие в результате обработки поверхности кристаллов.

7. Дать описание полученной Вами рентгеновской топограммы.

Список литературы

1. Уманский Я. С. Рентгенография металлов.—М.: Металлургия, 1967.
2. Русаков А. А. Рентгенография металлов.—М.: Атомиздат, 1977.
3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации установки УРТ-2.

2.10. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ОДНОМЕРНЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛАХ И АМОРФИЗОВАННЫХ СТРУКТУРАХ

М. А. Фаддеев, А. В. Белов

Целью работы является изучение особенностей дифракции рентгеновских лучей на одномерных атомных структурах различной симметрии: идеальных кристаллах, аморфизованных структурах и квазикристаллах. Работа выполняется с помощью оригинального компьютерного комплекса **Difld**. Работа предназначена для студентов 3-го курса физического факультета, изучающих кристаллографию и рентгеновские методы исследования атомных структур.

Введение

Идеальный кристалл обладает трансляционной симметрией. Кристалл можно получить из единственной элементарной ячейки, перемещая ее на всевозможные векторы трансляции. Именно трансляционная симметрия обеспечивает наличие в кристалле регулярных узловых кристаллографических плоскостей и является причиной того, что рассеяние рентгеновского излучения дает характерную дифракционную картину с сильными узкими максимумами.

Подобный вид дифракционной картины позволяет отличать монокристаллы от прочих структур. Поликристаллические тела состоят из мелких беспорядочно ориентированных монокристаллов. *При рассеянии* рентгеновских лучей на поликристаллах формируются пучки с конической симметрией. Аморфные материалы дают размытую картину диффузного рассеяния без узких сильных максимумов.

Трансляционная симметрия кристалла накладывает жесткие ограничения на порядок поворотных осей симметрии, присутствующих в кристалле. Идеальный кристалл может обладать *осями* симметрии 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. В идеальных кристаллах не могут встречаться оси симметрии 5-го, 7-го и высших порядков. Поэтому научный мир был глубоко взволнован сообщением в 1984 г. группы Шехтмана об открытии металлического сплава с необычайными свойствами. Сплав создавался быстрым охлаждением расплава алюминия и марганца со скоростью охлаждения около 1 млн К/с.

Этот сплав имеет зерна в форме близкой к додекаэдру — телу, обладающему поворотными осями симметрии 5-го порядка. Более того, дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей на

полученных образцах состояла из резких регулярных максимумов, расположение которых характеризуется вращательной симметрией 5-го порядка! Подобная дифракционная картина может образоваться, только если атомная структура содержит ось симметрии 5-го порядка. Это значит, что икосаэдрической симметрией обладает не только зерно металла (объект размером порядка сотен микрометров), но и расположение атомов в элементарных структурных единицах. Обнаруженная структура, названная шехтманитом, кажется парадоксальной. Наличие резких рефлексов свидетельствует об упорядочении атомов в структуре, а наличие оси симметрии 5-го порядка говорит о том, что исследуемый материал — не кристалл!

Дополнительные исследования шехтманита методами электронной микроскопии подтвердили однородность и упорядоченность атомной структуры, а также сохранение вращательной симметрии 5-го порядка в областях размером несколько десятков нанометров, что исключает объяснение некристаллографической симметрии двойникованием.

К настоящему времени обнаружено и синтезировано множество аналогичных структур, названных *квазикристаллами*. Например, сплавы, полученные резким охлаждением расплава алюминия, меди и железа, затвердевают, образуя тоже додекаэдрические зерна. Квазикристаллы, как правило, состоят из атомов металлов и (иногда) кремния: Al–Li–Cu, Al–Pd–Mn, Zn–Mg–Y, Al–Cu–Co–Si, Al–Ni–Co, Au–Na–Si и т. д. Список синтезированных квазикристаллов продолжает расти.

В большинстве синтезированных квазикристаллов рентгенодифракционными методами были обнаружены структуры с икосаэдрической симметрией, характерной для точечной группы $m\bar{3}\bar{5}$, которые содержат поворотные оси 5-го порядка. Кроме того, созданы квазикристаллы с поворотной симметрией 8-го, 10-го и 12-го порядка.

Атомная структура квазикристаллов

Особенностью структуры квазикристаллов является сочетание локальной некристаллографической точечной симметрии (например, икосаэдрической) с дальним упорядочением, которое обеспечивает наблюдаемые резкие пики дифракционной картины. К настоящему времени разработано много математических моделей квазикристаллов, но их теория далека до завершения.

Так, например, возможно построение икосаэдрических кластеров из одинаковых твердых сфер, изображающих атомы. Четыре плотно соединенные сферы образуют тетраэдрическую структуру, т. е. плоскости, проходящие через центры этих сфер, ограничивают правильный тетраэдр. Соединение 20 таких тетраэдров образует икосаэдр с небольшими искажениями. Сходную структуру

можно получить, окружив твердую сферу двенадцатью равноотстоящими сферами. Однако между двенадцатью периферийными сферами, изображающими атомы, имеются зазоры. Каждый атом находится примерно на 5% дальше друг от друга по сравнению с расстоянием до центрального атома. При попытках заполнить пространство такими икосаэдрическими кластерами несогласование быстро нарастает. В результате увеличения несогласования икосаэдрическая упаковка не может распространяться на весь кристалл.

Подобные структуры, обладающие ближним икосаэдрическим порядком, существуют в природе. Они получили название *металлических стекол* и образуются при очень быстром охлаждении (порядка 10^6 К/с) некоторых расплавов. Такие структуры обладают только ближним порядком и не имеют дальнего. Как следствие, они дают рентгеновскую дифракционную картину с широкими размытыми максимумами, свойственную аморфным материалам.

Разумной представляется идея о наличии на границах икосаэдрических кластеров каких-то регулярных искажений, которые могут обеспечить дальний порядок в структуре и, следовательно, формирование рентгеновской дифракционной картины с узкими пиками. Поэтому для описания некоторых квазикристаллов предлагались весьма сложные структурные единицы, содержащие несколько десятков атомов (например, икосаэдр Маккея или ромбический триаконтаэдр). Но при этом возникает проблема возникновения и стабильности столь сложных кластеров. Более того, рентгеновские и нейтрон-дифракционные методы исследования показали, что в реальных квазикристаллах лишь малая часть атомов имеет икосаэдрическое окружение.

Остается сделать вывод, что для обеспечения дальнего порядка все квазикристаллические структуры должны обладать некоторым *нетрансляционным упорядочением.* Иначе говоря, атомы (или молекулы) в этих структурах располагаются по определенному алгоритму, воспроизведение которого может заполнить атомами бесконечное пространство, но этот дальний порядок обеспечивается *без трансляционной симметрии.* Отсутствие трансляционного ограничения позволяет квазикристаллической структуре иметь оси симметрии 5-го порядка. С другой стороны, упорядоченное расположение структурных единиц может обеспечить конструктивную интерференцию рентгеновских волн, рассеянных атомами в некоторых направлениях, и образование узких и сильных дифракционных рефлексов.

Некоторые особенности строения квазикристаллов целесообразно рассмотреть на одномерных структурах. Обеспечить дальний порядок в одномерной структуре при отсутствии трансляционной симметрии можно различными способами. Например,

возьмем линейную цепочку атомов с постоянным межатомным расстоянием a и сместим каждый атом на расстояние

$$\Delta_j = \varepsilon a \sin(2\pi\sigma j a), \qquad (2.10.1)$$

где j — порядковый номер атома, а ε и σ — некоторые числа.

Если число σ является иррациональным, то смещения всех атомов будут различны, даже если рассматривать бесконечную цепочку со счетным числом атомов. Полученная таким методом одномерная структура не обладает ни одной трансляцией. Вместе с тем координаты всех атомов определяются единым законом, т. е. данная последовательность является абсолютно упорядоченной структурой. Отсутствие трансляционной симметрии в данном случае вызвано не хаотическим смещением атомов (что характерно для аморфных структур), а наложением двух несоразмерных периодичностей, отношение периодов которых — иррациональное число. Отсутствие случайных смещений атомов приводит к тому, что данное нетрансляционное упорядочение дает дифракционную картину рассеяния волн, обладающую резкими и высокими максимумами. Построенная таким образом цепочка атомов является примером одномерного квазикристалла.

Рассмотренный пример демонстрирует, кстати, неизбежность использования иррациональных чисел при построении моделей квазикристаллов.

В качестве первой математической модели двумерных квазикристаллов была использована так называемая мозаика Пенроуза. Еще в конце 70-х годов XX столетия физик-теоретик из Оксфордского университета Р. Пенроуз разработал алгоритмы заполнения бесконечной плоскости без пустот и перекрытий фигурами всего двух видов (рис. 2.10.1). Обе фигуры для построения мозаики Пенроуза представляют собой ромбы с одинаковыми сторонами. Внутренние углы одного ромба равны 72° и 108°, а внутренние углы другого — 36° и 144°. Характерно, что в бесконечной мозаике отношение числа «узких» ромбов к числу «широких» ромбов точно равно величине золотого сечения $\Phi = (\sqrt{5}-1)/2 = 0{,}618034\ldots$ Так как Φ — это иррациональное число, то в мозаике невозможно выделить элементарную ячейку, содержащую целое число ромбов каждого вида, трансляцией которой можно было бы получить всю мозаику. Следовательно, мозаика Пенроуза не является двумерным кристаллом.

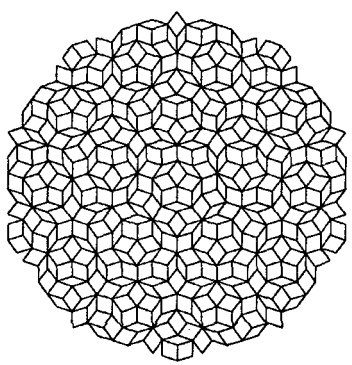


Рис. 2.10.1. Фрагмент мозаики Пенроуза

Для теории квазикристаллов, во-первых, существенно, что построение мозаик реализуется по определенным алгоритмам, т. е. мозаики являются не случайными, а упорядоченными структурами.

Во-вторых, когда был проведен расчет рассеяния рентгеновских лучей для структуры, образованной атомами, расположенными в вершинах фигур мозаики Пенроуза, было обнаружено, что дифракционная картина обладает поворотной симметрией 10-го порядка. Дело в том, что мозаика Пенроуза содержит правильные десятиугольники, которые имеют в точности одинаковые ориентации. Кроме того, ромбы с параллельными сторонами образуют непрямые, но параллельные друг другу линии. Пять семейств подобных линий пересекаются под углами, кратными 72°. Таким образом создается дальний порядок, обеспечивающий дифракционную картину с вращательной симметрией 5-го порядка.

Экспериментальные исследования доказывают, что в реальных (трехмерных) квазикристаллах большинство атомов имеют ближайших соседей, лежащих в вершинах правильного додекаэдра. Но согласно приближению твердых сфер, из 20 вершин додекаэдра могут заниматься атомами не более восьми. Поэтому первая координационная сфера каждого атома обладает сильной изменчивостью.

Оказывается, подобные структуры, обладающие как ближним, так и дальним порядком (но не трансляционным!), могут быть построены из ромбоэдров только двух типов. Один из ромбоэдров может быть получен сжатием куба вдоль его пространственной диагонали, второй — растяжением куба вдоль такой диагонали. У первого ромбоэдра в двух противоположных вершинах сходятся 3 равных тупых угла граней $\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109°28''$. У второго ромбоэдра в двух противоположных вершинах сходятся 3 равных острых угла $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70°32''$. Все грани обоих ромбоэдров одинаковы. Интересно, что длины пространственных диагоналей образуют золотое сечение Ф. Плотной упаковкой данных ромбоэдров можно получить кластеры с симметрией икосаэдра. В бесконечной трехмерной мозаике отношение числа ромбоэдров одного типа к числу ромбоэдров другого типа также, как и в паркете Пенроуза, равно величине золотого сечения Ф. Следовательно, и трехмерную мозаику Пенроуза нельзя получить трансляцией одной элементарной ячейки.

Важным обстоятельством, свидетельствующим в пользу предлагаемых моделей, является следующий факт. Алгоритм упаковки ромбов и ромбоэдров в дву- и трехмерных мозаиках Пенроуза состоит из нескольких шагов и содержит альтернативы. При росте реального квазикристалла возможны сбои алгоритма, и квазикристалл будет содержать области с нарушенной структурой. Наличие подобных аморфизованных включений должно приводить к

уширению пиков на дифракционной картине, что и наблюдается в экспериментах.

Кроме того, свидетельством наличия локальных областей беспорядка является плохая электропроводность синтезированных квазикристаллов. В то время как плотно упакованные структуры, построенные строго по алгоритму Пенроуза, должны хорошо проводить электрический ток.

Аппроксиманты квазикристаллов и аморфизованные структуры

Для математического моделирования квазикристаллических структур различной размерности оказался эффективным следующий метод «иррациональных сечений».

Построение квазикристалла начинается с выбора многомерной кристаллической решетки, обладающей строгой трансляционной симметрией. Чаще всего используется простая кубическая M-мерная решетка. Далее решетка рассекается N-мерной плоскостью (где $N < M$), и узлы исходной решетки проецируются на гиперплоскость. Проекции узлов образуют некоторую N-мерную структуру.

Оказывается, что в зависимости от угла наклона секущей гиперплоскости относительно особых направлений исходной кубической решетки можно получать как трансляционно упорядоченные структуры, так и N-мерные квазикристаллы.

Общей особенностью данного метода является то, что N-мерные квазикристаллические (т. е. обладающие нетрансляционным упорядочением) структуры образуются при сечении $2N$-мерной кубической решетки N-мерной плоскостью, расположенной относительно особых направлений в исходной решетке под некоторым углом, тангенс которого выражается определенным иррациональным числом. Подобные сечения для краткости называются иррациональными. В частности, икосаэдрические трехмерные квазикристаллы были получены как сечения шестимерного кристалла трехмерной плоскостью.

В практических расчетах иррациональные числа всегда заменяются приближенными значениями, которые представляют собой рациональные числа. Иррациональные тангенсы углов фактически заменяются рациональными, и в полученных сечениях образуются периодические структуры (т. е. N-мерные кристаллы). Если рациональные числа, задающие тангенс угла сечения, постепенно приближаются к иррациональному, которое соответствует квазикристаллу, то получающиеся кристаллы называются *аппроксимантами* данного квазикристалла. Теоретическое исследование последовательностей аппроксимантов оказалось весьма плодотворным для понимания структуры реальных квазикристаллов.

Рассмотрим более подробно построение одномерного квазикристалла и его аппроксимантов. Для этого возьмем двумерную периодическую решетку, состоящую из точек, находящихся в вершинах одинаковых квадратов. Подобная решетка является двумерным аналогом примитивной кубической трехмерной кристаллической решетки.

Структура одномерного квазикристалла и его аппроксимантов может быть получена проецированием узлов квадратной решетки на прямую V, имеющую некоторый наклон к осям координат. Проецируются лишь те точки, которые находятся внутри полоски, параллельной выбранной прямой V. Ширина полоски L выбирается таким образом, что элементарная ячейка квадратной

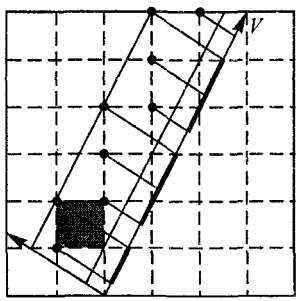


Рис. 2.10.2. Геометрическая схема построения одномерного аппроксиманта.

Ширина полоски определяется вписанным серым квадратом. Узлы квадратной сетки, лежащие внутри полоски, проецируются на ось V и задают последовательность длинных и коротких отрезков. Точки построенных проекций образуют аппроксимант одномерного квазикристалла.

кристаллической решетки является квадратом, вписанным в проецируемую полоску (рис. 2.10.2). Ориентацию прямой V (и, следовательно, проецируемой полоски) будем задавать тангенсом угла наклона φ к оси X.

Одномерная структура представляет собой последовательность отрезков на оси V, которые разделены точками построенных проекций узлов квадратной решетки. При данном выборе ширины полоски последовательность будет состоять из отрезков только двух различных длин. Далее отрезки этих двух типов будем обозначать A и B.

Если тангенс угла наклона φ является рациональным числом, то последовательность отрезков A и B является периодической, т. е. является одномерным кристаллом. Например, для $\operatorname{tg}\varphi = 1/2$ последовательность отрезков имеет вид: $ABAABAABAABAAB$ $AABAABAABA\ldots$ При $\operatorname{tg}\varphi = 1$ длины отрезков совпадают, и мы получаем одномерную примитивную решетку.

Но если тангенс угла φ равен замечательному иррациональному числу $\Phi = (\sqrt{5}-1)/2$, называемому золотым сечением, то получаемая последовательность отрезков A и B будет представлять собой одномерный квазикристалл. Число Φ приближенно равно 0,618034..., и квазикристаллическая последовательность отрезков начинается так: $ABABAABAABABAABAABABAABABA\ldots$

Для получения все более точных значений золотого среднего Ф используются его последовательные приближения отношением соседних чисел Фибоначчи F_n:

$$\Phi \approx \frac{F_n}{F_{n+1}}, \tag{2.10.2}$$

где $F_n = 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, \ldots$, т. е. $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ $(n = 3, 4, 5, \ldots)$.

Выбирая различные приближения золотого среднего Ф, равные F_1/F_2, F_2/F_3, F_3/F_4, ... и т. д., мы будем получать тангенсы угла наклона последовательных аппроксимантов одномерного квазикристалла. Переходя к более далеким числам Фибоначчи, мы будем строить аппроксиманты, постепенно приближающиеся к квазикристаллу.

Чтобы выявить особенности дифракционных свойств квазикристаллов, целесообразно провести моделирование дифракции рентгеновских лучей на аморфизованных кристаллах. Для этого можно использовать модель одномерного кристалла, т. е. структуру, состоящую из N одинаковых атомов, расположенных на одной прямой линии. Положение каждого атома задается координатой его центра x_j $(j = 1, 2, \ldots, N)$. Если расстояние между соседними атомами — постоянная величина, равная d, то такая структура представляет собой одномерный идеальный кристалл.

Для моделирования аморфизации каждый атом смещается вдоль заданной прямой, причем величина смещения Δ является случайной величиной. Случайные смещения Δ целесообразно описать с помощью нормального распределения вероятностей с нулевым математическим ожиданием, так как этот вид распределения весьма распространен в физических системах. Функция плотности этого распределения имеет вид

$$P(\Delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2}\right), \tag{2.10.3}$$

где σ — параметр, называемый среднеквадратичным (или стандартным) отклонением. Вычисление значений случайных смещений Δ_j $(j = 1, 2, \ldots, N)$ для каждого атома удобно проводить методом Монте-Карло по следующей формуле:

$$\Delta_j = \frac{\sigma}{10} \sum_{n=1}^{300} (2\gamma_n - 1), \tag{2.10.4}$$

где γ_n — псевдослучайные числа, равномерно распределенные в интервале $(0, 1)$.

В результате аморфизованный одномерный кристалл представляется состоящим из N атомов с координатами $x_j = (j-1)d + \Delta_j$, где $j = 1, 2, \ldots, N$.

Рассеяние электромагнитных волн на атомах

Регистрация рассеяния рентгеновских лучей на исследуемых образцах до сих пор является наиболее распространенным методом исследования атомной структуры конденсированных сред. В обычной схеме эксперимента пучок рентгеновских лучей направляется на изучаемый образец, а детектор, регистрирующий рассеянные рентгеновские лучи, располагается под некоторым углом ψ относительно направления первичного луча (рис. 2.10.3).

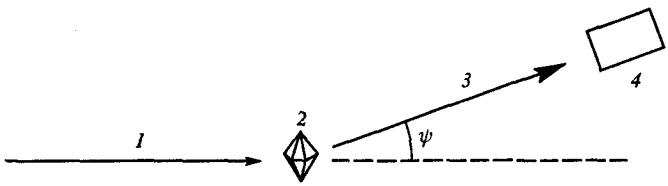


Рис. 2.10.3. Принципиальная схема эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей на исследуемом образце:
1 — первичный пучок рентгеновских лучей, *2* — исследуемый образец, *3* — пучок рассеянных рентгеновских лучей, *4* — детектор

Детектор, в принципе, можно перемещать в пространстве так, что угол ψ будет принимать разные значения в интервале от 0 до 180° ($0 < \psi < \pi$).

Рассмотрим физическую картину рассеяния рентгеновских лучей на объекте, состоящем из атомов, вводя некоторые упрощения, не искажающие основных выводов.

Рентгеновские лучи представляют собой поток электромагнитных волн с длиной волны порядка ангстрем (10^{-8} см). Обычно геометрическая схема эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей на исследуемом образце такова, что падающий рентгеновский пучок можно описать плоской монохроматической волной в комплексной форме:

$$A_0 \exp\left(i(\omega t - \mathbf{kr} + \varphi_0)\right), \qquad (2.10.5)$$

где A_0 — амплитуда падающей волны, $\mathbf{k}$ — волновой вектор волны, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор произвольной точки пространства, ω — частота колебаний, t — время, φ_0 — начальная фаза.

Функции вида (2.10.5) характеризуют компоненты электрического или магнитного поля первичной рентгеновской волны.

Модуль волнового вектора k обратно пропорционален длине волны λ:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \qquad (2.10.6)$$

Из-за взаимодействия электромагнитной волны с электрически заряженными частицами (электронами и атомными ядрами) каж-

дый из зарядов становится источником вторичной электромагнитной волны. Разница масс электронов и ядер обуславливает относительную слабость интенсивности вторичных волн, генерируемых ядрами, поэтому далее рассматривается лишь взаимодействие рентгеновских волн с электронами.

В обычных условиях эксперимента (см. рис. 2.10.3) расстояние от исследуемого образца до детектора больше размера образца, который в свою очередь на несколько порядков превышает межатомные расстояния. Поэтому можно с хорошей точностью полагать, что на чувствительный элемент детектора воздействуют части рассеянных волн, поверхность постоянной фазы которых является конечным элементом плоскости. Иначе говоря, геометрия эксперимента обеспечивает регистрацию детектором суммы рассеянных волн, которые могут рассматриваться как плоские с параллельными волновыми векторами. В оптике подобная физическая картина рассеяния волн называется дифракцией Фраунгофера.

Рассмотрим взаимодействие монохроматической рентгеновской волны с одномерной структурой. Рассеивающее тело состоит из конечного числа N одинаковых точечных объектов, расположенных вдоль прямой линии. Направим ось координат OX вдоль

Рис. 2.10.4. Схема дифракции Фраунгофера на линейной цепочке точечных рассеивающих центров

этой линии, а начало координат совместим с самым левым рассеивающим объектом. Каждый центр рассеяния характеризуется своей координатой x_j, где $j = 0, 1, 2, \ldots, N-1$ (рис. 2.10.4).

Пусть волновой вектор $\mathbf{k}$ первичной волны перпендикулярен линии расположения рассеивающих центров, т. е. поверхность постоянной фазы первичной волны параллельна оси OX. Положение детектора (из-за его удаленности) зададим лучом, направленным под углом ψ относительно направления волнового вектора $\mathbf{k}$.

Рассеяние полагаем упругим, тогда модули волновых векторов всех рассеянных волн совпадают с (2.10.6), а частоты рассеянных волн равняются частоте ω. Все вторичные волны, возникшие в результате взаимодействия первичной волны с рассеивающими центрами, являются когерентными и имеют одинаковую начальную фазу φ_0. Следовательно, все рассеянные волны, регистрируемые детектором, описываются функциями вида (2.10.5).

Обозначим L расстояние от начала координат до окна детектора. В реализованных условиях дифракции Фраунгофера расстояние L много больше размера рассеивающей цепочки. С учетом пренебрежимо малого поглощения волн в среде можно считать, что все рассеянные волны приходят в детектор с одинаковой амплитудой A.

Выбором начала отсчета времени начальные фазы φ_0 рассеянных волн сделаем равными нулю. Тогда вторичная волна, рассеянная центром x_0 и достигшая детектора, будет иметь вид

$$A\exp\big(i(\omega t - kL)\big),$$

где kL — набег фазы на расстоянии L.

Набег фазы волны, рассеянной центром x_j, будет меньше на величину $kx_j\sin\psi$, что следует из рис. 2.10.4.

В детекторе происходит сложение колебаний, созданных волнами, попавшими в детектор. Сумма колебаний имеет вид

$$\sum_{j=0}^{N-1} A\exp\big[i\big(\omega t - k(L - x_j\sin\psi)\big)\big] = \\ = A\exp[i(\omega t - kL)]\sum_{j=0}^{N-1}\exp[i(kx_j\sin\psi)]. \quad (2.10.7)$$

Сомножитель $\exp[i(\omega t - kL)]$ называется временны́м, так как характеризует изменение волнового возмущения с течением времени. Реальная часть временного сомножителя представляет собой синусоидальную функцию, описывающую простое гармоническое колебание. Частота электромагнитных колебаний в рентгеновском диапазоне имеет порядок $\sim 10^{19}\,\text{с}^{-1}$, поэтому ни один детектор не регистрирует мгновенное значение напряженности электрического или магнитного поля. Временная инерционность чувствительного элемента детектора обуславливает регистрацию лишь интенсивности — величины, усредненной по разрешающему времени детектора $\tau \gg 1/\omega$. Интенсивность пропорциональна квадрату реальной части второго сомножителя в (2.10.7):

$$A\sum_{j=0}^{N-1}\exp[i(kx_j\sin\psi)], \quad (2.10.8)$$

который представляет собой комплексную амплитуду суммарного колебания, созданного наложением N рассеянных волн. Аргументы экспоненты являются сдвигами фазы волн относительно рассеянной центром x_0 в начале координат.

Реальная часть суммарной амплитуды представляет собой сумму косинусов:

$$A\sum_{j=0}^{N-1}\cos(kx_j\sin\psi). \tag{2.10.9}$$

Так как $x_0 = 0$, то первое слагаемое суммы (2.10.9) равно единице.

Обратим внимание на специальный случай, когда соседние рассеивающие центры в цепочке находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Иначе говоря, координаты центров выражаются как $x_j = dj$ $(j = 0, 1, 2, \ldots, N-1)$, где постоянная величина d представляет собой расстояние между соседними центрами рассеяния. Тогда разность хода вторичных волн, рассеянных соседними центрами, будет постоянной и равной $d\sin\psi$; будет постоянной и соответствующая разность фаз $\delta = kd\sin\psi$. В этом случае складываемые комплексные амплитуды являются геометрической прогрессией и реальная часть суммарной амплитуды выражается известной формулой дифракционной решетки:

$$A\frac{\sin(N\delta/2)}{\sin(\delta/2)}. \tag{2.10.10}$$

Регистрируемая детектором интенсивность равна квадрату величины (2.10.10):

$$I = A^2\left(\frac{\sin(N\delta/2)}{\sin(\delta/2)}\right)^2. \tag{2.10.11}$$

Исследование функции (2.10.11) на экстремумы показывает, что она достигает максимумов, если аргумент $\delta/2$ равняется целому числу π или нулю. Условие максимумов записывается в виде известного в оптике уравнения:

$$d\sin\psi = n\lambda, \quad n = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots \tag{2.10.12}$$

При углах рассеяния, определяемых уравнением (2.10.12), разность фаз отдельных рассеянных волн кратна 2π (или равна нулю), т. е. соблюдаются условия конструктивной интерференции. Интенсивность регистрируемого рассеянного излучения при этом равняется N^2A^2. Эти максимумы называются главными.

Функции (2.10.10) и (2.10.11) обращаются в нуль, если числители обращаются в нуль, но $\sin(\delta/2) \neq 0$. Регистрируемая интенсивность спадает до нуля. Условия минимумов можно записать в

виде уравнения

$$d\sin\psi = \left(n + \frac{q}{N}\right)\lambda, \qquad (2.10.13)$$

где $n = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$ и $q = 1, 2, \ldots, N-1$. Таким образом, между главными максимумами находится $N-1$ минимумов, а между минимумами располагаются побочные максимумы. Между

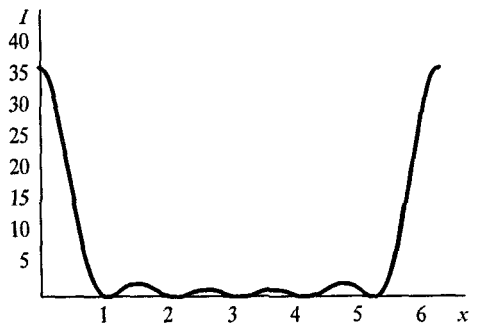


Рис. 2.10.5. Дифракционная картина для линейной цепочки точечных равноотстоящих рассеивающих центров.

По горизонтальной оси отложена величина $x = (2\pi/\lambda)d\sin\psi$ для диапазона углов рассеяния $0 < \psi < \pi/2$, где λ — длина волны, d — расстояние между рассеивающими центрами. По вертикальной оси отложена интенсивность рассеянного излучения I. Длина волны излучения $\lambda = d$. Количество рассеивающих центров $N = 6$. Между главными максимумами находится $N - 1 = 5$ минимумов и $N - 2 = 4$ побочных максимумов

двумя соседними главными максимумами находится $N-2$ побочных, чья интенсивность быстро спадает при удалении от главного максимума (см. пример на рис. 2.10.5).

Подобные дифракционные картины являются характерными для периодических структур (т. е. структур с трансляционной симметрией).

Выше предполагалось, что амплитуда A рассеянной волны не зависит от угла рассеяния ψ. Электрон под действием первичной волны совершает колебания, которые в первом приближении можно считать дипольными. В этом случае амплитуда A рассеянной волны пропорциональна $\sin\psi$.

Кроме того, следует иметь в виду, что при описании реальных структур достаточно точно указываются координаты центров атомов (4–5 значащих цифр). Положения рассеивающих электронов, находящихся в составе атомов, задаются квадратом модуля волновой функции или непрерывной функцией электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Несмотря на вероятностный характер движения атомных электронов, существует некоторая корреляция между их мгновенными координатами и, следовательно, определенные соотношения между фазами волн, рассеянными отдельными электронами атома.

По указанным причинам в предыдущих выражениях необходимо заменить A (амплитуду волны, рассеянной электроном) на A_A (амплитуду волны, рассеянной атомом). Расчеты, проведенные в приближении сферически симметричной плотности электронов в атоме, позволяют описать угловое распределение амплитуды A_A некоторой функцией, называемой *атомным фактором*. Атомный фактор f для нулевого угла рассеяния ψ равен количеству электронов в атоме (иначе говоря, атомному номеру химического элемента в таблице Менделеева). С ростом угла рассеяния атомный фактор f монотонно убывает, стремясь к нулю.

Для всех химических элементов составлены таблицы значений атомных факторов (см. пример в приложении 2.10.1).

Следует принять во внимание, что в кристаллографии и в рентгеноструктурном анализе угол рассеяния ψ обозначается как 2θ, что удобно при интерпретации экспериментальных результатов, получаемых рентгено-дифракционными методами. В качестве аргумента функции атомного фактора f используется величина $\sin\theta/\lambda$.

Таким образом, комплексная амплитуда излучения, рассеянного линейной цепочкой N произвольно расположенных атомов, выразится заменой в (2.10.8) амплитуды A на атомный фактор f:

$$f\sum_{j=0}^{N-1}\exp\left[i\left(kx_j\sin\left(2\theta\right)\right)\right]. \tag{2.10.14}$$

Для вычисления амплитуды излучения, рассеянного цепочкой N равноотстоящих атомов, проведем аналогичную замену в (2.10.10):

$$f\frac{\sin\left(N\delta/2\right)}{\sin\left(\delta/2\right)}. \tag{2.10.15}$$

Замена постоянной амплитуды A на атомный фактор f изменит в дифракционной картине лишь относительную высоту максимумов. С ростом угла рассеяния $\psi = 2\theta$ высота максимумов будет убывать. Но трансляционная симметрия атомной структуры по-прежнему будет обеспечивать наличие резких дифракционных максимумов.

Нерегулярное смещение атомов из положений $x_j = dj$ ($j = 0, 1, 2, \ldots, N-1$), где $d = \text{const}$, приводит к тому, что разности фаз вторичных волн, рассеянных соседними атомами δ, уже не остаются одинаковыми для всех пар соседних атомов. Следовательно, при углах, определяемых уравнениями (2.10.12) и (2.10.13), уже не будут строго выполняться условия конструктивной и деструктивной интерференции. Дифракционная картина будет искажаться. Максимумы будут становиться более низкими

и широкими. В минимумах интенсивность уже не будет достигать нуля.

При *случайном распределении координат рассеивающих* атомов будет наблюдаться уширение максимумов дифракционной картины, что характерно для аморфных материалов.

Если же цепочка атомов представляет собой одномерный квазикристалл, то, несмотря на отсутствие трансляционной симметрии, дифракционная картина будет содержать резкие максимумы.

Исследованию особенностей дифракции рентгеновских лучей на идеальных одномерных кристаллах, квазикристаллах и аморфизованных кристаллах посвящена данная компьютерная лабораторная работа.

Правила работы с программным комплексом

Практическая часть данной лабораторной работы выполняется с помощью программного комплекса **Dif1d**. Работа программы начинается запуском исполнительного файла *Dif1d.exe* с помощью соответствующего ярлыка, расположенного на рабочем столе персонального компьютера. На экране дисплея сразу появляется основное окно.

В левой части расположена панель «тип структуры» с четырьмя радиокнопками.

Количество рассеивающих объектов N_A задается в окне ввода с названием «количество атомов». Число N_A может лежать в интервале от 1 до 10 000. Кнопки прокрутки позволяют быстро изменять число N_A. Немного ниже находится окно ввода «длина волны». В это окно необходимо ввести значение длины волны падающего рентгеновского излучения в ангстремах. Окно также снабжено кнопками прокрутки.

Наибольшую площадь основного окна занимает график углового распределения интенсивности рассеянного излучения. На горизонтальной оси отмечены значения угла рассеяния θ в градусах. Непосредственно над окном графика находятся 2 кнопки «точечный центр» и «атом». Эти кнопки позволяют вывести графики функции $I(\theta)$, рассчитанные для двух разных типов точечных объектов. При нажатии кнопки «точечный центр» моделируется дифракция на объектах, порождающих рассеянное излучение со сферической симметрией интенсивности. Нажатие кнопки «атом» приводит к расчету зависимости $I(\theta)$ для системы атомов, рассеивающие способности которых заданы соответствующей функцией атомного фактора. Вид атомов выбирается из списка, находящегося в правом верхнем углу основного окна. При нажатии обеих кнопок раздела «тип объекта» на экран выдаются два графика, отличающиеся цветом.

При этом под графиком зависимости $I(\theta)$ отображается сгенерированная схема относительного расположения атомов одномер-

ной структуры. Количество отображаемых атомов задается числом в дополнительном окне ввода, расположенном в правом нижнем углу основного окна.

Раздел «кристалл» позволяет задать в качестве рассеивателя конечное число равноотстоящих точечных объектов, расположенных на одной прямой.

При включение радиокнопки «аморфное тело» моделируется одномерная структура со случайно смещенными центрами рассеяния. Смещения вычисляются с помощью формулы (2.10.4), величина стандартного отклонения σ задается значением (в ангстремах) в соответствующем окне ввода.

Две остальные радиокнопки служат для моделирования дифракции на квазикристаллах. Нажатие радиокнопки «квазикристалл 1» приводит к генерированию фрагмента одномерной структуры, где рассеивающие центры располагаются по закону (2.10.1). Величина σ вводится в окно «параметр квазикристалла», а число ε — в окно ввода «фактор отклонения». Величина ε безразмерна, параметр σ для получения хорошего аппроксиманта квазикристалла должен равняться отношению больших взаимно простых чисел.

Радиокнопка «квазикристалл 2» позволяет генерировать аппроксиманты квазикристалла сечением квадратной решетки методом, описанном в § 2 (см. рис. 2.10.2). В окно ввода «угол сечения» помещается значение угла φ (в градусах) между осью X и прямой V.

При изменении параметров физической системы следует нажимать кнопку «обновить», чтобы получить новый график углового распределения интенсивности рассеянного излучения.

Над окном графика зависимости $I(\theta)$ находятся 5 кнопок со стандартными пиктограммами. Назначения их демонстрируют всплывающие подсказки.

Дополнительные сведения о программном комплексе и приемах работы с ним можно прочитать во встроенной системе помощи, которая вызывается на экран выбором пункта меню «помощь».

Работа с моделирующей программой заканчивается нажатием кнопки «выход» или при закрытии основного окна.

Задание

1. Изучить характерные особенности структуры квазикристаллов и их отличия от кристаллических структур.

2. Рассмотреть процесс рассеяния монохроматических плоских волн на одномерных структурах в условиях дифракции Фраунгофера.

3. Освоить работу с программным комплексом **Difld**, используя приведенную выше инструкцию.

4. Исследовать угловое распределение монохроматического рентгеновского излучения, рассеянного на одномерном идеальном кристалле при различных межатомных расстояниях d и нескольких длинах волн излучения λ. Теоретически рассчитать положение максимумов углового распределения для заданных параметров физической системы. Проследить влияние количества атомов N на форму дифракционных максимумов.

5. Провести моделирование дифракции на аморфизованных структурах для величины стандартного отклонения σ в диапазоне от 0 до 0,5. Расчеты провести для разных значений величин d, λ и N.

6. Рассмотреть дифракционную картину, образующуюся при рассеянии рентгеновского излучения на квазикристаллах с несоизмеримыми периодами, определяемыми формулой (2.10.1) для разных значений параметров ϵ и σ.

7. Построить аппроксиманты одномерных квазикристаллов путем сечения двумерной идеальной кристаллической решетки. Провести наблюдения дифракционных картин при различных углах сечения.

8. Провести сравнительный анализ дифракционных картин, полученных для одномерных структур различной симметрии.

Список литературы

1. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 4 (Оптика).—М.: Наука, 1980, 752 с.
3. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972, 277 с.
4. Гратиа Д. Квазикристаллы // УФН. 1988. Т. 156, вып. 2. С. 347–363.
5. Дмитриенко В.Е. От классических кристаллов к квазикристаллам: аппроксиманты квазикристаллических структур. В сб.: Кристаллы. Рост, структура, свойства.—М.: Наука, 1993, 272 с.
6. Фаддеев М.А. Аппроксиманты одномерных квазикристаллов // Вестник ННГУ, сер. ФТТ. 2001. Вып.1(4). С. 44–48.
7. Захаров В.К., Севастьянов Б.А., Чистяков В.П. Теория вероятностей.—М.: Наука, 1983, 160 с.
8. Соболь И.М. Численные методы Монте-Карло.—М.: Наука, 1979, 312 с.

Приложение 2.10.1

Таблица значений атомного фактора для атомов железа

$\sin\theta/\lambda$	$f(\sin\theta/\lambda)$	$\sin\theta/\lambda$	$f(\sin\theta/\lambda)$
0	26,00	0,7	9,29
0,05	25,36	0,75	8.77
0,1	23,71	0,8	8,25
0,15	21,66	0,85	7,82
0,2	19,71	0,9	7,39
0,25	18,03	0,95	7,03
0,3	16,56	1,0	6,67
0,35	15,24	1,05	6,37
0,4	14,05	1,1	6,06
0,45	13,08	1,15	5,80
0,5	12,11	1,2	5,53
0,55	11,33	1,25	5,30
0,6	10,54	1,3	5,08
0,65	9,92		

2.11. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ

М. А. Фаддеев, А. В. Белов

Цель работы — изучение процесса интерференции волн, рассеянных на периодических структурах, построение с помощью программного комплекса дифракционных картин (полярных диаграмм углового распределения рассеянного излучения) для атомных кластеров различной симметрии, а также исследование псевдосимметрии дифракционных картин для кластеров со случайными смещениями атомов.

Введение

Дифракция рентгеновских лучей до сих пор является одним из наиболее распространенных методов исследования атомных структур. Это обусловлено, в первую очередь, характерными длинами волн рентгеновского излучения. Отсутствие электрического заряда у фотонов дает рентгеновской спектроскопии значительные преимущества по сравнению с электронографией. Кроме того, техника получения и регистрации рентгеновских лучей доступна для любой исследовательской лаборатории, что не скажешь, например, об установках нейтронографии. Интенсивное совершенствование в последнее время синхротронных источников рентгеновского излучения, координатных детекторов и компьютерных методов управления экспериментом делают доступным расшифровку очень сложных, в том числе и органических атомных структур. Кроме того, возможности рентгеноструктурных методов исследования расширяются из-за совершенствования программ фурье-анализа.

Бурное развитие компьютерной техники и программного обеспечения привело к широкому использованию математического моделирования дифракции рентгеновских лучей на различных атомных структурах. Сопоставление результатов экспериментов и моделирования позволяет решать сложные проблемы строения реальных конденсированных сред.

Настоящая работа демонстрирует возможности компьютерного моделирования дифракции рентгеновских лучей на атомных кластерах и знакомит с основными закономерностями этого явления. Выполнение данной работы полезно для студентов, специализирующихся в области рентгеноструктурных методов исследования.

Дифракция Фраунгофера

Прямолинейное распространение света было сформулировано как первый закон оптики еще Евклидом в 300 г. до н.э. Лишь в середине XVII в. н.э. итальянский физик и астроном Франческо Гримальди экспериментально обнаружил явление отклонения лучей света от прямолинейного пути и назвал его дифракцией. В настоящее время под дифракцией понимают любые процессы формирования анизотропного волнового поля, образующегося при взаимодействии монохроматических волн с неоднородными материальными структурами.

Дифракция электромагнитных волн рентгеновского диапазона широко используется для исследования атомного строения исследуемых материалов. При этом часто реализуется геометрия, схематично изображенная на рис. 2.11.1.

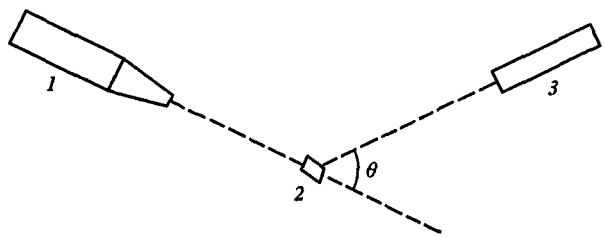


Рис. 2.11.1. Схема геометрии регистрации рассеянных рентгеновских лучей: *1* — источник узкого пучка рентгеновских лучей, *2* — рассеивающий объект, *3* — детектор рассеянного излучения, θ — угол рассеяния

Данная геометрия эксперимента обладает рядом характерных особенностей. Во-первых, диаметр выходного окна коллиматора много меньше расстояния от коллиматора до облучаемого образца. Как следствие, первичное излучение, воздействующее на образец, адекватно описывается плоской волной вида

$$A_0 \exp(\omega t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r} + \varphi_0), \qquad (2.11.1)$$

где ω — частота первичного излучения, $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор, φ_0 — начальная фаза, t — время, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точки, для которой вычисляется значение функции (2.11.1).

Реальная часть функции (2.11.1) описывает компоненты электрического и магнитного поля волны, испущенной источником и взаимодействующей с кристаллом.

В результате воздействия первичной волны на электроны атомов кристалла генерируются вторичные волны. Если пренебречь дисперсионными поправками, то частоту вторичных волн можно считать совпадающей с частотой первичного излучения. Угловое распределение интенсивности вторичных волн зависит от пара-

метров рассеивающего атома и характеризуется функцией атомного фактора.

Второй особенностью геометрии эксперимента является малый диаметр входного окна детектора относительно расстояния от образца до детектора. Вследствие этого в детектор попадает такая малая часть волны рассеянной атомом, что ее также можно описать как плоскую.

В-третьих, если размеры образца много меньше расстояния от образца до входного окна детектора, то можно с достаточной точностью полагать, что все вторичные волны, воспринимаемые детектором, имеют параллельные волновые векторы $\mathbf{k}$.

Рассеянные атомами вторичные волны воздействуют на чувствительный элемент детектора и вызывают его колебания. Частота колебаний электромагнитной волны видимого диапазона имеет порядок $\sim 10^{15}$ Гц, рентгеновского — 10^{18} Гц и более. С другой стороны, все детекторы обладают инерционностью, которая характеризуется минимальным временем разрешения τ. Самые быстродействующие современные детекторы излучений имеют время разрешения τ не менее 10^{-11} с. Поэтому ни один детектор не позволяет измерить мгновенное значение электрического или магнитного поля оптической или рентгеновской волны. Показания детектора пропорциональны квадрату амплитуды суммарного волнового поля, сформированного в области входного окна детектора.

Сначала в качестве рассеивателя рассмотрим двумерную (плоскую) атомную структуру, содержащую N атомов. Полагаем, что соблюдены характерные особенности геометрии, перечисленные выше. Пусть на образец падает плоская рентгеновская монохроматическая волна с длиной λ, причем ее волновой вектор $\mathbf{k}_0$ перпендикулярен плоскости атомной структуры.

Пренебрежем дисперсией волн и будем полагать модули волновых векторов первичной и рассеянных волн равными: $k_0 = k = 2\pi/\lambda$.

Выберем определенный атом и совместим с ним начало координат. Ось Z направим по вектору $\mathbf{k}_0$, оси X и Y расположим в плоскости образца. Зафиксируем еще один произвольный атом с координатами x_i, y_j (рис. 2.11.2). Величины L_0 и L_j соответственно равны расстояниям от 0-го и j-го атомов до окна детектора.

Из особенностей выбранной геометрии эксперимента следует, что расстояния L_0 и L_j много больше расстояния между соответствующими атомами и изображаются практически параллельными отрезками. Тогда излучение, регистрируемое детектором, можно представить в виде суммы плоских волн

$$\psi = A_1 \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left(i(\omega t - kL_j + \varphi_0)\right). \qquad (2.11.2)$$

В выражении (2.11.2) для упрощения выводов полагается, что все вторичные волны, попадающие в детектор, имеют одинаковые

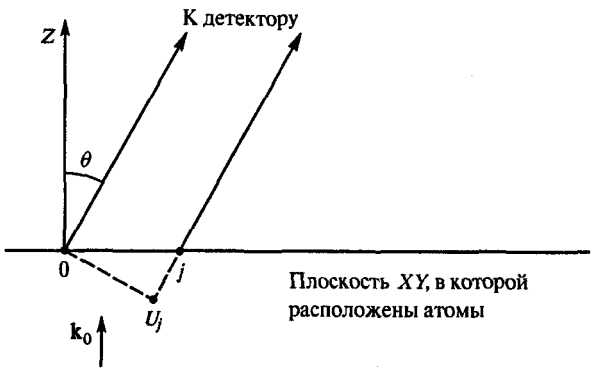


Рис. 2.11.2. К расчету разности хода вторичных волн, регистрируемых детектором.

Точка j — положение атома с координатами x_j, y_j. Расстояние между точками j и U_j равно разности хода j-й и 0-й рассеянной волн. *Направления стрелок «К детектору» указывают* направления волновых векторов $\mathbf{k}$ вторичных волн, воспринимаемых детектором

амплитуды A_1. Это предположение вполне допустимо, если все атомы одинаковы и выполняются сформулированные выше геометрические соотношения.

Положение детектора в пространстве удобно охарактеризовать двумя углами θ и Ф. Угол θ, называемый полярным, образован волновым вектором $\mathbf{k}_0$ и направлением из начала координат на детектор (т. е. волновым вектором $\mathbf{k}$). В выбранной системе координат угол θ отсчитывается от оси Z. Угол Ф, далее называемый

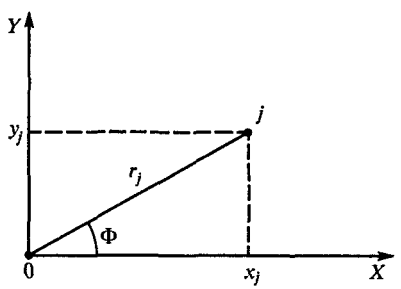


Рис. 2.11.3. Связь угла Ф с координатами атома, лежащего в координатной плоскости XY

азимутом, образован осью X и проекцией волнового вектора $\mathbf{k}$ на координатную плоскость XY, т. е. на плоскость, перпендикулярную волновому вектору $\mathbf{k}_0$ (рис. 2.11.3).

Все длины L_j можно представить в виде $L_j = L_0 - \Delta_j$, где величина Δ_j называется разностью хода j-й и 0-й рассеянных волн, достигших детектора.

Амплитуда суммарной волны выразится через разности хода отдельных рассеянных волн:

$$A = A_1 \sum_{j=0}^{N-1} \exp(ik\Delta_j). \qquad (2.11.3)$$

Величина kL_0 включается в начальную фазу φ_0, которая в нашей задаче может иметь произвольное постоянное значение.

Очевидно, что $\Delta_0 = 0$, и первый член суммы в (2.11.3) равен единице. Естественно, что детектор регистрирует реальную интенсивность рассеянного излучения, т. е. квадрат суммы косинусов

$$I = A_1^2\left[1 + \cos(k\Delta_1) + \cos(k\Delta_2) + \ldots + \cos(k\Delta_{N-1})\right]^2. \qquad (2.11.4)$$

Разности хода Δ_j легко вычисляются через известные координаты атомов — источников вторичных волн. Из рис. 2.11.2 следует, что

$$\Delta_j = r_j \sin\theta,$$

где r_j — расстояние j-го атома от центра координат, которое, согласно рис. 2.11.3, выражается как

$$r_j = x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi.$$

Следовательно, разность хода от j-го атома является функцией положения детектора:

$$\Delta_j = \sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi). \qquad (2.11.5)$$

Аргументы косинусов в сумме (2.11.4) называются сдвигами фаз (*относительно* волны, генерированной атомом в начале координат). Сдвиги фаз целесообразно выражать через длину волны используемого излучения.

Подстановка (2.11.5) в (2.11.4) дает выражение углового распределения интенсивности излучения, рассеянного плоской системой, состоящей из N одинаковых атомов:

$$I = A_1^2\left(\sum_{j=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi)\right)\right)^2. \qquad (2.11.6)$$

Выражения (2.11.5) и (2.11.6) нетрудно обобщить для трехмерных систем атомов. Учтем, что произвольный j-й атом имеет координату z_j, вообще говоря, не равную нулю.

Разность расстояний до окна детектора от 0-го и j-го атома имеет дополнительное слагаемое

$$L_0 - L_j = \sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi) + z_j \cos\theta,$$

что получается элементарным геометрическим построением на рис. 2.11.2. Кроме того, следует учесть, что поверхность постоянной фазы плоской первичной волны достигает атома с координатой z_j позже, чем 0-го атома, на время $z_j/(\lambda\omega)$, так как произведение $\lambda\omega$ равно скорости распространения волны.

В результате сдвиг фазы для волны, рассеянной j-м атомом и попавшей в детектор, представится как

$$2\pi \frac{\sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi) + z_j \cos\theta - z_j}{\lambda}, \qquad (2.11.7)$$

а интенсивность излучения, регистрируемая детектором, — следующим выражением:

$$I = A_1^2 \left(\sum_{j=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} [\sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi) + z_j \cos\theta - z_j] \right) \right)^2. \qquad (2.11.8)$$

Таким образом, величина интенсивности рассеянного излучения зависит не только от координат атомов, но и от углов θ и Φ, определяющих положение детектора в пространстве. Так как выражение интенсивности (2.11.8) представляет собой квадрат суммы осциллирующих функций, то интенсивность I резко варьирует при изменении углов θ и Φ при зафиксированном положении атомов, демонстрируя явления конструктивной (положительной) и деструктивной (отрицательной) интерференции. Если для некоторых значений углов θ и Φ сдвиги фаз кратны 2π, то все косинусы суммы равны единице, а величина интенсивности достигает максимально возможного значения $I_{\max} = A_1^2 N^2$. Если для других значений углов θ и Φ косинусы имеют разные знаки, то их сумма может уменьшиться практически до нуля.

Среди множества пар углов θ и Φ имеются такие, которые обеспечивают весьма значительную величину интенсивности I, хотя и меньшую, чем $I_{\max}$. Иначе говоря, в результате взаимодействия электромагнитной волны с системой атомов в пространстве формируются пучки рассеянного излучения значительной интенсивности, величина которой определяется формулой (2.11.8). Этот процесс получил название дифракции Фраунгофера.

Для расчета углового распределения интенсивности рассеянного излучения по известным координатам атомов и заданной длине волны требуется дополнительно учесть, что вторичные

волны, генерируемые отдельными атомами, не обладают сферической симметрией.

Атомный фактор f (или функция атомного рассеяния) определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним свободным электроном. Величина атомного фактора зависит от угла рассеяния θ и длины волны излучения λ. В качестве аргумента функции атомного фактора в рентгеноструктурных исследованиях используют величину $\sin\theta/\lambda$. Если полярный угол $\theta = 0$, то значение атомного фактора равно количеству электронов в атоме (иначе говоря, атомному номеру химического элемента в таблице Менделеева).

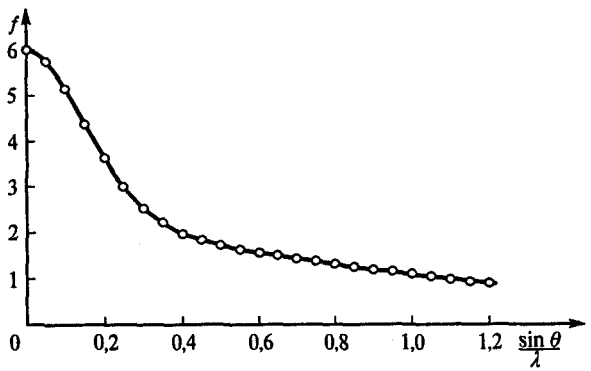


Рис. 2.11.4. Атомный фактор для атома углерода

С ростом угла рассеяния θ атомный фактор $f(\theta)$ монотонно убывает. Типичный вид функции атомного рассеяния приведен на рис. 2.11.4.

Пусть исследуемая система состоит из N атомов с одинаковыми химическими номерами. Следует иметь ввиду, что в экспериментальных исследованиях всегда регистрируется не теоретически рассчитанная величина, а отличающаяся от нее на некоторый множитель, называемый аппаратурным фактором. Это значит, что без потери общности можно положить амплитуду A_1 равной единице. Тогда учет анизотропии рассеяния рентгеновских лучей на атомах с помощью фактора f дает зависимость интенсивности (2.11.8) от углов θ и Φ в виде следующем виде:

$$I(\theta, \Phi) = \\ = \left(f(\theta) \sum_{j=0}^{N-1} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} [\sin\theta(x_j \cos\Phi + y_j \sin\Phi) + z_j \cos\theta - z_j] \right) \right)^2 . \tag{2.11.9}$$

Полученная функция $I(\theta, \Phi)$ при заданных координатах атомов исследуемой кристаллической структуры является предметом математического моделирования в настоящей лабораторной работе.

Моделирование дифракционной картины и расчет ее псевдосимметрии

Исследуемая структура представляет собой набор кластеров, состоящих из атомов определенного химического номера. Каждый кластер содержит N_V атомов.

Для пространственного описания моделируемой физической системы введена декартова система координат. Положение кластера в пространстве задается координатами x, y, z всех его атомов.

В настоящей работе рассматриваются кластеры определенной симметрии. Созданный программный комплекс позволяет моделировать кластеры, атомы которых располагаются в вершинах таких многогранников, как куб, октаэдр, икосаэдр, пентагон-додекаэдр, ромбический триаконтаэдр, тригональные, тетрагональные, гексагональные призмы и бипирамиды и т. д. Размеры кластеров определяются радиусами атомов. Кластер конструируется таким образом, что минимальное расстояние между центрами соседних атомов равно удвоенному атомному радиусу. Размер кластера определяется как минимальный радиус сферы, в которую может быть вписан данный кластер.

Системы атомов могут состоять как из единственного кластера, так и из конечных фрагментов трансляционной структуры. Фрагмент содержит несколько одинаковых кластеров, центры которых располагаются в узлах примитивной кубической решетки. Длина ребра элементарной ячейки такой кубической решетки равняется удвоенному размеру отдельного кластера. Количество кластеров во фрагменте равно $(2N_B + 1)^3$, где N_B — целое число. Таким образом, количество атомов в моделируемом фрагменте трансляционной атомной структуры равно $N_A = N_V(2N_B + 1)^3$.

Кроме строго упорядоченных атомных структур проводится моделирование структур со случайными смещениями атомов. Исходным является кластер или фрагмент с атомами, расположенными по определенным позициям, как было описано выше. Сдвиг полагается равновероятным в любом направлении, величина сдвига является случайной величиной, имеющей нормальное распределение с нулевым математическим ожиданием и заданным среднеквадратичным отклонением σ. Числовое значение приращения координаты вычисляется по формуле

$$\Delta x = \sigma\sqrt{\frac{3}{n}}\sum_{i=1}^{n}(2\gamma_i - 1), \qquad (2.11.10)$$

где γ_i — реальное псевдослучайное число из интервала $(0, 1)$. Количество слагаемых в сумме (2.11.10) бралось равным 300. Сдвиги других координат моделировались независимо по той же формуле.

Первичное рентгеновское излучение представляется плоской волной, волновой вектор которой направлен вдоль оси Z.

Расчет интенсивности рассеянного излучения проводится по формуле (2.11.9) для дискретных значений полярного угла θ и азимута Φ_j. Значения полярного угла выбираются равноотстоящими из диапазона $[0, \pi/2]$:

$$\theta_i = i\Delta\theta, \tag{2.11.11}$$

где $\Delta\theta$ — шаг изменения полярного угла: $\Delta\theta = \pi/(2n_\theta)$, n_θ — количество вычисляемых значений полярного угла θ_i. Индекс i принимает значения $1, \ldots, n_\theta$.

Аналогично, значения азимута выбираются равноотстоящими из диапазона $[0, 2\pi]$. Шаг изменения азимута $\Delta\Phi = 2\pi/n_\Phi$, где n_Φ — количество вычисляемых значений азимута:

$$\Phi_j = j\Delta\Phi, \quad j = 1, \ldots, n_\Phi. \tag{2.11.12}$$

Числовые значения величин n_θ и n_Φ могут задаваться пользователем предлагаемого алгоритма.

Таким образом, результатом расчетов является двумерное множество (массив) значений интенсивности рассеянного излучения $I(\theta_i, \Phi_j)$, состоящее из $n_\theta \times n_\Phi$ элементов. Этот массив записывается в память для последующей математической обработки и отображается на экране дисплея в виде полярной диаграммы. Центр полярной диаграммы располагается в центре экрана. Расстояние от центра экрана пропорционально значению полярного угла. Значения азимута Φ_j откладываются по концентрическим окружностям в направлении против часовой стрелки. Каждой паре значений углов θ_i и Φ_j соответствует определенный пиксель экрана. Числовое значение интенсивности $I(\theta_i, \Phi_j)$ может отображаться определенным цветом в соответствии с выбранной шкалой.

Распределение цвета на экране дает визуальную информацию о симметрии угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения. Естественно, что поворотная симметрия кластера определяет поворотную симметрию дифракционной картины.

При случайных смещениях атомов из вершин симметричного многогранника наблюдается искажение симметрии углового распределения рассеянного излучения. Для количественной оценки нарушения поворотной симметрии проводится расчет коэффициента псевдосимметрии полученной дифракционной картины. Коэффициент псевдосимметрии $\eta(\alpha)$ относительно поворота на угол α вокруг оси, проведенной через точку $\theta = 0$ перпендикулярно плоскости изображения, выражается отношением двух двойных

сумм:

$$\eta(\alpha) = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n_\theta}\sum\limits_{j=1}^{n_\Phi} I(\theta_i, \Phi_j)I(\theta_i, \Phi_j + \alpha)}{\sum\limits_{i=1}^{n_\theta}\sum\limits_{j=1}^{n_\Phi} I^2(\theta_i, \Phi_j)}. \qquad (2.11.13)$$

Угол поворота α задается пользователем.

Работа с программным комплексом

Программный комплекс включается щелчком левой клавиши мыши по ярлыку ClastDifr, расположенному на рабочем столе персонального компьютера. При этом открывается окно ввода параметров, которое содержит элементы управления вычислительным процессом.

Окно ввода параметров. Верхний выпадающий список позволяет выбрать для конструирования кластера атомы определенного химического элемента.

Следующий выпадающий список служит для выбора типа атомного кластера из четырех возможных. Ниже формируются два триггерных списка, пункты которых определяются типом кластера. Левый список содержит виды кластеров, правый — доступные варианты ориентации волнового вектора первичной рентгеновской волны относительно осей симметрии кластера. Для призматических и бипирамидальных кластеров предусмотрено задание относительных размеров.

Следующий раздел окна ввода параметров предназначен для задания длины волны первичного излучения. В левое поле можно ввести числовое значение в ангстремах. Правый список служит для выбора длины волны одного из наиболее используемых в практике источников рентгеновских лучей.

Ниже расположено поле для ввода величины стандартного разброса случайного сдвига атомов кластера. Окно снабжено кнопками прокрутки, нажатие на любую из которых изменяет величину стандартного отклонения на 0,1 (в ангстремах).

Следующее поле содержит выпадающий список доступных значений числа кластеров в моделируемом фрагменте кубической упаковки.

Правее размещена кнопка **Дополнительно**, нажатие которой открывает панель настроек программы. Для пользователя первоочередную важность имеет раздел, задающий количество точек вычисляемой (и отображаемой) полярной диаграммы.

Еще ниже в главном окне находится поле ввода для задания уровня дискриминации отображаемых полярных диаграмм рассеянного излучения. Числовое значение задается в долях интен-

сивности главного максимума. Это поле ввода активируется при включении дискриминационного типа отображаемой диаграммы.

Триггерный переключатель типа диаграмм расположен еще ниже. По умолчанию включен градиентный режим отображения полярной диаграммы, как более выразительный.

В левом нижнем углу основной панели находится кнопка **Запуск расчетов**, нажатие которой включает вычисление углового распределения рентгеновского излучения, рассеянного заданным атомным кластером или фрагментом кубической упаковки кластеров.

В ходе расчета на экране появляется дополнительное окно, демонстрирующее прогресс вычислений и оценку оставшегося времени.

После расчета углового распределения на экран дисплея выдается новое окно *Полярная диаграмма*, которое описано ниже.

Для окончания работы с программным комплексом следует нажать кнопку **Выход** или закрыть окно ввода параметров стандартным способом.

Более подробное описание программного комплекса содержится во встроенной системе помощи, которая вызывается нажатием кнопки **Помощь**, расположенной в нижней части окна ввода параметров, или нажатием клавиши F1 в любом окне. Система помощи содержит список гиперссылок, позволяющих перейти к любому из представленных разделов.

Окно Полярная диаграмма. Большую часть окна занимает дифракционная картина, т. е. двумерное изображение углового распределения рассеянного излучения в полярных координатах. Полярный угол θ отсчитывается от центра диаграммы, азимут Ф — по окружности по часовой стрелке. Каждый пиксель соответствует определенной паре углов θ и Ф. Значения интенсивности излучения изображаются определенным цветом пикселя.

В правой части окна расположены 4 раздела и ряд кнопок в самом верху. Кнопки управляют показом и скрытием разделов.

Верхний раздел содержит параметры моделируемой физической системы. По умолчанию он скрыт и появляется при нажатии на кнопку **И**.

Второй раздел включается кнопкой **К** и служит для отображения углов θ и Ф точки диаграммы, указанной курсором мыши, а также для соответствующего значения интенсивности рассеянного излучения. Для контроля отображается цвет указанного пикселя.

Нажатие кнопки **П** активирует третий раздел, предназначенный для расчета поворотной псевдосимметрии полученной дифракционной картины. Два поля служат для ввода граничных значений полярных углов $\theta_{\min}$ и $\theta_{\max}$. Третье поле ввода предназначено для установки порядка поворота. Коэффициент псевдосимметрии вычисляется щелчком левой клавиши мыши по

кнопке **Подсчитать**. Нажатие кнопки **Дополнительно** на этой же панели выдает на экран дисплея еще одно окно *Псевдосимметрия*. С помощью кнопок этого окна можно рассчитать зависимость коэффициента псевдосимметрии от величины нижней границы $\theta_{\min}$ при фиксированном значении $\theta_{\max}$. Границы диапазона используемых значений $\theta_{\min}$ должны быть введены в первое и второе поле. Нажатие кнопки **График...** дает отображение зависимости коэффициента псевдосимметрии от величины $\theta_{\min}$.

Правая кнопка **Л** окна полярной диаграммы включает панель **Легенда**, которая содержит шкалу цветов, определяющих значения интенсивности излучения. Щелчок левой клавиши мыши по шкале открывает дополнительное окно, которое содержит увеличенное изображение шкалы с указанием порядков числовых значений. Передвижение курсора мыши по шкале позволяет провести детальный просмотр соответствия цвета значению интенсивности излучения.

При нажатии правой клавиши мыши в области дифракционной картины появляется дополнительное меню. Выбор пункта *Распределение* приводит к появлению еще одного окна с графиком зависимости интенсивности I от полярного угла θ для определенного азимута Ф, установленного курсором мыши на полярной диаграмме. Кнопки «+» и «−» в верхней части окна *Распределение...* служат для увеличения и уменьшения масштаба по вертикали. Нажатие кнопки «1:1» восстанавливает первоначальный масштаб. Отображаемые зависимости $I(\theta)$ при зафиксированном Ф позволяют подробно просмотреть вид углового распределения интенсивности рассеянного излучения для установленных параметров физической системы.

В верхнем левом углу окна *Полярная диаграмма* расположена узкая панель, содержащая набор кнопок стандартного назначения: записать изображение в буфер обмена, напечатать рисунок, выйти из программы. Кроме этого, левая кнопка позволяет записать полученную диаграмму в виде графического файла типа jpg, png или bmp. Кнопка **ab** служит для записи информации в текстовый файл. Нажатие этой кнопки открывает окно *Отчет*.

Окно Отчет. Активные средства этого окна предназначены для составления отчета о проделанной работе.

В левой верхней части окна установлены 5 стандартных кнопок, назначение которых отображается всплывающей подсказкой при наведении курсора. Правее находятся 3 кнопки, которые позволяют включить в отчет информацию о моделируемой физической системе и записать координаты всех атомов кластера. Кроме того, в отчет можно включить вычисленную ранее зависимость интенсивности от полярного угла для фиксированного азимута. Поле ввода **Точность** служит для задания количества дробных разрядов записываемых чисел. Следует иметь ввиду, что в тот же

отчет можно записать результаты расчета коэффициента псевдосимметрии, пользуясь соответствующей кнопкой окна *Псевдосимметрия*. Запись отчета в текстовый файл производится стандартной кнопкой **Сохранить в файл...** окна *Отчет*.

Задание

1. Ознакомиться с теорией дифракции Фраунгофера в применении к рассеянию рентгеновских лучей на кристаллах.
2. Изучить приемы работы с программным комплексом, используя данное описание и встроенные файлы помощи. Информация становится доступной после нажатия кнопки **Помощь** на первом окне программы (окне *Ввод параметров*).
3. Получить дифракционные картины для атомных кластеров определенных типов. Типы кластеров задаются преподавателем. Провести анализ изменения вида дифракционной картины от ориентации кластера относительно волнового вектора первичных рентгеновских лучей.
4. Исследовать зависимость углового распределения рассеянного излучения от длины волны первичных рентгеновских лучей.
5. Провести расчеты коэффициента поворотной псевдосимметрии полученных дифракционных картин для различных диапазонов полярных углов.
6. Изучить характер изменения дифракционных картин при увеличении количества кластеров во фрагменте кубической упаковки, а также влияние ориентации отдельных кластеров на эти характерные изменения.
7. Провести расчет коэффициентов псевдосимметрии дифракционных картин для разного количества кластеров во фрагменте.

Список литературы

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 4 (Оптика).—М.: Наука, 1980, 752 с.
2. Крауфорд Ф. Волны (БКФ. Т. 3).—М.: Наука, 1976, 528 с.
3. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 1.—М.: Наука, 1974, 160 с.
4. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.
5. Захаров В.К., Севастьянов Б.А., Чистяков В.П. Теория вероятностей.—М.: Наука, 1983, 160 с.
6. Соболь И.М. Численные методы Монте-Карло.—М.: Наука, 1983, 312 с.

2.12. ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

М. А. Фаддеев

Цель работы состоит в ознакомлении с основными принципами динамической теории дифракции рентгеновских лучей, изучении угловых распределений рефлексов для различных видов геометрии дифракции рентгеновского излучения и в исследовании зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов от толщины монокристаллов в геометрии Лауэ и Брэгга.

Введение

Взаимодействие рентгеновской волны с атомами кристалла приводит к возникновению вторичных (рассеянных) волн. В рамках так называемой кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей полагается, что вторичные волны являются когерентными, но их взаимодействием с первичной волной пренебрегается. Дифракционные пучки формируются в результате положительной интерференции рассеянных волн и распространяются в направлениях, которые определяются уравнениями Лауэ

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \lambda \mathbf{H}_{hkl}, \qquad (2.12.1)$$

где $\mathbf{s}_0$ и $\mathbf{s}$ — единичные векторы направления падающей и рассеянной волн соответственно, а $\mathbf{H}_{hkl}$ — вектор обратной решетки, соответствующий отражающей плоскости данного рефлекса. Решение уравнения (2.12.1) дает угол между векторами $\mathbf{s}_0$ и $\mathbf{s}$, обозначаемый $2\theta_b$, где θ_b — угол Брэгга.

Кинематическая теория позволяет рассчитать углы Брэгга и относительную интенсивность рефлексов для кристаллических образцов размером менее миллиметра или для мозаичных кристаллов, которые состоят из совершенных блоков таких же малых размеров.

С другой стороны, согласно кинематической теории, амплитуда дифрагированной волны равна сумме амплитуд волн, рассеянных каждым атомом. Следовательно, интенсивность рефлекса должна неограниченно возрастать с увеличением размера кристаллического образца, что противоречит закону сохранения энергии. Это обуславливает неприменимость кинематической теории к массивным монокристаллам. При рассеянии рентгеновских лучей на совершенных кристаллах размерами в несколько миллиметров или сантиметров становится непренебрежимым взаимодействие первичной и рассеянных волн внутри облучаемого кристалла. Для описания дифракции в таких кристаллах требуется более сложная теория, называемая динамической.

Постулаты динамической теории дифракции рентгеновских лучей

Последовательная теория дифракции рентгеновских лучей в массивных монокристаллах должна описывать не только рассеяние первичной волны на атомах, но и взаимодействие первичной со вторичными волнами, распространяющимися внутри облучаемого кристалла. Кроме того, при расчете интенсивности рентгеновских рефлексов необходимо учитывать поглощение рентгеновских лучей.

Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей базируется на уравнениях Максвелла, описывающих электромагнитное поле, формирующееся в кристалле, на который воздействует рентгеновская монохроматическая волна.

В этой теории кристалл полагается идеальным диэлектриком с магнитной проницаемостью равной единице. В таких кристаллах отсутствуют макроскопические токи, но могут возникать микротоки из-за смещения электронов внутри атомов под действием электромагнитного поля рентгеновской волны.

Пространственное распределение электронов в кристалле описывается непрерывной функцией точки, которая представляется суммой квадратов модулей волновых функций заполненных одноэлектронных стационарных состояний. Эта сумма усредняется по тепловым колебаниям атомных ядер и умножается на заряд электрона. Такая функция не зависит от времени.

Интенсивность первичной рентгеновской волны такова, что возмущение электронной плотности под влиянием этой волны является малым, т. е. линейно зависит от напряженности электрического поля волны.

Взаимодействием рентгеновской волны с атомными ядрами пренебрегается из-за большой массы ядер.

Электромагнитное поле рентгеновского излучения в кристалле полагается стационарным, т. е. амплитуды векторов напряженности электрического и напряженности магнитного полей рентгеновской волны полагаются не зависящими от времени.

Уравнения поля рентгеновского излучения в облучаемом кристалле

Уравнения Максвелла для микроскопических электромагнитных полей в отсутствие рентгеновской волны на основании вышеприведенных постулатов могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} &\operatorname{div}\mathbf{e} = 4\pi\rho_0, \quad \operatorname{rot}\mathbf{e} = 0, \\ &\operatorname{div}\mathbf{h} = 0, \qquad \operatorname{rot}\mathbf{h} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}_0, \end{aligned} \tag{2.12.2}$$

где $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ и $\rho_0(\mathbf{r})$ — стационарные плотности внутриатомных токов и зарядов соответственно, которые создают микроскопические поля $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{h}(\mathbf{r})$.

Рентгеновская волна, взаимодействующая с атомами кристалла, полагается плоской и монохроматической. Электрическое и магнитное поля такой волны, распространяющейся в вакууме, выражаются гармоническими функциями:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r})\exp(-i\omega t), \quad \mathbf{H}_0(\mathbf{r})\exp(-i\omega t),$$

где ω — частота рентгеновского излучения.

Пользуясь принципом суперпозиции, можно получить, что уравнения Максвелла, описывающие поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ рентгеновской волны, распространяющейся внутри кристалла, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} &\operatorname{div}\mathbf{E} = 4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad \operatorname{rot}\mathbf{E} - \frac{i\omega\mathbf{H}}{c} = 0, \\ &\operatorname{div}\mathbf{H} = 0, \qquad\quad \operatorname{rot}\mathbf{H} + \frac{i\omega\mathbf{E}}{c} = \frac{4\pi\mathbf{j}(\mathbf{r})}{c}, \end{aligned} \tag{2.12.3}$$

где $\rho(\mathbf{r})$ и $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ — плотность заряда и плотность тока, индуцированные полем первичной рентгеновской волны.

Вводится новый вектор

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \frac{i4\pi\mathbf{j}}{\omega} \tag{2.12.4}$$

и связывается с полем $\mathbf{E}$ с помощью скалярной функции точки $\chi(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{D} = [1 + \chi(\mathbf{r})]\mathbf{E}. \tag{2.12.5}$$

Использование вектора $\mathbf{D}$ позволяет свести систему (2.12.3) к единственному уравнению

$$\Delta\mathbf{D} + 4\pi^2 k^2\mathbf{D} + \operatorname{rot}\operatorname{rot}(\chi\mathbf{D}) = 0, \tag{2.12.6}$$

где модуль волнового вектора определен как величина обратная длине волны:

$$k = \frac{1}{\lambda}. \tag{2.12.7}$$

В ходе преобразований устанавливается, что функция $\chi(\mathbf{r})$ пропорциональна невозмущенной электронной плотности $\rho_0(\mathbf{r})$, т. е. электронной плотности в отсутствие первичной рентгеновской волны:

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{m_e\omega^2}\rho_0(\mathbf{r}), \tag{2.12.8}$$

где e —элементарный заряд, m_e — масса электрона.

В идеальных кристаллах плотность электрического заряда $\rho_0(\mathbf{r})$ является трехмерной периодической функцией координат и может быть разложена в ряд Фурье:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = -\frac{e}{V}\sum_{hkl} F(h, k, l)\exp\left(-2\pi i(\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r})\right), \qquad (2.12.9)$$

где V — объем элементарной ячейки кристалла, $\mathbf{H}_{hkl}$ — вектор обратной решетки узла с индексами (h, k, l), $F(h, k, l)$ — структурная амплитуда.

Функция поляризуемости $\chi(\mathbf{r})$ раскладывается в ряд Фурье также по векторам обратной решетки $\mathbf{H}_{hkl}$:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{hkl}\chi_h \exp\left(-2\pi i(\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r})\right), \qquad (2.12.10)$$

где коэффициенты ряда χ_h выражены через структурные амплитуды:

$$\chi_h = -r_e\frac{\lambda^2}{\pi}\frac{F_h}{V}, \qquad (2.14.11)$$

$r_e = e^2/(m_e c^2)$ — классический радиус электрона.

Решение основного уравнения (2.12.6), описывающего волновое поле внутри кристалла, конструируется в виде блоховской волны с волновым вектором $\mathbf{k}_0$:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r})\exp\left(2\pi i(\nu t - \mathbf{k}_0\mathbf{r})\right), \qquad (2.12.12)$$

где амплитуда $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодами решетки, которую можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_m \mathbf{D}_m \exp\left(-2\pi i(\mathbf{r}, \mathbf{H}_m)\right), \qquad (2.12.13)$$

где m — сокращенное обозначение тройки индексов (h, k, l) узла обратной решетки, заданного вектором $\mathbf{H}(hkl)$.

Для решения уравнения (2.12.6) следует перейти к суммированию по волновым векторам $\mathbf{k}_m$, отличающимся друг от друга на всевозможные векторы обратной решетки:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \mathbf{D}_m \exp\left(2\pi i(\nu t - \mathbf{k}_m\mathbf{r})\right), \qquad (2.12.14)$$

где

$$\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{H}_m. \qquad (2.12.15)$$

После подстановки выражения (2.12.14) в (2.12.15) и дифференцирования функций исходное уравнение (2.12.6) сводится к системе

алгебраических уравнений

$$\frac{\mathbf{D}_n(k_n^2 - k^2)}{k_n^2} = \sum_m \chi_{n-m}\mathbf{D}_{m(n)}, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, \qquad (2.12.16)$$

где вектор $\mathbf{D}_{m(n)}$ — составляющая векторной амплитуды $\mathbf{D}_m$, параллельная волновому вектору $\mathbf{k}_n$.

Уравнения (2.12.16) называются *дисперсионными*. Смысл такого названия объясняется тем, что начальные точки волновых векторов, удовлетворяющих уравнениям (2.12.16), располагаются в различных точках обратного пространства. Решение этой системы уравнений дает геометрическое место начальных точек волновых векторов проходящих и дифрагированных волн.

Количество уравнений в системе (2.12.16) с математической точки зрения неограниченно. Однако анализ показывает, что в этой системе следует оставить амплитуды волн, волновые векторы которых по модулю мало отличаются от k. Остальные волны имеют пренебрежимо малые амплитуды.

Если кристалл находится в неотражающем положении (т. е. уравнения (2.12.1) не выполняются даже приближенно), система (2.12.16) вырождается в единственное уравнение

$$2\frac{\mathbf{D}_0(k_0^2 - k^2)}{k_0^2} = \chi_0\mathbf{D}_0, \qquad (2.12.17)$$

которое описывает преломление рентгеновских лучей в кристалле. Показатель преломления приблизительно равен $1 + \chi_0/2$, где абсолютная величина фурье-компоненты χ_0 обычно имеет порядок 10^{-5}–10^{-6}.

Если внутри сферического слоя толщиной Δk, кроме нулевого, находится еще один узел обратной решетки, то система (2.12.16) содержит два уравнения:

$$\begin{aligned} 2\frac{\mathbf{D}_0(k_0^2 - k^2)}{k_0^2} &= \chi_0\mathbf{D}_0 + C_p\chi_{\bar{h}}\mathbf{D}_h, \\ 2\frac{\mathbf{D}_h(k_h^2 - k^2)}{k_h^2} &= C_p\chi_h\mathbf{D}_0 + \chi_0\mathbf{D}_h, \end{aligned} \qquad (2.12.18)$$

где C_p — коэффициент поляризации, принимающий значения в интервале $[\cos(2\theta_b), 1]$. При этом в кристалле, кроме проходящего, формируется интенсивный дифрагированный пучок рентгеновских лучей, который распространяется относительно падающего под углом $2\theta_b$. Такой вариант взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллом называется *двухволновым приближением*.

В этом случае соотношение между волновыми векторами имеет вид

$$2\left(\frac{k_0 - k}{k_0} - \chi_0\right)\left(\frac{k_h - k}{k_h} - \chi_0\right) = C_p^2 \chi_h \chi_{\bar{h}}. \qquad (2.12.19)$$

Геометрическая интерпретация двухволнового приближения дается построением сферы Эвальда. Дифракция происходит на узле обратной решетки h, который располагается внутри сферического слоя толщиной $\Delta k = |k_0 - k|$. Это обусловлено тем, что центр

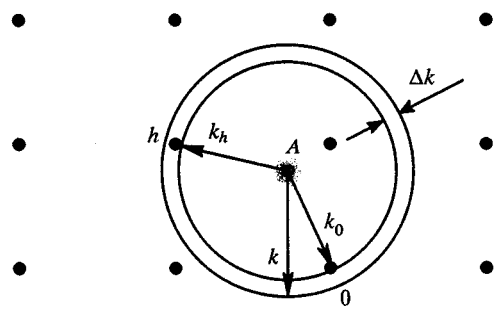


Рис. 2.12.1. Геометрическая схема условия динамической дифракции:
A — область, в которой располагаются центры распространения, 0 и h — узлы обратной решетки

распространения находится не в фиксированной точке, а может смещаться внутри определенного объема обратного пространства (рис. 2.12.1).

Из анализа уравнения (2.12.19) следует, что геометрическое место возможных центров распространения — дисперсионная поверхность — представляет собой часть двухполостного гиперболоида. В определенной физической системе положение центров распространения определяется пересечением нормали к облучаемой поверхности кристалла ветвей дисперсионной поверхности.

Для вычисления интенсивности проходящих и дифрагированных волн необходимо использовать граничные условия для амплитуд волновых полей и волновых векторов на гранях облучаемого кристалла.

Динамическая дифракция в геометрии Лауэ

В большинстве случаев экспериментальные исследования массивных монокристаллов проводятся на образцах, имеющих форму пластинок с параллельными гранями. Пусть на одну из них — входную грань — направляется пучок монохроматических рентгеновских лучей, который называется падающим. В случае гео-

метрии Лауэ дифрагированный и проходящий пучки рентгеновских лучей выходят через грань, противоположную входной (рис. 2.12.2).

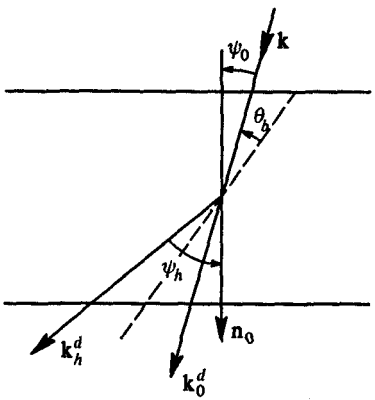


Рис. 2.12.2. Геометрия дифракции в схеме Лауэ:

ψ_0 — угол падения, ψ_h — угол рассеяния, θ_b — угол Брэгга, $\mathbf{n}_0$ — нормаль к входной грани, $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_0^d$, $\mathbf{k}_h^d$ — волновые векторы падающей, прошедшей (преломленной) и дифрагированной рентгеновских волн соответственно. Штриховой линией изображена отражающая плоскость

Угол падения ψ_0, при котором строго выполняются условия кинематической дифракции (2.12.1), называется *брэгговским.*

Из рис. 2.12.3 следует, что динамическая дифракция реализуется не только при строгом выполнении условия Лауэ, но и при некотором отклонении угла падения ψ от брэгговского ψ_0. Для описания углового распределения интенсивности рентгеновского рефлекса вводится угол отклонения

$$\eta = \psi - \psi_0. \tag{2.12.20}$$

Решение уравнения (2.12.19) для случая геометрии Лауэ дает, что нормаль к входной грани всегда пересекает обе ветви гиперболы (см. рис. 2.12.3). Это значит, что при дифракции Лауэ внутри образца всегда распространяются две проходящие и две дифрагированные рентгеновские волны.

Интенсивность проходящего и отраженного рентгеновского пучков определяется интерференцией четырех рентгеновских волн.

Количественной характеристикой интенсивности рефлекса является коэффициент отражения R, который определяется как отношение потока энергии дифрагированной волны к потоку энергии волны, падающей на кристалл. Если рассматривать прозрачные кристаллы, т. е. пренебречь поглощением рентгеновских лучей, то в случае геометрии Лауэ решение системы (2.12.18) дает коэффициент отражения R в виде следующей функции:

$$R = \frac{1}{1+y^2} \sin^2 (A\sqrt{y^2+1}). \tag{2.12.21}$$

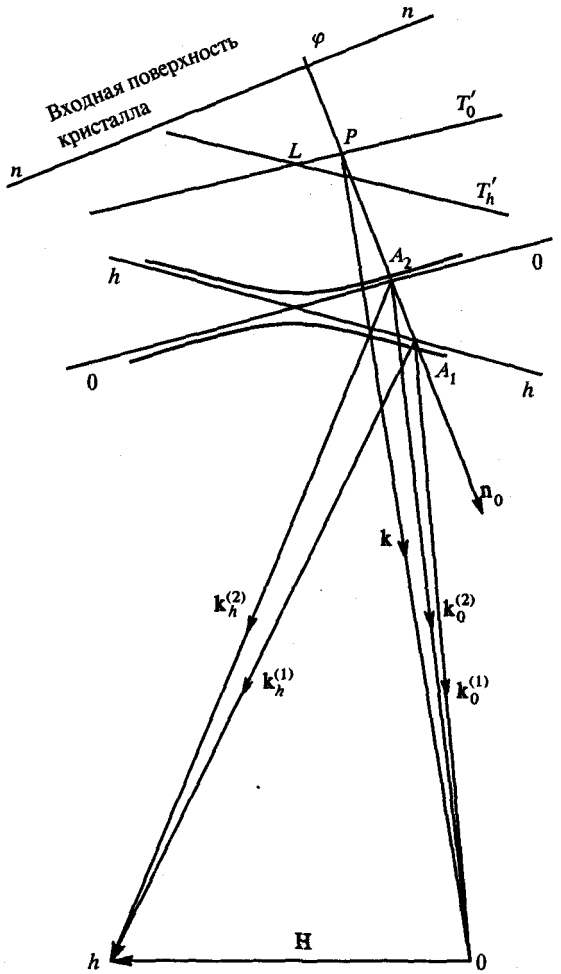


Рис. 2.12.3. Схема динамической дифракции в геометрии Лауэ:

A_1 и A_2 — центры распространения, $\mathbf{k}$ — волновой вектор падающей волны, $\mathbf{k}_0^{(1,2)}$, $\mathbf{k}_h^{(1,2)}$ — волновые векторы преломленных и дифрагированных волн внутри облучаемого кристалла

Переменная y является линейной функцией угла отклонения η

$$y = \eta \frac{\sin(2\theta_b)}{C_p|\chi_h|} + \frac{\chi_0}{2C_p|\chi_h|}\left(\sqrt{\frac{\gamma_h}{\gamma_0}} - \sqrt{\frac{\gamma_0}{\gamma_h}}\right), \qquad (2.12.22)$$

где

$$\gamma_0 = \cos\psi_0, \quad \gamma_h = \cos\psi. \qquad (2.12.23)$$

Параметр A для выбранной геометрии регистрации и заданного рефлекса пропорционален толщине кристаллического образца d:

$$A = \frac{\pi C_p |\chi_h|}{\lambda \sqrt{\gamma_0 \gamma_h}} d. \qquad (2.12.24)$$

При $\gamma_0 = \gamma_h$ отражающая плоскость перпендикулярна граням кристаллического образца и геометрия Лауэ называется симметричной.

Согласно (2.12.21) угловое распределение интенсивности рентгеновского рефлекса содержит множество максимумов, высота которых убывает по мере удаления от центра рефлекса. Решение

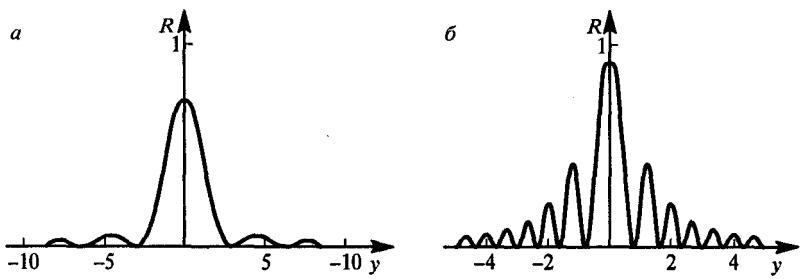


Рис. 2.12.4. Угловое распределение интенсивности рефлекса в случае симметричной геометрии Лауэ: $а$ — $A = 1$; $б$ — $A = 5$

уравнения (2.12.22) дает, что ширина большинства рентгеновских рефлексов, регистрируемых в рентгеноструктурных исследованиях, имеет порядок единиц или десятков угловых секунд.

Если параметр A кратен числу π, то коэффициент отражения в точке $y = 0$ уменьшается до нуля и в центре углового распределения образуется провал.

Учет поглощения рентгеновских лучей в дифрагирующем кристалле приводит к усложнению функции коэффициента отражения R. Ограничиваясь центральносимметричными кристаллами, получим

$$R = \frac{\exp(-\mu\Gamma d/2)}{2\sqrt{y^2+1}} \left(\operatorname{ch}(\sigma_i d) - \cos\left(2A\sqrt{y^2+1}\right) \right), \qquad (2.12.25)$$

где μ — линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения в материале кристалла.

Параметр σ_i при этом представляется в виде

$$\sigma_i = \frac{2\pi}{\lambda\sqrt{\gamma_0\gamma_h}} \frac{|\chi_i|}{\sqrt{y^2+1}} - \frac{\mu\Gamma y}{2\sqrt{y^2+1}}, \qquad (2.12.26)$$

$$\Gamma = \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_h}. \qquad (2.12.27)$$

Фурье-компонента χ_i определяется суммой

$$\chi_i = -\frac{\lambda}{2\pi V}\sum_i \sigma_j^{(h)} \exp\left(2\pi i(\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}_j)\right), \qquad (2.12.28)$$

где $\sigma_j^{(h)}$ — атомные сечения интерференционного поглощения, зависящие от угла Брэгга. Суммирование в (2.12.28) проводится по всем атомам элементарной ячейки.

Влияние поглощения не сдвигает положения нулей углового распределения рентгеновского рефлекса, но приводит к значительному понижению максимумов.

Апертура обычных детекторов рентгеновского излучения такова, что в экспериментах регистрируется интегральная интенсивность, т. е. просуммированная по угловому диапазону, охватывающему практически все максимумы рефлекса. Интегрирование функции (2.12.21) по переменной y дает зависимость интегрального коэффициента отражения R_i от толщины кристалла d в виде затухающей осцилляции.

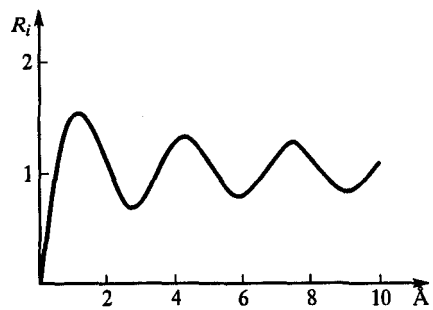


Рис. 2.12.5. Зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины прозрачного кристалла в случае геометрии Лауэ

Учет поглощения приводит к прогрессирующему уменьшению интегрального коэффициента отражения R_i с ростом толщины кристалла (рис. 2.12.5).

Динамическая дифракция в геометрии Брэгга

Геометрия Брэгга отличается от геометрии Лауэ прежде всего тем, что дифрагированный пучок выходит через входную (облучаемую) грань исследуемого кристалла (рис. 2.12.6).

Взаиморасположение входной грани кристалла и отражающей плоскости таково, что угол рассеяния ψ_h всегда превышает $\pi/2$.

В геометрии Брэгга при угле падения $\psi = \psi_0$ оба центра распространения располагаются на верхней ветви (рис. 2.12.7). При отклонении угла падения ψ от брэгговского ψ_0 нормаль к входной

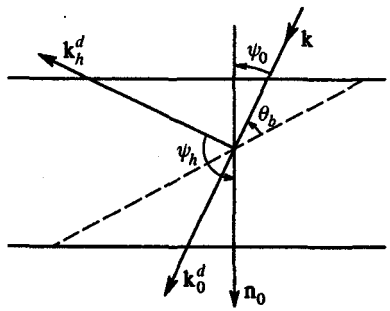


Рис. 2.12.6. Геометрия дифракции в схеме Брэгга:
ψ_0 — угол падения, ψ_h — угол рассеяния, θ_b — угол Брэгга, $\mathbf{n}_0$ — нормаль к входной грани, $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_0^d$, $\mathbf{k}_h^d$ — волновые векторы падающей, прошедшей и дифрагированной рентгеновских волн. Штриховой линией изображена отражающая плоскость

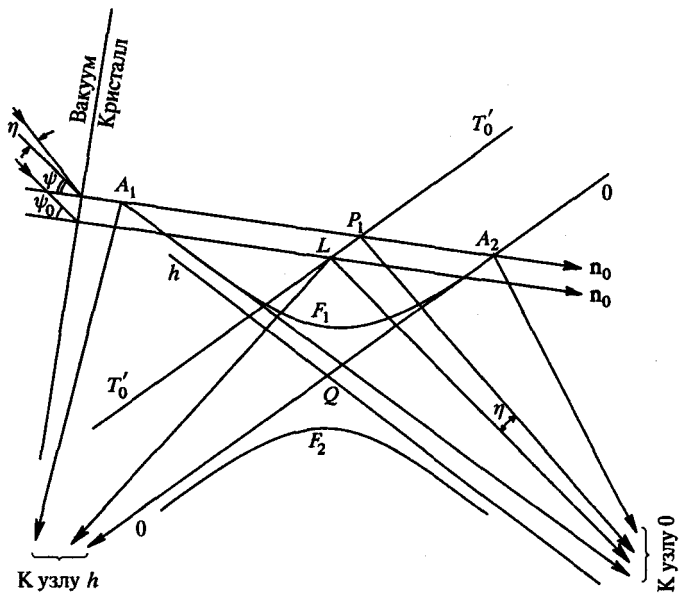


Рис. 2.12.7. Схема динамической дифракции в геометрии Брэгга: A_1 и A_2 — центры распространения

грани пересекает или одну из ветвей дисперсионной поверхности в двух точках, или вообще не пересекает их. В первом случае оба центра распространения располагаются на одной и той же ветви, а в кристалле (как и в геометрии Лауэ) распространяются две проходящие и две дифрагированные рентгеновские волны, которые интерферируют между собой.

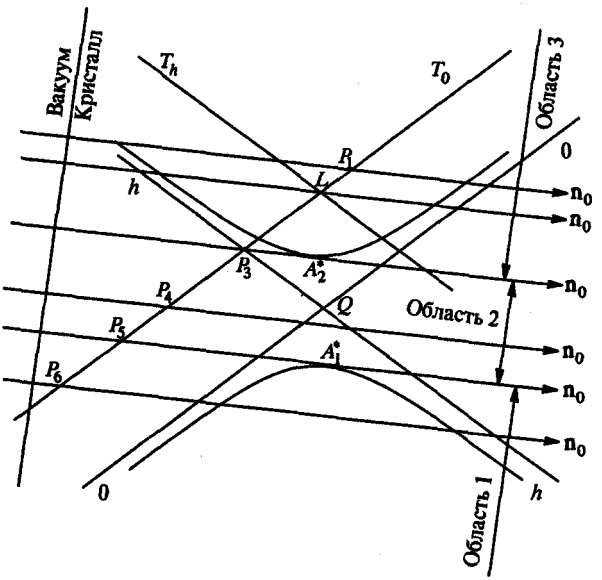


Рис. 2.12.8. Схема разбиения углового диапазона дифракции на три области в случае геометрии Брэгга

Во втором случае рентгеновские поля внутри кристалла имеют не гармонический, а экспоненциальный характер.

Вследствие этого угловой диапазон рентгеновского рефлекса целесообразно разбить на поддиапазоны (рис. 2.12.8), используя переменную y, которая линейно зависит от угла отклонения η:

$$y = \frac{2\eta \sin(2\theta_b) - \chi_0(1 + |\gamma_h|/\gamma_0)}{2C_p|\chi_h|}\sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}}. \qquad (2.12.29)$$

Для прозрачных кристаллов (т. е. без учета поглощения рентгеновских лучей) в случае геометрии Брэгга коэффициент отражения выражается двумя формулами:

$$R = \frac{1}{y^2 + (y^2-1)\operatorname{ctg}^2(A\sqrt{y^2-1})}, \quad |y| > 1, \qquad (2.12.30)$$

$$R = \frac{1}{y^2 + (1-y^2)\operatorname{cth}^2(A\sqrt{1-y^2})}, \quad |y| < 1, \qquad (2.12.31)$$

где параметр A при фиксированных геометрических параметрах дифракции пропорционален толщине кристалла d:

$$A = \frac{\pi C_p|\chi_h|}{\lambda\sqrt{\gamma_0|\gamma_h|}}\,d. \qquad (2.12.32)$$

Угловое распределение интенсивности рентгеновского рефлекса, задаваемое формулами (2.12.30) и (2.12.31), содержит характерный центральный максимум и множество побочных. С ростом толщины кристалла d угловая ширина центрального максимума уменьшается и стремится к пределу, равному двум в единицах переменной y, что для реальных кристаллов соответствует нескольким угловым секундам. При этом центральный максимум

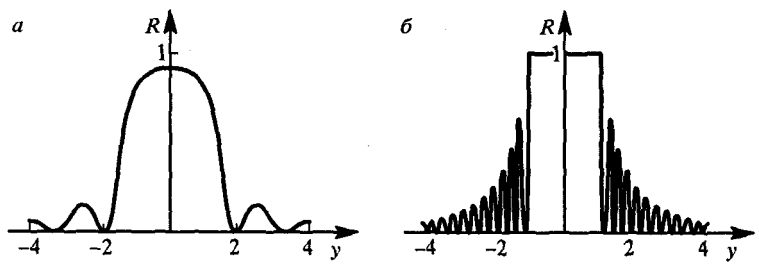


Рис. 2.12.9. Угловое распределение рефлекса в случае симметричной геометрии Брэгга: $а$ — $A = 2$; $б$ — $A = 10$

приобретает характерную форму «столика Дарвина». Побочные максимумы при увеличении толщины d становятся все более узкими (рис. 2.12.9).

Интегральная интенсивность рентгеновского рефлекса при геометрии Брэгга с ростом толщины кристалла d монотонно возрастает и, начиная с нескольких десятков микрометров, остается

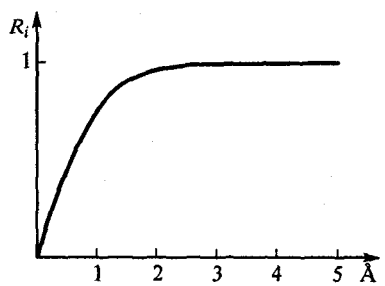


Рис. 2.12.10. Зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла для геометрии Брэгга

неизменной (рис. 2.12.10). Это объясняется тем, что в геометрии Брэгга поле рентгеновского рефлекса формируется в приповерхностном слое малой толщины.

При учете поглощения рентгеновских лучей в кристалле коэффициент отражения R рассчитывается по весьма громоздкому

алгоритму, изложенному в специальной литературе [2]. Вычисления показывают, что поглощение приводит к тому, что угловое распределение коэффициента отражения вообще не имеет нулей. Все максимумы понижаются, а у «столика Дарвина» к тому же значительно искажается форма.

Зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла сохраняет вид, представленный на рис. 2.12.10, но предельное значение уменьшается из-за поглощения рентгеновских лучей.

Описание программного комплекса

Программный комплекс, моделирующий динамическую дифракцию, начинает работать при запуске исполняемого файла щелчком левой клавиши мыши по соответствующему ярлыку на дисплее персонального компьютера. При этом на дисплее сразу появляется первое рабочее окно программы с заголовком «Structure parameters».

Окно структурных параметров. Первое рабочее окно программного комплекса служит для ввода основных параметров моделируемой кристаллической структуры и рентгеновского излучения. На этом же окне отображаются важнейшие дифракционные характеристики исследуемого кристалла.

В верхней части этого окна находятся два списка с заголовками «List of crystals» и «List of X-rays». Первый из них содержит набор кристаллических структур, на которых возможно изучение динамической дифракции. Во втором размещены характеристические рентгеновские линии, которые используются в программе в качестве первичного излучения. Оба списка снабжены скроллерами (полосами прокрутки). Для выбора определенной структуры и длины волны достаточно выделить соответствующие строки в списках с помощью левой клавиши мыши.

Несколько ниже располагаются в ряд три поля ввода, предназначенные для задания непосредственно с клавиатуры дифракционных индексов (hkl) изучаемого рефлекса.

В правой части первого рабочего окна расположены три кнопки. Первая из них **Calc.Parameters** служит для вычисления основных характеристик исследуемой структуры и дифракционных параметров при заданном кристалле, длине волны излучения и индексах исследуемого рефлекса. При нажатии на эту кнопку с помощью левой клавиши мыши на рабочем окне появляются числовые значения:

1) объема элементарной ячейки (в кубических ангстремах),

2) обратного межплоскостного расстояния (в обратных ангстремах),

3) угла Брэгга (с точностью до угловой секунды),

4) количества электронов в элементарной ячейке,

5) модуля структурной амплитуды.

После отображения этой информации на дисплей выдается окно сообщения с предложением провести запись в файл. При нажатии клавиши **Yes** появляется диалоговое окно, в поле которого требуется ввести трехзначный номер файла результатов расчетов. Полное имя файла имеет вид CrySt###.txt, где ### — заданный номер файла. Нажатие клавиши **Ok** на диалоговом окне приводит к записи в файл CrySt###.txt параметров кристалла и излучения, а также и вычисленных величин.

Вторая кнопка первого окна с надписью **Difraction** активируется только после расчета параметров физической системы и служит для вычисления характеристик динамической дифракции. При ее нажатии на дисплее возникают еще два рабочих окна: окно рентгеновских параметров и окно углового распределения рентгеновского рефлекса. Если ранее было задано имя файла результатов и проведена запись в него параметров моделируемой физической системы, то дополнительно появляется диалоговое окно с предложением дозаписи в файл рассчитанных дифракционных величин.

В нижнем правом углу первого окна размещена третья кнопка с надписью **End**. Ее нажатие приводит к прекращению работы программного комплекса.

Окно рентгеновских параметров. На этом окне с заголовком «Rentgen-Parameters» размещены три поля для ввода параметров и два триггерный переключателя (радиокнопки) для выбора геометрии дифракции.

Первое поле служит для задания толщины кристалла (значение должно быть выражено в микрометрах). Во втором поле редактирования устанавливается полуширина диапазона (в угловых секундах) для отображения углового распределения рефлекса. В третье поле вводится значение угла φ между облучаемой гранью кристалла и отражающей плоскостью, выраженное в угловых градусах. Симметричной геометрии Лауэ соответствует угол $\varphi = 90°$, а симметричной геометрии Брэгга — $\varphi = 0°$.

Переключатели снабжены подписями и используются для установки геометрии Лауэ или Брэгга.

В окно рентгеновских параметров выводятся углы падения ψ_0 и отражения ψ_h, которые рассчитываются по заданным углам φ и θ_b (углу Брэгга). Значения углов вычисляются с точностью до угловой секунды. В качестве промежуточной информации выводится значение безразмерного параметра A, который пропорционален толщине кристалла.

Программа рассчитывает коэффициенты отражения с учетом поглощения рентгеновских лучей и без него. Вычисляются коэффициенты отражения R в центральной точке углового распределе-

ния (т. е. при значении переменной $y = 0$), а также интегральные коэффициенты отражения R_i в относительных единицах. Интегрирование проводится по диапазону, заданному с помощью второго поля. Рассчитанные значения коэффициентов размещаются в этом же окне рентгеновских параметров.

В случае геометрии Брэгга дополнительно вычисляются и выдаются на экран:

1) сдвиг центра главного максимума относительно угла Брэгга,
2) ширина «столика Дарвина»,
3) ширина главного максимума.

Все величины выражаются в угловых секундах.

В качестве дополнительной информации на нижней части окна отображаются значения фурье-компонент поляризуемости.

После изменения содержимого полей ввода и/или переключения радиокнопок следует нажать кнопку **Difraction** на окне структурных параметров. В результате обновится вся информация на окне рентгеновских параметров. При этом будет повторно появляться диалоговое окно с предложением дозаписи в файл результатов.

Окно углового распределения. Это окно имеет заголовок «Angular Distribution» и появляется совместно с окном рентгеновских параметров. Основную часть этого окна занимают два графических изображения углового распределения рефлекса, построенных в пренебрежении поглощением рентгеновских лучей и с учетом его. Диапазон задается в соответствующем поле окна рентгеновских параметров.

В верхней левой части окна углового распределения расположены три кнопки, две из которых («—» и «+») служат для уменьшения и увеличения вертикального масштаба отображения графиков. Нажатие на третью кнопку **N** возвращает исходный масштаб.

В верхней правой части этого же окна находится кнопка, нажатие на которую приводит к появлению на дисплее стандартного окна сохранения. Пользователь получает возможность выбрать директорию и имя графического файла для записи изображения рассчитанных угловых распределений рентгеновского рефлекса.

Задание

1. Выбрать кристалл из заданного списка. Задать индексы дифракционного рефлекса. Вычислить для различных длин волн первичного рентгеновского излучения углы Брэгга, обратные межплоскостные расстояния, структурные амплитуды, фурье-компоненты поляризуемости. Повторить расчеты для нескольких дифракционных рефлексов. Объяснить обнаруженные закономерности.

2. Выбрать симметричную геометрию дифракции по Лауэ. Исследовать изменения вида углового распределения рефлекса с ростом толщины кристалла. Получить зависимость коэффициента отражения в центре рефлекса от толщины кристалла. Найти значения толщин, при которых центральный максимум достигает экстремальных значений. Рассмотреть влияние поглощения на вид углового распределения рефлекса.

3. Задать определенный угловой диапазон и построить зависимость интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла при учете поглощения рентгеновских лучей и без него. Исследовать влияние на изучаемую зависимость изменения длины волны первичного рентгеновского излучения.

4. Провести исследования изменений углового распределения рефлексов при переходе от симметричной геометрии Лауэ к несимметричной. Исследовать зависимости интегрального коэффициента отражения от толщины кристалла при несимметричной геометрии Лауэ.

5. Перейти к симметричной дифракции по Брэггу. Построить угловые распределения дифракционных рефлексов для выбранного кристалла. Вычислить ширину главного максимума и его сдвиг относительно «кинематического» угла Брэгга при различных длинах волн первичного рентгеновского излучения. Исследовать изменения угловых распределений с ростом толщины кристалла и получить «столик Дарвина». Рассмотреть влияние поглощения на форму максимумов углового распределения рефлекса. Провести подобные исследования для разных длин волн.

6. Для заданной ширины углового диапазона рассчитать зависимость интегрального коэффициента отражения в геометрии Брэгга от толщины кристалла. Построить эту зависимость в пренебрежении поглощением рентгеновских лучей и с учетом его. Определить толщину кристалла, при которой интегральный коэффициент отражения практически достигает предельного значения. Получить эту характерную величину для различных длин волн первичного рентгеновского излучения.

7. Исследовать угловые распределения рефлексов при несимметричной геометрии Брэгга. Проследить изменения формы главного максимума с отклонением угла φ от нуля.

Список литературы

1. Зайцева Е. В., Фаддеев М. А., Чупрунов Е. В. Динамическая теория дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.—Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1999, 132 с.
2. Пинскер З. Г. Рентгеновская кристаллооптика.—М.: Наука, 1982, 392 с.
3. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.—М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972, 277 с.

РАЗДЕЛ 3

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

3.1. РЕАЛЬНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ И ПОСТРОЕНИЕ ИДЕАЛЬНОЙ ФОРМЫ

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Целью работы является описание реальной формы кристаллов некоторых веществ, выращенных из растворов. Затем проводится измерение кристаллов, построение идеальной формы в виде проекций.

Введение

Весь необходимый для работы теоретический материал содержится в курсе кристаллографии, читаемом на физическом факультете, и в соответствующих пособиях и учебниках. Из растворов и паров кристаллы растут, как правило, в виде многогранников. Форма кристалла в этом случае характеризуется двумя понятиями: огранением и обликом (габитусом). Огранение показывает присутствие тех или иных простых форм, а облик — их относительное развитие. Очевидно, наиболее развитые по площади грани растут с малыми скоростями по сравнению с соседними. Так, огранение кристаллов KH_2PO_4 состоит из тетрагональной призмы {100} и тетрагональной бипирамиды {101}.

Если преобладают грани {100}, кристалл имеет призматический габитус, если грани {101}, то облик кристаллов бипирамидальный (рис. 3.1.1).

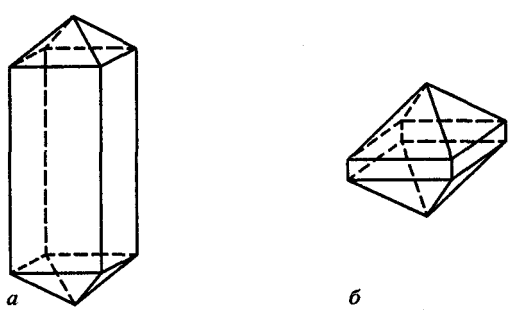


Рис. 3.1.1. Кристаллы KDP, имеющие разный габитус:
а — призматический; *б* — бипирамидальный

Особенности реальной формы кристаллов определяются условиями их роста. Поэтому кристаллы одного и того же вещества могут иметь сильно отличающиеся формы. Часто на кристалле об-

наруживается неодинаковое развитие граней одной и той же простой формы. Например, у кубического кристалла, имеющего простые формы куба, октаэдра и ромбододекаэдра, различные грани куба могут быть неодинаковыми по площади. Более того, вместо шести граней куба могут быть представлены только пять или того меньше. То же самое наблюдается в отношении граней октаэдра и ромбододекаэдра.

При большом числе простых форм на кристалле описание реальной формы сильно усложняется. Затрудняется и правильное использование кристаллического материала, т.е. изготовление из кристалла линз, призм и т.д.

Измерение кристалла

Для точной характеристики формы кристалла проводят его измерение и строят проекцию. Сначала строится гномостереографическая проекция (кратко, стереограмма). Для этого необходимо измерить углы между нормалями к граням, величина которых, в соответствии с законом постоянства углов, не зависит от облика кристалла. В данной работе применяется прикладной гониометр с

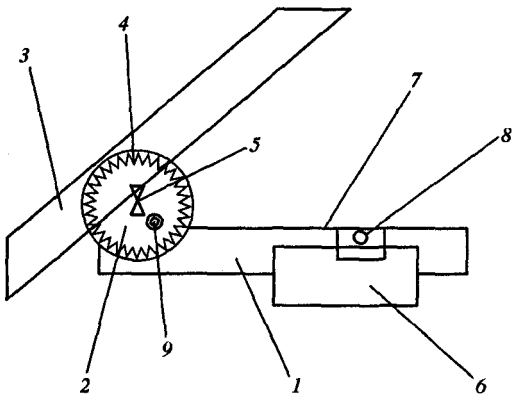


Рис. 3.1.2. Устройство гониометра

оптическим отсчетом (рис. 3.1.2). Угломер состоит из корпуса *2* с отсчетным устройством и двух линеек, сдвоенной *1* и сменной *3*, предназначенных для фиксации измеряемого угла.

Для удобства измерения используется подставка *6*. Сдвоенная линейка закрепляется в пазу подставки посредством вкладыша *7*, прижима *8* и гайки. Сменная линейка вставляется в вырез отсчетного устройства и может быть закреплена в любом положении с помощью рычага *5*. Закрепление линеек в положении фиксации измеряемого угла осуществляется поворотом зажимного

кольца *4*. Отсчет производится при оптическом наблюдении отсчетного лимба с помощью лупы *9*. Приборная ошибка угломера составляет $5'$, но реально ошибка много выше, поскольку трудно оптимальным образом плотно приложить линейки к каждой из соседних граней кристалла (рис. 3.1.3).

Для повышения точности измерение необходимо провести несколько раз. Если углы между плоскостями граней меньше 90°,

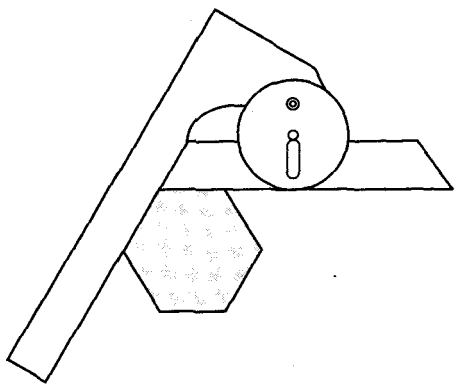


Рис. 3.1.3. Измерение кристалла

то индекс на шкале отсчета непосредственно показывает величину измеряемого угла. В противном случае, он показывает величину дополнительного угла. Напомним, что для построения стереограммы в конечном счете нужны значения углов между нормалями к граням.

Построение стереографической проекции

Для построения стереограммы необходимо самостоятельно усвоить теоретический материал, который излагается в любом учебнике кристаллографии. Основной проблемой здесь является правильный выбор координатных осей и единичной грани, т. е. установки кристалла. Выбору установки помогает отыскание в форме реального кристалла возможных элементов симметрии, ярко выраженных зон граней и т. п., хотя в общем случае выбор установки требует специального исследования. В данной работе выбор установки производится с помощью преподавателя.

После построения стереографической проекции можно определить отношение осевых отрезков (отношение параметров ячейки) $a : b : c$ и осевые углы α, β, γ, а также индексы всех граней. Пусть грань ABC отсекает на осях x, y, z отрезки OA, OB, OC (рис. 3.1.4).

Очевидно, что

$$OA = \frac{OP}{\cos(OP, x)}, \quad OB = \frac{OP}{\cos(OP, y)}, \quad OC = \frac{OP}{\cos(OP, z)},$$

где OP — высота, опущенная на рассматриваемую грань. Тогда

$$OA : OB : OC = \frac{1}{\cos(OP, x)} : \frac{1}{\cos(OP, y)} : \frac{1}{\cos(OP, z)}.$$

Углы видны на рис. 3.1.4: $\alpha = COB$, $\beta = AOC$, $\gamma = AOB$. Для единичной грани высота есть $OP1$ и ее связь с углами остается прежней, т. е.

$$a : b : c = \frac{1}{\cos(OP1, x)} : \frac{1}{\cos(OP1, y)} : \frac{1}{\cos(OP1, z)}.$$

Индексы Миллера получаются, если разделить a, b и c почленно на OA, OB и OC:

$$h : k : l = \frac{\cos(OP, x)}{\cos(OP1, x)} : \frac{\cos(OP, y)}{\cos(OP1, y)} : \frac{\cos(OP, z)}{\cos(OP1, z)}.$$

По стереограмме находят осевые углы α, β, γ измерением дуг zy, xz и xy. По косинусам дуг между проекцией $OP1$ к единичной грани и проекциями осей x, y и z получают отношение осевых

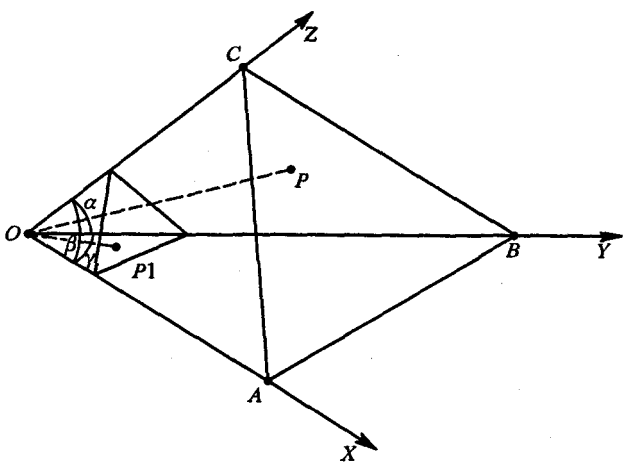


Рис. 3.1.4. К вычислению отношения осевых отрезков и индексов грани кристалла

отрезков a, b и c. Наконец, косинусы углов между полюсом (проекцией) произвольной грани и координатными осями позволяют найти индексы этой грани.

Черчение идеальной формы

Идеальной формой кристалла называется форма, имеющая одинаковые по площади грани для каждой простой формы, присутствующей на кристалле. Изображение идеальной формы кристалла также называют его проекцией. Здесь рассматриваются две проекции: ортогональная и аксонометрическая. Первая дает вид кристалла со стороны оси x, y и z, т.е. фасад, профиль и план кристалла подобно чертежу детали. Вторая — общий вид кристалла с изображением граней, которые может видеть наблюдатель, находящийся на некотором удалении от кристалла.

Основное правило для построения ортогональной проекции следующее. Вращением кальки, на которой построена стереограмма кристалла, полюсы рассматриваемых соседних граней

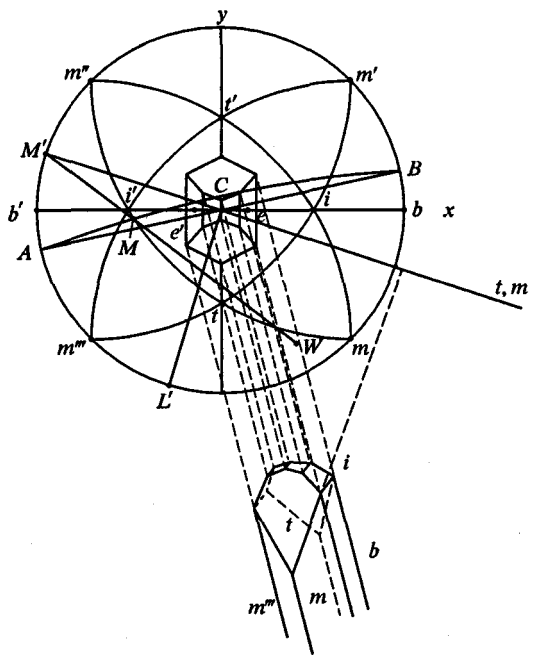


Рис. 3.1.5. Построение ортогональной и аксонометрической проекций кристалла каламина

переводят на один меридиан сетки Вульфа. Тогда экватор сетки дает направление ребра между этими гранями.

Е.Е. Флинт дает этот наиболее простой способ построения ортогональной проекции на примере кристалла каламина. На рис. 3.1.5 показана стереографическая проекция и его ортогональная проекция вдоль оси z.

На рис. 3.1.5 представлены полюсы всех граней e и e', m, m', m'', m''', i, i', b, b', t, t'. Начинают чертеж с грани (001). Если же ее нет, то с двух ближайших к выходу оси z. Для каламина — это грани e и e'. Ставят полюсы этих граней на один меридиан сетки. При этом на меридиан попадают также полюсы граней i и i', b и b'. Значит, ребра пересечения этих всех граней будут параллельны. Прикладывая к экватору треугольник с линейкой, чертят соответствующие параллельные прямые. Прямые отстоят от центра проекции на одинаковых расстояниях. Величина этих расстояний может быть произвольной, но надо считаться с обликом изображаемого кристалла. Далее переходят к граням t и t'. Видно, что грань t должна пересекаться с гранями e и e', с гранями m и m''', i и i', т. е. она ограничена 6 ребрами. Можно начать с ребра te, но сначала на ребре ee' берутся точки, ограничивающие размеры граней e и e' по оси y. Этот выбор также сообразуется с обликом кристалла. Стереограмму поворачивают на сетке Вульфа так, чтобы полюсы граней t и e оказались на одном меридиане. Затем параллельно экватору чертят ребро et. Аналогично проводят ребра te', $t'e$, $t'e'$. Тем же приемом проводят от углов граней e и e' ребра ti', $t'i$, ti, $t'i'$. Размеры этих ребер уже определены точками пересечения с ребрами $b'i'$ и bi. Наконец, проводят 4 ребра набора mt. Получение ортогональной проекции достаточно просто. Для полного представления о форме кристалла можно построить ортогональные проекции также вдоль осей x и y, предварительно перейдя к стереографическим проекциям, где ось x, а затем ось y совпадают с центром проекции.

Правило построения аксонометрической проекции

Сначала выбирается проекционная плоскость, перпендикулярно которой рассматривается кристалл. Как правило, эта плоскость получается поворотом на угол $\varphi = 18°30'$ основного круга стереограммы вправо от южного полюса и наклоном ее на угол $\rho = 6 \div 10°$.

В этом случае кристалл повернут к наблюдателю своим верхним правым октантом. Выбранная плоскость проекции изображается в виде дуги AB большого круга. Ее полюс — точка W, обычно с координатами $\varphi = 71°30'$, $\rho = 80 \div 84°$.

Для черчения ребер между двумя выбранными гранями действуют так: находят точку пересечения дуги AB и зонального круга, на котором находятся полюсы двух рассматриваемых граней (точка M), соединяют ее с точкой W и продолжают эту линию до пересечения с основным кругом (точка M'). Эту точку M' соединяют с центром основного круга C. Затем к полученному радиусу проводят перпендикуляр CL', задающий направление ребра между этими гранями, полюса которых лежат на выбранном зональном круге.

Аналогично действуют для каждой другой выбранной пары граней. Крайняя левая точка аксонометрической проекции находится на перпендикуляре к диаметру AB, проходящем через крайнюю левую точку начерченной ортогональной проекции. Длина ребра определяется параллельными прямыми, проведенными из вершин ортогональной проекции кристалла.

Задание

1. Рассмотреть реальную форму кристалла и качественно описать ее.
2. Измерить кристалл и построить его стереографическую проекцию. Обозначить развитие граней на реальном кристалле размерами крестиков и ноликов на стереографической проекции.
3. Указать положение общей формы на проекции.
4. Построить ортогональные проекции кристалла вдоль осей x, y и z.
5. Построить аксонометрическую проекцию кристалла.

Контрольные вопросы

1. Чем реальная форма кристалла отличается от идеальной?
2. Какие факторы влияют на форму растущего кристалла?
3. Как зависит форма кристалла от относительных скоростей роста граней?
4. Назовите типичные реальные формы кристаллов.

Список литературы

1. Флинт Е. Е. Начала кристаллографии.—М.: Высшая школа, 1961.
2. Шаскольская М. П. Кристаллография.—М.: Высшая школа, 1976.
3. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография.—М.: Высшая школа, 1972.
4. Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А. Основы кристаллографии.—М.: Физматлит, 2004, 500 с.

3.2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ В КАПЛЕ РАСТВОРА И РАСПЛАВА

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Целью работы является ознакомление с основными чертами процессов образования кристаллов из раствора и расплава, наблюдая их в простейших условиях, а именно, в очень малом объеме исходной фазы под микроскопом. Основное преимущество этого способа заключается в том, что эксперимент может быть осуществлен очень быстро.

Введение

Возникновение и рост кристаллов представляют собой сложные явления, ход которых может существенно меняться в зависимости от целого ряда обстоятельств.

На форму кристаллов, растущих из раствора, сказываются различные факторы. Ими являются пересыщение, температура, активные примеси.

В чистых растворах часто наблюдается отклонение формы кристаллов от идеальной. Вызвано оно механическими препятствиями и неоднородностью концентрации раствора около кристалла. Другое влияние связано с адсорбцией примесей на поверхности кристалла. Поскольку форма кристалла определяется наиболее медленно растущими гранями (с учетом углов, которые они составляют с соседними), преимущественная адсорбция примеси на гранях некоторой простой формы изменяет облик кристалла. Кроме того, можно наблюдать кристаллы, не имеющие правильной огранки: скелетные и при регенерации антискелетные формы.

На зарождение кристаллов влияют прежде всего пылинки, имеющиеся в растворе или попадающие в него из воздуха от других предметов. Они способствуют возникновению кристаллов. Ими могут быть крупинки чужого вещества или мелкие, часто невидимые кусочки того же вещества. Опыты с каплями раствора хлористого аммония и расплава салола демонстрируют это явление.

Наряду с изучением количественных закономерностей кристаллизации большое значение имеют, особенно на первых этапах изучения вопроса, также исследования качественного характера.

Выполнение нижеследующих заданий сопровождается записями и зарисовками. Опыты, как правило, надо повторять, добиваясь лучших результатов путем подбора объема исходной фазы и других условий.

Экспериментальные задания

Задание 1. Форма реальных кристаллов. Выяснить особенности формы реальных кристаллов квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, дигидрофосфата калия KH_2PO_4, сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Просмотреть наборы кристаллов этих веществ. Установить, какие простые формы входят в огранку кристаллов, представить их в проекции. Выяснить, в чем заключаются индивидуальные особенности формы данных кристаллов (ориентация граней и принадлежность их к одной простой форме оценивается на глаз).

Задание 2. Кристаллизация в капле чистого раствора. Ознакомиться с кристаллизацией 3–4 веществ в капле раствора под микроскопом. Для этого поместить на протертое бумагой стекло с помощью пипетки 2–3 капли раствора вместе. Остаток раствора слить обратно, пипетку промыть теплой водой. Сфокусировать микроскоп на край капли (с объективом 3^x или $3{,}7^x$). Если исходный раствор стоял длительное время в комнате с кристаллами на дне, то, скорее всего, он окажется несколько недосыщенным и кристаллизация пойдет не сразу, а по мере испарения воды. Первые кристаллы появляются обычно у края капли.

Для ускорения кристаллизации можно либо слегка подогреть над плиткой стекло с каплей (так, чтобы оно стало теплым, но не горячим), либо подготовить заранее пересыщенный раствор.

После того как по краю возникли кристаллы, осторожно сдвинуть 1–2 из них к середине капли. Обычно при этом возникает много новых кристаллов, но вдали от края капли кристаллы формируются лучше. Наблюдая кристаллы, расположенные обособленно, дать характеристику ориентации выпавших кристаллов, выяснить, какие грани присутствуют, установить индивидуальные особенности формы кристаллов. Каждый раз при наблюдении кристаллизации под поляризационным микроскопом следует попытаться использовать скрещенные николи (установка на темноту) с целью получить интерференционную окраску как результат двупреломления света кристаллами. Она возможна для кристаллов всех сингоний, кроме кубической. По мере увеличения толщины кристаллов окраска меняется, тускнеет и пропадает, но просветление поля сохраняется.

Задание 3. Влияние примесей на форму кристаллов

1. Получить кристаллы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в капле раствора, содержащего прямой чисто голубой краситель в количестве 10 мг/100 мл раствора. Зарисовать получающиеся кристаллы и сравнить их с кристаллами из чистого раствора.

2. Подогреть насыщенный при 50 °С раствор KH_2PO_4, содержащий 70 мг $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ на 100 мл растворителя, до 60 °С, заполнить раствором круглую кюветку. Быстро закрыть ее крышкой. Охладить раствор до комнатной температуры. После этого

поместить в нее кристаллик KH_2PO_4 и вновь закрыть крышкой. Наблюдать рост нитевидных кристаллов KH_2PO_4 с помощью микроскопа.

Задание 4. Регенерация кристаллов. На примере одного из предыдущих веществ ознакомиться с явлением регенерации кристаллов. Каплю раствора с кристаллами слегка подогреть или добавить в нее немного воды, так чтобы кристаллы частично растворились. Описать изменение формы при растворении и в последующем росте.

Задание 5. Образование дендритов и влияние электрического поля на зарождение кристаллов (опыт академика А.В. Шубникова). Получить в капле раствора NH_4Cl дендриты. После того как кристаллизация в основном закончится, повторить ее еще раз и убедиться, что образование кристаллов в этом растворе особенно чувствительно к действию электрического поля. К капле, по краям которой уже возникли дендриты (что позволяет предполагать пересыщение раствора достаточным), приблизить наэлектризованную расческу. На свободной части поверхности капли обычно возникает много центров кристаллизации, из которых растут дендриты. Попытайтесь самостоятельно объяснить результаты опыта.

Задание 6. Сферолиты дифениламина. Поместить на предметное стекло небольшое количество дифениламина, накрыть покровным стеклышком, расплавить над плиткой. После охлаждения расплава начинается образование сферолитов.

Задание 7. Кристаллизация салола в капле и слое расплава. Насыпать на предметное стекло немного салола и расплавить его. Так как температура плавления салола 41 °С, то нагревать следует несильно (держать стекло над плиткой). Стекло с каплей расплава положить на столик микроскопа и, не давая сильно охлаждаться, коснуться несколько раз поверхности капли иглой, бывшей в контакте с кристаллами салола. Наблюдать кристаллизацию в скрещенных николях. Обратить внимание на форму растущих кристаллов салола, а также на процесс возникновения новых кристаллов.

Повторить опыт при комнатной температуре расплава, выдержав стекло с расплавленным салолом 10–15 мин на столике микроскопа. Как изменилась форма кристаллов салола, растущих при более низкой температуре?

Вновь расплавить салол, накрыть каплю стеклышком, охладить на столике микроскопа. Кристаллизация обычно за это время не начинается (салол хорошо выдерживает переохлаждение). Быстро провести иглой вдоль всего края покровного стеклышка. Объяснить получившуюся картину кристаллизации.

Опыт легко можно повторить, вновь расплавив вещество между стеклами. Получить интерференционную окраску, уменьшив тол-

щину расплавленного слоя салола. Для этого нажать на покровное стекло (например, с края, чтобы получить клинообразный слой).

Вопросы

1. Какими параметрами характеризуется термодинамическая неустойчивость фазы, в которой возникают и растут кристаллы?
2. Назовите экспериментальные признаки гетерогенного и гомогенного зарождения кристаллов.
3. Какие факторы влияют на скорость зарождения и форму выпавших кристаллов?
4. Перечислите характерные формы растущих кристаллов.

Форма отчета

Отчет по работе должен содержать: условия проведения каждого опыта, рисунок полученной картины кристаллизации, краткое объяснение результатов, ответы на вопросы.

Список литературы

1. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация.—М., 1953.
2. Шубников А.В., Парвов В.Ф. Зарождение и рост кристаллов.—М.: Наука, 1964.
3. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкости.—Киев: Изд-во АН УССР, 1965.
4. Стрикленд-Констебл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации.—Л.: Недра, 1971.

3.3. ОРИЕНТИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Цель работы — установить на примере ряда солей типа NaCl, кристаллизующихся из водного раствора на слюде, как изменяется способность к эпитаксии с возрастанием различия параметров срастающихся сеток.

Введение

Ориентированная кристаллизация — это процесс роста кристаллов, при котором возникающие кристаллы новой фазы закономерно ориентированы относительно кристаллов исходной фазы. Ориентированное нарастание слоев на кристаллической поверхности чаще всего называется эпитаксией.

Первое успешное экспериментальное изучение эпитаксии было осуществлено Франкенгеймом в 1836 г. Автор наблюдал под микроскопом кристаллизацию из капли насыщенных растворов на поверхности некоторых кристаллов: гипса, слюды, плавикового шпата и кальцита. Франкенгейм впервые наблюдал аксиальную текстуру роста на слюде, избирательную кристаллизацию возле дефектов подложки, а также установил факт потери активности после выдержки расколотого кристалла на воздухе или при загрязнении поверхности скола.

Систематические исследования эпитаксиального роста были выполнены Руайе (1925–1935). Руайе сформулировал следующие условия эпитаксиального роста.

1. Плоские сетки, по которым происходит срастание кристаллов, должны быть близкими по форме и размерам. Расхождение сеток, выраженное отношением $(a_A - a_B)/a_B$, где a_A и a_B — параметры плоских сеток вещества и подложки, не должно превышать 15–17%. Чем больше сходство атомных сеток вещества, тем больше вероятность ориентированной кристаллизации. Для ряда веществ найден интервал несоответствия параметров решеток, в пределах которого эпитаксия может иметь место с уменьшающейся статистической частотой к краям этого интервала.

2. Ионы нарастающего кристалла, замещающие ионы кристалла-подложки, должны иметь заряд того же знака. Ориентированное нарастание невозможно энергетически при разноименности ионов. Тип связи в кристаллической структуре должен быть идентичным.

Принципы структурно-геометрического соответствия Руайе имеют лишь ограниченное значение, не охватывая многих слу-

чаев эпитаксиального роста. Дальнейшим этапом развития теории эпитаксии является рассмотрение молекулярных процессов на кристаллической поверхности кристалла, вероятности эпитаксиального зарождения и т. д.

Эпитаксиальный рост кристаллов из водных растворов некоторых веществ на поверхности слюды

В данной работе в качестве подложки используется слюда (мусковит, биотит, флогопит). Слюды представляют собой алюмосиликаты слоистой структуры, легко расщепляемые по плоскостям (001) весьма совершенной спайности. Основой структуры слюды служат кремнекислородные слои, состоящие из тетраэдров $[SiO_4]$,

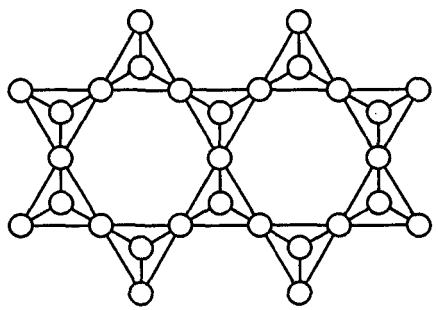


Рис. 3.3.1. Кремнекислородные тетраэдры в плоскости (001) слюды

каждый из которых тремя вершинами связан с другими тетраэдрами (рис. 3.3.1). Соединение тетраэдров образует связь из гексагональных петель. На каждый тетраэдр приходится три половинных атома кислорода и один свободный, т. е. получается непрерывный слой кремнекислородных тетраэдров $[Si_2O_5]$.

В структуре гексагональные сетки обращены друг к другу попарно свободными вершинами тетраэдров, при этом атомы кислорода, находящиеся в вершинах, связаны с атомами Al в мусковите или Mg и Fe в флогопите и биотите. Между слоями располагаются также группы гидроксила, связанные только с Al, Mg или Fe.

Благодаря такому размещению катионов получается двойной прочно связанный силикатный слой, обе внешние поверхности которого представлены основаниями тетраэдров. Структура слюды представляет собой последовательность подобных двойных силикатных слоев, между которыми располагаются атомы K или Na. При наложении двух сеток соответствующие ионы в соседних слоях не размещаются непосредственно один под другим. В результате ось шестого порядка, присущая одной сетке, не может

быть общей для пары сеток. Подобное смещение снижает симметрию слюды до моноклинной. Класс симметрии слюды $C_{2h} = \frac{2}{m}$.

Мусковит $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ имеет параметры: $a_0 = 5{,}18$ Å, $b_0 = 9{,}02$ Å, $c_0 = 20{,}04$ Å, $\beta = 95°30'$. Характеризуется слабой окраской, стеклянным блеском, особенно легкой расщепляемостью. Мусковит двуосен с большим углом оптических осей.

Биотит $K(MgFe)_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ имеет $a_0 = 5{,}30$ Å, $b_0 = 9{,}21$ Å, $c_0 = 20{,}32$ Å, $\beta = 99°18'$. Имеет густую бурую окраску с зеленоватым или оранжевым оттенком, стеклянный блеск с перламутровым отливом. Биотит почти одноосен.

Флогопит $KMg_3[Si_3AlO_{10}](FeOH)_2$ имеет параметры: $a_0 = 5{,}32$ Å, $b_0 = 9{,}21$ Å, $c_0 = 20{,}48$ Å, $\beta = 100°12'$. Флогопит имеет небольшую двуосность, светлую окраску.

Кроме весьма совершенной спайности по (001) имеется несовершенная спайность по (010) и (110), которая выявляется по фигуре укола. Фигура укола — шестилучевая звезда, лучи которой параллельны (010) и (110). Ориентирующей подложкой является

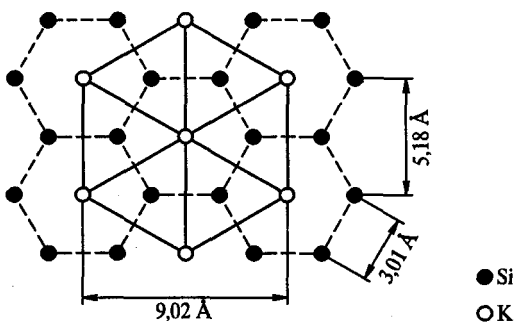


Рис. 3.3.2. Сетки Si и K в плоскости (001) мусковита

плоскость спайности (001). Эта спайность проходит по плоскости расположения ионов K. Расположение этих частиц в плоскости скола мусковита изображено на рис. 3.3.2.

В структуре слюды параллельно плоскости (010) проходят плоскости скользящего отражения со скольжением вдоль Z. Поэтому треугольные основания тетраэдров в соседних плоскостях спайности повернуты друг относительно друга на 180°. Если на пластинке, выколотой по спайности слюды, имеются ступени, то по ту и по другую сторону в зависимости от толщины ступени могут быть либо одинаковые, либо зеркально противоположные ориентировки тетраэдров. В соответствии с этим эпитаксиальный рост может осуществляться в двух антипараллельных ориентациях кристаллов, которые являются кристаллографически равноценными (рис. 3.3.3).

В структуре типа NaCl сетки, сходные по размещению ионов с сетками (001) слюды, проходят перпендикулярно осям третьего

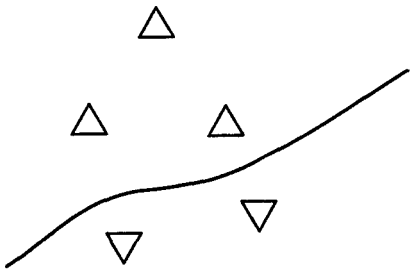


Рис. 3.3.3. Антипараллельные ориентации кристаллов

порядка. Каждая из них состоит из ионов одного знака и представляет собой сеть правильных треугольников с периодом идентичности a, равным $a_0\sqrt{2}/2$ (рис. 3.3.4).

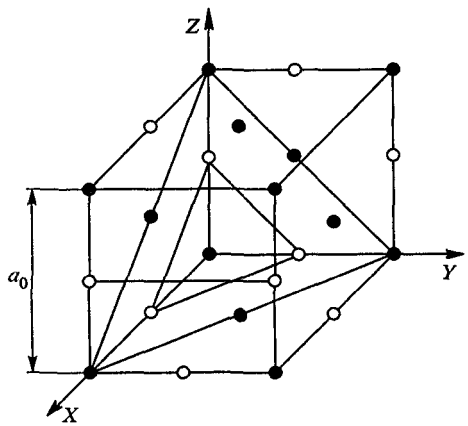


Рис. 3.3.4. Расположение ионов в сетке (111) для веществ со структурой NaCl

Так, для NaCl, для которой $a_0 = 5{,}629$ Å, период $a = 3{,}97$ Å на 23% отличается от параметра $a = 5{,}18$ Å мусковита. Такое расположение параметров не позволяет ожидать эпитаксиального роста NaCl на слюде. Однако некоторые соли типа NaCl обладают большей степенью соответствия параметров и способны к эпитаксиальной кристаллизации на слюде.

Классическим примером является кристаллизация иодида аммония из раствора. Если она происходит на поверхности стекла, то можно наблюдать беспорядочную ориентировку выпадающих кристалликов, которые в подавляющем большинстве имеют пря-

моугольные контуры. При кристаллизации же на свежем сколе слюды форма кристаллов почти исключительно треугольная и они закономерно ориентированы. Это объясняется близким сходством октаэдрических сеток NH_4I и (001) слюды. Соответствие ориентировок схематически показано на рис. 3.3.5 на примере KBr.

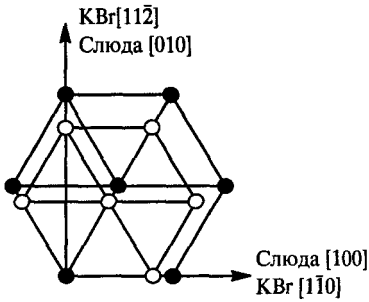


Рис. 3.3.5. Сопряжение сеток слюды и KBr

Таким образом, закон срастания соли типа NaCl и слюды: (111)||(001), [11$\bar{2}$]||[010]. При такой ориентировке лучи фигуры укола слюды параллельны сторонам треугольных кристалликов NH_4I. Благодаря этому положение кристалликов может быть использовано на практике для определения ориентировки слюды подложки (метод кристаллографических меток).

При кристаллизации из капли может иметь место как гетерогенное зарождение кристаллов в объеме и на поверхности капли, так и эпитаксиальное зарождение на подложке. Кристаллы галогенидов, возникающие на ориентирующей подложке, отличаются по своему облику и расположению (закономерны ориентированные кристаллы треугольного сечения). Для таких кристаллов доля ориентированных кристаллов зависит, в первую очередь, от степени структурного соответствия вещества и подложки и может служить количественной характеристикой способности к ориентированному росту данного вещества на данной подложке. Так как зарождение кристаллов вообще носит статистический характер, то способность к ориентированной кристаллизации может быть выражена лишь на основе подсчета большого числа выпавших кристаллов.

Способность к ориентированной кристаллизации на различных подложках-слюдах ряда галогенидов зависит от значения параметров решеток этих веществ. Параметры решетки a_0 для NH_4I, KI, KBr, KCl соответственно равны 7,379 Å, 7,066 Å, 6,599 Å, 6,283 Å.

Задание

Провести ориентированную кристаллизацию веществ NH_4I, KI, KBr, KCl на каждом из типов слюды (мусковит, биотит, флогопит).

Порядок выполнения работы

Для определения вида слюды следует исходить из характеристик, приведенных выше, а именно, из сравнения двуосности. Коноскопическая картина двуосного кристалла, получаемая с по-

мощью поляризационного микроскопа, характеризуется наличием двух темных гипербол, вершины которых сближаются и расходятся при вращении столика микроскопа. По наибольшему расхождению гипербол можно судить о величине двуосности кристалла, т. е. о величине угла оптической оси. Если угол расхождения оптической оси очень мал, то ветви гипербол образуют темный крест, который слегка распадается при вращении столика микроскопа. Такая картина наблюдается для биотита. Флогопит характеризуется более сильным расхождением гипербол, но при вращении столика они все время остаются в поле зрения. Для мусковита, у которого угол оптической оси велик, гиперболы уходят из поля зрения микроскопа, входя в него лишь при сближении вершин.

Получить фигуру удара слюды уколом иглы, рассмотреть ее под микроскопом. Нанести на поверхность слюды в области фигуры удара каплю раствора иодида аммония. Наблюдать кристаллизацию из капли: форму и расположение кристалликов, наличие антипараллельных ориентировок. Зарисовать полученную картину кристаллизации.

Расщепить слюду на два листочка (1×1 см). На свежие сколы слюды нанести по капле исследуемого раствора. Листочки поместить на предметное стекло. Произвести подсчет ориентированных и неориентированных кристаллов не менее чем для трех участков поверхности слюды. Вычислить средний процент ориентированных кристаллов от общего их числа. Общее число кристаллов должно быть порядка 100.

Исследуемые растворы лучше брать в порядке возрастания параметров вещество-подложка.

Для каждого вещества сделать рисунок наиболее типичной картины кристаллизации.

Построить график зависимости доли ориентированных кристаллов в % от различия параметров $\frac{a_A - a_B}{a_B} \cdot 100\%$.

Форма отчета

Отчет должен содержать описание опытов, рисунок расположения кристаллов относительно лучей фигуры укола на плоскости (001) слюды, график зависимости доли ориентированных кристаллов от степени различия параметров сеток кристаллизующего вещества и подложки.

Список литературы

1. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация.—М., 1953.
2. Палатник Л. С., Папиров И. Л. Ориентированная кристаллизация.—М.: Металлургия, 1964.

3.4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Цель работы состоит в приобретении навыков выращивания монокристаллов. Подробно обсуждается простой метод выращивания кристаллов неорганических веществ из водного раствора. Результатом работы является монокристалл выбранного вещества размерами 20–30 мм, в форме, симметрии и качестве которого проявляются как особенности его структуры, так и условия роста.

Характеристика состояния кристаллизационных растворов

Растворы в обычных условиях характеризуются прежде всего концентрацией растворенного вещества. Концентрацией будем считать величину, определяемую количеством вещества в граммах, растворенного в 100 мл воды. Как правило, растворимость неорганических солей в воде увеличивается с повышением температуры. Зависимость равновесной концентрации от температуры удобно представить графически в виде кривой растворимости (рис. 3.4.1). Сплошная кривая на рис. 3.4.1 показывает, какое наибольшее количество вещества можно растворить в 100 мл воды при данной температуре (и атмосферном давлении). Кривая дает, таким образом, изменение равновесной концентрации с изменением температуры.

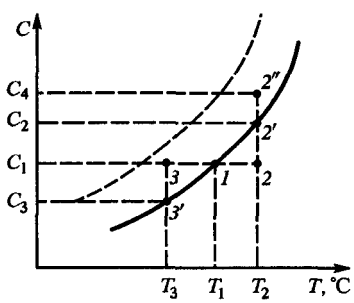


Рис. 3.4.1. Кривая растворимости

Раствор, имеющий равновесную концентрацию при данной температуре, называется насыщенным при этой температуре. Так, при температуре T_1 насыщенный раствор имеет концентрацию C_1 (этому состоянию раствора соответствует точка *1*). При температуре T_2, большей температуры T_1, тот же раствор становится недосыщенным (точка *2*), так как концентрация, при которой он насыщается, соответствует значению $C_2 > C_1$ (точка *2′*). Тот же раствор с концентрацией C_1, имеющий температуру T_3, является пересыщенным, поскольку имеет концентрацию более высокую (точка *3*), чем равновесная C_3 (точка *3′*). Для выращивания кристаллов, очевидно, раствор насыщенный (точка *1*) или недосыщенный (точка *2*) нужно перевести в пересыщенный (точка *3*) путем понижения температуры от T_1 или T_2 до T_3.

Величина $\Delta T = T_2 - T_1$ называется абсолютным перегревом раствора, а $\Delta T = T_1 - T_3$ — абсолютным переохлаждением его. Разность $C_1 - C_3 = \Delta C$, в свою очередь, называют абсолютным пересыщением. Связь между ΔT и ΔC очевидна (см. рис. 3.4.1).

Другой способ получения пересыщенного раствора — испарение растворителя. Если состояние раствора на рис. 3.4.1 определяется точкой *2*, то путем испарения воды можно перевести его в состояние, соответствующее точке $2'$, а затем и в состояние, определяемое точкой $2''$, получив тем самым пересыщение, равное $\Delta C = C_4 - C_2$.

Из сказанного следуют три метода выращивания кристаллов: метод охлаждения, метод испарения и метод температурного перепада.

Суть последнего метода заключается в том, что в одной части сосуда с раствором поддерживают более высокую температуру. В нее помещают некоторый запас вещества, так называемые подпитывающие кристаллы. В другой части сосуда, где температура ниже, помещают затравочный кристалл. При естественном или вынужденном движении раствор, попадая из теплой зоны в холодную, становится пересыщенным.

На рис. 3.4.1 представлена еще одна кривая, изображенная штрихами. Она приближенно указывает максимальное переохлаждение (или пересыщение) раствора, выше которого из раствора сразу выпадает большое число мелких кристаллов. Значит, для выращивания одного крупного кристалла на затравке нужно поддерживать переохлаждение существенно меньшее, чем максимальное. Область, расположенная между кривой растворимости и штриховой кривой, как показывает опыт, тем шире, и вероятность образования побочных кристаллов тем ниже, чем выше степень очистки раствора от нерастворимых частиц (пылинок), которые способствуют зарождению новых кристаллов. Поэтому подготовка раствора включает обязательное фильтрование. Кроме того, многие из нерастворимых частиц теряют свою активность при перегревании раствора выше температуры насыщения. По этой причине раствор после фильтрования перегревают перед тем, как залить в кристаллизатор.

Метод температурного перепада

Для выращивания кристаллов из раствора требуется время, *начиная от нескольких суток и более.* Перерывы в процессе роста или существенное нарушение условий роста недопустимы, так как приводят к порче кристалла. Поэтому аппаратура, регулирующая температуру, и мотор для вращения кристалла или перемешивания раствора должны быть включены в сеть круглосуточно.

Достаточно однородные кристаллы ряда веществ можно вырастить более простым методом, который описывается ниже.

Кристаллизатор, показанный в разрезе на рис. 3.4.2, представляет собой стеклянный цилиндр *1* (диаметром 40–70 мм), переходящий внизу в узкую трубку *2*. На кристаллизатор, установленный в штативе, в нижней его части, надевают пояс *3* из двойного слоя марли, концы которого опускают в стакан с дистиллированной водой. Испарение воды с пояса приводит к местному охлаждению налитого в кристаллизатор раствора. Возникающий между верхом и низом перепад температуры зависит от ширины пояса и других условий, но до 2–3 °С его получить совсем нетрудно.

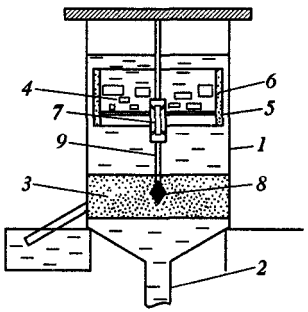


Рис. 3.4.2. Кристаллизатор с вкладышем

Вверху помещают некачественные кристаллы *4*, их сростки или поликристаллические брикеты, которые постепенно растворяются, а внизу — затравку, которая растет. Исходное (подпитывающее) вещество закладывают в специальный вкладыш. Он изготавливается из органического стекла. Вкладыш имеет дно *5*, бортик *6* и узкий канал *7*, который прикрывается колпачком с отверстиями. Более концентрированный раствор проходит через отверстия и опускается по трубке *7*. Для лучшей теплоизоляции нижнего объема раствора от верхнего под дном вкладыша создают воздушную прослойку. Она образуется при опускании вкладыша в раствор благодаря продолжению бортика *6* вниз. При наличии воздушной прослойки появляется опасность всплывания. Тогда следует воспользоваться стержнем, который ввинчивается одним концом в верхнюю часть колпачка, а другим в крышку кристаллизатора. На нее обычно кладется дополнительный груз. Затравку *8* в виде маленького кристаллика удобнее помещать в тонкую резиновую трубочку (ниппель). Трубочка надевается на стерженек *9*, отходящий от дна вкладыша или от центральной трубки. Затравка должна находиться поблизости от оси вкладыша. Затравку желательно ориентировать так, чтобы при движении раствора в направлении оси кристаллизатора обеспечивалась наилучшая обтекаемость кристалла.

Выращивание дает достаточно хорошие результаты без термостатирования. При повышении температуры в комнате растворение подпитывающих кристаллов усиливается, а рост основного замедляется. При понижении ее происходит обратное. Поскольку объем раствора невелик, то таким путем обеспечивается некоторое саморегулирование пересыщения, в особенности, когда кристалл становится достаточно большим. То, что пересыщенный раствор поступает сверху прямо к кристаллу, дополнительно предохраняет его от растворения и способствует более совершенному росту в верхней части кристалла.

Подготовка раствора довольно проста. Желательно лишь, чтобы он был несколько недосыщен при комнатной температуре. Заново приготовленному, недосыщенному раствору дают отстояться 1–3 дня с кристаллами на дне. Затем его сливают и подогревают на 3–5 °С (в зависимости от вещества). Раствор, из которого уже выращивался кристалл, немного подогревают. Подготовленный раствор выливают в кристаллизатор, установленный в штативе, опускают вкладыш, заполненный запасом вещества и с прикрепленной затравкой, и надевают марлевый пояс. Появляющиеся в растворе побочные (паразитные) кристаллы падают и скапливаются в конце трубки *2*. Они забирают мало растворенного вещества, как из-за узости трубки, так и потому, что температура там близка к комнатной.

Остановимся на описании основных особенностей метода.

Помещенные во вкладыш кристаллы не должны быть очень мелкими, иначе в нижней части вкладыша они, срастаясь друг с другом, образуют сплошную корку. Кроме того, между ними может быть много кристаллической пыли. Желательны кристаллы размером 0,5–1,5 см. Не беда, если они мутные, плохо огранены, представляют собою сростки. Но они должны обладать достаточной прочностью, чтобы не разваливаться при закладке или по мере растворения. Чтобы не затруднять циркуляцию раствора, более крупные кристаллы следует класть вниз. Около отверстий в центральной трубке желательно оставлять свободное пространство.

Как упоминалось, затравку удобнее всего помещать в кусочек тонкой резиновой трубки. К другим способам следует прибегать только в особых случаях, если, например, резина реагирует с раствором, кристалл плохо обрастает трубку и т. п.

Резиновые трубки перед употреблением следует прокипятить в дистиллированной воде. Затравка должна держаться в трубке достаточно прочно, но лишнего натяжения стенок надо избегать. Конец затравки должен быть на уровне конца трубки.

Уровень, на котором помещается вкладыш, определяется несколькими требованиями. Кристалл, достигая максимальных размеров, на которые можно рассчитывать, не должен близко подходить ко дну вкладыша или к стенкам сосуда. Вместе с тем, увеличивать без нужды объем ниже вкладыша нежелательно, так как саморегулирование пересыщения ухудшается. Высота столба раствора выше вкладыша имеет меньшее значение, но лучше, если она будет примерно 2–4 см. От положения вкладыша и уровня раствора в известной степени зависит перепад температур между верхом и низом.

Температура раствора, при которой опускается готовый вкладыш, определяется следующими соображениями. Разумеется, она должна быть выше температуры насыщения, а насколько — это зависит от склонности к образованию паразитных кристаллов.

В то же время нежелательно брать ее с большим запасом, поскольку кристаллы во вкладыше, да и затравка будут усиленно растворяться. Для ускорения охлаждения верх и середину кристаллизатора можно временно обернуть сырой марлей. Марлевый пояс одевается так, что верхний край его проходит на уровне дна вкладыша или на 1–2 см ниже и соответственно выше затравки. От ширины пояса зависит разность температур между верхом и низом кристаллизатора. В разных случаях она требуется различной и подбирается опытным путем. Ограничение, с одной стороны, определяется тем, что скорость роста должна быть достаточно мала, если необходимо получить хороший кристалл. С другой стороны, при слишком слабом охлаждении затягивается процесс выращивания, и увеличивается опасность, что при очередном повышении комнатной температуры раствор в нижней части кристаллизатора станет ненасыщенным. На практике приходится использовать пояса шириной от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Для веществ с высокой растворимостью требуются обычно более узкие пояса.

Пояс должен плотно прилегать к стенке кристаллизатора. Концы его, идущие к стакану с водой, лучше пропускать через резиновое кольцо соответствующего диаметра. Если через кольцо они проходят достаточно плотно, то имеется возможность обеспечить нужное натяжение марли на кристаллизаторе. Чтобы избежать чрезмерного сужения пояса вблизи кольца, в марле снизу делают поперечные надрезы.

Время от времени отмечается высыхание поясов. Они служат лучше, если предварительно прокипятить их в дистиллированной воде. Не следует одетый пояс трогать руками.

Получение затравочных и подпитывающих кристаллов

Сначала необходимо вырастить затравочные кристаллы. Выращивание их проводят при комнатной температуре методом испарения. Для этого готовят раствор слабо недосыщенный при комнатной температуре. Температура насыщения его должна быть приблизительно на 1–2 °С ниже комнатной. Для приготовления раствора используют дистиллированную воду.

После растворения вещества раствор следует профильтровать. Приготовленный раствор сразу выливают в чашку Петри или широкий стакан так, чтобы получился слой раствора большой площади и небольшой высоты (1–3 см). Затем сосуд закрывают крышкой, но не полностью, а так, чтобы образовалась щель. Можно регулировать скорость испарения, изменяя ширину щели или используя крышку с отверстиями. Сосуд устанавливают там, где температура наиболее стабильна. Нежелательно передвигать или трясти сосуд. Через некоторое время по мере испарения воды рас-

твор становится пересыщенным, а через 2–3 суток на дне появляются небольшие кристаллы. Когда их размеры достигают 3 мм, их вынимают пинцетом на фильтровальную бумагу и тщательно удаляют остатки раствора. Лучшие из них, хорошо оформленные кристаллики, отбирают для затравок.

Далее необходимо вырастить более крупные кристаллы, не заботясь об их однородности, или их сростки. Они используются, как было сказано, в качестве подпитывающего материала в методе температурного перепада.

Кристаллы для подпитки выращивают методом охлаждения раствора. Раствор, насыщенный при температуре 30–35 °C, после некоторого перегрева выливают в сосуд, который плотно закрывают крышкой. После охлаждения до комнатной температуры раствор становится сильно пересыщенным, и в нем возникают кристаллы. Они разрастаются до тех пор, пока весь избыток растворенного вещества полностью не выделится из раствора.

Иногда после выливания раствора в него сразу помещают несколько мелких кристалликов, которые разрастаются по мере охлаждения раствора. Образующийся кристаллический материал извлекают из раствора, обсушивают и хранят в закрытой емкости.

Выращивание кристаллов алюмокалиевых квасцов

Лучше всего начать первые опыты с алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Это вещество безопасное, устойчивое при длительном хранении, с умеренной растворимостью. Данные об его растворимости приведены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1. **Растворимость алюмокалиевых квасцов**

T, °C	10	20	30
C, г/100 мл H_2O	7,6	11,5	16,8

Кристаллы его бесцветны, имеют кубическую сингонию ($T_h = m3$) и обычно покрыты гранями октаэдра {111}, куба {100} и ромбододекаэдра {110}. Типичная форма кристаллов показана на рис. 3.4.3.

Кристалл квасцов описанным выше методом можно вырастить размерами 2–3 см в течение двух-трех недель. Обычно из чистого раствора выращивают кристаллы октаэдрического габитуса, т. е. грани октаэдра на них получают наибольшее развитие (см. рис. 3.4.3). Но следует иметь в виду, что выращенный указанным методом кристалл не является правильно оформленным. Хотя на кристалле присутствуют, как правило, все 8 граней октаэдра, но

они различаются по площади. Что касается граней куба или ромбододекаэдра, то число их может быть даже меньшим, чем у идеального кристалла.

Довольно часто в кристалле присутствуют мутные области — прослойки. Это означает, что выращивание не было удачным, и желательно повторить опыты. Неудачи связаны, как правило, с неточным выполнением операций по постановке опыта или, что труднее устранить, резкими изменениями условий роста в период выращивания.

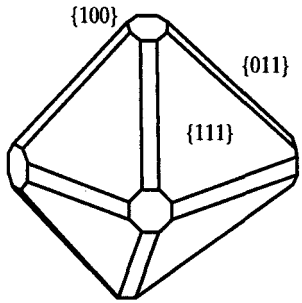


Рис. 3.4.3. Огранение кристаллов квасцов

Заканчивается операция выращивания следующим образом. Сначала снимается марлевый поясок, и раствор принимает комнатную температуру. Далее извлекается вкладыш или подвеска с кристаллом. Кристалл снимают вместе с трубочкой, помещают на фильтровальную бумагу и обсушивают. Затем, не касаясь пальцами граней, осторожно вытирают марлей. Очевидно, кристалл нужно хранить, оберегая от влаги, и лучше всего резиновую трубочку с кристаллом надеть на какой-либо стерженек, укрепить его в подставке и накрыть стеклянным колпаком. Им может быть стакан, баночка и т. п.

Для того чтобы вырастить кристаллы фиолетового цвета в бесцветном растворе алюмокалиевых квасцов, растворяют некоторое количество хромокалиевых квасцов ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Это вещество является изоморфным алюмокалиевым квасцам. Структура кристаллов хромокалиевых квасцов почти такая же, как у алюмокалиевых, только в ней вместо ионов Al^{3+} в соответствующих местах помещаются ионы Cr^{3+}. Именно ионы Cr^{3+} вызывают фиолетовую окраску. Составляя растворы различной степени окрашенности, можно вырастить кристаллы различного тона, от слабофиолетовых до темно-фиолетовых, почти непрозрачных. Очевидно, получающиеся кристаллы являются смешанными, имеющими состав $KAl(Cr)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где часть ионов алюминия замещена ионами хрома.

Выращивание кристаллов медного купороса

Кристаллы медного купороса принадлежат к триклинной сингонии (класс $C_i = I$) и, значит, его огранение состоит из нескольких кристаллографически различных пар граней. Каждая пара из параллельных друг другу граней является пинакоидом. Кристалл $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с наиболее часто встречающимися гранями показан на рис. 3.4.4.

Большинство граней параллельны оси C кристалла. Кристаллы имеют голубовато-синий цвет. Данные о растворимости приведены в таблице 3.4.2. Выращивание кристаллов проводят аналогично. В чистом растворе растут кристаллы пластинчатой формы с усиленным развитием граней {110}. Добавление

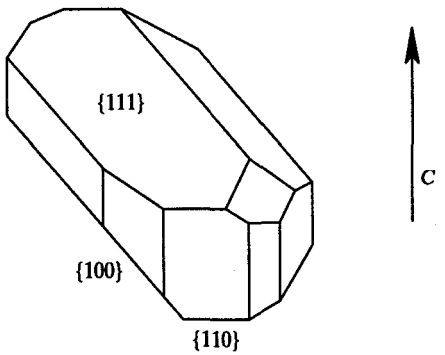


Рис. 3.4.4. Огранение кристаллов медного купороса

3 г/100 мл H_2O $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ повышает качество кристаллов, устраняет мутные прослойки и придает им зеленоватый оттенок. При этом пластинчатые кристаллы удлиняются вдоль оси C.

Таблица 3.4.2. **Растворимость медного купороса**

T, °C	10	20	30
C, г/100 мл H_2O	32,2	33,8	45,6

Добавление к раствору KOH в количестве 4 г/100 мл вызывает относительное уменьшение размера кристалла вдоль оси C и более сильное развитие граней {111}, так что размеры кристалла в разных направлениях становятся близкими, т. е. кристалл вырастает более изометричным.

Выращивание кристаллов соли туттона $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Если есть в достаточном количестве это вещество, то нужно просто воспользоваться данными по растворимости (табл. 3.4.3). Если такового нет в наличии, его можно синтезировать из солей $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$. Раствор соли, пересыщенный при комнатной температуре (с температурой насыщения около 30 °C), получают, растворяя в 100 мл воды около 17 г $ZnSO4 \cdot 7H_2O$ и

8,5 г $(NH_4)_2SO_4$. Желательно добавить к раствору 0,2 г/100 мл $NaHCO_3$ (питьевой соды), что способствует более правильной кристаллизации.

Таблица 3.4.3. **Растворимость соли туттона**

T, °C	10	20	30
C, г/100 мл H_2O	14	17,5	24

После выдерживания раствора в течение нескольких суток на дне сосуда выпадают кристаллы. Они извлекаются и применяются в качестве подпитки, а раствор фильтруют. Часть раствора используют для получения затравок, а остальной — для заполнения кристаллизатора. Кристаллы $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ бесцветны, принадлежат к моноклинной сингонии (класс $C_{2h} = 2/m$)

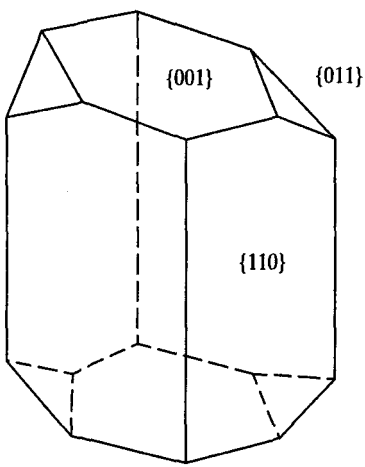


Рис. 3.4.5. Огранение кристаллов $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

(рис. 3.4.5). На основе бесцветных кристаллов можно вырастить разного оттенка розовые кристаллы при добавлении к раствору $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, зеленые — $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, желтые — K_2CrO_4.

Однородные желтые кристаллы получить труднее, чем розовые или зеленые. Это требует поддержания условий роста более стабильными. Кристаллы промежуточного цвета растят из раствора, составленного из растворов розового, зеленого и желтого цветов.

В заключение отметим, что рассмотренный способ выращивания кристаллов из раствора без термостатирования успешно испытан для следующих веществ: KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$, K_2SO_4, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$.

Контрольные вопросы

1. Перечислите способы борьбы с паразитными кристаллами.
2. Расскажите о процессах, протекающих в кристаллизаторе, во время выращивания монокристалла.
3. Какие грубые дефекты может иметь выращенный кристалл и как их избежать?
4. Из какой части кристалла лучше вырезать образец для исследования или применения?

Задание

1. Провести подготовку растворов для получения затравок, подпитывающих кристаллов и заполнения кристаллизаторов.
2. Осуществить постановку кристаллизатора и ввести его в режим выращивания.
3. Дать характеристику выращенного монокристалла, описать его форму, реальную симметрию и видимые дефекты.

Список литературы

1. Белюстин А.В. Простой метод выращивания кристаллов из растворов //Кристаллография. 1961. Т. 6, № 5. С. 807, 808.
2. Громова Е.А., Козырева О.Ю., Макарычева Т.А. Простое устройство для выращивания кристаллов из раствора. Структура и свойства твердых тел / Сб. научных трудов.—Н. Новгород: ННГУ, 1998.
3. Современная кристаллография. Т. 3.—М.: Наука, 1980.

3.5. НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОДЫ И ЗОННАЯ ПЛАВКА ЛЬДА

В. Н. Портнов

Цель работы состоит в ознакомлении с методами зонной плавки или направленной кристаллизации, которые используются для очистки вещества.

Введение

Общеизвестно, что кристаллизация является эффективным способом предварительной очистки веществ от примесей. Кристаллизационная очистка широко применяется и в лабораторных опытах, и в промышленном производстве.

В качестве очищаемого вещества в данной работе используется вода. Вода была выбрана по следующим причинам: это доступное, безопасное вещество, в которое можно намеренно вводить некоторые окрашенные примеси органического (красители) и неорганического (соли) происхождения. Она не загрязняет лабораторию, подобно легкоиспаряющимся и часто токсичным легкоплавким органическим соединениям, а лед не требует высокой температуры для плавления, как металлы, когда требуются дополнительные условия проведения опыта и более сложная аппаратура. Однако необходимо обеспечить температуру значительно ниже 0 °C в комнатных условиях, и это вызывает определенные трудности. Кроме того, плотность льда меньше плотности воды, поэтому при кристаллизации может произойти разрушение кристаллизационного сосуда. Отметим, что кристаллы обычного льда (существуют другие его модификации) имеют точечную группу симметрии D_{6h}. Это определяет, в частности, шестилучевой вид дендритных кристаллов льда — снежинок.

Коэффициент распределения примеси K_0 между твердой и жидкой фазами

Понятие K_0 может быть пояснено при рассмотрении двойной диаграммы состояния. Одна из диаграмм состояний двух веществ A и B с неограниченными твердыми растворами представлена на рис. 3.5.1.

В нуле горизонтальной оси концентрации C проводится вертикальная ось температуры T. Точка A соответствует температуре плавления вещества A, концентрация вещества B растет при движении по оси C вправо и в точке, соответствующей 100% содер-

жанию вещества B проводится вторая ось температуры T. Точка B — температура плавления вещества B. Выше линии AmB (ликвидус) при высоких температурах существует расплав L вещества

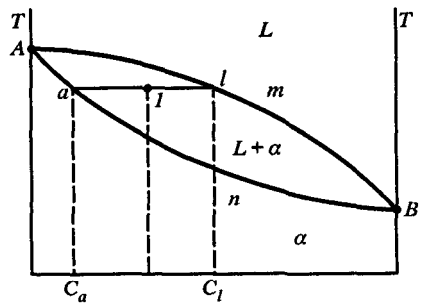


Рис. 3.5.1. *Один из типов диаграммы состояния двух веществ A и B*

A и B. В области $AmBnA$ появляются в жидкости L кристаллы α твердого раствора (т. е. кристаллы A, которые содержат атомы B). Ниже линии AnB (солидус) получается твердый сплав кристаллов α.

Для пояснения того, как происходит очистка кристаллов α от атомов B, нужно рассмотреть часть диаграммы, прилегающей к точке A. Если через рассматриваемую точку *1* провести горизонтальный отрезок, то проекции концов этого отрезка a и l на ось C дают концентрацию атомов B в α-кристаллах и атомов B в жидкости L соответственно. Значит $C_a < C_l$. Для учета этой разницы вводится коэффициент K_0, равный отношению концентраций примесей в твердой и жидкой фазах:

$$K_0 = \frac{C_a}{C_l}.$$

Он называется коэффициентом распределения примеси. Видно, что K_0 в этом случае меньше 1, т. е. α-кристаллы при росте освобождаются от атомов B, а расплав L обогащается ими. Это и есть пример предварительной кристаллизационной очистки. Допустим, примесь B не уменьшает, а увеличивает температуру плавления вещества A, тогда кривые AmB и AnB пойдут с наклоном вверх, т. е. $K_0 > 1$, и кристаллы α будут иметь более высокое содержание примеси B, чем расплав L.

Уравнение направленной кристаллизации

Направленная кристаллизация заключается в том, что растущая поверхность перемещается в одном направлении вдоль заполненной удлиненной изложницы. При этом происходит очистка вещества. При подборе надлежащих условий одновременно можно

получить монокристалл. Пусть имеется вытянутый в некотором направлении образец вещества A с постоянным по площади сечением, который содержит некоторое небольшое количество вещества B (примеси) (см. рис. 3.5.2).

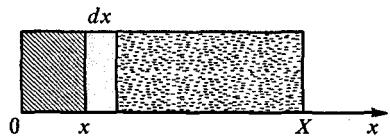


Рис. 3.5.2. Направленная кристаллизация расплава

Коэффициент распределения этой примеси K_0 считаем постоянным, диффузия примеси в твердой среде отсутствует, расплав однороден по распределению примеси. Кроме того, считается, что плотности кристалла и расплава близки. Сначала в объеме расплава X содержится исходная концентрация примеси, равная C_0. По мере кристаллизации концентрация примеси в расплаве $C_ж$ меняется. К моменту времени t положение фазовой границы определяется координатой x, а концентрация примеси в поверхностном слое твердой фазы равна $C_т$. Если в следующий промежуток времени закристаллизовался объем dx, то это приведет к изменению $C_ж$ на величину $dC_ж$. Однако количество примеси в объеме $X - x$ постоянно, поэтому до кристаллизации объема dx оно равно $C_ж(X - x)$, а после его кристаллизации

$$C_т\,dx + \big(X - (x + dx)\big)(C_ж + dC_ж).$$

Приравнивая эти части и пренебрегая членами второго порядка малости, получаем

$$(C_т - C_ж)\,dx = -dC_ж(X - x). \tag{3.5.1}$$

После замены $C_т = C_ж K_0$ имеем

$$(K_0 - 1)\ln(X - x) = \ln C_ж + (K_0 - 1)\ln X - \ln C_0. \tag{3.5.2}$$

После обратной замены $C_ж = C_т/K_0$ записываем уравнение направленной кристаллизации

$$\frac{C_т}{C_0} = K_0(1 - g)^{K_0 - 1} \tag{3.5.3}$$

где $g = x/X$ — доля закристаллизовавшегося слитка.

Логарифмируя уравнение (3.5.3), придем к выражению

$$\lg\frac{C_т}{C_0} = \lg K_0 + (K_0 - 1)\lg(1 - g). \tag{3.5.4}$$

С помощью этого выражения можно найти наклон прямой, равный $K_0 - 1$. Таким образом, можно найти коэффициент распределения *данной примеси*. Для этого необходимо в чистый расплав ввести изучаемую примесь, провести направленную кристаллизацию, разделить слиток на части и найти в них концентрацию примеси. Строя зависимость (3.5.3) или (3.5.4), далее можно найти коэффициент K_0. Обычно слиток должен быть достаточно длинным, чтобы разделить его на достаточно большое число (обычно 10) частей.

Уравнение зонной плавки

Эффективным способом очистки вещества является зонная плавка. Зонная плавка заключается в создании и перемещении узкой расплавленной зоны вдоль твердого поликристаллического или монокристаллического стержня.

При расплавлении зоны и последующем ее движении от одного конца слитка к другому первый же закристаллизовавшийся слой будет либо обедненным примесью при $K_0 < 1$, либо обогащенным ею при $K_0 > 1$.

Из рассмотренной диаграммы состояния следует правило: если примесь B *понижает температуру плавления основного* вещества A, то она продвигается в том же направлении, что и зона; если же *повышает*, то *примесь* перемещается в противоположную сторону.

Получим уравнение для распределения примеси для одного перемещения зоны.

На *рис.* 3.5.3 слева показан участок слитка с двумя близкими положениями расплавленной зоны. Объем зоны V, $ABCD$ —

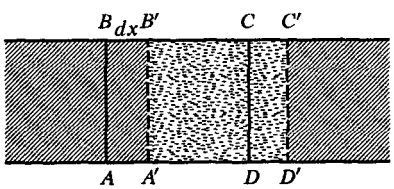


Рис. 3.5.3. Зонная плавка

исходное положение зоны, а $A'B'C'D'$ — после того, как она переместилась и закристаллизовалась в объеме dx. При этом количество примеси не может измениться в объеме $ABC'D'$, и уравнение ее баланса записывается в следующем виде:

$$C_{\text{ж}}V + C_0\,dx = C_{\text{т}}\,dx + (C_{\text{ж}} + dC_{\text{ж}})V. \qquad (3.5.5)$$

Упрощая выражение (3.5.5) и произведя замену $C_т = K_0 C_ж$, получаем

$$(C_0 - K_0 C_ж)\, dx = dC_ж V.$$

Интегрируя и используя граничное условие: $x = 0$, $C_ж = C_0$, после обратной замены, $C_ж = C_т/K_0$, находим

$$x = \frac{V}{K_0} \ln \frac{C_0(K_0 - 1)}{C_т - C_0},$$

или

$$\frac{C_т}{C_0} = 1 + (K_0 - 1) \exp(-K_0 Z), \qquad (3.5.6)$$

где $Z = x/V$ — число зон, укладывающихся в закристаллизовавшейся части слитка.

Выражение (3.5.6) верно для всех зон, кроме последней, которая затвердевает, как участок расплава при направленной кристаллизации.

Устройство для направленной кристаллизации и зонной плавки

Основная часть установки состоит из устройства (рис. 3.5.4) с медленно перемещающейся платформой. Перемещение платформы производится с помощью мотора и редуктора, позволяющего изменять скорость перемещения ампулы или лодочки с веществом.

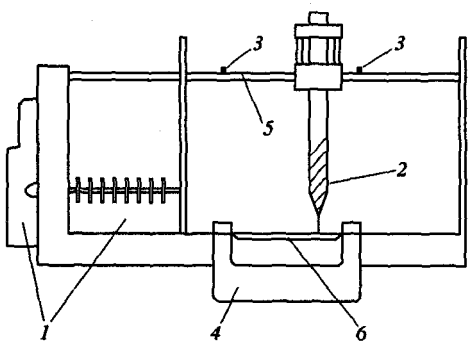


Рис. 3.5.4. Общий вид экспериментальной установки:
1 — мотор и редуктор, *2* — нагреватель, *3* — переключатели направления движения, *4* — холодильная емкость, *5* — винтовая передача, *6* — лодочка со слитком льда

Для направленной кристаллизации воды наиболее простым способом является медленное выталкивание лодочки с водой через отверстие в раме окна на морозный воздух. Очевидно, такой способ пригоден только в зимнее время.

Сначала в воду добавляется определенное количество примеси. Примесью могут служить красители или неорганические соли с хромофорными ионами ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ и т. п.). Затем проводится направленная кристаллизация. Полученный слиток льда разделяют на части. После таяния образцов растворы фотометрируются для получения данных о распределении примеси вдоль слитка. Результаты измерений сопоставляются с теоретическими выражениями, и определяется коэффициент распределения примеси. Для проведения зонной плавки окрашенная вода замораживается в горизонтальной лодочке. Затем лодочку медленно протягивают через кольцевой нагреватель.

В качестве холодильника в зимнее время может использоваться пространство между рамами. После одной зонной плавки образец разделяется на части и проводится фотометрический анализ.

Проведение направленной кристаллизации воды и зонной плавки льда значительно усложняется при комнатной температуре. Для успешного проведения операций по очистке требуется использование охлаждающих смесей. Трудности использования охлаждающих смесей состоят в том, что они со временем меняют свойства. Надежное поддержание низкой температуры обеспечивается в течение только 4–5 ч. При этом в качестве холодильника используется теплоизолированная емкость с загрузкой не менее 1 кг охлаждающей смеси. Наиболее доступной и достаточно эффективной охлаждающей смесью является смесь 33 г хлористого натрия и 100 г мелко измельченного льда. Первоначальная температура, получаемая при этом, достигает $-21\,^{\circ}C$.

Поглощение света веществом

Для измерения распределения примеси после зонной плавки и направленной кристаллизации в работе используется фотометрический анализ растворов с разным содержанием примеси.

Прохождение света через вещество ведет к появлению колебаний электронов среды под действием электромагнитного поля световой волны и сопровождается потерей энергии, затрачиваемой на возбуждение колебаний электронов.

Если на поверхность вещества падает параллельный пучок интенсивностью I, то по мере проникновения света в вещество интенсивность будет ослабляться. Опыты показывают, что такое ослабление происходит согласно закону

$$I = I_0 \exp(-kd), \tag{3.5.7}$$

где I_0 — интенсивность падающего света, d — толщина поглощающего слоя вещества, k — коэффициент поглощения, зависящий от природы вещества и длины волны. Изменение k с длиной волны показывает спектральную зависимость поглощения среды. Гра-

фики $k(\lambda)$ и $I(\lambda)$ при прочих постоянных условиях дают полное представление о поглощении света в исследуемой среде.

Спектры поглощения $k(\lambda)$ или $I(\lambda)$ твердых тел и жидкостей (включая растворы) дают плавный ход коэффициента k, т. е. широкие полосы поглощения.

Общая закономерность $I = I_0 \exp(-kd)$ была установлена экспериментально и обоснована теоретически Бугером в 1729 г. и носит название закона Бугера. Он выполняется для подавляющего числа веществ. Бугер рассмотрел также поглощение света средой, когда поглощение определяется не только толщиной слоя, а массой вещества, имеющегося в нем. Это заключение Бугера имеет практическое значение, поскольку поглощение света молекулами, растворенными в непоглощающем растворителе, пропорционально числу поглощающих молекул. Другими словами, коэффициент поглощения k пропорционален концентрации растворенного вещества: $k = \gamma C$, и обобщенный закон Бугера примет вид

$$I = I_0 \exp(-\gamma C d), \tag{3.5.8}$$

где γ — коэффициент, не зависящий от концентрации и характерный для молекулы поглощающего вещества.

Утверждение, что величина γ не зависит от концентрации, носит название закона Бера. Суть его в том, что на поглощение одной молекулы не влияют другие. Очевидно, это верно, только если растворы разбавленные и молекулы действительно не взаимодействуют друг с другом.

Законы Бугера и Бера используются для быстрого определения концентрации молекул в растворах. Для этого используются специальные приборы: калориметры и фотометры.

Фотометрирование растворов

Для проведения фотометрического анализа распределения примеси может быть использован фотометр ФМ-56.

Принцип действия прибора основан на уравнивании двух световых потоков путем изменения одного из них с помощью диафрагмы с переменным отверстием, изображение которой проектируется в зрачок глаза наблюдателя.

Два световых пучка I и II (рис. 3.5.5) попадают в прибор через две диафрагмы *1* и *2*, связанные с измерительными барабанами *3* и *4*.

Оптической системой прибора эти два пучка сводятся вместе и направляются в глаз наблюдателя, который видит поле зрения в форме круга, разделенного линией на две половины, имеющие различную (в общем случае) яркость. Яркость левой части поля определяется световым потоком, проходящим через правую диафрагму, а яркость правой части поля зависит от светового потока,

проходящего через левую диафрагму. Если диафрагмы *1* и *2* одинаково освещены и в одинаковой мере раскрыты, то яркости обеих половин поля зрения будут одинаковы.

Если при равенстве яркостей обеих половин поля зрения на пути одного светового потока, например I, поместить объект, частично поглощающий свет, то фотометрическое равенство нарушится, так как поле II станет менее ярким. Для того чтобы

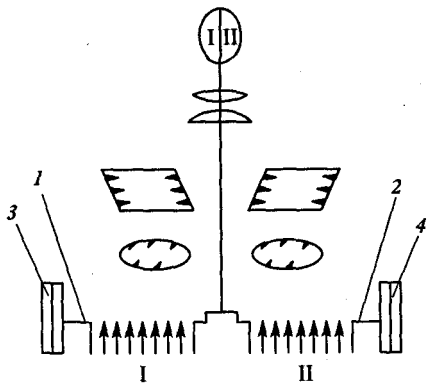


Рис. 3.5.5. Ход световых пучков в фотометре

уровнять поля, необходимо уменьшить яркость поля II. Уменьшение яркости поля II осуществляется изменением отверстия диафрагмы, через которую проходит световой поток II.

На измерительных барабанах, связанных с диафрагмами, нанесено отношение (в %) площади S отверстия диафрагмы при данном ее раскрытии к площади S_0 при максимальном ее раскрытии. Так как световой поток равномерного пучка света, проходящего через диафрагму, пропорционален площади ее раскрытия, то отношение площадей отверстий диафрагм даст отношение потоков I и II.

Когда слой вещества пропускает падающее на него излучение без заметного рассеивания, то коэффициент пропускания $\tau = I/I_0$ слоя может быть определен по отношению яркости поверхности, видимой через слой, к яркости той же поверхности, наблюдаемой непосредственно. В этом случае изменение отсчета по шкале барабана прибора ФМ-56 может служить мерой коэффициента пропускания (или оптической плотности) прозрачного (т. е. нерассеивающего) слоя.

Оптической плотностью образца называется отрицательный натуральный логарифм коэффициента пропускания, т. е. $D = -\ln \tau$.

Прибор позволяет оценить отношение плотности окрашенных растворов по отношению к неокрашенному. При малых концентрациях примеси указанное отношение, как следует из (3.5.8), пропорционально количеству примеси в образце данной толщины. Для выделения в световом потоке света определенных длин волн служат светофильтры.

Задание

1. Провести зонную плавку льда или направленную кристаллизацию воды, содержащие окрашенные примеси.
2. Построить график зависимости оптической плотности раствора с примесью от длины волны света.
3. Построить график зависимости оптической плотности растворов от концентрации примеси с использованием оптимального светофильтра.
4. Разделить образец льда после зонной плавки или направленной кристаллизации на части и провести фотометрический анализ получившихся образцов воды.
5. Построить экспериментальное распределение примеси вдоль слитка.
6. Оценить коэффициент распределения примеси.

Контрольные вопросы

1. Поясните возможности очистки вещества с помощью равновесных диаграмм состояния двухкомпонентных систем.
2. Какие существуют способы кристаллизационной очистки вещества? Дайте им качественные характеристики.
3. Как оценить коэффициент распределения примеси в опытах по кристаллизации?

Список литературы

1. Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ.—М.: Мир, 1965.
2. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.—Л.: Химия, 1977.
3. Вильке К. Т. Выращивание монокристаллов.—Л.: Недра, 1977.
4. Ландсберг Г. С. Оптика.—М.: Наука, 1976.

3.6. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЧОХРАЛЬСКОГО И КИРОПУЛОСА

В. Н. Портнов

Цель работы состоит в ознакомлении с одним из наиболее широко применяемых способов выращивания из расплавов монокристаллов металлов и полупроводников.

Общие характеристики метода Чохральского

Метод Чохральского имеет две важные отличительные особенности выращивания кристаллов из расплава:

1) граница раздела кристалл–расплав не находится в контакте с тиглем;

2) хотя расплав содержится в тигле, этот тигель не служит в качестве формы для кристалла.

Отсутствие каких бы то ни было механических ограничений со стороны формы — очень важное преимущество данного метода, который позволяет получать кристаллы, имеющие высокую степень кристаллического совершенства. Термические условия при вытягивании кристаллов по Чохральскому очень сложны. Граница раздела кристалл–расплав может быть вогнутой, плоской или выпуклой в сторону расплава и может располагаться намного выше поверхности основной массы расплава в зависимости от конкретных условий роста.

После того как установился контакт между затравкой и расплавом начинается вытягивание кристалла. Диаметр растущего кристалла обычно сначала уменьшают (делают «шейку»), увеличивая либо температуру расплава, либо скорость вытягивания, либо то и другое одновременно. Это делается для того, чтобы уменьшить вероятность прорастания дислокаций из затравки в вытягиваемый кристалл, хотя наличие этой процедуры и означает некоторое усложнение процесса выращивания, ибо для ее осуществления требуется изменение условий роста на некоторый период.

Затравление в методе Чохральского не представляет проблемы и, если нет подходящей затравки, часто монокристалл можно вырастить, используя в качестве затравки поликристаллический стержень. Поликристаллическую затравку можно получить, используя для локального переохлаждения расплава стержень из инертного металла.

На рис. 3.6.1 схематически представлена камера для вытягивания монокристалла.

По мере того как растущий кристалл становится длиннее изменяется и скорость теплопередачи через кристалл. Одновременно понижается уровень расплава в тигле. Это значит, что температурные условия в расплаве и на границе расплав–кристалл в процессе

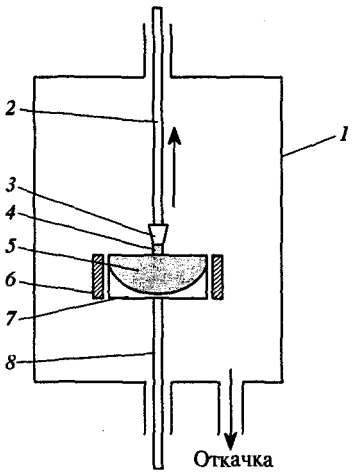


Рис. 3.6.1. Схема ростовой камеры установки Чохральского:

1 — корпус, *2* — верхний шток, *3* — держатель затравки, *4* — затравка, *5* — расплав, *6* — нагреватель, *7* — тигель, *8* — нижний шток

роста непрерывно меняются. Если необходимо, чтобы диаметр растущего кристалла оставался постоянным, эти изменения тепловых условий должны быть скомпенсированы изменением температурной программы.

С точки зрения промышленного получения монокристаллов вытягиванием их из расплава метод Чохральского является наиболее производительным. Он предназначен для получения сравнительно совершенных кристаллов больших размеров. Тигель (обычно из высокочистого кварца) обогревается нагревателем сопротивления или токами высоких частот. Для создания равномерного теплового поля вокруг тигля помещают тепловые экраны из кварца, молибдена, тантала или графита. На конец охлаждаемого штока закрепляют затравку, которая может с контролируемой скоростью перемещаться вертикально и одновременно вращаться. Затравки определенного сечения и длины вырезают из монокристаллических слитков. Каждую затравку проверяют на ориентацию.

После расплавления материала температуру расплава в тигле поднимают несколько выше точки плавления. Затем опускают затравку в расплав и, немного повышая температуру, расплавляют часть затравки. После этого медленно снимают мощность на нагревателе до тех пор, пока не начнется кристаллизация на затравке. В этот момент включается механизм подъема затравки, и

монокристалл вытягивается из расплава. Диаметр выращиваемого монокристалла определяется тепловыми условиями в расплаве и скоростью подъема штока.

В установке для выращивания монокристаллов чрезвычайно сложно создать строгое симметричное поле. Практически в расплаве всегда имеются области с разной температурой. В такой среде монокристалл будет расти в направлении холодной стороны тигля, что приводит к его искривлению.

Для выравнивания температурного поля кристалл или тигель (или тот и другой вместе) вращают. Это позволяет выращивать симметричные слитки, даже если в расплаве имеются достаточно большие асимметричные градиенты. Выращенный монокристалл никогда не имеет строго цилиндрической формы.

На этой же установке для получения монокристалла можно применить метод Киропулоса. Его отличие заключается только в том, что расплав медленно охлаждается после того, как затравка проведена в контакт с расплавом. Вытягивания кристалла при этом не происходит.

Описание установки

Установка представляет собой металлический корпус цилиндрической формы. Корпус имеет двойные стенки для циркуляции охлаждающей воды. Постоянная температура воды поддерживается ультратермостатом. Камера имеет объем около 6 л. В корпусе находится смотровое окно, через которое наблюдают за ростом кристаллов. На верхней и нижней части установки смонтированы три электродвигателя СД-54 с редукторами для вращения нижнего и верхнего штоков и для обеспечения поступательного движения верхнего штока. Внутри камеры расположена нагревательная печь. На нижний шток с помощью переходной графитовой втулки надет тигель из стеклографита с контролирующей термопарой, которая подключена к измерительному прибору.

Для создания вакуума к установке подключен форвакуумный насос. Вакуум контролируется вакуумметром. С целью удобства для контроля за электрическими параметрами установки изготовлен пульт управления. Собирается установка после загрузки тигля исходным веществом и установки затравки в держатель. Разборка производится после каждого эксперимента с целью извлечения выращенного кристалла.

Ниже дано краткое описание основных частей установки. Установка имеет вакуумную линию. Она включает в себя следующие элементы: форвакуумный насос, вакуумметр с лампой ЛИМТ-3, соединительные вакуумные шланги и два вентиля.

Форвакуумный насос позволяет создавать вакуум в камере до $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Вакуум контролируется вакуумметром ВИТ.

Вентили дают возможность герметизации камеры от атмосферы и напуска воздуха в форвакуумный насос после работы последнего.

На рис. 3.6.2 показана термическая часть установки. В это устройство входят нагревательная печь, графитовый тигель, измерительная термопара, измерительный прибор.

Нагревательная печь представляет собой кварцевую трубку диаметром 70 мм и длиной 92 мм, вдоль которой уложена плоская спираль из молибденовой ленты. Сопротивление печи 12 Ом.

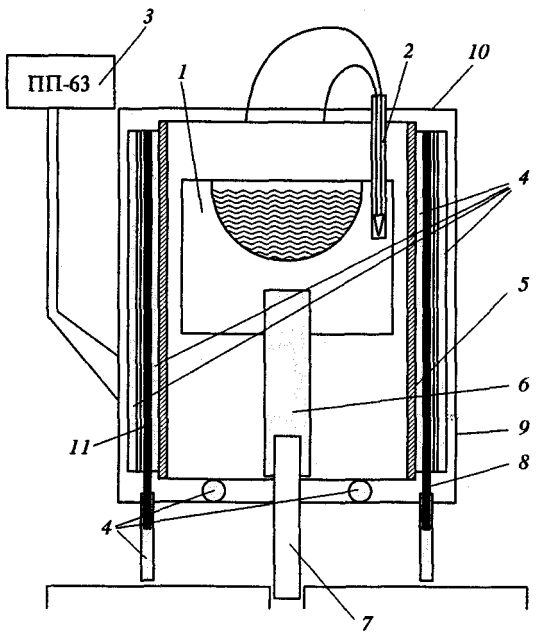


Рис. 3.6.2. Устройство термической части установки:

1 — графитовый тигель, *2* — термопара, *3* — измерительный прибор ПП-63, *4* — кварцевые трубки для ввода контактов нагревателя, *5* — кварцевая труба, *6* — графитовая переходная втулка, *7* — нижний шток, *8* — спираль нагревателя, *9* — металлический корпус печи, *10* — крышка корпуса, *11* — теплоотражающий экран

Между спиралью и металлическим корпусом печи установлен теплоотражающий экран. Выводы печи выведены через дно корпуса установки и подсоединены к выходу стабилизатора напряжения.

Стеклографитовый тигель имеет чашкообразную форму с объемом 50 мл. Для измерения температуры используется хромель-алюмелевая термопара. Она помещена в кварцевые трубочки. Выводы термопары также выходят через дно установки и через соединительные провода подключены к измерительному прибору.

На рис. 3.6.3 представлено устройство системы вращения и вытягивания штоков. Оно состоит из трех электродвигателей СД-54 с редукторами, верхнего и нижнего штоков.

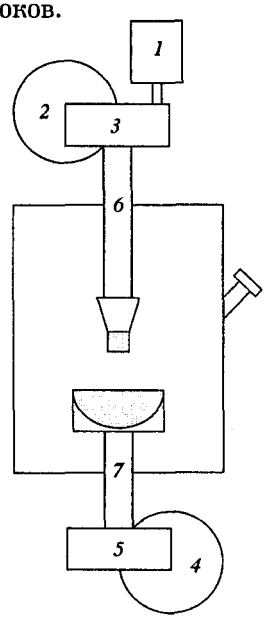


Рис. 3.6.3. Устройство системы вращения и вытягивания штоков:

1 — электродвигатель для подъема (опускания) верхнего штока, *2* — электродвигатель для вращения верхнего штока, *3* — редуктор, *4* — электродвигатель для вращения нижнего штока, *5* — редуктор, *6* — верхний шток, *7* — нижний шток

Электродвигатели СД-54 установлены на верхней (два электродвигателя) и нижней (один электродвигатель) части установки. Два верхних электродвигателя предназначены для создания вращения и одновременно поступательной скорости верхнего штока, на котором в держателе укреплена затравка. Нижний электродвигатель создает вращение нижнего штока, на котором укреплен тигель. Направления вращения верхнего и нижнего штоков противопололожны. В пульт управления входят стабилизатор напряжения, автотрансформатор, контролирующий вольтметр, тумблеры включения электродвигателей, общий выключатель, сигнальная лампочка (рис. 3.6.4).

Стабилизатор напряжения питает нагревательную печь. Напряжение нагревательной печи регулируется потенциометром стабилизатора и контролируется вольтметром.

Автотрансформатор служит для создания нужного питающего напряжения, так как электродвигатели рассчитаны на напряжение 127 В. Тумблеры, расположенные на лицевой панели, служат для включения электродвигателей.

Общий выключатель включает стабилизатор напряжения и автотрансформатор в цепь 220 В. Сигнальная лампочка показывает наличие напряжения на стабилизаторе напряжения и автотрансформаторе.

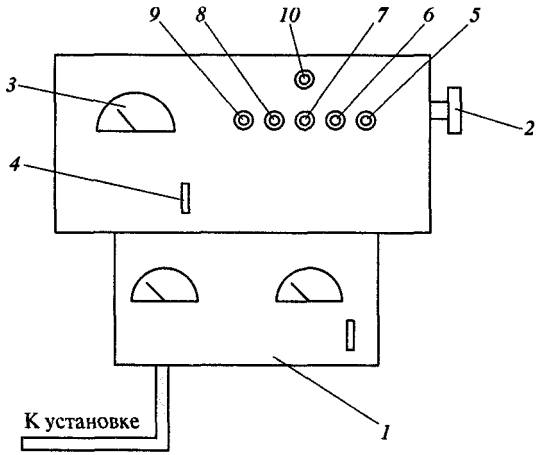


Рис. 3.6.4. Пульт управления:

1 — стабилизатор напряжения, *2* — ручка автотрансформатора, *3* — контролирующий вольтметр, *4* — общий выключатель, *5* — тумблер включения вращения нижнего штока, *6* — тумблер включения вращения верхнего штока, *7* — тумблер включения подъема (опускания) верхнего штока, *8* — тумблер переключения подъема-опускания, *9* — тумблер включения печи, *10* — сигнальная лампочка

Порядок включения установки и проведения эксперимента

После того как вещество, из которого вытягивается кристалл, загружено в тигель верхняя часть установки опускается и стягивается болтами. Вентиль перекрывается, чем достигается изоляция форвакуумного насоса от установки и атмосферы. Включается форвакуумный насос и проверяется его работа по показанию вакуумметра ВИТ-1А. Убедившись в исправности работы насоса, открывают клапан, соединяющий насос с установкой.

Работа насоса продолжается до создания нужного вакуума в установке. После чего закрывается клапан, изолирующий установку от атмосферы, и выключается насос. С помощью другого клапана напускается воздух в форвакуумный насос.

Затем включают выключатель на пульте управления и стабилизатор напряжения. Питающее напряжение печи устанавливается по показанию вольтметра. Нагрев тигля с веществом контролируется термопарой, соединенной с измерительным прибором. Включается в работу термостат, который осуществляет циркуляцию охлаждающей воды в установке.

После того как вещество расплавится в тигле опускают верхний шток с затравкой в расплав. Затравку несколько углубляют в расплаве с целью ее частичного расплавления. При установившейся температуре включают систему подъема верхнего штока,

а если нужно, то и одновременно его вращение. Убедившись через смотровое окно в том, что кристалл начинает расти до нужного диаметра, продолжают вести эксперимент. В случае же роста кристалла большего диаметра, чем это нужно, переходят на повышенную скорость вытягивания верхнего штока или повышают температуру расплава.

Если полученный кристалл по внешним признакам удовлетворяет требованиям экспериментатора, то выращивание прекращается быстрым вытягиванием его, в результате которого он отрывается от расплава. Затем установка отключается в обратном порядке.

После того как установка будет иметь комнатную температуру ее верхнюю часть поднимают. Осторожно, чтобы не повредить кристалл, отвинчивают держатель от верхнего штока вместе с выращенным кристаллом.

Производится новая загрузка, в держатель закрепляется затравка, верхняя часть установки опускается, стягивается болтами, и установка готова к проведению нового эксперимента.

Задание

Вырастить методом Чохральского и методом Киропулоса кристаллы одного из металлов: цинка, висмута, олова.

Подробно указать условия проведения опытов. Провести описание внешней морфологии полученных кристаллов. Выявить ориентацию кристаллов (или монокристалльных областей выращенных образцов) методом травления.

Контрольные вопросы

1. В каких случаях кристаллы из расплавов растут в виде многогранника?
2. Какие имеются методы выращивания из расплавов?
3. Каков механизм роста кристаллов из расплава?
4. Назовите основные ростовые дефекты кристаллов, возникающие при их выращивании из расплава.

Список литературы

1. Теория и практика выращивания кристаллов / Сб. под ред. Д.Е. Темкина, Е.И. Гиваргизова.—М.: Металлургия. 1968.
2. Маслов В.Н. Выращивание профильных полупроводниковых монокристаллов.—М.: Металлургия. 1977.
3. Вилькe К.Т. Методы выращивания кристаллов.—Л.: Недра, 1968.

3.7. ЗОНАРНОЕ И СЕКТОРИАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Цель работы — ознакомление с одним из основных дефектов ограненных кристаллов — секториальным и зонарным строением, определение некоторых количественных характеристик зонарной структуры.

Введение

Внутреннее распределение неоднородностей в кристалле зависит от его внешней формы и условий, в которых он рос. Так как кристалл растет последовательным наслоением вещества на его гранях, то имеется связь между его внешней и внутренней морфологией. Если известно, как с переменой условий роста меняется внешняя форма кристалла, то по признакам его внутренней морфологии часто можно восстановить ход изменений условий за все время роста кристалла.

Первичное распределение неоднородностей и примесей в каждом кристалле зависит:

1) от постепенного или периодического изменения внешних условий роста и выражается в зонарном (слоистом) строении кристалла;

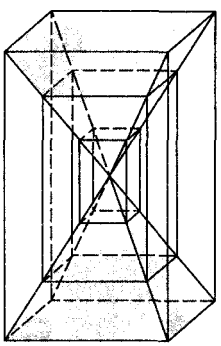


Рис. 3.7.1. Схема секториального строения кристалла типа «структуры песочных часов»

2) от индивидуальных поверхностных свойств каждой из развивающихся на кристалле граней и выражается в секториальном его строении.

Рост кристалла отложением вещества на его гранях позволяет во всяком реальном кристалле различать, наряду с хронологически последовательными слоями, также и области кристалла, образовавшиеся за все время роста отложением вещества на каждой из его граней. Для идеального случая роста, когда кристалл с момента зарождения остается подобным самому себе, эти области имеют форму пирамид, основаниями которых служат соответствующие грани кристалла (рис. 3.7.1). Вершины всех пирамид лежат в начальной точке роста кристалла. Стороны пирамид, которыми они граничат друг с другом, образуются последовательным перемещением ребер кристалла, а следы перемещения вершин кристалла являются ребрами этих пирамид.

Форма пирамиды роста какой-либо грани зависит от относительных скоростей роста самой грани, а также от окружающих ее граней. Медленно растущие грани имеют широкие пирамиды роста, быстро растущие — узкие и тонкие. Растущий кристалл покрывается гранями, имеющими наименьшие скорости роста. История роста кристаллов практически всегда может быть «расшифрована», если его рассматривать как сложение слоев и секторов.

Слоистость кристаллов, растущих из чистых растворов

Диффузия вещества к грани кристалла (объемная диффузия) — ведущее явление при кристаллизации. Объемная диффузия возникает как следствие снижения концентрации раствора вблизи кристалла при его росте. Рост кристалла происходит последовательным отложением слоев. Пока размеры кристалла невелики слои роста имеют повышенные скорости продвижения по поверхности по сравнению со скоростью возникновения новых слоев. При идеальном сохранении условий роста в растворе и на поверхности грани зонарная структура не должна образовываться, поскольку элементарные слои одинаковой высоты (в один параметр кристаллической решетки), двигаясь с одинаковой скоростью, последовательно заполняют всю площадь грани (рис. 3.7.2). Зонарная структура возникает при хронологическом изменении условий

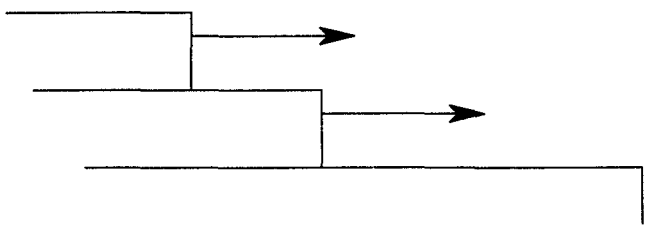


Рис. 3.7.2. Движение элементарной ступени

роста. За счет более быстрого образования у источника роста ступеней может в результате случайной неустойчивости возникнуть макроступень.

Питание торца ступени в окрестности наружного ребра лучше, чем в окрестности внутреннего, образующего входящий угол (рис. 3.7.3*а*). В результате торец макроступени не может распространяться, оставаясь плоским, и возникнет нависший над растущей гранью слой (рис. 3.7.3*б*), который и вызовет появление плоского включения, параллельного растущей грани. Плоские включения заполнены насыщенным раствором и имеют толщину, сопоставимую с высотой макроступени.

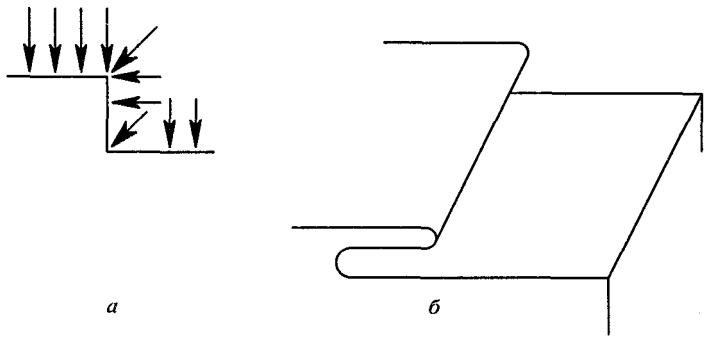


Рис. 3.7.3. Неравномерность питания торца макроступени (*а*) (вид в профиль) и образование вследствие этого нависающего слоя и плоского включения под ним (*б*)

Неравномерность диффузии также может приводить к тому, что слои по поверхности кристалла будут распространяться неравномерно, потеряют устойчивость и в результате будут иметь извилистые торцы (рис. 3.7.4).

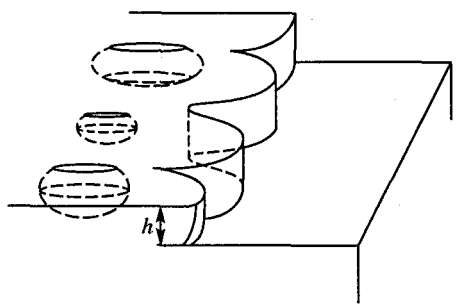


Рис. 3.7.4. Возникновение извилистого торца макроступени

За впадинами торцов будут оставаться мелкие цепочки включений раствора, перпендикулярные фронту ступеней.

При достаточно больших пересыщениях ступени испускаются вершинами или ребрами кристалла. Ступени разных высот имеют разные скорости и поэтому, двигаясь к центру грани, догоняют друг друга и сливаются. Поэтому средняя высота ступеней растет по мере удаления от вершины (ребра) кристалла и приближения к центру грани. Когда средняя высота ступеней достигает значения, отвечающего потере устойчивости торца ступени, начинается массовое образование включений. Этой критической высоты ступени достигают на некотором (зависящем от условий) критическом удалении от вершин и ребер. По мере увеличения кристалла включения образуются сначала в центральных участках грани. Условия

образования макроступеней и потеря их устойчивости на гранях различных индексов различны, и по отношению к распределению включений кристаллы также имеют секториальное строение. Временное изменение пересыщения и скорости роста ведет к зонарному распределению включений.

Известно, что в поверхностной кинетике, когда она определяет рост кристалла, может принимать участие слой воды, выполняющий функции сильно адсорбированной примеси. Наличием такого слоя на кристаллической поверхности, затрудняющего присоединение молекул собственного вещества, удалось объяснить наблюдаемую температурную зависимость скорости роста грани (0001) кварца в растворах. Рост грани пинакоида кварца происходит за счет независимых актов дегидратации собственной частицы и изломов на грани, причем адсорбирующиеся молекулы H_2O (скорее всего ОН-группы) конкурируют с собственными частицами.

Существенную часть связей пленки растворителя с кристаллом осуществляют ОН-группы, в среднем ортогональные поверхности. Кроме них имеются параллельные поверхности связи между частицами пленки. Тогда пленка должна иметь квазикристаллическую структуру. Такая пленка представляет для роста при низких пересыщениях практически непреодолимую преграду. При высоких пересыщениях она захватывается кристаллом. Таким образом, зонарная структура может быть вызвана присутствием на поверхности и захватом пленки растворителя.

Раствор с примесью

Примеси — небольшие добавки веществ, присутствующие в растворителе или веществе. Действие примеси складывается из влияния на процессы переноса в объеме и на явление кристаллизации на поверхности. Частицы примеси имеют иные размеры, чем те атомы и ионы, которые они могут замещать в кристалле. Вхождение примеси в кристалл способствует образованию дефектов. Примесь захватывается по-разному не только различными гранями, но и неодинаково в различные моменты роста одной и той же грани, главным образом, в результате изменений условий роста, например, пересыщения и температуры. В результате примесь распределяется слоями, что и дает зонарную структуру.

Примеси в кристаллах принято разделять на два сорта: структурные и неструктурные. Первые из них закономерно распространяются в кристалле, замещая основные частицы или внедряясь между ними, вторые — случайным образом. Структурные примеси могут входить в виде атомов, ионов или молекул. К неструктурным относятся нерастворимые механические частицы, скопления молекулярных примесей и т. п.

Для системы, состоящей из кристаллической и жидкой фаз и содержащей малое количество примеси, при равновесии концен-

трации примеси в объемах этих фаз подчиняются соотношению

$$K_0 = \frac{C_{K_0}}{C_G},$$

где C_{K_0} — равновесная концентрация примеси в кристалле, одинаковая для всего его объема, C_G — ее концентрация в жидкости на границе с кристаллом, K_0 — равновесный коэффициент распределения примеси.

В случае кристаллизации из пересыщенной среды с заметной скоростью равновесное распределение примеси, как правило, не достигается. Тогда для характеристики распределения используется неравновесный коэффициент захвата

$$K = \frac{C_K}{C_G},$$

где C_K — действительная концентрация примеси в объеме кристалла, отличная от равновесной.

Если кристалл растет послойно, коэффициент захвата K не будет равен равновесному коэффициенту захвата K_0 даже при интенсивном перемешивании среды. Для кристалла, растущего послойно, следует различать три равновесные концентрации примеси: объемную $C_{K_{0V}}$, поверхностную $C_{K_{0S}}$, краевую $C_{K_{0L}}$. Так что $K_{0V} < K_{0S} < 1$ при $K_0 < 1$ и $K_{0V} > K_{0S} > 1$ при $K_0 > 1$. При отложении очередного слоя равновесные концентрации примеси в объеме $C_{K_{0V}}$, в поверхностном слое $C_{K_{0S}}$ и в переднем ряду ступени $C_{K_{0L}}$ будут различны. Поэтому при быстром росте поверхностный слой переходит в объем и $C_{K_{0S}}$ становится неравновесной, поскольку она не равна $C_{K_{0V}}$. Передний ряд ступени переходит в поверхностный слой и снова в поверхностном слое получается отличающаяся от равновесной $C_{K_{0S}}$ концентрация примеси. И в самом переднем ряду при движении изломов может получиться неравновесная концентрация примеси C_{KL}, отличная от $C_{K_{0L}}$.

А. А. Чернов вычислил неравновесный коэффициент захвата примеси для ступени K_{KS}:

$$K_{KS} = \frac{K_{K_{0S}}}{1 + \sigma/a},$$

где $K_{K_{0S}}$ — равновесный коэффициент захвата примеси ступенью, отвечающий равновесной концентрации в поверхностном слое, σ — относительное пересыщение, a — постоянная, зависящая от частот присоединения и отрыва собственных и примесных частиц ($a > 0$, если примесные частицы сильнее адсорбируются в изломах, чем собственные, при $a < 0$ — наоборот). Таким образом,

в первом случае коэффициент захвата с увеличение пересыщения падает, а во втором случае растет (рис. 3.7.5).

Примесь, которая входит в кристалл в неравновесной концентрации, диффундируя в самом кристалле, стремится к равновесному распределению. Это явление называется диффузионной

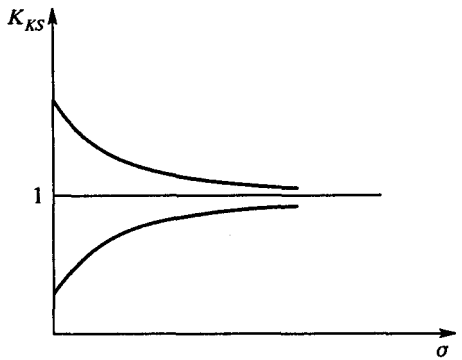


Рис. 3.7.5. Зависимость неравновесного коэффициента захвата примеси ступенью от пересыщения

релаксацией в кристалле. Для этого случая действительный (эффективный) коэффициент захвата в объеме кристалла и поверхностном слое вычисляется по формуле

$$K = K_0 + (K_{KS} - K_0) \exp\left(-\frac{D_i}{Vh}\right),$$

где K_0 — равновесный объемный коэффициент, K_{KS} — неравновесный коэффициент захвата примеси для поверхностного слоя, D_i — коэффициент диффузии примеси в поверхностном слое кристалла, V — нормальная скорость роста грани.

Видно, что равновесное распределение примеси в кристалле достигается тем хуже, чем выше скорость V и больше высота ступени h, или чем меньше коэффициент диффузии для примеси в кристалле. Из этого выражения следует объяснение того факта, что при колебании пересыщения количество захваченной примеси также будет колебаться. Кроме того, за счет разных скоростей роста разных простых форм возникает секториальная структура, т. е. в одних пирамидах роста будет больше примеси, чем в других.

Следует учитывать также диффузионную релаксацию в объеме раствора. Если $K_0 > 1$, т. е. кристалл захватывает примесь в большем количестве, чем она содержится в окружающей среде, то слой раствора около кристалла при его росте обедняется примесью. Соответственно меньше примеси входит в кристалл. В результате неравновесный коэффициент распределения примеси меньше, чем

равновесный. Причем чем больше скорость роста, тем беднее приграничный слой раствора примесью (рис. 3.7.6).

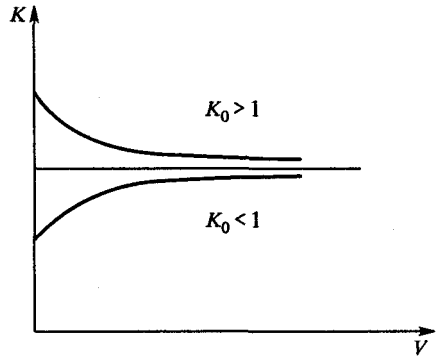


Рис. 3.7.6. Зависимость неравновесного коэффициента захвата от скорости роста при $K_0 > 1$ и $K_0 < 1$

При $K_0 < 1$ отталкиваемая примесь не успевает равномерно распределиться по объему жидкости. В результате вблизи растущей грани кристалла концентрация этой примеси оказывается повышенной.

Для случая диффузионной релаксации в объеме раствора действительный коэффициент захвата вычисляется по формуле

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)\exp(-V\delta/D_i)},$$

где V — нормальная скорость роста грани, δ — толщина диффузионного слоя примеси, D_i — коэффициент диффузии примеси в растворе.

Включение неструктурных примесей в кристалл определяется условиями питания граней кристаллизующимся веществом и кристаллизационным давлением. Кристаллизационным давлением называется максимально возможное давление растущей грани на препятствие при данном пересыщении. Оно затрудняет доступ в кристалл посторонних частиц. Кристаллизационное давление является следствием стремления кристаллизующихся частиц перейти в твердое состояние, встроиться в кристаллическую решетку. Несмотря на то, что с увеличением пересыщения кристаллизационное давление возрастает, захват неструктурных примесей повышается. Это объясняется тем, что условия питания того участка грани, к которому прилегает препятствие в виде частицы или пузырька, ухудшается по сравнению с открытыми участками. Это приводит к сильному снижению скорости роста закрытого участка по сравнению со скоростью роста участка открытого. Чем меньше

отношение скорости роста закрытого участка к скорости роста открытого участка грани, тем вероятнее врастание препятствия в кристалл. С уменьшением пересыщения и при более интенсивном перемешивании раствора указанное отношение возрастает, и вероятность врастания неструктурных примесей падает.

Задание

1. Построить схемы секториального и зонарного строения, которые должны получиться при росте кристалла:

а) кубической сингонии, имеющего грани куба и октаэдра;

б) тетрагональной сингонии с гранями призмы и бипирамиды.

2. Зарисовать картину секториального и зонарного строения кристалла (образец 1). По наклону межсекториальных границ определить, как изменились относительные скорости роста граней в течение роста этого кристалла. Для этого провести необходимые измерения.

3. Рассмотреть под микроскопом строение образца 2, вырезанного из кристалла алюмокалиевых квасцов, выращенного в присутствии хромокалиевых квасцов (кубическая сингония) как в естественном, так и в поляризованном свете (при скрещенных поляризаторах). Зарисовать и объяснить наблюдаемую картину. С помощью чувствительной пластинки оценить величину аномального двупреломления окрашенных зон.

4. Рассмотреть под микроскопом зонарное и секториальное строение образца 3, построить распределение зонных слоев по толщине, проведя соответствующие измерения.

Вопросы

1. Вывести формулу, определяющую соотношение между размерами двух соседних граней растущего кристалла с их относительной скоростью.

2. Как правильно вырезать из кристалла линзу с учетом его секториального и зонарного строения?

Список литературы

1. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов.—М.: Наука, 1973. С. 107, 108, 116, 117.
2. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов.—Л.: Недра, 1983. С. 39–58.
3. Чернов А.А., Кузнецов В.А. Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворителях и гипотеза адсорбционной пленки // Кристаллография. 1969. Т. 14, вып. 5. С. 879–883.
4. Современная кристаллография. Т. 3.—М.: Наука, 1980.

3.8. ВЫЯВЛЕНИЕ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Е. Л. Ким, В. Н. Портнов

Цель работы — освоить методику избирательного травления кристаллов, по форме ямок определить тип дефектов, а также плотность ямок травления для нескольких образцов.

Введение

Простейшим методом обнаружения дефектов в выращенных кристаллах является метод избирательного травления. При избирательном травлении поверхность кристалла приводят на определенное время в контакт со специально подобранным раствором. В результате на поверхности появляются так называемые фигуры травления: ямки, бугорки, канавки и т. п. Фигуры травления возникают в тех местах, где имеются нарушения структуры — дефекты.

Дефекты могут быть точечными (вакансии, примесные атомы), линейными (дислокации), поверхностными (секториальные и зонарные границы, границы блоков, стенки доменов, плоскости двойникования) и объемные (пустоты, пузырьки газа, включения раствора, твердые частицы).

Монокристаллы, как правило, выращивают на затравке, дефекты которой могут наследоваться, проникая во вновь выросшую часть кристалла. Источником дефектов служит также сама поверхность затравки, которая покрывается нарастающими слоями, образующими переходную нарушенную область (область регенерации). Далее, в зависимости от условий роста в кристалле возникают все перечисленные выше дефекты. Их могут вызывать резкие изменения температуры, пересыщения, осаждение на растущей поверхности чужих частиц, механические воздействия и т. д.

Все дефекты, образующиеся в процессе роста, называются ростовыми. В дальнейшем, при извлечении кристалла из кристаллизатора, при его хранении и обработке (разрезании, полировке, травлении и т. п.) в него могут быть внесены дополнительные нарушения.

Условия возникновения ямок травления

Ямка травления по-разному возникает и развивается (углубляется и расширяется) в зависимости от места на грани кристалла. Если травление происходит в месте, где кристалл не имеет дефекта, ямка начинается с акта образования двумерного зародыша растворения. Возникает ямка с плоским дном, глубиной элементарной ячейки или кратной ей величины (рис. 3.8.1*а*).

Затем края ямки раздвигаются путем тангенциального к поверхности движения слоев с некоторой скоростью V_τ. В случае идеальной поверхности ямки травления появляются равновероятно в

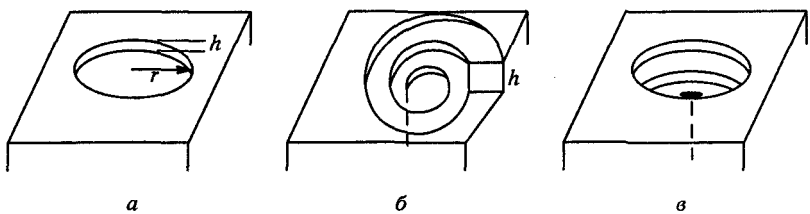


Рис. 3.8.1. Ямки травления на идеальной грани (*а*), в месте выхода винтовой дислокации (*б*), в месте выхода краевой дислокации (*в*)

разных местах. Углубления ямок происходит при появлении новых зародышей на плоском дне ямки, и частота появления этих зародышей определяет скорость углубления ямок, т. е. скорость нормального растворения V_n.

В месте выхода краевой дислокации картина растворения аналогична, но вероятность образования двумерного зародыша растворения повышается. Вместе с тем увеличивается и скорость нормального растворения. На первой стадии развития ямка принимает вид, показанный на рис. 3.8.1*в* выход винтовой дислокации приводит при травлении к ямке спиральной формы (рис. 3.8.1*б*), подобно тому как происходит образование спирального холмика роста.

Рассмотрим термодинамические условия возникновения ямки сначала на идеальной поверхности кристалла и рассчитаем энергию образования зародыша круглой формы радиусом r и глубиной h.

При появлении ямки (это происходит спонтанно) получается выигрыш в объемной энергии, равный $\pi r^2 h \Delta\mu/\Omega$, и затрата энергии на создание новой поверхности $2\pi r h\gamma$, где $\Delta\mu$ — разность химпотенциалов молекул в кристалле и растворе, Ω — объем молекулы, γ — краевая энергия.

Энергия образования зародыша радиуса r, таким образом, равна

$$\Delta\varphi = -\frac{\pi r^2 h \Delta\mu}{\Omega} + 2\pi r h \gamma. \qquad (3.8.1)$$

Критический размер зародыша растворения получается из условия $\partial(\Delta\varphi)/\partial r = 0$ и равен

$$r_{\text{кр}} = \frac{\gamma\Omega}{\Delta\mu}. \qquad (3.8.2)$$

При подстановке (3.8.2) в (3.8.1) находим энергию активации зародыша

$$\Delta\varphi_{\max} = \frac{\pi h \Omega \gamma^2}{\Delta\mu}. \qquad (3.8.3)$$

Графически процесс представлен на рис. 3.8.2 (кривая *1*). Из формулы (3.8.3) следует, что энергия образования зародыша тем

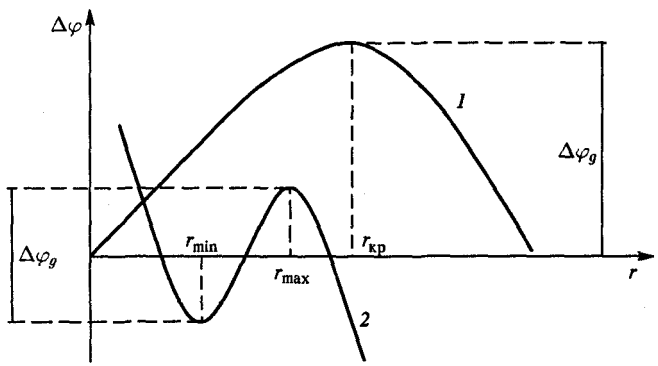


Рис. 3.8.2. Работа образования ямки травления на идеальной грани (*1*) и на винтовой дислокации (*2*)

ниже, чем больше $\Delta\mu$. Заметная скорость образования зародышей будет достигаться во всех равноценных для идеальной поверхности местах лишь при значительных величинах $\Delta\mu$.

Если на поверхность выходит линия дислокации, то в месте выхода дислокации объемная энергия кристалла увеличена. Тогда

$$\Delta\varphi_g = -\frac{\pi r^2 h \Delta\mu}{\Omega} + 2\pi r h \gamma - F_g, \qquad (3.8.4)$$

где F_g — энергия дислокации, состоящая из упругой энергии, равной $\pi D b^2 \ln(r/\rho_0)$, и энергии ядра $F_{\text{яд}}$.

При этом $D = G/[4\pi(1-\sigma)]$ для краевой дислокации и $D = G/(4\pi)$ для винтовой дислокации. Здесь G — модуль сдвига,

b — величина вектора Бюргерса, σ — коэффициент Пуассона, ρ_0 — радиус дислокации, приближенно равный $2b$. Итак, на этот раз энергия образования равна

$$2\pi rh\gamma - \frac{\pi r^2 h\Delta\mu}{\Omega} - hDb^2 \ln\frac{r}{\rho_0} - F_{\alpha g}. \qquad (3.8.5)$$

Учет энергии дислокации приводит к энергетической выгоде образования ямок травления в местах выхода дислокаций на поверхность.

Действительно, покажем это для частного случая, когда можно не учитывать $F_{яд}$.

Из условия

$$\frac{\partial(\Delta\varphi_g)}{\partial r} = 2\pi h\gamma - \frac{2\pi rh}{\Omega}\Delta\mu - \frac{hDb^2}{2} = 0$$

получаются два значения радиуса зародыша на дислокации:

$$r_{min} = \frac{r_{кр}}{2}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\rho}{r_{кр}}}\right) \quad \text{и} \quad r_{max} = \frac{r_{кр}}{2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\rho}{r_{кр}}}\right),$$

где $\rho = Db^2/(2\pi\gamma)$, а $r_{кр}$ — критический радиус круглого зародыша при отсутствии дислокации.

При этом при $r_{\min}$ достигается минимальное, а при $r_{\max}$ — максимальное значение $\Delta\varphi$ (см. рис. 3.8.2, кривая *2*).

Работа образования зародыша в месте выхода дислокации $\Delta\varphi_g$ получается из разности $\Delta\varphi$ для $r_{\min}$ и $r_{\max}$, и она оказывается меньшей, чем таковая для идеальной поверхности. Частота появления зародышей травления на дислокации увеличивается и скорость нормального травления V_g (*скорость углубления ямки на дислокации*) повышается, т. е. V_g становится больше V_n для идеальной поверхности.

Условие видимости ямок травления и соответствие их дислокациям

На рис. 3.8.3 показана схема формирования видимой ямки травления. Из рис. 3.8.3 следует, что видимая ямка образуется, если скорость V_n или V_g достаточно велика по сравнению с V_τ. В этом *случае ямка образуется не слишком пологой.* Точнее, необходимо, как показывает опыт, чтобы $V_{n,g}/V_\tau \geqslant 0{,}1$. В этом случае ямка легко наблюдается в микроскоп. Специфичность растворов для травления дислокаций (травителя) заключается как раз в том, что в них входят такие химические соединения, которые уменьшают V_τ.

В одной из ранних экспериментальных работ по избирательному травлению детально описывается образование ямок травления. Было установлено, что слабый раствор FeF_3 вызывает пирамидальные ямки травления на гранях кристаллов LiF. Эти ямки

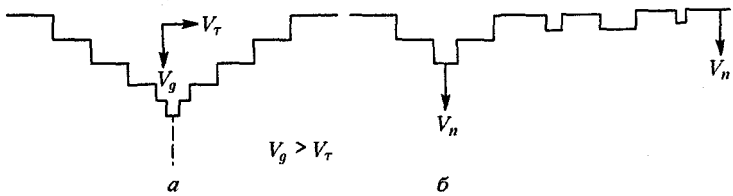


Рис. 3.8.3. Формирование ямок травления в месте выхода дислокаций (*а*) и в отсутствии ее (*б*)

соответствуют выходам дислокаций. На дислокациях, только что вызванных пластической деформацией, появляются четкие ямки. На старых дислокациях, на которых успевают осаждаться примеси, ямки выражены менее резко. Ребра ямок были параллельны направлению [100] кристалла. Симметрия ямок соответствует симметрии грани. По форме ямок можно приближенно определить ориентацию линии дислокации по отношению к поверхности. На рис. 3.8.4 представлена плоскость скольжения, линии дислокации и соответствующие ямки травления.

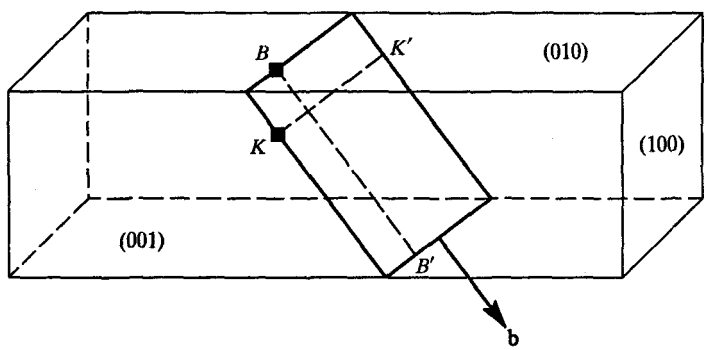


Рис. 3.8.4. Дислокации в кристалле:

BB' — винтовая дислокация, KK' — краевая дислокация, $\mathbf{b}$ — вектор Бюргерса, A — плоскость скольжения

Если дислокация в процессе травления перемещается, то ямка не углубляется, а растет в боковом направлении, образуя усеченную пирамиду. После ухода дислокации ямка при травлении продолжают углубляться, но остается плоскодонной.

Четкость картины зависит от концентрации FeF_3 в травящем растворе, от пересыщения раствора или движения кристалла в нем, от времени травления, температуры и т. д. Ямки с большой долей вероятности соответствуют дислокации, если, как показано и в последующих работах, получаются следующие данные по травлению.

1. На двух поверхностях одного скола кристалла образуются почти идентичные картины травления.

2. Травитель выявляет несколько типов дефектов. Остроконечные ямки соответствуют дислокациям, плоскодонные и другие — прочим дефектам.

3. Все дислокации в выращенном кристалле травятся с почти одинаковой скоростью.

4. По симметрии ямок травления можно определить угол между линией дислокации и поверхностью кристалла.

5. Если при непрерывном механическом воздействии дислокация уходит из данного места, остроконечная ямка становится плоскодонной.

6. Кристаллы с низкой плотностью ямок травления дают дифракцию рентгеновских лучей такую, которая предсказывается теорией для почти совершенных кристаллов, в то время как кристаллы с высокой плотностью ямок травления дают дифракцию как для несовершенных кристаллов.

Задание

1. Подготовка образца для избирательного травления.

С помощью нитяной пилы отделите от кристалла KH_2PO_4 пластинку, перпендикулярную оси Z (Z-срез). Проведите полировку образца, используя полирующий раствор. Осмотрите поверхность образца, сделайте соответствующие зарисовки.

2. Получение ямок травления.

Подобрав режим травления, получите ямки травления. Опишите форму, размеры, симметрию, ориентацию ямок и т. п. Зарисуйте картину травления. Применяя повторное травление, определите ямки, соответствующие выходам дислокаций, подсчитайте их плотность. Изобразите примерное расположение линий дислокаций в образце.

3. Влияние механического и термического воздействий.

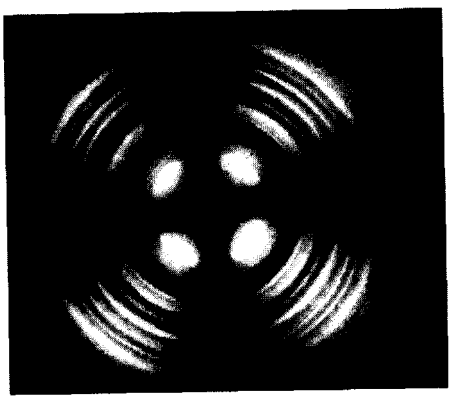
В выбранном месте образца сделайте легкий укол иголкой. Проведите травление. Нагрейте образец до 50 °C и быстро охладите его до комнатной температуры. Вновь проведите травление. Проанализируйте, как изменится дислокационная структура при этих последовательных воздействиях.

Список литературы

1. Пшеничнов Ю. П. Выявление тонкой структуры кристаллов.—М.: Металлургия, 1974.
2. Элементарные процессы роста кристаллов / Сб. под ред. Г.Г. Лемлейна и А.А. Чернова.—М: ИЛ, 1959. С. 166.
3. Дислокации и механические свойства кристаллов / Сб. под ред. М.В. Классен-Неклюдовой и В.Л. Инденбома.—М.: ИЛ, 1960. С. 82.

РАЗДЕЛ 4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ



4.1. ИЗМЕРЕНИЕ СИЛЫ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является изучение явления двупреломления в кристаллах и освоение методики измерения силы двупреломления.

Введение

Общее свойство анизотропии атомной структуры кристаллов приводит к тому, что многие кристаллы являются *оптически анизотропными.* Наиболее важным проявлением оптической анизотропии кристаллов является *двойное лучепреломление.*

Явление двойного лучепреломления было открыто голландским ученым Э. Бартолином в 1669 г. Он обнаружил, что луч света, падающий на грань кристалла исландского шпата (кальцита $CaCO_3$), разделяется в кристалле на два луча (рис. 4.1.1). При

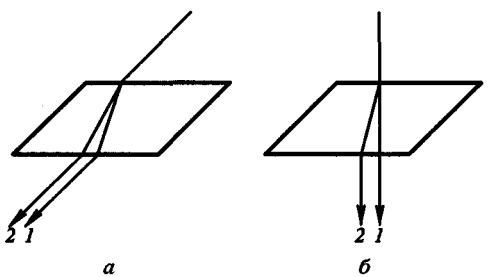


Рис. 4.1.1. Двойное лучепреломление в кристалле кальцита при косом (*а*) и перпендикулярном (*б*) к грани падении светового луча

этом в отличие от обычного преломления светового луча на границе раздела двух сред разделение происходит как при косом, так и при перпендикулярном к грани падении. Один из лучей в кристалле подчинялся обычным законам геометрической оптики (луч *1* на рис. 4.1.1). Он был назван *обыкновенным.* Показатель преломления на границе кристалл–воздух другого луча зависел от угла, под которым луч падал на грань кристалла. Такой луч получил название *необыкновенного.*

Явление двойного лучепреломления исчерпывающе описывается решениями уравнений Максвелла для электромагнитного поля световой волны в анизотропной среде. При этом диэлектрическая проницаемость кристалла, которая в основном определяет

его физические свойства, представляет собой симметричный тензор второго ранга. Будучи приведенным к главным осям, он может быть представлен в виде

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

Величины $n_1 = \sqrt{\varepsilon_{11}}$, $n_2 = \sqrt{\varepsilon_{22}}$, $n_3 = \sqrt{\varepsilon_{33}}$ называются *главными показателями преломления* кристалла.

Для практического использования и описания оптических свойств кристаллов используется поверхность, называемая *оптической индикатрисой*. Она представляет собой эллисоид, главные полуоси которого равны главным показателям преломления (рис. 4.1.2). Зная оптическую индикатрису, можно для заданного направления распространения поверхности равной фазы световой волны найти значения показателей преломления двух волн, распространяющихся в кристалле, а также направления поляризации этих волн. Это можно сделать следующим образом.

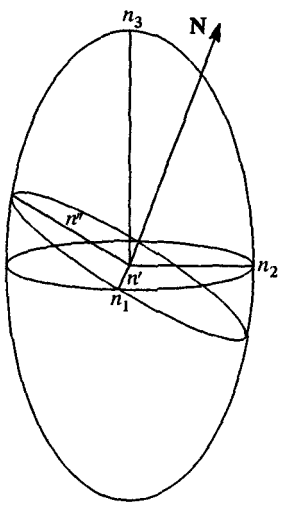


Рис. 4.1.2. Оптическая индикатриса одноосного кристалла

Пусть вектор **N** — нормаль к поверхности равной фазы падающей на кристалл световой волны. Проведем через центр эллипсоида сечение, перпендикулярное **N**. В сечении получится эллипс. Величины его полуосей равны показателям преломления n' и n'' для двух волн, распространяющихся в кристалле. Разность $\Delta n = n' - n''$ называется силой двупреломления в данном направлении.

Оптические свойства кристаллов тесно связаны с их симметрией. Кубические кристаллы оптически изотропны, т. е. с точки зрения двойного лучепреломления ведут себя так же, как некристаллические среды. Все главные показатели преломления для кубических кристаллов одинаковы, а диэлектрическая проницаемость представляет собой число. Для кристаллов тетрагональной и гексагональной (включая тригональную) сингоний тензор диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

и главные показатели преломления $n_1 = n_2 \neq n_3$. При этом оптическая индикатриса представляет собой эллипсоид вращения.

Нетрудно видеть, что в этом случае имеется одно направление — ось бесконечного порядка индикатрисы, — при распространении вдоль которого волна не испытывает двойного лучепреломления. Такое направление называется *оптической осью кристалла.* Поскольку для кристаллов средних сингоний такое направление одно, соответствующие кристаллы называются *одноосными.* Оптическая ось в этих кристаллах совпадает по направлению с осью третьего, четвертого или шестого порядков.

Кристаллы низших сингоний характеризуются тензором диэлектрической проницаемости общего вида, их главные показатели преломления в общем случае различны и оптическая индикатриса представляет собой трехосный эллипсоид общего вида. Из теории поверхностей второго порядка известно, что трехосный эллипсоид обладает двумя центральными круговыми сечениями. Отсюда следует, что для кристаллов низших сингоний характерны две оптические оси.

Ориентация оптической индикатрисы кристалла определяется его симметрией. Индикатриса, представленная на рис. 4.1.2, относится именно к двуосным кристаллам. Оси эллипсоида для двуосных кристаллов совмещаются с элементами симметрии — осями симметрии или нормалями к плоскостям симметрии, — если таковые имеются.

Для всех центральных сечений эллипсоида вращения одна полуось получившегося эллипса будет постоянна, а другая будет зависеть от ориентации сечения (его нормали) по отношению к оси вращения. Это означает, что для одноосных кристаллов один из показателей преломления (n' на рис. 4.1.2) не будет зависеть от направления распространения световой волны. Его значение будет определяться радиусом кругового сечения индикатрисы. Световая волна, распространяющаяся в одноосном кристалле и обладающая таким свойством, называется *обыкновенной.* Другой показатель преломлении n'' будет меняться от n_1 до n_3 в зависимости от ориентации вектора $\mathbf{N}$. Такая волна называется *необыкновенной.* Трехосный эллипсоид обязательно имеет два круговых сечения. Оптические оси двуосного кристалла совпадают с нормалями к круговым сечениям оптической индикатрисы. Угол между оптическими осями обычно обозначают $2V$.

В случае двуосного кристалла величины обеих полуосей эллипсов — центральных сечений индикатрисы — зависят от ориентации сечения, и обе волны в кристалле являются необыкновенными.

Для одноосных кристаллов различают случаи, когда индикатриса является вытянутой ($n_1 < n_3$) и сплюснутой ($n_1 > n_3$). В первом случае кристалл называется оптически положительным, во втором — отрицательным.

Обе волны, распространяющиеся в оптически анизотропном кристалле, линейно поляризованы. При этом направления по-

луосей эллипса — сечения оптической индикатрисы — указывают направления поляризации волн.

Метод измерения силы двупреломления кристаллов

Для измерения Δn в данной работе используется метод полосового спектра.

Для получения полосового спектра исследуемую кристаллическую пластинку вводят между скрещенными поляроидами. Линейно поляризованная световая волна, выходящая из первого поляроида, разделяется в кристалле на две волны, плоскополяризованные во взаимно перпендикулярных направлениях. Поскольку эти волны имеют разные показатели преломления, то при прохождении через пластинку толщиной d между ними возникает оптическая разность хода $d(n' - n'')$. Если свет белый, то для некоторого набора длин волн λ_0, λ_1, ..., λ_n будут выполняться условия

$$d(n' - n'') = \lambda_0 p = \lambda_1(p+1) = \ldots = \lambda_n(p+n), \qquad (4.1.1)$$

где p — некоторое целое число. Это условие означает, что для указанного набора λ_0, λ_1, ..., λ_n разность хода составляет целое число длин волн и световой пучок выходит из пластинки поляризованным в той же плоскости, которая задается первым поляроидом. Второй поляроид, скрещенный с первым, погасит эти линии. Этим погасаниям соответствуют темные интерференционные линии (полосы) в спектре.

Условие (4.4.1) можно переписать в виде

$$\lambda_0 p = \lambda_k(p+k).$$

Отсюда

$$p = \frac{k\lambda_k}{\lambda_0 - \lambda_k}. \qquad (4.1.2)$$

В случае экспериментальных измерений число p не равно целому числу. Это связано с ошибками измерений. Для уменьшения ошибок число p определяют для нескольких пар линий и усредняют. Одной из причин погрешностей является также зависимость разности $n' - n''$ от длины волны, т. е. наличие дисперсии двулучепреломления.

Зная среднее значение $\overline{p}$, можно вычислить силу двупреломления

$$\Delta n = n' - n'' = \frac{\overline{p}\lambda_0}{d}. \qquad (4.1.3)$$

За λ_0 принимают длину волны, соответствующую одной из первых линий погасания в красной области спектра.

Принцип действия и устройство монохроматора УМ-2

Длины волн, соответствующие темным линиям в полосовом спектре, могут быть измерены с помощью монохроматора УМ-2 или с помощью аналогичного прибора.

Универсальный монохроматор УМ-2 предназначен для различных спектральных исследований. С его помощью можно выделить монохроматические участки спектра в видимой и ближней инфракрасной областях. Рабочий диапазон длин волн 3800–10 000 Å. Оптическая схема монохроматора показана на рис. 4.1.3.

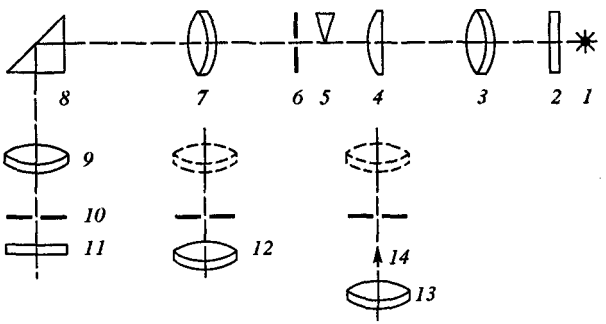


Рис. 4.1.3. Оптическая схема монохроматора:

1 — источник света; *2* — защитное стекло кожуха лампы; *3* — конденсор; *4* — линза; *5* — призма сравнения; *6* — входная щель; *7* — объектив коллиматора; *8* — диспергирующая призма; *9* — объектив зрительной трубы; *10* — съмная выходная щель; *11* — защитное стекло; *12* — окуляр 5$^{\times}$; *13* — окуляр 10$^{\times}$; *14* — указатель в фокальной плоскости зрительной трубы

Основные части монохроматора — коллиматор, призменный столик с поворотным механизмом и выходная труба. Свет через входную щель попадает на объектив коллиматора и параллельным пучком проходит диспергирующую призму. Под углом 90° к падающему пучку света помещается выходная труба монохроматора. Поворачивая призменный столик на различные углы относительно падающего пучка света, получают в выходной щели свет различной длины волны, проходящий через призму в минимуме отклонения.

В качестве входной щели коллиматора применена стандартная симметричная щель. Ножи входной щели установлены в фокальной плоскости объектива коллиматора. Ввиду того, что фокусное расстояние для каждой длины волны изменяется, предусмотрена возможность фокусировки объектива.

В обойме имеется окно с миллиметровой шкалой и нониусом, по которым определяется положение объектива коллиматора. Фокусировочное движение объектива производится специальным ма-

ховичком. Зависимость фокусировки от длины волны указана в аттестации прибора. Шкала фокусировки объектива освещается лампочкой, закрытой колпачком.

Столик с призмой установлен на нижнем рабочем столике с рычагом, получающим движение от микрометрического винта поворотного механизма. Ось вращения механизма собрана на шарикоподшипниках, что обеспечивает легкость и плавность поворота столика.

На барабане длин волн поворотного механизма нанесены относительные деления-градусы. Отсчет считывается против индекса, скользящего по спиральной канавке. Во время работы шкала и индекс освещаются лампочкой, которая питается от трансформатора.

Относительным единицам, которые считываются с отсчетного барабана, соответствуют длины волн в спектре в ангстремах (табл. 4.1.1).

Таблица 4.1.1. **Таблица пересчета отчетов по шкале барабана и коллиматора в длины волн монохроматора УМ-2**

Длина волны λ, Å	Отсчет по шкале	
	коллиматора	барабана
6907	9,3	2883°
5852	10,0	2480°
5770	10,0	2434°
5461	10,0	2256°
4916	10,0	1833°
4358	9,0	1168°
4046	8,5	615°

Свет, пройдя диспергирующую призму, попадает в объектив выходной трубы монохроматора.

Освободив маховичок, можно вынуть патрубок со щелью и заменить его патрубком зрительной трубы со сменными окулярами. В этом случае монохроматор превращается в спектроскоп постоянного отклонения.

В фокальной плоскости окуляра зрительной трубы имеется указатель с головкой, освещаемой лампочкой через сменные светофильтры; таким образом при работе в любой области спектра указатель может быть освещен светом нужной длины волны. Для регулировки освещения указателя на приборе установлен реостат с выключателем.

При работе с монохроматором используется лампа накаливания напряжением 12 В и мощностью 30 Вт, дающая сплошной спектр.

Для градуировки прибора служит ртутная лампа. Во время работы в лампе создается давление до 30 ат., поэтому обращаться с ней нужно осторожно.

Задание

Измерить силу двупреломления кристаллической пластинки кварца, дигидрофосфата калия или аммония, сегнетовой соли, рубина (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы

Изготовить или взять готовую плоскопараллельную пластинку исследуемого кристалла в нужной ориентации и поместить ее между скрещенными поляроидами на пути пучка белого света от лампы до входной щели монохроматора УМ-2. Подобрать условия для получения четкого полосового спектра. Провести измерения.

Экспериментальные данные удобно занести в таблицу следующего вида:

Номер полосы	λ_n, Å	$\lambda_n - \lambda_0$, Å	p
0			
1			
2			
. . .			

Далее необходимо вычислить силу двулучепреломления.

Контрольные вопросы

1. Как зависит сила двупреломления кристалла от длины волны света?

2. Как должна быть ориентирована пластинка для измерения оптического знака одноосного кристалла?

3. Как вычислить показатели преломления n' и n'' для произвольного направления в кристалле, если известны главные показатели преломления n_1, n_2 и n_3?

Форма отчета

Отчет по данной работе должен содержать: краткое описание метода и аппаратуры для измерения силы двупреломления, характеристику исследуемой кристаллической пластинки (вещество, ориентация, толщина), измеренную силу двупреломления, погрешности измерения, сравнение полученной величины с литературными данными.

Список литературы

1. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1958, 275 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975, 680 с.
3. Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике.—М.: Наука, 1958, 163 с.

4.2. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ В ПАРАЛЛЕЛЬНОМ СВЕТЕ

В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является изучение оптических явлений в тонких кристаллических пластинках в параллельном поляризованном свете.

Интерференционные явления в тонких кристаллических пластинках

Входя в двоякопреломляющий кристалл, луч света разделяется на два луча. Для каждого из них поверхность равной фазы ориентирована, вообще говоря, по-разному. При этом поверхности равной фазы ориентированы параллельно друг другу лишь в случае, если угол падения падающего на кристалл луча равен 0°. В случае достаточно узкого пучка и достаточно толстой кристаллической пластинки разделение лучей можно наблюдать визуально

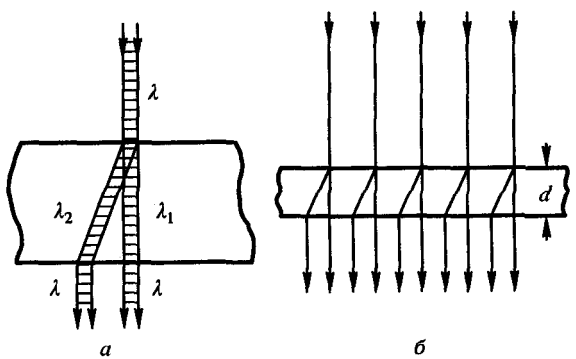


Рис. 4.2.1. Схема прохождения света через плоскопараллельную двупреломляющую пластинку

(рис. 4.2.1*а*). Достаточно широкие пучки после прохождения тонкой пластинки в основном перекрываются (рис. 4.2.1*б*). Именно этот последний случай имеет место, когда параллельный свет пропускается через тонкую плоскопараллельную пластинку, положенную на столик микроскопа.

Световые волны, соответствующие тому и другому световому пучку, проходят пластинку с разными скоростями, и после прохождения пластинки приобретают разность фаз

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d(n' - n''). \qquad (4.2.1)$$

Обе волны являются линейно поляризованными во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Выведем формулу интенсивности света, проходящего через систему поляризатор–кристалл–анализатор. Пусть поляризация световой волны, пропущенной поляризатором, направлена вдоль прямой OP (рис. 4.2.2).

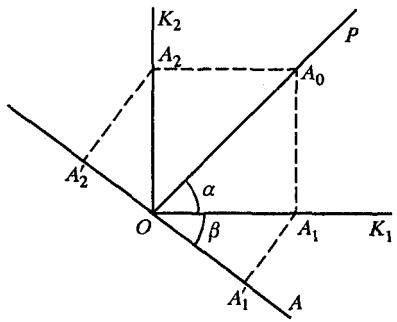


Рис. 4.2.2: К описанию системы поляризатор–кристалл–анализатор

Амплитуду световой волны, прошедшей поляризатор, обозначим через A_0. Пусть направления поляризации волн, распространяющихся в кристалле, параллельны прямым OK_1 и OK_2. Амплитуды этих волн равны соответственно $A_1 = A_0 \cos\alpha$ и $A_2 = A_0 \sin\alpha$. Анализатор, который пропускает электромагнитную волну с колебаниями, направленными вдоль OA, выделит компоненты $A_1' = A_0 \cos\alpha \cos\beta$ и $A_2' = A_0 \sin\alpha \sin\beta$. Между A_1 и A_2 имеется разность фаз, так что результирующее колебание может быть описано формулой $A = A_1' \cos\omega t + A_2' \cos(\omega t + \varphi)$. Используя векторную диаграмму или путем непосредственных вычислений, получаем

$$A^2 = A_1'^2 + A_2'^2 + 2A_1'A_2' \cos\varphi.$$

Заменяя $\cos\varphi$ на $1 - 2\sin^2(\varphi/2)$, приходим к следующей формуле:

$$A^2 = A_0^2 \cos^2(\beta - \alpha) - A_0^2 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2\frac{\varphi}{2}. \qquad (4.2.2)$$

Из этой общей формулы легко получаются выражения для двух частных случаев:

— николи скрещены, $\alpha - \beta = 90°$:

$$A_x^2 = A_0^2 \sin^2 2\alpha \sin^2\frac{\varphi}{2}, \qquad (4.2.3)$$

— николи параллельны, $\alpha - \beta = 0°$:

$$A_{\parallel}^2 = A_0^2 - A_0^2 \sin^2 2\alpha \sin^2\frac{\varphi}{2}. \qquad (4.2.4)$$

Если свет белый, то для каждой длины волны значение $\varphi/2$ и отношение A^2/A_0^2 будут своими. Поскольку разные участки спектра ослабляются в неодинаковой степени, то возникает интерференционная окраска. Результирующая интенсивность света для данной длины зависит от величины $\Delta = d(n' - n'')$. Следовательно, результирующая окраска определяется величиной Δ. При возрастании Δ появляются сначала все новые цвета, затем происходит повторение цветов в основном в одинаковой последовательности (цвета второго, третьего и т. д. порядков). Постепенно окраска тускнеет и при больших разностях хода исчезает совсем. В табл. 4.2.1 приведены данные об изменении окраски, наблюдаемой в скрещенных николях с увеличением разности хода.

Так как $A_x^2 + A_{\|}^2 = A_0^2$, то цвета, получаемые в параллельных и скрещенных николях, должны быть взаимодополнительными.

Формулы (4.2.2)–(4.2.4) позволяют объяснить изменение интерференционной окраски при изменении углов α и β, т. е. при вращении николей. Из формулы (4.2.3) следует, что интенсивность света в скрещенных николях обращается в нуль, когда $\alpha = 0$, т. е. когда направления колебаний в пластинке совпадают с *направлениями колебаний, пропускаемых николями*. Через кристалл при этом проходит лишь одна поляризованная волна.

Разность хода Δ можно измерить, совмещая две кристаллические пластинки. Пусть на пути светового пучка имеются две оптически анизотропные пластинки, расположенные так, что направления колебаний, пропускаемых той и другой, совпадают. Если при этом с направлением, которому в первой пластинке соответствует большее значение фазовой скорости v и длины волны и, следовательно, меньший показатель преломления n, совмещается направление второй пластинки с такими же характеристиками, то разности фаз и разности хода будут складываться, т. е. $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$. Если с указанными направлениями в первой пластинке будет совмещаться то направление во второй пластинке, которому отвечают меньшие v и λ, то разности хода и разности фаз будут вычитаться ($\Delta = \Delta_1 - \Delta_2$, $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$). В этом случае (в случае так называемой обратной параллельности пластинок) имеет место компенсация двупреломления. Компенсация называется полной, если разности фаз, возникающие в первой и во второй пластинке, численно равны. Если $\Delta_1 \neq \Delta_2$, то имеет место лишь частичная компенсация.

Методом компенсации можно измерить неизвестную разность хода. Для этого может служить кварцевый клин. Кварцевый клин представляет собой пластинку длиной 4–5 см и шириной 1 см, толщина которой равномерно возрастает от одного конца, где она близка к нулю, к другому, где она составляет 0,2–0,3 мм. Во избежание повреждений кварцевый клин вставляют между двух стеклянных пластинок. Одна сторона клина вырезается параллельно

Таблица 4.2.1. **Интерференционные цвета кристаллических пластинок**

Разность хода, нм	Цвет в скрещенных николях	Цвет в параллельных николях	Порядок цвета
0	черный	белый яркий	I
40	железо-черный	белый	
100	синеватый	желтовато-белый	
160	серо-голубоватый	буровато-белый	
220	светло-серый	буровато-желтый	
260	почти чисто белый	светло-красный	
275	бледный солнечножелтый	темный красно-бурый	
310	светло-желтый	индиговый	
330	яркий желтый	голубой	
430	буро-желтый	серо-голубой	
505	красно-оранжевый	голубовато-зеленый	
540	красный	бледнозеленый	
565	пурпуровый	светло-желто-зеленый	
575	фиолетовый	зеленовато-желтый	
590	индиговый	золотисто-желтый	II
660	небесно-голубой	оранжевый	
730	зеленовато-голубой	буровато-оранжевый	
750	зеленый	светло-карминово-красный	
830	светло-зеленый	пурпурово-красный	
845	желто-зеленый	фиолетово-пурпуровый	
870	зеленовато-желтый	фиолетовый	
910	чисто желтый	индиговый	
950	оранжевый	темно-голубой	
1000	яркий оранжево-красный	зеленовато-голубой	
1100	темный фиолетово-красный	зеленый	
1120	светлый синевато-фиолетовый	желто-зеленый	III
1150	индиговый	чистый желтый	
1260	зеленовато-голубой	красный	
1340	зеленый	буро-красный	
1375	ярко-зеленый	фиолетовый	
1430	зеленовато-желтый	серо-голубой	
1500	красный	зеленый	
1640	карминово-красный	зеленый	
1625	пурпуровый бледный	бледно-зеленый	
1655	фиолетово-серый	желтовато-зеленый	

оптической оси. Обычно, как это показано на рис. 4.2.3, оптическая ось направлена поперек клина; ей соответствует ось вращения оптической индикатрисы и показатель n_3, обозначаемый также n_e.

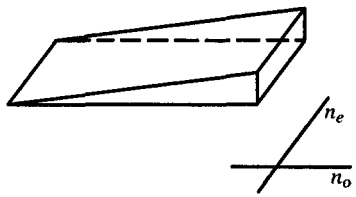


Рис. 4.2.3. Кварцевый клин

Показатели преломления $n_1 = n_2$, отвечающие обыкновенной волне, обозначают через n_o. На оправе клина стрелками показаны направления колебаний и величины показателей преломления. Для кварца $n_e = 1{,}553$, $n_o = 1{,}544$. Постепенно перемещая кварцевый клин, можно наблюдать смену цветов, приведенную в табл. 4.2.1 вплоть до спектра 3-го или 4-го порядка. Изменение окраски при возрастании Δ называется повышением окраски, противоположное изменение — понижением окраски.

Положив исследуемую пластинку на столик микроскопа и установив ее в положение обратной параллельности по отношению к клину, мы можем, постепенно вдвигая клин, добиться полной компенсации. Для измерения малых разностей хода применяется «чувствительная пластинка». Такие пластинки изготавливаются из гипса, и поэтому их иногда называют «гипсовые пластинки».

Чувствительная пластинка имеет толщину, соответствующую разности хода 540–580 нм, что близко к концу цвета первого порядка (см. табл. 4.2.1). В скрещенных николях при использовании белого цвета такая картина дает интерференционную окраску в виде красного или близкого к нему цвета. Если исследуемая разность хода невелика, то при наложении чувствительной пластинки получается один из цветов второго порядка при сложении разности хода и первого порядка — при вычитании.

Устройство поляризационного микроскопа

Важнейшими частями, которые превращают обычный микроскоп в поляризационный, являются поляризатор, анализатор и две линзы, предназначенные для исследований образцов в сходящемся свете. На рис. 4.2.4 изображена принципиальная схема поляризационного микроскопа. Зеркало S посылает лучи в направлении оптической оси микроскопа. Поляризатор P формирует линейно поляризованный свет. Несколько выше имеется длиннофокусная линза K (коллектор), которая превращает пучок попадающих на

нее расходящихся лучей в слегка сходящийся пучок. Назначение коллектора заключается в усилении освещенности поля зрения. Вслед за коллектором располагается диафрагма D.

Исследования кристаллов с помощью поляризационного микроскопа могут проводиться не только в параллельном или слегка сходящемся свете, и в сильно сходящемся свете. Для получения последнего служит собирающая линза L — так называемая линза Лазо, которая вводится в световой пучок с помощью поворотной ручки. Вся система: поляризатор–коллектор–диафрагма–линза Лазо может подниматься и опускаться с помощью кремальеры. Вся эта система, будучи опущенной до предела вниз, может быть отведена поворотом в сторону.

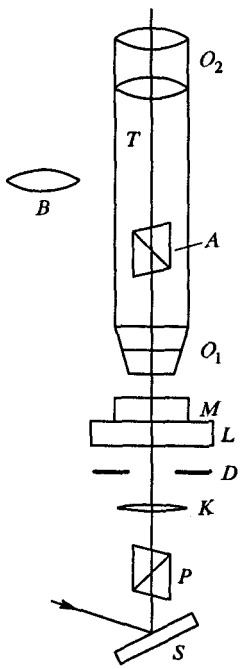


Рис. 4.2.4. Схема поляризационного микроскопа

В центре столика M микроскопа имеется круглое отверстие, над которым помещается исследуемый объект. Столик может вращаться вокруг оптической оси микроскопа. Для отсчета углов поворота на краю столика нанесены деления через 1°, а около края имеется нониус. В нужном положении столик может быть закреплен посредством упорного винта. У некоторых типов микроскопов верхняя часть столика может перемещаться с помощью микрометрических винтов поступательно в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Вслед за объективом в поляризационном микроскопе располагается анализатор. Он вделан в оправу и может быть выведен за пределы тубуса. Либо анализатор, либо поляризатор, а в некоторых типах микроскопов и оба могут плавно поворачиваться вокруг своей оси на 90° или на полный оборот. Это необходимо потому, что в процессе работы часто приходится менять угол между плоскостями поляризации света, пропускаемого поляризатором и анализатором. Выше объектива в тубусе сделана щель, в которую вводятся компенсаторы: кварцевый клин, чувствительная пластинка, пластинка в четверть волны и в полволны. Выше анализатора имеется диафрагма и дополнительная линза — линза Бертрана B, которая может выводиться за пределы тубуса. Она используется при наблюдениях в сходящемся свете. Наконец, в самом верху тубуса имеется окуляр.

Тубус микроскопа можно поднимать и опускать с помощью двух кремальер, одна из которых предназначена для резких перемещений тубуса, другая — для более тонких. У некоторых типов

микроскопов с помощью кремальеры может производиться перемещение линзы Бертрана или окуляра.

Станина микроскопа состоит из двух частей: массивной подставки и соединенной с ней посредством шарнира рукоятки. С рукояткой скреплены тубус и столик. Рукоятка, после того как опущена зажимная ручка, может быть повернута, система тубус–столик наклонена и закреплена в новом положении. В качестве поляризатора и анализатора в микроскопе обычно используются призмы Николя или одна и ее модификаций. Могут использоваться и другие типы поляроидов.

Призмы Николя изготовляются из кристаллов исландского шпата, представляющего собой прозрачные, без внутренних дефектов кристаллы кальцита $CaCO_3$. Они относятся к классу $D_{3d} = \overline{3}m$ и представляют собой одноосные отрицательные кристаллы с сильным двойным лучепреломлением. Показатель преломления для обыкновенной волны равен $n_o = n_1 = 1{,}658$. Минимальное значение показателя преломления для необыкновенной волны $n_e = n_3 = 1{,}486$. Оптическая ось направлена вдоль инверсионной оси третьего порядка. Кристаллы обладают совершенной спайностью по плоскостям ромбоэдра.

При изготовлении призмы николя ромбоэдр исландского шпата разрезается вдоль плоскости, проходящей перпендикулярно плоскости симметрии кристалла и составляющей с ребром ромбоэдра, лежащим в плоскости симметрии, угол 22°. Обе половинки склеиваются канадским бальзамом, имеющим показатель преломления $n = 1{,}54$. Луч света, падающий на грань призмы, разделяется на обыкновенный и необыкновенный. Если падающий луч параллелен ребру ромбоэдра, то обыкновенный луч претерпевает полное внутреннее отражение от прослойки канадского бальзама и поглощается оправой николя. Необыкновенный луч проходит во вторую половинку николя и выходит из него параллельно тому же ребру.

Задание

1. Подобрать объектив, наиболее подходящий для наблюдения интерференционной окраски. Рассмотреть и объяснить изменения интенсивности и характера интерференционной окраски кристаллической пластинки или однородно окрашенного участка ее в следующих случаях:

а) Вращение кристалла вместе со столиком при скрещенных николях.

б) Вращение кристалла в случае параллельных николей.

в) Вращение нижнего николя.

В исходном положении при скрещенных николях установить пластинку на максимальную яркость путем поворота столика на 45° из положения погасания.

2. Проследить за изменением окраски интерференционной картины при наблюдении ее в скрещенных николях при увеличении толщины пластинки:

а) Просмотреть кварцевый клин, положив его на столик микроскопа, выбрав наиболее подходящую ориентацию и хорошо сфокусировав микроскоп. Сопоставить цвета с табличными. Оценить разность хода в начале клина. Для сравнения просмотреть клин, вдвигая его в прорезь тубуса микроскопа.

б) Ознакомиться с интерференционными цветами при малой разности хода, использовав тонкий слой закристаллизованного маннита. Сопоставить наблюдаемые цвета с приведенными в начале табл. 4.2.1.

в) Проследить за изменением окраски кристаллической пластинки, имеющей ступенчатые сколы (гипс) при наблюдении ее в скрещенных николях. Выбрать участок, где с приближением к краю толщина существенно уменьшается. Сравнить цвета с табличными.

3. Проследить за явлениями сложения и вычитания разностей хода.

а) Имея две пластинки слюды, найти, добиваясь погасания, направления колебаний в каждом из них. Положить их друг на друга на столике микроскопа в параллельном положении, затем повернуть одну из них на 90°. Сравнить и объяснить полученные результаты.

б) Взять относительно толстую пластинку гипса, не обнаруживающую цветной интерференционной окраски, установить ее на столике микроскопа в положении погасания. Ввести в тубус микроскопа чувствительную пластинку. Объяснить полученный результат. Повернуть столик микроскопа вместе с пластинкой на 45° в ту и в другую сторону. Дать объяснение наблюдаемым изменениям интерференционной картины.

4. Найти методом компенсации разность хода Δ_1 в данной пластинке. Подобрать на пластинке однородный, ярко окрашенный участок, определить цвет этого участка. С помощью клина определить порядок спектра. Установить пластинку в положение погасания. Совместить направления колебаний в пластинке с направлениями колебаний в клине, который вдвигается в прорезь тубуса микроскопа под углом 45° к плоскости симметрии микроскопа. Для этого нужно повернуть пластинку на 45°. Постепенно вдвигая клин и пользуясь табл. 4.2.1, устанавливаем, как меняется окраска интерференционной картины. Если происходит повышение окраски, то исследуемую пластинку необходимо повернуть на 90° и заново начать вдвигать клин. Постепенному понижению окраски при уменьшении разности хода $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2$ отвечает смена цветов в порядке движения по табл. 4.2.1 снизу вверх. Для того чтобы получить компенсацию и прийти к началу таблицы,

разность хода Δ_1 не должна быть велика. Признаком компенсации служит обычно появление серой окраски. Убираем затем пластинку и, выдвигая клин, определяем порядок скомпенсированной окраски. Зная цвет интерференционной картины и порядок спектра интересующего нас участка, по табл. 4.2.1 находим Δ_1.

5. Найти неизвестную разность хода Δ_x с помощью чувствительной пластинки. Для этого устанавливаем исследуемую пластинку в положение погасания и вводим чувствительную пластинку. Поворачивая исследуемую пластинку от положения погасания в ту и в другую сторону на угол 45°, находим по табл. 4.2.1 разность хода $\Delta_1 = \Delta_0 + \Delta_x$ и $\Delta_2 = \Delta_0 - \Delta_x$, где Δ_0 — разность хода в чувствительной пластинке. Вычисляем Δ_x по формуле

$$\Delta_x = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}.$$

Контрольные вопросы

1. При каких условиях обыкновенный и необыкновенный лучи идут в параллельных направлениях?
2. Можно ли наблюдать интерференционные явления, если имеется только поляризатор и пластинка или только анализатор и пластинка?
3. Как сказывается на смене цветов угол при вершине клина?
4. Можно ли найти методом компенсации неизвестную разность хода, пользуясь монохроматическим светом? Как будут изменяться наблюдаемая интерференционная картина при постепенном вдвигании клина в прорезь тубуса микроскопа при наблюдении в монохроматическом свете?

Список литературы

1. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1958, 275 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975, 680 с.
3. Меланхолин Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов.—М.: Наука, 1970, 155 с.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ КОНОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является знакомство с методикой исследования оптических свойств кристаллов в сильно сходящемся свете (коноскопический метод).

Исследование кристаллической пластинки с помощью поляризационного микроскопа может основываться также на применении сходящегося пучка световых лучей. В этом случае говорят о коноскопическом методе исследования. Наблюдения в сходящемся свете при достаточно благоприятных условиях позволяют определить, является кристалл одноосным или двуосным, установить ориентацию оптических осей, найти угол между ними, определить оптический знак кристалла.

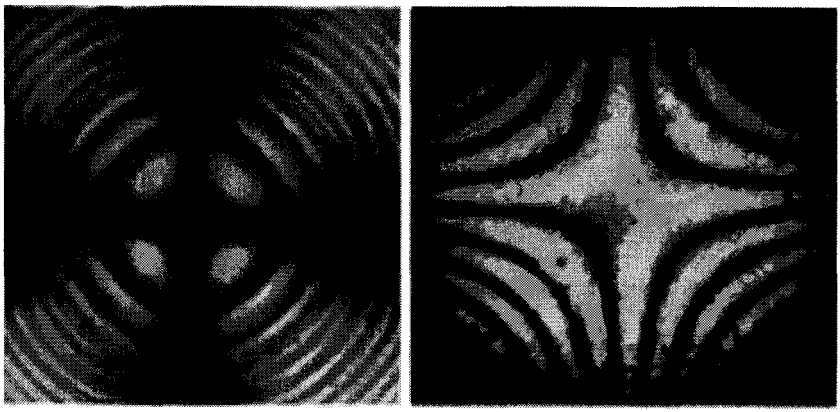
Условия наблюдения интерференционных явлений в кристаллах в сходящемся свете

Для получения сходящегося пучка световых лучей в поляризационном микроскопе необходимо ввести в действие дополнительную линзу, находящуюся ниже столика микроскопа (линзу Лазо) и поднять ее вместе со всем устройством, находящимся ниже столика микроскопа, до отказа вверх. Диафрагмы должны быть полностью открыты, николи скрещены. Коноскопическую картину можно видеть без верхней дополнительной линзы (линзы Бертрана), просто удалив окуляр. Картина получается, после фокусировки четкой, но мелкой. Введя линзу Бертрана и окуляр, мы можем увидеть ее в более крупном масштабе (рис. 4.3.1).

Коноскопическую картину легко получить и без поляризационного микроскопа. Для этого необходимо пропустить лазерный пучок через матовое стекло и кристаллическую пластинку. Картину можно наблюдать на экране, расположенном непосредственно за кристаллической пластинкой.

Фокусировка микроскопа на коноскопическую картину существенно отличается от фокусировки на рассматриваемый предмет. Поверхность рассматриваемого в микроскоп объекта будет четко видна, если лучи, выходящие из той или иной ее точки, пойдут после окуляра так, что, продолжая их в обратную сторону, они пересекутся, т. е. дадут мнимое изображение на расстоянии наилуч-

шего видения (25 см). Интерференционная картина в сходящемся свете получается в результате сложения колебаний всех волн, идущих после кристалла по одному направлению. Понятно, что в



а *б*

Рис. 4.3.1. Коноскопическая картина кристалла дигидрофосфата калия при ориентации оптической оси кристалла параллельно (*а*) и перпендикулярно (*б*) оптической оси поляризационного микроскопа

этом случае требуется иная фокусировка, чем фокусировка на поверхность предмета. Поэтому видя коноскопическую картину, мы не видим самого кристалла. Своеобразие фокусировки коноскопической картины проявляется также в необычной зависимости размеров наблюдаемой картины от увеличения объектива.

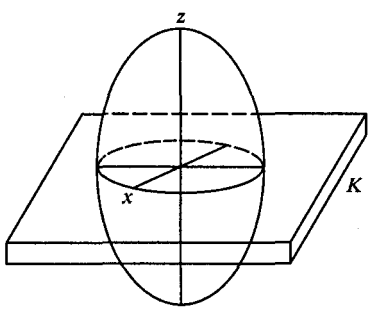


Рис. 4.3.2. Ориентация эллипсоида показателей относительно кристаллической пластинки

Для объяснения деталей коноскопической картины рассмотрим сначала простейший случай — прохождение сходящегося пучка через пластинку, вырезанную перпендикулярно оптической оси одноосного кристалла. Эллипсоид показателей при этом ориентирован так, как это показано на рис. 4.3.2.

Лучи, идущие вдоль оптической оси z, не претерпевают разделения на обыкновенный и необыкновенный. Соответственно в центре поля зрения, где они фокусируются, в скрещенных николях наблюдается темнота. Всякий наклоненный к оптической оси луч разделяется на два луча, и между обыкновенной и необыкновенной волнами, распространяющимися в одном направлении, возникает разность фаз, которая определяется формулой

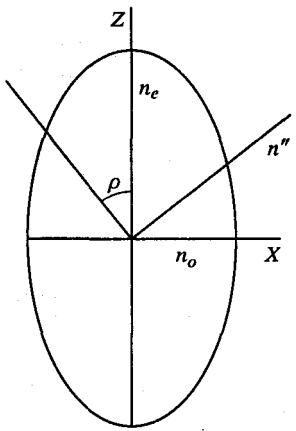


Рис. 4.3.3. Вертикальное сечение эллипсоида показателей

$$\varphi = 2\pi l \frac{n' - n''}{\lambda}, \qquad (4.3.1)$$

где l — путь, проходимый заданным лучом света внутри пластины. Он связан с толщиной пластины d и углом ρ между нормалью к поверхности равной фазы волны и оптической осью кристалла формулой

$$l = \frac{d}{\cos\rho}.$$

Пусть n' в формуле (4.3.1) является показателем преломления обыкновенной волны ($n' = n_1 = n_o$), а n'' — показателем преломления необыкновенной волны, зависящим от ρ. Обозначив предельное значение n'' через n_e (рис. 4.3.3), получаем уравнение эллипса, представляющего вертикальное сечение эллипсоида показателей в следующем виде:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1.$$

Поставляя сюда выражения $x = n'' \cos\rho$ и $z = n'' \sin\rho$, находим

$$n'' = \frac{n_o n_e}{n_e^2 + (n_o^2 - n_e^2)\sin^2\rho}. \qquad (4.3.2)$$

В итоге разность фаз можно представить в виде выражения

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{dn_0}{\cos\rho} \left(1 - \frac{n_e}{n_e^2 + (n_o^2 - n_e^2)\sin^2\rho}\right). \qquad (4.3.3)$$

Таким образом, при возрастании ρ разность фаз φ увеличивается как за счет увеличения l, так и за счет возрастания абсолютной величины разности $n' - n''$. Для заданного ρ, т. е. для всех направлений, лежащих на конусе, φ также одно и то же. Согласно формуле

$$A_x^2 = A_0^2 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\varphi}{2} \qquad (4.3.4)$$

интенсивность света, проходящего через скрещенные поляроиды, будет обращаться в нуль, когда $\varphi = 2k\pi$ и достигает максимума при $\varphi = (2k + 1)\pi$. Таким образом, на коноскопической картине должно наблюдаться чередование темных и светлых колец.

Кроме этого, интенсивность проходящего через систему двух скрещенных поляроидов света равна нулю в том случае, когда $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ и т. д., т. е. в случаях, когда плоскости колебания световой волны в пластинке и аналогичные плоскости в поляризаторе и анализаторе совпадают. Вследствие этого на коноскопической картине систему колец пересекает черный крест (см. рис. 4.3.1*а*).

Поскольку разность фаз φ зависит от длины волны λ, то радиусы колец коноскопической картины для разных λ различны. В итоге при использовании белого цвета кольца получаются цветными.

Мы подробно рассмотрели коноскопическую картину одноосного кристалла при прохождении света вдоль оптической его оси. Другие случаи прохождения сходящегося света через кристаллическую пластинку более сложны. Их анализ облегчается, если предварительно построить поверхности постоянных разностей фаз. Пусть для пластинки некоторой заданной толщины d_1 и для света с длиной волны λ мы нашли, что разность фаз $\varphi = \pi$ между обыкновенной и необыкновенной волной создается на некотором отрезке OM_1 (рис. 4.3.4). При увеличении толщины кристалла до

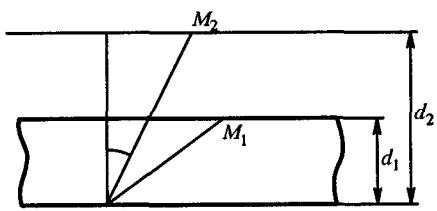


Рис. 4.3.4. К построению поверхности постоянной разности фаз между обыкновенной и необыкновенной волнами в кристалле

d_2 та же разность фаз будет создаваться на отрезке OM_2. Изменяя d непрерывно, получаем кривую, описываемую кривой рассматриваемого отрезка, а вращая ее вокруг оптической оси, — некоторую поверхность. Продолжая построение в противоположную сторону (представляя лучи идущими вниз на рис. 4.3.4), получаем полную поверхность, для которой выполняется условие $\varphi = \pi$. Далее откладываем по всем направлениям отрезки, на которых создается разность фаз $\varphi = 3\pi$, и т. д. При этом получаем новые поверхности постоянной разности фаз, которым соответствуют максимальные значения интенсивности света. Линиям пересечения

системы таких поверхностей с верхней гранью кристаллической пластинки при условии, что нижняя грань пластинки проходит через точку O, будут соответствовать кривые максимальной интенсивности света на коноскопической картине (рис. 4.3.5*а*).

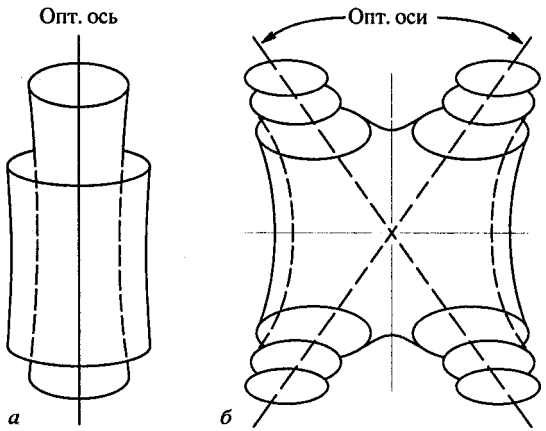


Рис. 4.3.5. Поверхности постоянной разности фаз:
а — одноосный кристалл; *б* — двуосный кристалл

Очевидно, что полученную таким образом систему поверхностей можно использовать для определения вида интерференционных кривых и в случае пластинки, вырезанной наклонно по отношению к оптической оси.

Построение поверхностей для одноосных кристаллов осуществляется, исходя из формулы (4.3.3). Соответствующие вычисления и построения можно провести и для двуосных кристаллов. Поверхности $\varphi = \text{const}$ для этого случая показаны на рис. 4.3.5*б*. Интерференционные кривые на коноскопической картине определяются сечениями этой системы поверхностей верхней гранью кристаллической пластинки. Если она, например, перпендикулярна биссектрисе острого угла между оптическими осями, то при малой толщине пластинки получаются вытянутые овалы (рис. 4.3.6). Условие $A_x^2 = 0$ при $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ и т. д. и на этот раз приводит к появлению темных полос. Они имеют вид гипербол, меняющих свою форму при вращении кристалла и сливающихся при его определенном положении в темный крест. Вершинами гипербол в том положении, когда они симметричны относительно плоскости оптических осей, являются выходы оптических осей (рис. 4.3.6).

Получив коноскопическую картину в плоскости, перпендикулярной оптической оси одноосного кристалла, можно найти его знак. Для этого используют чувствительную пластинку, если в

поле зрения нет ярко выраженных колец, и кварцевым клином, если таковые имеются. При вдвигании чувствительной пластинки или кварцевого клина в прорезь тубуса микроскопа наблюдаются

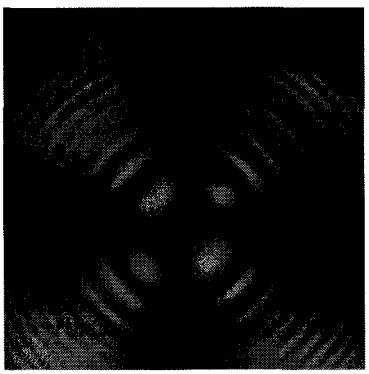


Рис. 4.3.6. Коноскопическая картина двуосного кристалла с малым значением угла между оптическими осями

изменения окраски деталей коноскопической картины. Понять их можно, исходя из рис. 4.3.7, на котором четыре маленьких эллипса около центра темного креста представляют сечения оптической индикатрисы положительного кристалла, соответствующие наклонным световым лучам.

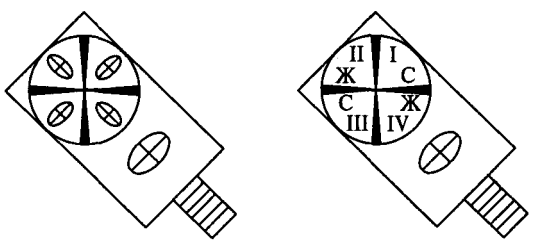


Рис. 4.3.7. К объяснению изменений вида коноскопической картины положительного кристалла при наложении чувствительной пластинки

Если эллипс, характеризующий соотношение собственных показателей и направлений колебаний чувствительной пластинки ориентирован указанным на рисунке образом, то в 1-м и 3-м квадрантах разности хода световых волн в кристалле и в чувствительной пластинке будут складываться и будет иметь место повышение окраски. Наоборот, во 2-м и 4-м квадрантах будет происходить частичная компенсация разности хода и окраска понизится. Около центра темного креста добавляться и вычитаться

будут лишь небольшие разности хода, поэтому в 1-м и 3-м квадрантах вблизи центра будет наблюдаться синяя (С) окраска, а во 2-м и 4-м квадрантах — желтая (Ж). Для отрицательного кристалла картина будет обратная (рис. 4.3.8).

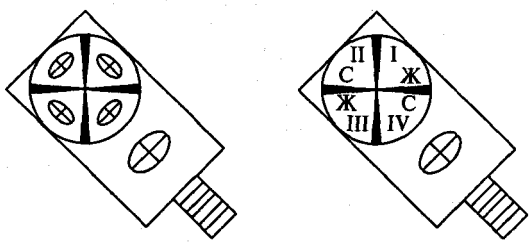


Рис. 4.3.8. К объяснению изменений вида коноскопической картины отрицательного кристалла при наложении чувствительной пластинки

Если для определения знака кристалла используется кварцевый клин, то необходимо следить за смещением колец коноскопической картины при постепенном вдвигании его в прорезь тубуса микроскопа. При указанном на рис. 4.3.9 расположении эллипса,

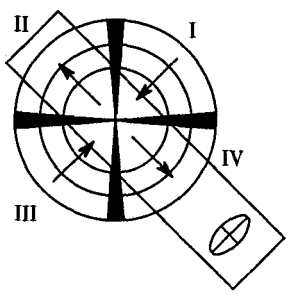


Рис. 4.3.9. Направления смещения колец коноскопической картины положительного кристалла при вдвигании кварцевого клина в прорезь тубуса поляризационного микроскопа

характеризующего показатели преломления и направления колебаний в клине, в случае положительного кристалла дуги колец коноскопической картины смещаются к центру в 1-м и 3-м квадрантах и от центра во 2-м и 4-м квадрантах. Для отрицательного кристалла направления смещений будут обратны.

Задание

1. Для указанной преподавателем кристаллической пластинки получить отчетливую коноскопическую картину, подобрав соответствующий объектив микроскопа. Установить осность кристалли-

ческой пластинки и ее ориентацию относительно оптических осей. Наблюдать и описать изменение коноскопической картины при наклоне кристаллической пластинки относительно оптической оси микроскопа.

2. Выяснить, как сказывается толщина пластинки на наблюдаемой картине. Для этого использовать ступенчатую картину или наложение пластинок.

3. Установить, как *влияет увеличение объектива и окуляра* поляризационного микроскопа на размеры и число видимых колец.

4. Пронаблюдать и объяснить изменение коноскопической картины при вращении одного из николей. Сравнить со случаем интерференции в параллельном свете.

5. Определить знак одноосного кристалла (по указанию преподавателя)

Контрольные вопросы

1. Почему поверхности $\varphi = \text{const}$ по мере приближения к оптической оси *стремятся в бесконечность*?

2. Как зависит диаметр колец коноскопической картины одноосного кристалла от величины двупреломления (разности $n_o - n_e$)?

Список литературы

1. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1958, 275 с.
2. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975, 680 с.
3. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов.—М.: Наука, 1970, 155 с.

4.4. ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является изучение явлений вращения плоскости поляризации в оптически активных кристаллах.

Оптическая активность кристаллов

Двойное лучепреломление в чистом виде наблюдается лишь в кристаллах, не обладающих способностью вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Если пластинку из такого кристалла, вырезанную перпендикулярно оптической оси, поместить между скрещенными поляроидами и наблюдать в параллельном монохроматическом или белом свете, то она будет выглядеть темной. Напротив, пластинка, вырезанная перпендикулярно оптической оси из кристалла, обладающего способностью вращать плоскость поляризации света, в скрещенных николях оказывается светлой и не может быть приведена в положение погасания вращением столика микроскопа. Такие кристаллы называются оптически активными.

Явление вращения плоскости поляризации света было открыто в 1811 г. Араго в кристалле кварца. Непосредственным доказательством того, что кристалл поворачивает плоскость поляризации, служит восстановление темноты поворотом анализатора на некоторый угол при использовании монохроматического света. Этот угол равен углу поворота плоскости поляризации света в кристалле. Если анализатор приходится поворачивать против часовой стрелки (влево), то кристалл называется левовращающим, а само вращение отрицательным. Если восстановление темноты достигается поворотом анализатора по часовой стрелке (вправо), то кристалл считается правовращающим, а вращение положительным.

Оптически активные кристаллы существуют в двух энантиоморфных формах — правой и левой, имеющих равные и противоположные вращательные способности. Так, например, правые по морфологическим признакам кристаллы кварца обладают правым вращением плоскости поляризации, левые — левым. В случае кристаллов кварца правыми считаются кристаллы, у которых грань трапецоэдра находится справа под гранями ромбоэдра R (рис. 4.4.1).

Угол поворота плоскости поляризации пропорционален толщине кристаллической пластинки d:

$$\varphi = \rho d. \tag{4.4.1}$$

Коэффициент пропорциональности между углом поворота и толщиной пластинки ρ называют удельным вращением и выражают в градусах на 1 мм толщины кристаллической пластинки. Удельное вращение ρ различно для разных кристаллов и зависит от

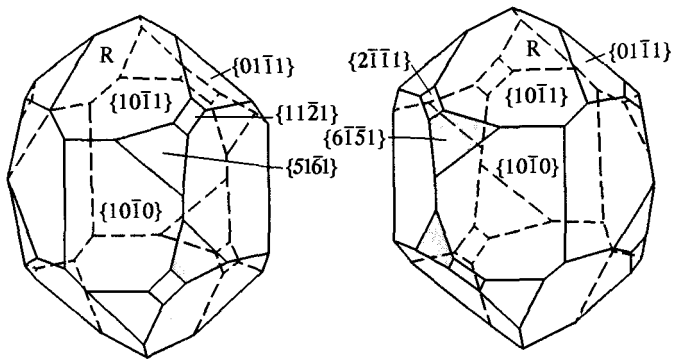


Рис. 4.4.1. Правый (*а*) и левый (*б*) кристаллы кварца

длины волны света и от температуры. Зависимость $\rho(\lambda)$ называется дисперсией вращения. При нормальной дисперсии удельное вращение увеличивается с уменьшением длины волны в первом приближении как

$$\rho = \frac{A}{\lambda^2}. \qquad (4.4.2)$$

Благодаря дисперсии вращения пластинка в пучке белого света между скрещенными поляроидами приобретает окраску, которая изменяется с толщиной пластинки и при вращении одного из николей, но сохраняется при вращении столика микроскопа. Окраска объясняется тем, что на выходе из пластинки плоскости колебаний волн различной длины оказываются повернутыми на разные углы. При вращении анализатора плоскость колебаний в нем последовательно совмещается с плоскостями колебаний лучей с разной длиной волны и наблюдается изменение окраски.

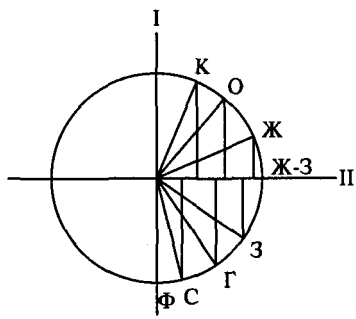


Рис. 4.4.2. Правое вращение плоскости поляризации для разных длин волн (цвета)

Пусть после прохождения поляризатора I и кристаллической пластинки световые лучи представляют собой совокупность красных (К), оранжевых (О) и т. д. волн с колебаниями, повернутыми на разные углы (рис. 4.4.2).

Второй поляроид II, скрещенный с первым, полностью пропустит волны с колебаниями в горизонтальном (рис. 4.4.2) направлении и полностью погасит волны, с колебаниями в направлении I. Остальные волны будут пропускаться в разной степени в зависимости от положения их плоскости колебаний. В случае, изображенном на рис. 4.4.2, прошедший анализатор свет будет иметь смешанную желто-зеленую окраску. При повороте анализатора II вправо (по часовой стрелке) полностью будут пропускаться последовательно зеленые, голубые, синие, фиолетовые и т. д. волны. Этим можно воспользоваться при определении знака вращения. Если при повороте анализатора вправо (по часовой стрелке) интерференционная окраска изменяется в указанном порядке, то исследуемый кристалл является правовращающим. Если при тех же условиях окраска изменяется в обратном порядке, то кристалл вращает плоскость поляризации влево.

Интерференционная окраска, обусловленная вращением плоскости поляризации, изменяется и с изменением толщины пластинки. С увеличением толщины пластинки углы поворота плоскости колебаний для всех длин волн должны возрастать, в результате цвета интерференционной окраски должны изменяться в той же последовательности, как и в случае увеличения толщины двупреломляющей пластинки. Однако для получения той или иной окраски, обусловленной вращением, требуется значительно большая толщина, чем для получения той же окраски, обусловленной двойным лучепреломлением.

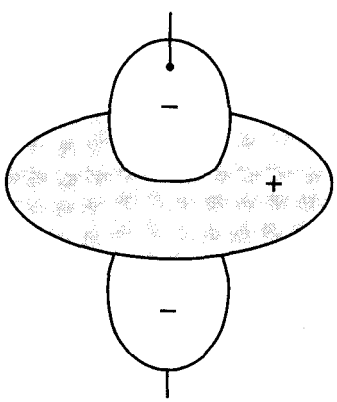


Рис. 4.4.3. Гирационная поверхность правого кварца

Как известно, вращение плоскости поляризации света кристаллами является частным проявлением оптической активности кристаллов, которая описывается аксиальным тензором второго ранга g_{ij}. Величина вращения плоскости поляризации в направлении (гирация), задаваемом единичным вектором l, может быть представлена как величина свойства в данном направлении и записана в виде формулы

$$g[\mathbf{l}] = g_{ij} l_i l_j, \tag{4.4.3}$$

где l_i, l_j — направляющие косинусы вектора l. Удельное вращение связано с величиной $g[\mathbf{l}]$ соотношением

$$\rho = \frac{\pi g[\mathbf{l}]}{\lambda \overline{n}}. \tag{4.4.4}$$

Здесь λ — длина волны света в вакууме, $\overline{n} = \overline{n'n''}$ — средний показатель преломления кристалла для направления 1, n' и n'' — соответствующие этому направлению показатели преломления кристалла.

Способность кристалла поворачивать плоскость поляризации можно представить в виде указательной поверхности тензора g_{ij}. При распространении света вдоль данного направления вращение плоскости поляризации можно представить в виде отрезка прямой, длина которого пропорциональна величине гирации в данном направлении $g[1]$. Множество концов таких отрезков с учетом знаков вращения дадут гирационную поверхность (рис. 4.4.3).

А.В. Шубников показал, что симметрия всех возможных гирационных поверхностей сводится к четырем точечным группам — $\frac{\infty\infty}{\infty}$, $\infty 2$, $\bar{4}2m$, 222. Группы симметрии кристаллов, в которых возможно вращение плоскости поляризации, должны быть подгруппами этих групп (табл. 4.4.1).

Таблица 4.4.1. **Точечные группы симметрии кристаллов, в которых возможно вращение плоскости поляризации света**

Симметрия гирационной поверхности	222	$\bar{4}2m$	$\infty 2$	$\frac{\infty}{\infty}$
Симметрия кристаллов	222 2 1	$\bar{4}2m$ $\bar{4}$ $mm2$ m	622 422 32 6 4 3	432 23

Методы исследования оптической активности кристаллов

Наблюдение вращения плоскости поляризации можно производить в поляризационном микроскопе в сходящемся свете. Для этого образец должен быть приготовлен в виде пластинки, вырезанной перпендикулярно оптической оси. Пластинка должна быть достаточно толстой, чтобы угол вращения достигал 20°–30°. Коноскопическая картина от такой пластинки оптически активного кристалла отличается от коноскопической картины неактивного кристалла тем, что в точке выхода оптической оси вместо темноты наблюдается просветление, т. е. балки темного креста одноосных кристаллов или темные балки двуосных кристаллов не доходят до точки выхода оптической оси. В этой области интерференционная окраска отвечает окраске, наблюдаемой в этой пластинке в параллельном свете (рис. 4.4.4).

Наблюдая за изменением коноскопической картины при поворачивании анализатора, можно определить знак вращения плоскости поляризации. Точкам коноскопической картины, удаленным

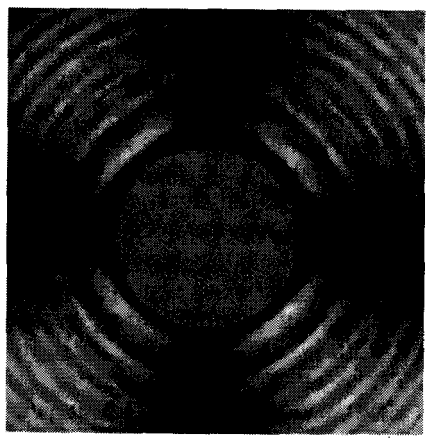


Рис. 4.4.4. Коноскопическая картина от оптически активного одноосного кристалла

на разные расстояния от центра, соответствуют разные значения поворота плоскости поляризации. Поэтому при повороте анализатора кольца интерференционной картины должны смещаться

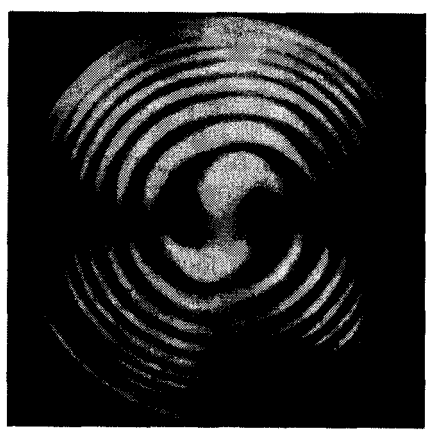


Рис. 4.4.5. Спираль Эри

относительно центра. Если при вращении анализатора по часовой стрелке изохроматические кольца расходятся, то кристалл является правовращающим, если они сходятся, — то левовра-

щающим. Движение колец удобно наблюдать также в монохроматическом свете.

Для определения знака вращения можно использовать также спираль Эри. Так называются коноскопические картины, наблюдаемые при наложении на исследуемую пластинку, вырезанную перпендикулярно оптической оси, слюдяной пластинки в четверть волны. Если пластинка правовращающая, то коноскопическая картина состоит из спиралей, закрученных вправо, если левовращающая, то ветви спиралей закручены влево (рис. 4.4.5).

Спираль Эри можно также наблюдать при наложении пластинок правого и левого кварца, вырезанных перпендикулярно оптической оси. В этих случаях коноскопические картины представляют собой четырехходовые спирали, ветви которых закручиваются в том направлении, в котором вращает плоскость поляризации нижняя пластинка. Этим можно воспользоваться для определения знака вращения, если известен знак вращения плоскости поляризации верхней пластинки.

Измерение угла вращения плоскости поляризации в оптически активном образце производится с помощью поляриметра. Сущность поляриметрического метода измерения заключается в следующем. Плоская монохроматическая световая волна проходит через поляризатор и специальную кварцевую пластинку, перекрывающую среднюю часть пучка (рис. 4.4.6).

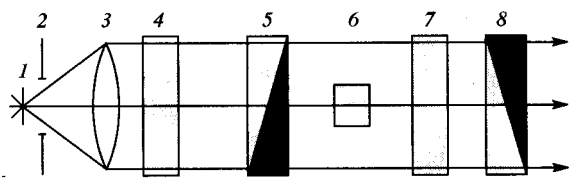


Рис. 4.4.6. Схема устройства для измерения угла вращения плоскости поляризации:

1 — источник света, *2* — диафрагма, *3* — конденсор, *4* — светофильтр, *5* — поляризатор, *6* — кварцевая пластинка, *7* — исследуемый образец, *8* — анализатор

Если проводить наблюдения через анализатор в отсутствие образца, то при произвольном положении его средняя часть поля зрения будет иметь другую освещенность, чем края поля зрения. Это связано с тем, что кварцевая пластинка в приборе изменяет положение плоскости поляризации в центральной части пучка.

Поворачивая анализатор, можно добиться одинаковой освещенности всего поля зрения. Очевидно, что при этом плоскость колебания анализатора образует одинаковые углы с плоскостью колебаний поляризатора и плоскостью колебаний света на выходе из кварцевой пластинки. Если затем между кварцевой пластинкой и анализатором поместить образец, то поле зрения вновь ста-

нет неоднородным. Очевидно, что угол поворота анализатора, при котором происходит восстановление исходного однородного поля зрения, и будет углом поворота плоскости поляризации.

Задание

1. Получить в белом свете коноскопическую картину одноосного оптически активного кристалла. Определить знаки вращения плоскости поляризации кристаллических образцов по изменению окраски центрального пятна коноскопической картины, по спирали Эри с использованием слюдяной пластинки и кварцевой пластинки с известным знаком вращения.

2. Измерить удельное вращение образца с помощью поляриметра.

Контрольные вопросы

1. Вдоль каких направлений в кристалле с симметрией m возможно вращение плоскости поляризации?

2. Существуют ли направления в кристалле кварца, вдоль которых нет вращения плоскости поляризации?

Список литературы

1. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1958, 275 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975, 680 с.
3. Меланхолин Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов.—М.: Наука, 1970, 155 с.
4. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание с помощью тензоров и матриц.—М.: ИЛ, 1960, 385 с.
5. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов.—М.: Мир, 1977, 163 с.

4.5. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Н. Портнов, Е. В. Чупрунов

Целью работы является знакомство с оптическими методами исследования напряжений в кристаллах.

Введение

В 1815 г. Брюстер обнаружил, что стекло, находящееся в напряженном состоянии, обладает двойным лучепреломлением. Это означало, что под действием механических напряжений происходит изменение оптических свойств твердых тел. В оптически изотропных телах этот эффект обнаруживается по появлению двойного лучепреломления, в анизотропных — по изменению величины и особенностей двойного лучепреломления. Изменение показателя преломления, вызванное механическими напряжениями, называется фотоупругостью или пьезооптическим эффектом. Изменения оптических свойств позволяют судить о величине и характере действующих напряжений.

Опыт показывает, что если по двум взаимно перпендикулярным направлениям действуют неодинаковые напряжения, то возникающая анизотропия будет определяться разностью их (с учетом знака напряжений). В общем случае разность фаз, возникающая в изотропной напряженной пластинке, пропорциональна толщине пластинки d и разности главных напряжений σ_1 и σ_2 в плоскости, перпендикулярной световому лучу, т. е.

$$\varphi = xd(\sigma_1 - \sigma_2). \tag{4.5.1}$$

Это соотношение остается справедливым в области упругих деформаций. Коэффициент x обратно пропорционален длине волны. Вводя для удобства множитель 2π, можно записать:

$$x = \frac{2\pi k}{\lambda}.$$

Тогда

$$\varphi = 2\pi k \frac{d(\sigma_1 - \sigma_2)}{\lambda}. \tag{4.5.2}$$

Сопоставляя эту формулу с известной формулой для разности фаз, возникающей при прохождении света через анизотропную пластинку

$$\varphi = 2\pi \frac{d(n' - n'')}{\lambda}, \tag{4.5.3}$$

мы видим, что

$$n' - n'' = k(\sigma_1 - \sigma_2),$$

т. е. что разность показателей преломления пропорциональна разности напряжений. При этом направления, в которых пластинка пропускает колебания, совпадают с направлениями главных напряжений.

При экспериментальном определении величины k непосредственно измеряемой является не разность показателей преломления $n' - n''$, а оптическая разность хода $\Delta = d(n' - n'')$. Сопоставляя с этой формулой формулы (4.5.2) и (4.5.3), получим

$$\Delta = kd(\sigma_1 - \sigma_2). \qquad (4.5.4)$$

Установив цвет и порядок интерференционной окраски при наблюдении в белом свете, мы можем найти величину Δ. Если известны величины k и d, то по формуле (4.5.4) можно найти разность главных напряжений $\sigma_1 - \sigma_2$.

Наблюдая исследуемую плоскопараллельную пластинку в параллельном поляризованном свете, можно измерить величину $\sigma_1 - \sigma_2$ в разных точках пластинки. Точки, которым отвечает одна и та же разность $\sigma_1 - \sigma_2$, будут иметь одинаковую окраску. Линии на интерференционной картине, которые окрашены одинаково, называются изохромами. Можно найти также направления главных напряжений. При совпадении этих направлений с направлениями колебаний анализатора и поляризатора наступает погасание. Кривые, в каждой точке которых направления главных напряжений одинаковы, называются изоклинами.

Влияние механических напряжений на оптические свойства кристаллов

Изменения оптических свойств кристаллов под действием механических напряжений зависит от симметрии кристаллов, вида и направления приложения механических напряжений. Поясним это на следующем примере. Если кубический кристалл сжимать вдоль одной из координатных осей (направление [100]), то кубическая ячейка становится тетрагональной, а образец из оптически изотропного становится одноосным. Если же сжатие выполняется вдоль биссектрисы угла между парой координатной осей (направление [110]), то кристалл становится двуосным.

Рассмотрим вопрос об изменении показателей преломления кристаллов под действием механических напряжений в общем виде. Механические напряжения описываются симметричным тензором второго ранга σ_{kl}. Оптические свойства кристаллов описываются тензором диэлектрической проницаемости ε_{ij}. Если в кристалле имеются механические напряжения, то тензор диэлектрической проницаемости можно представить в виде суммы двух

тензоров — тензора ε_{kl}, отвечающего идеальному кристаллу, и тензора $\Delta\varepsilon_{kl}$, который характеризует изменение оптических свойств вследствие искажений структуры кристалла, связанных с напряжениями. В линейном приближении можно записать

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl}. \qquad (4.5.5)$$

Совокупность коэффициентов π_{ijkl} образуют тензор четвертого ранга — пьезооптический тензор. Поскольку тензоры диэлектрической проницаемости и напряжений являются симметричными, т.е. $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$, то можно записать $\pi_{ijkl} = \pi_{jikl} = \pi_{ijlk} = \pi_{jilk}$. Вследствие этого независимыми являются лишь 36 компонент пьезооптического тензора.

Тензор π_{ijkl} полностью определяет изменение оптических свойств кристаллов в линейном приближении при любом виде тензора напряжений. Для практически важных кристаллических веществ значения компонент этого тензора приводятся в таблицах. При этом используются так называемые матричные обозначения. Идея матричного представления симметричных тензоров состоит в том, что значениям пар индексов ij и kl присваиваются номера от 1 до 6 следующим образом: $11 \to 1$, $22 \to 2$, $33 \to 3$, $32 = 23 \to 4$, $31 = 13 \to 5$ и $12 = 21 \to 6$. Тогда уравнение пьезооптического эффекта в матричном виде запишется следующим образом:

$$\Delta\varepsilon_i = \pi_{ik}\sigma_k, \quad i, k = 1, 2, \ldots, 6. \qquad (4.5.6)$$

Как уже отмечалось, в общем случае имеется 36 независимых компонент пьезооптического тензора. Однако в симметричных кристаллах это число может уменьшаться. Так, например, для кубических кристаллов с точечной группой O_h число независимых компонент тензора уменьшается до 3.

Методы исследования напряжений в кристаллах

В реальных кристаллах, естественных и выращиваемых в лабораторных условиях, почти всегда имеются внутренние напряжения. Они возникают в силу ряда причин. Основными из них являются неравномерное распределение примесей, различия в условиях роста разных граней, изменение условий роста с течением времени, резкие изменения температуры и механические воздействия на кристалл.

Исследование выращенного кристалла на предмет наличия в нем механических напряжений может быть выполнено на оптической скамье в параллельном свете. Блок, вырезанный из совершенного одноосного кристалла перпендикулярно его оптической оси, должен быть темным в скрещенных поляроидах, если пучок света направлен точно по оптической оси кристалла. Однако обычно полного погасания не наблюдается. Это указывает на при-

сутствие аномальной двуосности в исследуемом образце. Причиной этого чаще всего служит наличие локальных напряжений, возникающих в процессе образования кристалла.

Наблюдения в параллельном свете используются обычно для выводов качественного характера. Схема установки для исследования кристаллов в параллельном свете приведена на рис. 4.5.1.

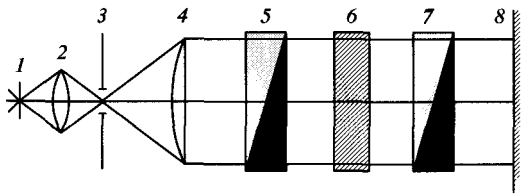


Рис. 4.5.1. Схема установки для исследования механических напряжений в кристаллах в параллельном свете:

1 — источник света, *2* — конденсор, *3* — круглая диафрагма, *4* — конденсор, *5* — поляроид, *6* — исследуемый кристаллический блок, *7* — поляроид, *8* — экран (фотокассета)

В данной установке используется лампа ДРШ-250, дающая мощное ультрафиолетовое излучение, от которого должен быть защищен работающий персонал. Ввиду этого лампа помещена в металлический кожух. Кроме того, кожух предохраняет от осколков в случае взрыва лампы.

Исследования в сходящемся свете (коноскопический метод) имеет ряд преимуществ. Так, если кристалл является прозрачным, но имеет собственную окраску, то судить о напряжениях по окраске интерференционной картины достаточно сложно.

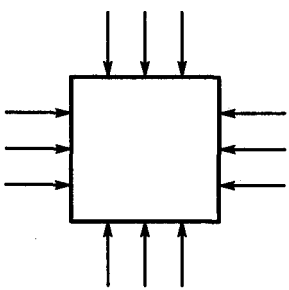


Рис. 4.5.2. Изотропный кубик, сжимаемый по двум направлениям

Как уже отмечалось выше, наблюдения в параллельном свете позволяют определить лишь разность $\sigma_1 - \sigma_2$. Коноскопический метод позволяет исследовать напряжения в случае $\sigma_1 = \sigma_2$, т. е. различить случаи $\sigma_1 = \sigma_2$ и $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$.

Пусть имеется изотропный кубик, сжимаемый равными силами в двух направлениях (рис. 4.5.2).

Ортоскопическая картина (картина в параллельном свете) определяется разностью показателей преломления образца в плоскости, в которой действуют приложенные силы. Искажения образца, вызванные такими силами, делают его оптически аналогичным одноосному кристаллу с оптической осью, направленной перпендикулярно плоскости действия сил. При этом в параллельном свете в скрещенных поляроидах

образец будет оставаться в положении погасания. В сходящемся свете, однако, мы будем видеть коноскопическую картину, отвечающую одноосному кристаллу. При этом радиусы колец будут зависеть от приложенного напряжения. Если такому воздействию подвергаются грани кубика, вырезанного из одноосного кристалла, и воздействие лежит в плоскости, перпендикулярной оптической оси, то кристалл остается одноосным.

Если $\sigma_1 \neq \sigma_2$, то круговое сечение индикатриссы изотропной пластинки или одноосного кристалла становится эллиптическим, и образец становится двуосным. Величина угла между оптическими осями зависит от разности $\sigma_1 - \sigma_2$. Установив опытным путем эту зависимость, по углу между оптическими осями можно находить величину $\sigma_1 - \sigma_2$.

Если сходящийся свет проходит вдоль оптической оси пластинки, вырезанной из одноосного идеального кристалла, то в скрещенных поляроидах виден темный крест и кольца. Если в плоскости, перпендикулярной оптической оси $\sigma_1 \neq \sigma_2$, то крест распадется на две гиперболы, а кольца вытянутся в направлении отрезка, соединяющего вершины гипербол. Другими словами, коноскопическая картина покажет, что у исследуемой пластинки имеется аномальная двуосность.

Интенсивность света, прошедшего через кристалл, помещенный между скрещенными поляроидами, определяется формулой

$$I = I_0 \sin^2(2\alpha) \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \qquad (4.5.7)$$

Здесь I_0 — интенсивность света, прошедшего через поляризатор, α — угол между направлениями колебаний в анализаторе и в кристалле, φ — разность фаз двух волн на выходе из кристалла. Величины α и φ в образце с внутренними напряжениями меняются от точки к точке. Оценка α и φ по отдельности в параллельном свете затруднена. Это можно сделать в рамках коноскопического метода.

Для измерения величины двуосности вырезанный из кристалла блок в виде параллелепипеда помещают на столик поляризационного микроскопа с окулярным микрометром. Ось x совпадает с ребром образца и одновременно с зажимом устройства для перемещения образца на столике микроскопа. Ось y выбирается параллельно другому ребру образца. Ось z параллельна оптической оси микроскопа.

Выбирается некоторая точка на поверхности кристалла и наблюдается коноскопическая картина при прохождении сходящегося светового пучка через эту точку. Столик микроскопа поворачивают таким образом, чтобы добиться максимального расхождения вершин гипербол коноскопической картины (рис. 4.5.3). При небольшой двуосности расстояние между вершинами гипер-

бол пропорционально величине $\sigma_1 - \sigma_2$. Для удобства измерений столик нужно повернуть так, чтобы линия, проходящая через вершины гипербол, пересекала I и III квадранты. В этом положении угол, отсчитываемый по левому указателю поворота столика микроскопа, равен углу α, т. е. углу между плоскостью оптических осей и осью x кристалла (углы α и $\alpha + 180°$ дают одно и то же положение плоскости оптических осей). Затем с помощью окулярного микрометра измеряется расстояние l между вершинами гипербол.

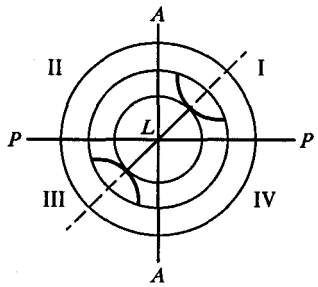


Рис. 4.5.3. Схема измерения аномальной двуосности кристалла по расхождению гипербол коноскопической картины

Угол между оптическими осями можно вычислить по приближенной формуле

$$2V = \beta l, \qquad (4.5.8)$$

где β — постоянная оптической системы. Для используемой оптической системы (поляризационного микроскопа МИН-8) эта постоянная равна 30 угл. мин на одно большое деление шкалы окулярного микрометра. В общем случае постоянная β находится для конкретной оптической системы с учетом увеличения, толщины образца, его природы с помощью наклонного столика Федорова.

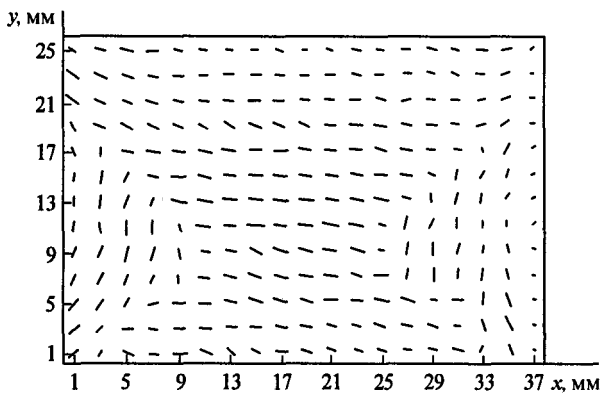


Рис. 4.5.4. Диаграмма двуосности кристаллической пластинки дигидрофосфата калия

Измерения повторяются в точках, чередующихся по координатам x и y через равные расстояния. По результатам измерений строят диаграмму двуосности. Это можно сделать, если в каждой точке на чертеже изобразить отрезки прямых, длина которых про-

порциональна l, а ориентация показывает ориентацию плоскости оптических осей в данной точке образца (рис. 4.5.4).

Если известна величина β для используемой оптической системы, то около каждого отрезка можно написать вычисленную величину $2V$.

Задание

1. Построить изоклины для пластинки с неоднородными напряжениями. Для этого установить николи поляризационного микроскопа в скрещенное положение. Поместить на столик микроскопа пластинку из органического стекла и рассмотреть его, поворачивая столик микроскопа. Затем зажать образец между двумя сжимающими параллельными пластинами и положить на столик микроскопа так, чтобы направление сжатия составляло угол 45° с направлениями колебаний в николях микроскопа. Осторожно продолжить сжатие образца, следя за изменением интерференционной окраски. Зарисовать или сфотографировать контуры образца и указать направления главных напряжений вдоль изоклин.

2. Проследить за процессами снятия напряжений при отжиге. Для этого подвергнуть образец более сильному сжатию, чем в предыдущем случае, периодически делая остановки и наблюдая, нет ли изменений окраски во время выдержки для данной степени сжатия. Появление таких изменений свидетельствует о переходе за предел текучести материала. Как только будут получены оранжевый–красный цвета второго порядка, сжатие прекратить. Вынуть образец из зажима, рассмотреть его под микроскопом. Зафиксировать основные детали интерференционной картины. Подогреть образец, опустив его в колбу с водой, нагретой до температуры 55–60 °C. Дождаться, пока вода в колбе остынет до 30 °C, и вынуть образец из колбы. Описать изменения, которые произошли в интерференционной окраске образца. Если заметных изменений интерференционной картины не зафиксировано, проделать то же самое, нагрев воду в колбе до температуры 75–80 °C.

3. Проследить за напряжениями, возникающими при быстром изменении температуры. Образец, в котором нет (или почти нет) напряжений, на 2–3 мин погрузить в кипящую воду и затем быстро перенести на 1 мин в холодную. Рассмотреть образец под микроскопом в скрещенных николях и отметить произошедшие изменения.

4. Оценить качество кристаллического блока дигидрофосфата калия. Посмотреть картину в параллельном свете в скрещенных николях, направления колебаний в которых параллельны боковым граням блока. Нарисовать или сфотографировать получившуюся картину и проанализировать ее. Рассмотреть картину, которая получается, если направления колебаний в николях составляют угол

45° к ребрам блока. Выяснить, как изменяется картина при небольшом наклоне блока относительно оптической оси микроскопа.

5. Построить диаграмму двуосности для данного блока кристалла дигидрофосфата калия.

Контрольные вопросы

1. Каким образом можно отличить области напряженной пластинки, где $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$, от областей, где $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$?

2. Для приведенной на рис. 4.5.4 диаграммы двуосности нарисовать форму оптической индикатриссы в разных точках блока.

Список литературы

1. Шубников А. В. Основы оптической кристаллографии.—М.: Изд-во АН СССР, 1958, 275 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975, 680 с.
3. Шамбуров В. А., Кучерова И. В. // Кристаллография. 1965. Т. 10, вып. 5, С. 658–662.
4. Белюстин А. В., Портнов В. Н., Степанова Н. С. // Кристаллография. 1969. Т. 14, вып. 4. С. 719–722.

4.6. ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПИИ

А. А. Ломтева, М. О. Марычев

Целью работы является практическое освоение методики поляризационно-оптического исследования прозрачных анизотропных объектов (кристаллы, искусственно анизотропные тела и т. п.). В качестве объектов исследования используются растягиваемые полимерные пленки.

Эффект двупреломления в растягиваемой пленке (например, в полиэтиленовой) служит наглядным примером искусственной оптической анизотропии. Студент при выполнении работы знакомится с общими особенностями строения полимеров и со спецификой их поведения под действием механической нагрузки, понимает связь оптической анизотропии полимерной пленки с изменениями ее структуры при растяжении.

В качестве метода измерения двупреломления используется компенсационный метод. Студенту предлагается изучить работу двух типов компенсаторов: поворотного по типу Берека и азимутального компенсатора Сенармона. Измерения проводятся на длине волны 0,63 мкм в луче He–Ne лазера на оптической скамье ОСК-2.

Введение

Если свойства объекта (кристалла, жидкости, молекулы и т. д.) одинаковы во всех направлениях, такой объект называется *изотропным*, если же неодинаковы — *анизотропным*. Возможна анизотропия любых свойств — механических, электрических, упругих, оптических и т. п. Анизотропия свойств всегда тесно связана с анизотропией строения, анизотропией структуры вещества. Кроме того, анизотропия одних свойств приводит к анизотропии других свойств. Поэтому изучая экспериментально один вид анизотропии вещества, можно получить сведения о его анизотропии в целом, а также о важных чертах его строения и структуры. Анизотропия чрезвычайно часто встречается в разнообразных объектах как природного, так и искусственного происхождения.

Один из тонких и плодотворных методов исследований — изучение *оптической анизотропии* с помощью поляризованного света.

Одним из фундаментальных свойств электромагнитных волн является их *поперечность* и *способность к поляризации*. Поляризация света несет информацию об анизотропии самой световой волны. Уже поэтому ясно, что поляризованный свет представляет собой удобный инструмент для изучения анизотропии. Важной особенностью взаимодействия света с веществом во многих случаях является изменение состояния поляризации света,

отраженного веществом или прошедшего через него. Имеет место анизотропия взаимодействия света со средой. На этом основано большое число оптических методик, использующих явление поляризации света [1]. Астрофизикам поляризованный свет доставляет информацию о поверхности планет, их атмосфере, о процессах на Солнце, о природе туманностей и свойствах межзвездной среды. Кристаллографы с помощью поляризованного света изучают структуру и свойства кристаллов. Биохимики определяют детали структуры белков, аминокислот и отдельных элементов клетки. Геофизики используют поляризованный свет для получения сведений об анизотропии атмосферы и гидросферы. Многие методы модулирования света неразрывно связаны с явлением поляризации. Метод фотоупругости [2], при помощи которого изучается распределение механических напряжений в нагруженных телах, представляет собой хороший пример поляризационно-оптического метода.

Данная лабораторная работа предлагается для практического ознакомления с простейшей поляризационно-оптической методикой на примере изучения оптической анизотропии одноосно растягиваемых полимерных пленок, представляющей собой наглядный пример искусственной анизотропии.

Понятие о поляризационно-оптическом методе исследования прозрачных объектов

Сущность поляризационно-оптического метода. Свет называется *естественно* поляризованным (или *неполяризованным*), если колебания электрического вектора происходят беспорядочно вдоль любого направления, лежащего в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света. Примерами света с такой поляризацией являются дневной свет, свет от электрической лампы или от пламени свечи. Элементарными видами поляризации световых волн являются *линейная*, *эллиптическая* и *круговая* (*циркулярная*) поляризации. В свете, поляризованном *линейно* (иначе — *плоскополяризованном*), колебания электрического вектора происходят вдоль одного определенного направления, составляющего с направлением распространения волны плоскость, называемую *плоскостью поляризации*. Световая волна называется *эллиптически поляризованной*, если конец электрического вектора этой волны описывает в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны, эллипс. Частным случаем такой поляризации является *круговая* (*циркулярная*) *поляризация*, при которой эллипс превращается в окружность. Различные виды поляризации света могут быть получены при помощи приспособлений, называемых *поляризаторами*. Соответственно различают *линейные*, *эллиптические* и *круговые* поляризаторы [3, с. 254, 268, 270]. На рис. 4.6.1 показано действие линейного

поляризатора, превращающего свет с любой (например, естественной) поляризацией в линейно поляризованный свет.

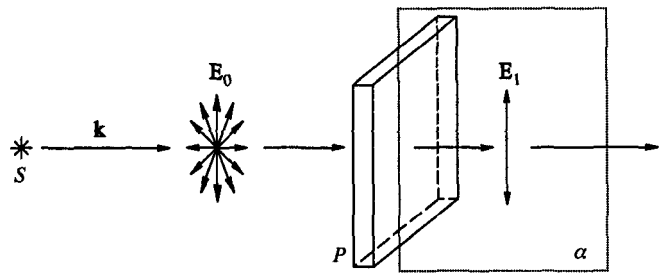


Рис. 4.6.1. Линейный поляризатор:
S — источник неполяризованного света, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, $\mathbf{E}_0$ — вектор падающей волны, $\mathbf{E}_1$ — вектор выходящей волны, P — поляризатор, α — плоскость векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{E}_1$ (плоскость поляризации)

Плоскость поляризации α выходящего из поляризатора света неразрывно связана с поляризатором и называется также плоскостью пропускания поляризатора. Ориентация этой плоскости зависит от поворота поляризатора вокруг оси светового пучка $\mathbf{k}$.

Если на поляризатор падает плоскополяризованная волна с интенсивностью I_0, то интенсивность выходящей волны будет равна по закону Малюса [4, с. 378]

$$I = I_0 \cos^2 \alpha, \tag{4.6.1}$$

где α — угол между плоскостью пропускания поляризатора и плоскостью поляризации падающей волны.

Таким образом, при помощи поляризатора можно выяснить, поляризован падающий на него свет или нет. Поляризатор, который в оптической схеме выполняет такую функцию, называется *анализатором*.

Составим простейшую поляризационную оптическую схему (рис. 4.6.2).

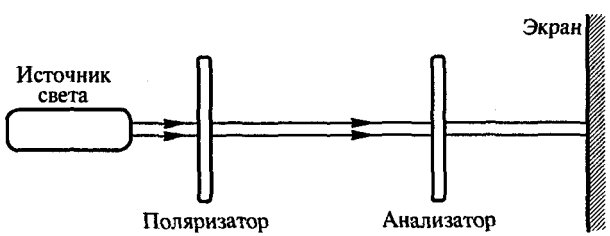


Рис. 4.6.2. Простейшая поляризационная схема

Если выставить плоскости пропускания поляризатора и анализатора перпендикулярно друг другу, то такие поляризатор и анализатор называются скрещенными, а схема рис. 4.6.2 называется *обычным* или *скрещенным плоским полярископом* [2, с. 137]. В таком полярископе плоскополяризованный свет, выходящий из поляризатора, полностью гасится в анализаторе и не доходит до экрана. О других видах полярископов см. [2, с. 138–142].

Важнейшим свойством такого полярископа (а также полярископов других видов) является то, что при его помощи можно определить, является ли некоторый прозрачный объект оптически изотропным или анизотропным. Для этого объект необходимо поместить в промежуток между поляризатором и анализатором в скрещенном полярископе (далее — просто полярископе) и поворачивать вокруг оси светового пучка (далее — по азимуту). Если на экране обнаружится пропускание света анализатором, это будет говорить об оптической анизотропии данного объекта. Это явление обусловлено особым характером распространения света в оптически анизотропной среде, отличным от такового для изотропной среды. Возьмем прозрачную плоскопараллельную анизотропную пластинку, например листок слюды, и поместим ее в полярископ

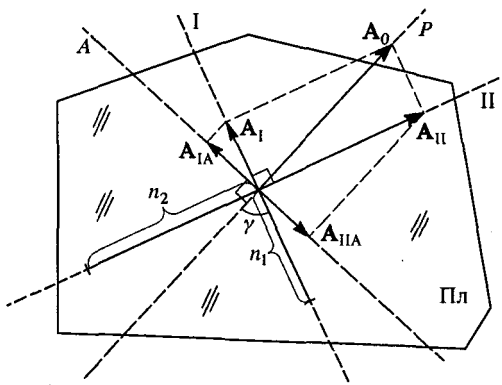


Рис. 4.6.3. Оптически анизотропная пластинка в полярископе

так, чтобы плоскость пластинки была перпендикулярна световому пучку. Изобразим то, что происходит в полярископе в этом случае, в проекции на плоскость пластинки (рис. 4.6.3).

Плоскополяризованная световая волна $\mathbf{A}_0$ (вектор на рисунке указывает амплитуду волны и ориентацию ее плоскости поляризации), выходящая из поляризатора P, попадает в пластинку Пл. Оптическая анизотропия пластинки проявляется в том, что волна $\mathbf{A}_0$ в ней раскладывается на две линейно поляризованные волны $\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$, плоскости поляризации которых взаимно перпендику-

лярны и жестко связаны с пластинкой. Соответственно, есть две так называемые главные плоскости колебаний световых волн в пластинке (обозначены I и II на рис. 4.6.3). Их ориентация относительно светового пучка изменяется поворотом пластинки по азимуту. Главной особенностью волн $\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$ является то, что их показатели преломления различны (на рис. 4.6.3 их величины схематично показаны отрезками n_1 и n_2 соответственно). Данное свойство оптически анизотропной среды называется двулучепреломлением, а разность

$$\Delta n = n_1 - n_2 \tag{4.6.2}$$

называется величиной двупреломления или просто двупреломлением пластинки. Заметим, что оптическая анизотропия проявляется еще и в том, что показатели n_1 и n_2 зависят от направления распространения света в среде. Поэтому говоря о двупреломлении, в общем случае необходимо указывать направление, для которого оно измерено.

Различие показателей n_1 и n_2 говорит о разнице скоростей волн $\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$. Оптическая разность хода этих волн при прохождении пластинки толщины d будет равна

$$\Delta = (n_1 - n_2)d. \tag{4.6.3}$$

При сложении волн $\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$ на выходе из пластинки получится в общем случае эллиптически поляризованная волна. В анализаторе произойдет проецирование векторов $\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$ на плоскость пропускания анализатора A и интерференция соответствующих волн $\mathbf{A}_{\mathrm{I}A}$ и $\mathbf{A}_{\mathrm{II}A}$ с учетом разности хода (4.6.3). В отличие от случая рис. 4.6.2, здесь через анализатор пройдет часть света, интенсивность которого определяется выражением (см. [5, с. 242; 6, с. 40])

$$I = I_0 \sin^2(2\gamma) \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta\right), \tag{4.6.4}$$

где $I_0 = (A_0)^2$ — интенсивность падающего на пластинку света, γ — угол между, например, плоскостью поляризатора P и главной плоскостью пластинки I (если взять угол между A и I, т. е. $\pi/2 - \gamma$, то результат не изменится (см. рис. 4.6.3)), λ — длина волны света, Δ — разность хода (4.6.3).

Если $\gamma = 0°$ или $90°$, то анализатор света не пропустит, так как на него в этом случае будет падать линейно поляризованная волна, плоскость поляризации которой перпендикулярна плоскости A. Действительно, вектор $\mathbf{A}_0$ будет параллелен либо I, либо II, и в пластинке возбудится только одна из волн ($\mathbf{A}_{\mathrm{I}}$ или $\mathbf{A}_{\mathrm{II}}$) с плоскостью поляризации, параллельной P. Таким образом, при повороте пластинки по азимуту четырежды за оборот будет наблюдаться погасание света на выходе из анализатора. Зная ориентацию плоскостей P и A, можно, следовательно, определить главные плоскости I и II пластинки Пл.

Путем измерения интенсивности I (4.6.4) можно вычислить двупреломление анизотропной пластинки.

Метод компенсации для определения двупреломления. Идея метода компенсации [3, с. 290; 6, с. 45] состоит в следующем. Поместим в поле полярископа, кроме исследуемого объекта, оптически анизотропную кристаллическую пластинку, называемую компенсатором. В зависимости от типа компенсатора она либо передвигается, либо поворачивается тем или иным способом относительно светового пучка. Двупреломление, «вносимое» этой пластинкой в поляризационную схему, будет функцией соответственно либо линейной, либо угловой координаты перемещения компенсаторной пластинки. Если совместить главные плоскости компенсатора и главные плоскости исследуемой пластинки, то две световые волны, вышедшие из исследуемой пластинки, попав в компенсатор, сохранят свои амплитуды и ориентацию плоскостей поляризации. Изменятся только их показатели преломления. Допустим, что первая волна в исследуемой пластинке отстала от второй волны (в силу различия скоростей). Соответствующая разность хода будет иметь положительный знак. Если первая волна в компенсаторе будет иметь большую скорость, чем вторая, то разность хода, добавляемая компенсатором, будет отрицательной. Сложение разностей хода световых волн $\mathbf{A}_1$ и $\mathbf{A}_2$, приобретенных ими в исследуемой пластинке и в компенсаторе, в этом случае приведет к уменьшению суммарной разности хода. Изменением положения компенсатора можно добиться обнуления этой суммы. При этом так называемое положение компенсации можно легко заметить по полному погасанию света на выходе из анализатора (см. (4.6.4)). Так как разность хода в компенсаторе при любых его положениях

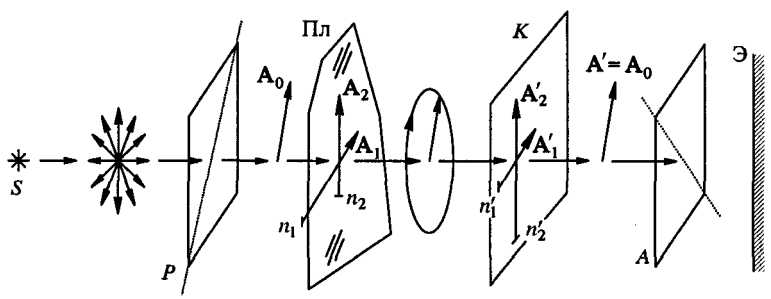


Рис. 4.6.4. Схема действия компенсатора

известна, мы автоматически получаем с точностью до знака разность хода в исследуемой пластинке. Действие компенсатора проиллюстрируем на рис. 4.6.4.

Помимо приведенных выше обозначений здесь K — компенсатор, Э — экран.

Поворотный компенсатор Берека. Компенсатор Берека [3, с. 293; 6, с. 53; 7; 8, с. 178] представляет собой тонкую (порядка десятой доли миллиметра) плоскопараллельную пластинку, вырезанную из оптически одноосного сильно двупреломляющего кристалла (обычно кальцита) перпендикулярно оптической оси. Она поворачивается вокруг оси, лежащей в ее плоскости и перпендикулярной световому пучку. Когда пластинка перпендикулярна оси полярископа, вносимая ею разность хода равна нулю, так как свет в этом случае идет вдоль оптической оси пластинки. При повороте пластинки из нулевого положения она начинает вносить в схему разность хода, монотонно растущую с увеличением угла поворота. Разность хода в компенсаторе Берека дается зависимостью

$$\Delta = CF(\alpha), \tag{4.6.5}$$

где C — константа данного экземпляра компенсатора, $F(\alpha)$ — сложная функция угла падения светового пучка на компенсаторную пластинку, четная относительно α (приблизительно квадрат синуса угла α).

Функция $F(\alpha)$, одинаковая для любого экземпляра компенсатора Берека, вычислена обычно для значений угла α в интервале от 0° до 30° и прилагается к компенсатору в виде таблицы (см. *приложение 4.6.1, а также* [7, 8]). *Константа C зависит от длины* волны используемого в полярископе света, от величины двупреломления кристалла, из которого изготовлен компенсатор, и от толщины компенсаторной пластинки.

Таким образом, градуировка компенсатора Берека сводится к определению константы C. Для этого компенсатор поворачивают в ту и другую сторону до первого положения погасания, что соответствует разности хода в одну длину волны λ. Измеряют соответствующие углы α_1 и α_2 и находят среднее значение $\alpha = (\alpha_1+\alpha_2)/2$ для исключения влияния сдвига нулевого деления шкалы относительно истинного нулевого положения компенсатора. Взяв из таблицы (см. приложение 4.6.1) соответствующее значение $F(\alpha)$, находят C из (4.6.5), принимая $\Delta = \lambda$ (обычно в нанометрах).

Заметим, что в монохроматическом свете, вообще говоря, можно измерить лишь избыток разности хода сверх целого числа длин волн, либо разность хода в пределах одной длины волны. Целое число длин волн в измеряемой разности хода обычно определяется в белом свете [6–8]. Методика измерений компенсатором Берека разности хода в растягиваемой полимерной пленке в монохроматическом свете будет изложена ниже.

Азимутальный компенсатор Сенармона. Метод Сенармона ([3, с. 295; 6, с. 56]) несколько отличается от других методов. Им можно измерять разности хода только *в пределах одной волны* (или избытка сверх целого числа волн). Вместо компенсации из-

меряемой разности хода этим методом исследуется обусловленная величиной разности хода *эллиптичность колебаний* вышедшего из объекта света. Принцип этого метода сводится к следующему (рис. 4.6.5).

Рассматривая возникновение эллиптического колебания в результате появления разности хода двух взаимно перпендикулярно

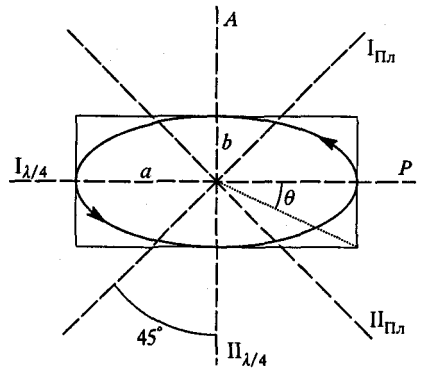


Рис. 4.6.5. Схема, поясняющая метод Сенармона:
P и A — поляризатор и анализатор, $I_{Пл}$ и $II_{Пл}$ — главные направления исследуемой пластинки, $I_{\lambda/4}$ и $II_{\lambda/4}$ — главные направления четвертьволновой пластинки

поляризованных волн, распространяющихся в исследуемом анизотропном объекте, можно показать, что разность фаз этих волн дается уравнением

$$\varphi = 2\theta, \tag{4.6.6}$$

где θ — угол эллиптичности (в радианах), определяемый равенством

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{b}{a}, \tag{4.6.7}$$

где b и a — главные полуоси эллипса колебаний (рис. 4.6.5).

Как видно на рис. 4.6.5, угол θ равен углу, составляемому стороной и диагональю прямоугольника, описанного вокруг эллипса колебаний. Всякое эллиптическое колебание можно рассматривать как результат сложения двух прямолинейных колебаний, совершающихся вдоль осей эллипса с разностью фаз $\pm\pi/2$. Поэтому если на пути распространения эллиптических колебаний ввести пластинку, дающую разность хода в четверть волны (четвертьволновую пластинку $\lambda/4$), расположив ее так, чтобы направления колебаний в ней были параллельны главным осям эллипса колебаний, то разность фаз обоих колебаний по осям эллипса увеличится или уменьшится еще на $\pi/2$. Следовательно, на выходе из пластинки эти колебания будут иметь уже разность фаз, равную π

или 0. При сложении двух таких колебаний получается уже не эллиптическое, а прямолинейное колебание, направленное вдоль одной из диагоналей прямоугольника, описанного вокруг первоначального эллипса колебаний. Это колебание можно погасить анализатором, который для этого должен быть повернут от исходного положения (когда он скрещен с поляризатором) на угол θ (т. е. на угол эллиптичности) в ту или в другую сторону. Измерив по отсчетному кругу анализатора угол θ в градусах, нетрудно найти разность фаз

$$\varphi = 2\theta\frac{2\pi}{360}, \tag{4.6.8}$$

а также измеряемую разность хода

$$\Delta = \frac{2\theta}{360}\lambda. \tag{4.6.9}$$

Необходимым условием для выполнения измерений методом Сенармона является *равенство амплитуд* обоих колебаний, распространяющихся в исследуемом объекте, что может быть достигнуто только при установке его в скрещенных поляризаторах в *строго диагональном* положении, т. е. так, чтобы направления колебаний света в нем составляли угол точно в 45° с направлениями поляризаторов. Только при выполнении этого условия главные оси эллипса колебаний всегда совпадают с направлениями поляризаторов.

Таким образом, компенсатор Сенармона состоит из вращающегося анализатора, снабженного отсчетным кругом, и пластинки $\lambda/4$, установленной в положении погасания при скрещенных поляризаторах. Измерения обязательно проводятся в *монохроматическом* свете. Точно скрестив анализатор с поляризатором, устанавливают исследуемый объект в положение погасания, а затем поворачивают его по азимуту на 45°. Пластинку $\lambda/4$ можно при этом не удалять, так как она всегда остается в положении погасания. Затем вращают анализатор до погасания на экране и отсчитывают угол поворота θ.

Применение поляризационно-оптического метода для исследования полимеров

Особенности полимеров. *Полимеры* — очень многочисленная группа веществ, к которой относятся почти все животные и растительные материалы (например, хлопок, шелк, шерсть, кожа, натуральный каучук), а также синтетические каучуки, волокна и пластические массы.

Выделение полимеров в отдельную группу веществ обусловлено наличием у них ряда особых свойств [9, 10].

Наиболее резкое отличие полимеров от низкомолекулярных соединений проявляется в их механических свойствах. Механические свойства полимеров являются сочетанием свойств твердых тел и жидкостей. Обладая, вообще говоря, значительной прочностью, они также имеют способность к большим механически обратимым (*высокоэластическим*) деформациям.

Кроме того, полимеры отличаются ярко выраженной способностью к образованию волокон и пленок, т. е. способностью к проявлению *исключительно высокой анизотропии* свойств.

Все особые свойства полимеров определяются их *внутренним строением*. Характерным для полимеров является наличие длинных (десятки, сотни тысяч и даже миллионы атомов) цепных молекул с резким различием характера связей вдоль цепи и между цепями. Цепные молекулы (*макромолекулы*) образованы из многих химических групп (звеньев). Все эти звенья могут быть как одинаковыми, так и различными, распадаясь на два или большее количество типов. Необходимо особо отметить *гибкость* цепной молекулы. Действительно, обладая поперечником в несколько ангстрем и длиной в несколько тысяч ангстрем, молекула полимера эквивалентна в отношении гибкости волокну диаметром в 10 мкм и длиной в несколько миллиметров или сантиметров. Но характерные свойства полимеров могут быть реализованы только тогда, когда *связи вдоль цепи намного прочнее поперечных связей*, образующихся вследствие межмолекулярного взаимодействия любого происхождения. Разветвление макромолекул или соединение их в сетку вносит некоторые изменения в комплекс свойств, но не меняет положения дел по существу до тех пор, пока остаются достаточно длинные цепные линейные отрезки. Напротив, утрата цепного строения молекул при образовании из них глобул или частых сеток приводит к полной потере всего комплекса характерных для полимеров свойств. В этом и состоит основная особенность молекулярного строения полимеров. Поэтому можно утверждать, что весь комплекс аномальных свойств полимеров определяется наличием линейных цепных макромолекул с относительно слабым межмолекулярным взаимодействием.

Не следует забывать, однако, что как механические, так и химические свойства полимерных тел зависят не только от химического состава, строения, размеров и гибкости полимерных макромолекул, но и от их взаимного расположения в теле, т. е. от *надмолекулярной структуры* полимера.

Макромолекулы во всех состояниях полимеров всегда *более* или *менее упорядочены*. Отдельные гибкие макромолекулы могут принимать свернутые формы, образуя *глобулы* и надмолекулярные глобулярные структуры. Выпрямленные макромолекулы любой жесткости агрегируются друг с другом, образуя продолговатые *пачки*, являющиеся первичными структурными элементами

другого типа надмолекулярных структур. Эти пачки занимают большие пространственные области и существуют чрезвычайно длительно. Это дает пачкам отчетливые черты независимых структурных единиц, из которых образуются более сложные и крупные надмолекулярные структуры. Даже в *аморфных* полимерах агрегация отдельных пачек может приводить к ярко выраженным структурам *дендритного* характера в случае стеклообразных полимерных тел и структурам типа *полосатых* в случае высокоэластичных. Поэтому строго аморфных полимеров, т.е. полностью неупорядоченных систем, не существует (лучше называть их *некристаллическими* полимерами). При кристаллизации пачечной структуры полимера сначала происходит превращение пачек в кристаллические *ленты*, а затем в многостадийном процессе упорядочения образуются высшие кристаллические надмолекулярные структуры — *фибриллы* или *пластины*, *сферолиты* и единичные *кристаллы*.

Многочисленные надмолекулярные структуры разделяются на четыре основных типа: *глобулярный* (свернутые одиночные макромолекулы или их группы), *полосатый* (структуры всех полимеров в высокоэластическом состоянии), *фибриллярный* (линейные пачки и их агрегаты, сохраняющие ярко выраженную продолговатую форму), *крупноструктурный* (сферолиты и их агрегаты, единичные кристаллы).

Кристалл полимера как всякий органический кристалл, построенный из больших структурных элементов, является *очень дефектным* кристаллом. При физическом определении упорядоченности всегда обнаруживается значительная часть неупорядоченного вещества, которое является *неотъемлемой* частью реального полимерного кристалла и не может рассматриваться как аморфная фаза.

Закон фотоупругости. В кристаллических телах двойное лучепреломление является оптическим свойством материала. Однако это явление можно наблюдать и в изотропных веществах. Изотропия большинства таких тел есть результат усреднения, обусловленного хаотическим расположением составляющих их элементов. Отдельные молекулы или группы молекул могут быть анизотропными, но эта *микроскопическая анизотропия* в среднем сглаживается случайным взаимным расположением отдельных групп, и *макроскопически* среда остается изотропной. Но если какое-либо *внешнее воздействие* дает достаточно ясно выраженное преимущественное направление, то возможна перегруппировка анизотропных элементов, приводящая к макроскопическому проявлению анизотропии.

Например, деформированный или напряженный кусок стекла, целлулоида, бакелита обнаруживает все свойства двойного лучепре-

ломления (так называемая *фотоупругость*). Это свойство временное и исчезает по снятии деформации. Оно было открыто Зеебеком (1813 г.) и Брюстером (1815 г.) и положило начало методу фотоупругости [2].

На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что разность хода, вызванная временным двойным лучепреломлением, в пределах упругости прямо пропорциональна приложенным нагрузкам.

В простейшем случае плоского напряженного состояния *закон фотоупругости* формулируется следующим образом [2, с. 148–150; 4, с. 526].

Если прозрачная оптически изотропная пластинка находится в плоском напряженном состоянии в пределах упругости, то вызванная временным двойным лучепреломлением разность хода взаимно перпендикулярных волн, распространяющихся в пластинке, определяется по формуле

$$\Delta = Kd(\sigma_1 - \sigma_2), \tag{4.6.10}$$

где K — постоянная для данного материала пластинки величина, называемая *упругооптической постоянной* (или *оптическим коэффициентом напряжения*, или *оптической чувствительностью*), d — толщина пластинки, σ_1 и σ_2 — главные напряжения (максимальное и минимальное нормальные напряжения). Главные плоскости световых колебаний при этом параллельны направлениям напряжений σ_1 и σ_2.

Оптическая анизотропия растягиваемой полимерной пленки. Полимерная пленка (например, полиэтиленовая), не подвергаемая внешним воздействиям, обладает макроскопической изотропией. Однако полимеры обладают очень сильной скрытой микроскопической анизотропией. Это следствие, во-первых, *анизотропии макромолекул* полимера и, во-вторых, анизотропии элементов

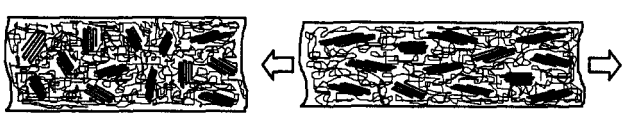


Рис. 4.6.6. Ориентация элементов структуры полимера при одноосном растяжении пленки

надмолекулярной структуры (пачек, лент, кристаллитов и т. п.). Очень схематично структуру пленки до и после растяжения можно изобразить следующим образом (рис. 4.6.6).

Конечно, при растяжении пленки происходит более значительная перестройка структуры полимера ([11, гл. III]), чем это изображено на рис. 4.6.6, однако интересующая нас особенность этой перестройки состоит в том, что все элементы структуры полимерной пленки при растяжении в той или иной степени стремятся сориентироваться вдоль направления растяжения. Таким образом, скрытая, микроскопическая анизотропия элементов структуры полимера превращается в *явную, макроскопическую для пленки в целом* анизотропию. Общая упорядоченность молекул в образце (*ориентация*) возникает также при применении специальных методов полимеризации, которые приводят к ориентированному состоянию полимера.

Такая *анизотропия строения* одноосно ориентированных полимеров *приводит к анизотропии* многих физических *свойств*. Например, технология *ориентационной вытяжки* применяется для получения пленок с высокими прочностными характеристиками. Разрушающее напряжение при растяжении ориентированных полимерных пленок оказывается значительно выше в направлении ориентации, чем в перпендикулярном направлении (*анизотропия прочности*).

Характерна также *оптическая анизотропия* [12, гл. II] растягиваемых полимерных пленок. Она проявляется, например, в различии показателей преломления световых волн, поляризованных параллельно направлению ориентации и поперек него (*двупреломление*). Имеет место также различие показателей поглощения этих волн, называемое *дихроизмом*. Анизотропия растянутой пленки приводит еще к *анизотропии рассеяния света*, проходящего через пленку, что можно легко наблюдать по сложной, чаще ориентированной поперек направления растяжения *диаграмме рассеяния*.

Нас в данной работе будет интересовать двупреломление, возникающее при растяжении в полимерных пленках.

Поместим растягиваемую полимерную пленку в поле скрещенного полярископа в диагональном по отношению к поляризаторам положении (угол $\gamma = 45°$ наиболее удобен при измерениях (см. (4.6.4) и рис. 4.6.7).

Растягивание пленки приводит к тому, что плоскополяризованная волна с амплитудой A_0, входя в нее, раскладывается на две волны с амплитудами A_1 и A_2, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях, одна из которых параллельна направлению растягивания. Оптическая анизотропия растягиваемой пленки проявляется в различии показателей преломления n_1 и n_2 этих волн. Оптическая разность хода волн A_1 и A_2, возникающая вследствие этого, определяется выражением (4.6.3).

Заметим, что *именно величина двупреломления характеризует степень оптической анизотропии пленки*, тогда как величина разности хода зависит еще и от ее толщины.

На выходе из пленки волны складываются, причем благодаря полученной разности хода суммарная волна будет в общем случае эллиптически поляризованной. Часть света будет пропущена анализатором, что будет видно как след светового пучка на экране.

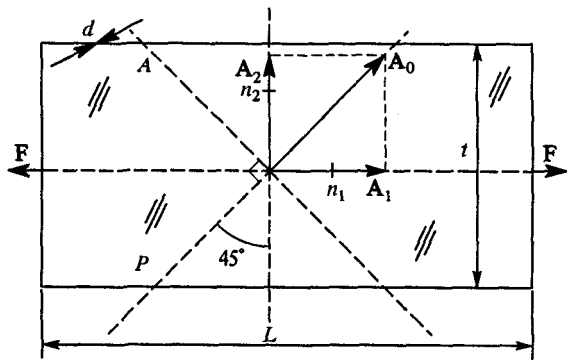


Рис. 4.6.7. Растягиваемая полимерная пленка в скрещенном полярископе: **F** — растягивающая сила, L, t и d — текущие длина, ширина и толщина пленки соответственно, P и A — плоскости поляризатора и анализатора

При разности хода, равной нулю или целому числу длин волн, суммарная волна на выходе из пленки будет линейно поляризованной, причем плоскость поляризации этой волны будет параллельна плоскости пропускания поляризатора. Таким образом, эта волна не будет пропущена анализатором.

Эксперименты показывают, что рассматриваемый эффект достаточно ярко выражен, так как типичные величины двупреломления в разных пленках (полиэтилен, поливинилхлорид) имеют порядок 10^{-4}–10^{-2}, что характерно для достаточно сильно двупреломляющих кристаллов. Соответствующая разность хода при обычных толщинах пленок в 100–150 мкм монотонно растет в процессе растяжения пленки от нуля до одной-двух тысяч нанометров, т. е. до нескольких длин волн видимого света.

В отличие от упругих прозрачных материалов (например, бакелит, полиметилметакрилат (оргстекло), силикатное стекло и т. п.), для которых справедлив закон фотоупругости (4.6.10), полимеры как в отношении механических свойств, так и двупреломления ведут себя гораздо более сложным образом, что связано со спецификой их строения и со сложностью процессов перестройки структуры при растяжении. Для полимеров в целом не выполняется как закон Гука, так и закон фотоупругости. Но именно характер изменения двупреломления в процессе растяжения полимерной пленки, а также знак и порядок величин двупреломления несут информацию об особенностях структуры полимера и о механизме деформации в полимерных пленках и других изделиях.

Сложный характер поведения многих полимеров под нагрузкой можно проиллюстрировать нагрузочной кривой для пленки полиэтилена [13, с. 183] (рис. 4.6.8).

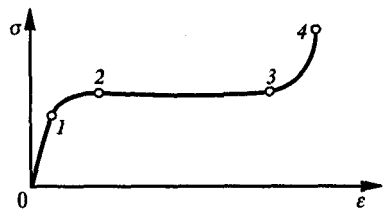


Рис. 4.6.8. Типичная зависимость нагрузки σ от деформации ε для полиэтиленовой пленки:

1 — предел эластичности, *2* — предел текучести, *3* — начало вязкого течения, *4* — разрушающее напряжение

Зависимость двупреломления Δn от относительного удлинения ε для пленки полиэтилена [12, с. 58] можно схематично изобразить следующим образом (рис. 4.6.9).

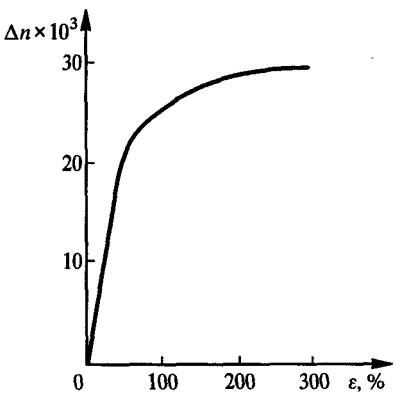


Рис. 4.6.9. Зависимость двупреломления от деформации для одноосно растягиваемого полиэтилена низкой плотности

Определяя связь между оптической анизотропией и степенью растяжения пленки, можно принять во внимание закон фотоупругости для плоского напряженного состояния (4.6.10). Для одноосно растягиваемой пленки имеет место именно плоское напряженное состояние, так как напряжение действует *только в плоскости* пленки, причем отлично от нуля только одно главное напряжение σ, действующее в направлении растягивания пленки.

Однако в данном виде этот закон не применим к нашему случаю, что видно по рис. 4.6.8, 4.6.9. Тем не менее, мы воспользуемся выражением (4.6.10), считая *степень оптической чувствительности K для пленки функцией деформации* (название *упругооптическая постоянная* для полимерной пленки теряет смысл):

$$\Delta = K(\varepsilon)d\sigma, \qquad (4.6.11)$$

где σ — растягивающее напряжение.

Фактически в выражении (4.6.11) заложено определение степени оптической чувствительности применительно к полимерной

пленке. Очевидно, зависимость $K(\varepsilon)$ будет иметь сложный характер и будет давать нам дополнительную информацию о процессах, происходящих в пленке при ее растяжении.

Схема эксперимента

Описание экспериментальной установки. То общее, что было выше сказано об изучении оптической анизотропии (точнее, двупреломления) при помощи скрещенного полярископа, справедливо, в частности, и для проявляющей оптическую анизотропию растягиваемой полимерной пленки. Пленка в оптической схеме будет занимать место пластинки Пл (см. рис. 4.6.4).

Экспериментальная установка для измерения двупреломления растягиваемой полимерной пленки состоит из двух самостоятельных частей: оптической (см. рис. 4.6.4) и механической, предназначенной для растягивания пленок и измерения соответствующих механических параметров.

Схема механической части приведена на рис. 4.6.10.

Концы пленки закрепляются вместе с тонкими резиновыми прокладками в зажимах, один из которых зафиксирован в определенном положении. Растягивающее усилие передается от поворотного рычага через гибкий металлический тросик и динамометр

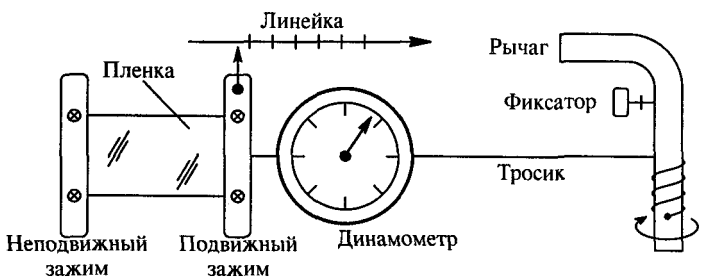


Рис. 4.6.10. Схема устройства для растяжения пленок

(шкала от 0 до 10 кг, погрешность 0,1 кг) к подвижному зажиму. Удлинение пленки измеряется линейкой с миллиметровой шкалой. Все детали устройства закреплены на специальном каркасе, имеющем пазы для скольжения подвижного зажима. Для того чтобы иметь возможность растягивать пленку поэтапно, небольшими шагами, на рычаге предусмотрен фиксатор, закрепляющий рычаг в установленном положении.

Все детали оптической схемы и устройство для растяжения пленок располагаются на оптической скамье ОСК-2.

Источником света служит гелий-неоновый (He–Ne) лазер типа ЛГН-207Б (или ЛГ-52), дающий пучок мощностью приблизитель-

но 2–3 мВт с длиной волны $\lambda = 633$ нм (о технике безопасности см. приложение 4.6.2).

В качестве поляризаторов в установке используются поляроиды. Анализатор снабжен отсчетным кругом от 0° до 360° с шагом в 1° и нониусом, позволяющим измерять азимут анализатора с погрешностью 0,1° (6′), а также винтом, фиксирующем анализатор в выбранном положении.

Четвертьволновая пластинка (используемая для измерений методом Сенармона) сделана из слюды под длину волны 633 нм при контроле компенсатором Берека. Она закреплена в поворотном устройстве с ценой деления 1° и нониусом 0,1° (6′).

Компенсатор Берека изготовлен из оптически одноосного кристалла KDP в виде Z-среза толщиной приблизительно 0,4 мм. Угол поворота компенсатора измеряется по шкале с ценой деления 1° (так как деления достаточно крупные, можно определить угол с погрешностью приблизительно 0,3°).

Толщина растягиваемой полимерной пленки измеряется микрометром МК 0–25 мм (цена деления 0,01 мм).

Величины, определяемые в ходе эксперимента. В данной работе измеряются и рассчитываются следующие величины:

1) текущая толщина пленки d (в микрометрах, мкм);

2) текущая ширина пленки t (в миллиметрах, мм);

3) площадь поперечного сечения пленки $S = dt$ (мм^2);

4) начальная длина пленки L_0 (мм);

5) текущая длина пленки L (мм);

6) удлинение пленки $\Delta L = L - L_0$ (мм);

7) деформация пленки $\varepsilon = \Delta L/L_0$;

8) показания динамометра M (кг);

9) сила натяжения пленки $F = Mg$ (в ньютонах, Н, g — ускорение свободного падения 9,8 м/с^2);

10) напряжение в пленке $\sigma = F/S$ (Н/мм^2);

11) углы поворота компенсатора Берека α_1 и α_2 (в градусах, град);

12) средний угол поворота компенсатора Берека $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ (град);

13) угол поворота анализатора при измерениях методом Сенармона θ (град);

14) оптическая разность хода в пленке Δ (в нанометрах, нм);

15) двупреломление пленки $\Delta n = \Delta/d$;

16) оптическая чувствительность пленки $K = \Delta/(d\sigma) = (\Delta t)/F$ (мм^2/Н).

Ход работы. Сначала производится настройка оптической схемы установки, предполагающая, во-первых, традиционную юсти-

ровку (т. е. совмещение оптических осей всех элементов вдоль одного направления оптической скамьи) и, во-вторых, выставление плоскостей пропускания поляризаторов в нужные положения.

Плоскости пропускания поляризаторов можно приблизительно определить путем наблюдения сквозь них света (например, дневного), отраженного поверхностью диэлектрического материала (данный вопрос предлагается изучить самостоятельно (см. [4, с. 374; 6, с. 5]).

Так как единственным разумным положением устройства для растяжения пленок на оптической скамье является горизонтальное положение, то плоскости пропускания поляризаторов необходимо выставить с наклоном 45° к горизонтали (именно такая ситуация изображена на рис. 4.6.4).

Для измерений разностей хода компенсатором Берека необходимо определить предварительно константу C этого компенсатора.

Как указывалось выше, в монохроматическом свете можно измерить лишь разность хода в пределах одной длины волны. Однако в нашей работе эта проблема не возникает, что обусловлено зависимостью двупреломления полимерной пленки от степени ее растяжения. Так как в нерастянутой пленке двупреломление равно (или почти равно) нулю, а при растяжении оно монотонно растет, необходимо вести растяжение пленки небольшими шагами, т. е. так, чтобы дополнительная разность хода всегда не превышала одной длины волны. Это легко контролировать, глядя на экран и следя за тем, чтобы при растяжении не наступало погасание. Поворачивая компенсатор Берека после очередного шага растяжения до положения погасания, производят следующий шаг растяжения пленки и вновь доворачивают компенсатор до положения погасания, не возвращая его в нулевое положение. Поворачивая компенсатор Берека таким образом, мы неотрывно следуем за увеличением разности хода в пленке, получая возможность измерять разность хода более одной длины волны (предел (4–5 длин волн) наступит, когда кончится шкала компенсатора).

Можно применить и более тонкую методику. А именно, когда измеряемая разность хода станет более одной длины волны, но менее двух длин волн, необходимо вернуть компенсатор Берека в нулевое положение и начать поворачивать его до положения погасания. При этом он скомпенсирует не всю разность хода, а лишь ее избыток сверх одной длины волны. Этот избыток определяется обычным образом при помощи таблицы компенсатора. Продолжая растягивать пленку (оставив компенсатор нетронутым в последнем положении) и поворачивая компенсатор до положения погасания, снова следят по углу поворота компенсатора, когда разность хода превысит две длины волны, но не более трех длин волн. Снова возвращают компенсатор в нулевое положение и измеряют уже избыток разности хода сверх двух длин волн. Далее все

повторяется таким же образом. Итак, получается, что при такой методике измерений компенсатор работает на начальном участке шкалы, соответствующем разности хода в одну длину волны. Так как он более широкий, чем интервалы углов более высоких порядков, точность измерения разности хода становится выше, чем при использовании предыдущей методики. Кроме этого, так можно измерить большую разность хода (5, 6, 7 и т. д. длин волн).

В данной работе предлагается изучить два типа полимерных пленок: полиэтиленовую и поливинилхлоридную. Это достаточно прозрачные пленки, и они обладают способностью к растяжению на несколько сотен процентов, что дает возможность получить достаточно много экспериментальных точек и облегчает измерение деформации. Их начальная толщина примерно 100–120 мкм, что позволяет измерять с достаточной точностью текущую толщину пленок. Эти пленки существенно отличаются по внутреннему строению, и разные зависимости изучаемых величин и разные порядки этих величин позволяют легко убедиться в этом отличии.

Образцы пленок для измерений вырезаются в виде прямоугольников с размерами приблизительно $(1{,}5 \div 2{,}0) \times (8 \div 10)$ см. Эта операция производится аккуратно лезвием бритвы обязательно с использованием линейки, чтобы исключить появление заусенцев и неравномерности ширины пленки, которые при растяжении пленки могут вызвать ее преждевременный разрыв.

Задание

1. Определить направления плоскостей пропускания поляризаторов.

2. Выставить плоскости поляризаторов на оптической скамье под углом 45° к горизонтали (подумать, как это точнее сделать при помощи образца растянутой полимерной пленки).

3. Произвести настройку компенсатора Берека, выставив оптическую ось компенсатора параллельно оптической оси установки.

4. Определить константу компенсатора Берека.

5. Проверить разность хода слюдяной четвертьволновой пластинки путем измерения ее компенсатором Берека.

6. Вырезать образцы полиэтиленовой и поливинилхлоридной пленок из данного преподавателем материала.

7. Зарядить пленку в растягивающее устройство и укрепить его на оптической скамье в горизонтальном положении в специальном держателе.

8. Растягивая пленки, произвести измерения всех величин, указанных выше, на каждом шаге растяжения. Проделать эти измерения при помощи компенсатора Берека и компенсатора Сенармона для обоих типов пленок. Желательно (для избежания

путаницы) производить измерения разными компенсаторами на разных образцах пленок (т. е. всего будет четыре образца — по два на каждый тип пленки).

9. Обработав результаты измерений, построить зависимости $\sigma(\varepsilon)$, $\Delta(\sigma)$, $K(\varepsilon)$ и $\Delta n(\varepsilon)$ для всех образцов обоих типов пленок.

10. Сделать выводы из полученных результатов.

Вопросы

1. Вывести выражение для оптической разности хода (4.6.3).

2. Сколько раз будет наблюдаться погасание, если в качестве исследуемой пластинки в полярископе взять третий поляризатор и поворачивать его по азимуту?

3. Каким еще способом (кроме упомянутого в «Ходе работы») можно определить неизвестные плоскости пропускания поляризаторов скрещенного полярископа?

4. Справедлива ли формула (4.6.4) для пластинки, обладающей дихроизмом, т. е. анизотропией коэффициента поглощения?

5. Можно ли измерить методом, описанным в «Методе компенсации для определения двупреломления», разность хода в дихроичной пластинке?

6. Существенно ли при измерении разности хода, например компенсатором Берека, чтобы главные плоскости исследуемой пластинки и компенсатора были ориентированы диагонально по отношению к плоскостям поляризаторов?

7. В каком случае формула (4.6.4) будет справедлива для двух пластинок, одновременно помещенных в поле полярископа?

8. Можно ли применить метод Сенармона к дихроичной пластинке?

9. Что изменится при измерениях методом Сенармона, если вместо пластинки, дающей разность хода в четверть длины волны, взять пластинку с разностью хода $(m + 1/4)\lambda$, где m — натуральное число?

10. Чем пренебрегается при измерении двупреломления растягиваемых полимерных пленок?

11. В каком случае четвертьволновая пластинка, находящаяся в поле полярископа, не будет влиять на измерения разности хода компенсатором Берека?

12. Почему разность хода в полиэтиленовой пленке при деформациях, близких к разрывным, начинает слегка уменьшаться?

Список литературы

1. Жевандров Н. Д. Анизотропия и оптика.—М.: Наука, 1974, 167 с.
2. Фрохт М. Фотоупругость. Т. 1. Пер. с англ.—М.–Л.: Гостехтеориздат, 1948, 432 с.

3. Прикладная физическая оптика: Учеб. пособие / В. А. Москалев, И. М. Нагибина, Н. А. Полушкина, В. Л. Рудин. Под общ. ред. В. А. Москалева.—СПб.: Политехника, 1995, 528 с.
4. Ландсберг Г. С. Оптика. Изд. 5.—М.: Наука, 1976, 928 с.
5. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. Изд. 2.—М.: Наука, 1979, 640 с.
6. Меланхолин Н. М., Грум-Гржимайло С. В. Методы исследования оптических свойств кристаллов.—М.: Изд-во АН СССР, 1954, 192 с.
7. Белянкин Д. С., Петров В. П. Кристаллооптика.—М.: Госгеолиздат, 1951.
8. Ринне Ф., Берек М. Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа.—М.: ОНТИ, 1937, 332 с.
9. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. Изд. 2.—М.: Химия, 1967, 232 с.
10. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров.—М.: Высш. школа, 1983, 391 с.
11. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров.—Л.: Химия, 1977, 240 с.
12. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров.—Л.: Химия, 1976, 136 с.
13. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В. Е. Гуля.—М.: Химия, 1976, 248 с.

Приложение 4.6.1

Таблица значений функции $F(\alpha)$ компенсатора Берека

$\alpha = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}$, град	,0	,1	,2	,3,	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	0,00	0,03	0,12	0,27	0,49	0,76	1,10	1,5	1,9	2,5
1	3,0	3,7	4,4	5,1	6,0	6,9	7,8	8,8	9,9	11,0
2	12,2	13,4	14,7	16,1	17,5	19,0	20,6	22,2	23,9	25,6
3	27,4	29,3	31,2	33,2	35,2	37,3	39,5	41,7	44,0	46,3
4	48,4	51,2	53,7	56,3	58,9	61,6	64,4	67,2	70,1	73,1
5	76,1	79,1	82,3	85,5	88,7	92,0	95,4	98,8	102,3	105,9
6	109,5	113,2	116,9	120,7	124,6	128,5	132,5	136,5	140,6	144,8
7	149,0	153,3	157,6	162,0	166,5	171,0	175,6	180,2	184,9	189,6
8	194,5	199,3	204,3	209,3	214,4	219,5	224,6	229,9	235,2	240,5
9	245,9	251,4	257,0	262,6	268,2	273,9	279,7	285,5	291,4	297,4
10	303,4	309,5	315,6	321,8	328,1	334,4	340,7	347,2	353,7	360,2
11	366,8	373,5	380,2	387,0	393,8	400,8	407,7	414,7	421,8	428,9
12	436,1	443,4	450,7	458,1	465,5	473,0	480,6	488,2	495,8	503,5
13	511	519	527	535	543	551	559	567	576	584
14	592	601	609	618	626	635	644	653	661	670
15	679	688	697	706	716	725	734	713	753	762
16	772	781	791	801	810	820	830	840	850	860
17	870	880	890	901	911	921	932	942	953	963
18	974	985	996	1006	1017	1028	1039	1050	1061	1072
19	1084	1095	1106	1118	1129	1141	1152	1164	1175	1187
20	1199	1211	1222	1234	1246	1258	1270	1283	1295	1307
21	1319	1332	1344	1357	1369	1382	1394	1407	1420	1432
22	1445	1458	1471	1484	1497	1510	1523	1537	1550	1563
23	1577	1590	1603	1617	1631	1644	1658	1672	1685	1699
24	1713	1727	1741	1755	1769	1783	1797	1812	1826	1840
25	1855	1869	1884	1898	1913	1927	1942	1957	1972	1987
26	2001	2016	2032	2046	2062	2077	2092	2107	2123	2138
27	2153	2169	2184	2200	2215	2231	2247	2262	2278	2294
28	2310	2326	2342	2358	2374	2390	2407	2422	2439	2455
29	2471	2488	2504	2521	2537	2554	2570	2587	2604	2620
30	2637	2654	2671	2688	2705	2722	2739	2756	2773	2791

Приложение 4.6.2

Техника безопасности при выполнении работы

В данной работе в качестве источника света используется гелий-неоновый лазер типа ЛГН-207Б (либо ЛГ-52) с генерацией на длине волны 0,63 мкм и мощностью пучка приблизительно 2–3 мВт. Излучение такой длины волны и мощности не представляет опасности (поэтому гелий-неоновые лазеры широко используются при оптических измерениях), однако необходимо все же соблюдать элементарные требования техники безопасности.

Следует избегать прямого попадания неослабленного светового пучка в глаза наблюдателя, а также пучка, отраженного от случайно внесенных в поле полярископа хорошо отражающих свет предметов.

Скрещивание поляризаторов следует производить сначала приближенно при помощи экрана и лишь затем производить более точную установку при прямом наблюдении (остаточное прохождение света через скрещенные поляризаторы очень мало).

Аналогичный порядок следует соблюдать и при нахождении положения компенсации при измерениях разностей хода (или вовсе ограничиваться контролем при помощи экрана).

Запрещается самостоятельно включать и выключать лазер без разрешения преподавателя.

4.7. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ

А. Е. Журавлев, М. О. Марычев

Целью работы является обучение студентов навыкам количественного подхода к анализу изображений реальной структуры кристаллов. В данной работе такой подход демонстрируется на примере статистического метода анализа неоднородностей изображения, с помощью которого можно вычислить такие характеристики изображения, как средний размер неоднородностей, степень анизотропии размеров неоднородностей, степень анизотропии неоднородности яркости, а также построить указательные кривые размеров неоднородностей и неоднородности яркости.

Введение

В последние годы в связи с совершенствованием вычислительной техники и средств измерений в различных областях науки, инженерном деле, медицине, топографии, метеорологии и пр. и, в частности, в физике кристаллов, особую роль приобретает компьютерный анализ изображений объектов, полученных всевозможными методами. В реальных кристаллах неоднородности могут иметь разнородное происхождение и масштаб. В соответствии с размерами неоднородностей для их выявления используются различные методы от оптической (в том числе поляризационной) микроскопии, рентгеновской топографии, электронной микроскопии высокого разрешения до интенсивно развивающейся в последнее десятилетие сканирующей зондовой микроскопии, позволяющей получать изображения поверхностей твердых тел с разрешением, приближающимся к атомному.

После получения картины исследуемого объекта, содержащей информацию о различных видах неоднородностей, часто возникает задача ее анализа. Цель такого анализа — определение оценок, дающих количественную информацию о размерах неоднородностей (средняя величина и ее разброс), их морфологии и взаимном расположении, наличии или отсутствии на изображении границ, степени однородности или неоднородности образца в целом, симметрии изображения и т. п. [1].

За последние десятилетия теория анализа и обработки изображений (и вообще сигналов) достигла высокой степени совершенства. Соответствующие методы реализованы в большинстве серьезных современных программных пакетов. Для примера можно

упомянуть программу Image-Pro Plus компании Media Cybernetics (www.mediacy.com).

Автоматические средства измерения размеров деталей изображения наиболее приспособлены применительно к изображениям, либо легко приводимым к бинарному виду (два уровня яркости), либо имеющим очень небольшое число градаций яркости. В качестве примеров можно назвать изображение серии одиночных эритроцитов, эвтектические структуры, образованные закономерными срастаниями различных фаз и т. п.

Задача усложняется, когда неоднородности изображения имеют гладкий характер, т. е. когда число задействованных для адекватного описания изображения градаций яркости сравнительно велико. В таких случаях сложно указать какую-либо универсальную методику оценки даже такой относительно простой характеристики, как средний размер неоднородностей. Следовательно, речь может идти о серии методов, каждый из которых окажется наиболее приспособлен для анализа различных характерных групп изображений.

Оптические неоднородности в кристаллах смешанных флюоритовых составов вида $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

Многокомпонентные кристаллы сложного состава $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (где M — Ca, Ba Sr; R — редкоземельные элементы) необходимы для расширения ассортимента флюоритовых материалов CaF_2, BaF_2, SrF_2, выпускаемых в промышленных масштабах для оптических применений. Поскольку эти материалы могут быть получены в широком интервале процентного содержания редкоземельных элементов, появляется возможность изменять их структурно-чувствительные свойства также в широких пределах.

Одним из крупных научных центров в России, на базе которого изучается данный класс материалов, является Институт кристаллографии РАН (Москва), где эти исследования проводятся под руководством проф. Б.П. Соболева.

Кристаллы выращиваются методом Бриджмена в установке с графитовым нагревателем [2]. В качестве шихты используются отходы монокристаллов BaF_2, к которым добавляют реактивы RF_3. Ростовая камера эвакуируется до давления 10^{-2} мм рт. ст. и заполняется гелием. Также в атмосферу камеры добавляют продукты пиролиза (термического разложения) фторопласта, т. е. фтористые соединения. Скорость опускания тигля примерно равна 5 мм/ч. Таким путем выращиваются прозрачные кристаллические були длиной до 4 см и диаметром 10–12 мм.

Таким образом, кристаллы выращиваются из смеси какого-либо дифторида щелочноземельного металла MF_2 и трифторида редкоземельного элемента RF_3. Благодаря тому, что матрица MF_2 обладает по отношению к RF_3 значительной изоморфной емко-

стью, получающиеся при совместной кристаллизации твердые растворы могут содержать до 50 мол.% трифторида.

В кристаллической структуре флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ наблюдаются микронеоднородности, образованные суперкластерами дефектов и их ассоциатами нанометрового масштаба. Эти участки структуры обогащены ионами R^{3+} и сильно отличаются по составу от матрицы MF_2. Таким образом, замещение гетеровалентных ионов щелочноземельного металла и редкоземельного элемента приводит к образованию дефектов структуры материала.

Рентгенографические исследования показывают, что кристаллическая решетка смешанных флюоритовых кристаллов, выращенных в неравновесных условиях и не подвергавшихся отжигу, не может быть в полной мере признана кубической (об этом говорят уширение и расщепление рефлексов, соответствующих кубической структуре флюорита). По сути, такие искажения структуры вызваны упомянутой выше микронеоднородностью состава кристалла.

Более полное исследование предполагает также изучение особенностей и неоднородностей структуры флюоритовых смешанных фаз на более крупных масштабах, т. е. масштабах порядка долей миллиметра и более (макронеоднородности).

В булях возникают два основных вида макронеоднородностей — осевая (монотонное изменение состава вдоль оси були) и радиальная. Последняя наблюдается в виде мелких ячеистых неоднородностей на поперечных срезах були сравнительно небольшой толщины и называется ячеистой субструктурой.

Структуру прозрачного кристаллического образца, имеющего искажения кубической решетки, на таких масштабах удобно исследовать оптическими методами. Для этого из выращенных буль перпендикулярно оси роста вырезаются диски толщиной 1–2 мм и полируются.

На приготовленных таким способом образцах были установлены следующие факты.

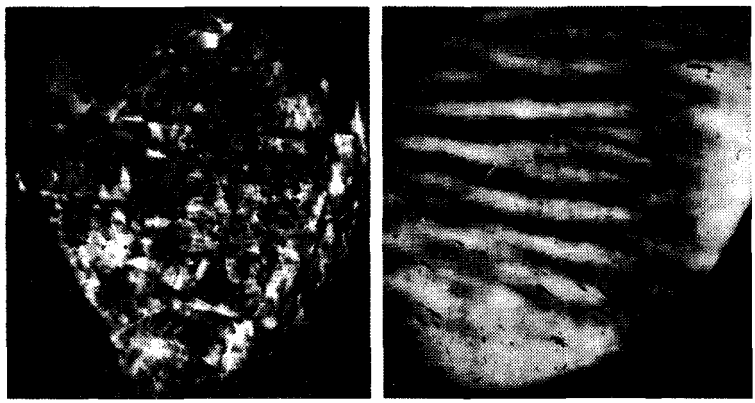
1. Имеются значительные неоднородности показателя преломления (это видно при простейшем визуальном осмотре).

2. Наблюдения в поляризованном свете на поляризационном микроскопе показывают наличие двупреломления, причем в разных точках образца величина двупреломления различна, т. е. двупреломление неоднородно, и кроме этого, неоднородна ориентация главных плоскостей световых колебаний, приводящая к неравномерной освещенности картинки при любом положении столика микроскопа.

3. На большинстве образцов (разные составы) наблюдается описанная выше ячеистая субструктура макронеоднородностей.

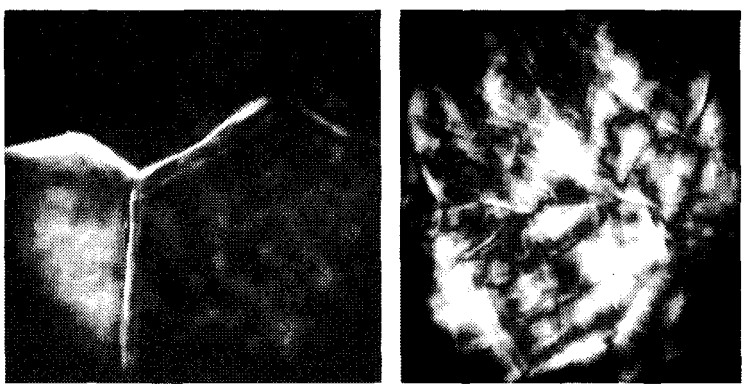
4. Характер ячеистой субструктуры может быть различным — расположение неоднородностей бывает как изотропным, так и ани-

зотропным (вытянутые в одном направлении ячейки). Само наличие или отсутствие ячеистой структуры, а также ее особенности зависят как от качественного, так и от количественного состава кристалла (как сказано выше, последний можно варьировать в достаточно широких пределах).



а *б*

Рис. 4.7.1. Ячеистая субструктура макронеоднородностей в кристаллах: *а* — $Ba_{0,75}Er_{0,249}Nd_{0,001}F_{2,2}$; *б* — $Ba_{0,75}Nd_{0,249}Er_{0,001}F_{2,2}$



а *б*

Рис. 4.7.2. *а* — участок ячеистой субструктуры кристалла состава $60CaF_2 40CeF_3$ при наблюдении в поляризованном свете (размер изображения — 1×1 мм), отчетливо видны «границы» ячеек; *б* — участок размером 2×2 мм кристалла состава $65CaF_2 35LaF_3$ в поляризованном свете

На рис. 4.7.1 и 4.7.2 представлены характерные фотоснимки ряда образцов смешанных флюоритовых составов, полученные на

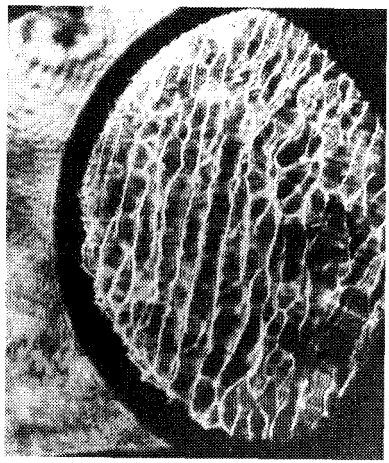
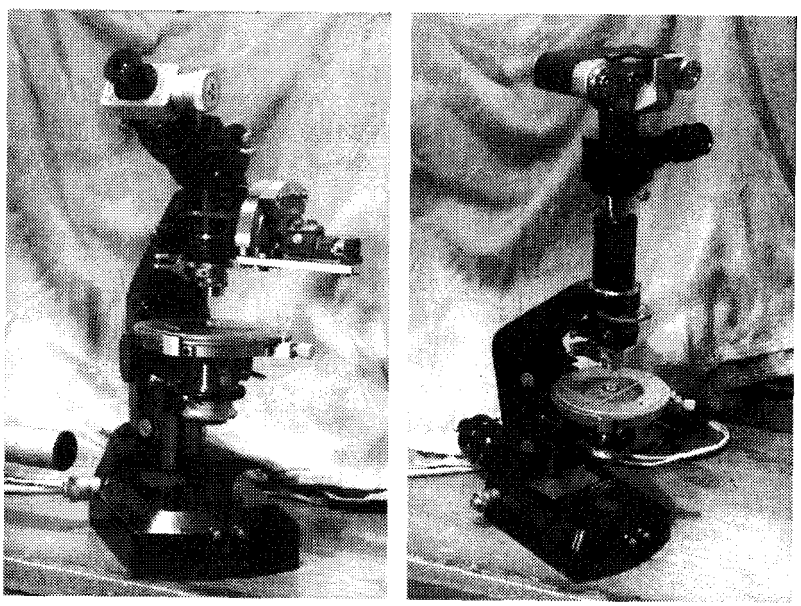


Рис. 4.7.3. Теневая картина образца кристалла $Ba_{0,898}La_{0,1}Gd_{0,002}F_{2,102}$ (толщина пластинки 3 мм, диаметр 10 мм)



а *б*

Рис. 4.7.4. Поляризационный микроскоп МИН-8 с компенсатором Берека (*а*) и с фотоаппаратом ЗЕНИТ-Е (*б*)

поляризационном микроскопе МИН-8. Съемка проводилась при скрещенных поляризаторах.

На рис. 4.7.3 представлена фотография теневой картины образца кристалла $Ba_{0,898}La_{0,1}Gd_{0,002}F_{2,102}$, на которой видны неоднородности показателя преломления кристалла.

Общий вид поляризационного микроскопа и теневой установки, с помощью которых были получены эти изображения, показан на рис. 4.7.4 и 4.7.5.

В поляризованном свете видно, что значительная часть площади кристалла оптически анизотропна (это проверяется также поворотом столика микроскопа). Доля изотропных (остающихся

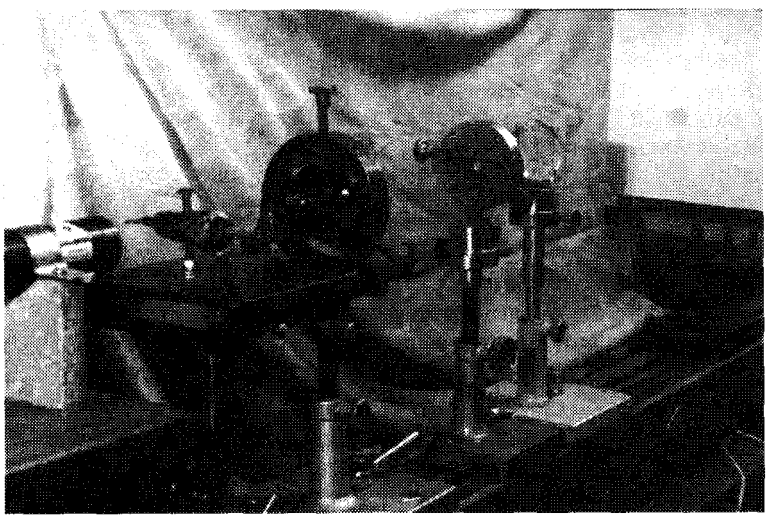


Рис. 4.7.5. Теневая установка для наблюдения неоднородностей показателя преломления флюоритовых кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

темными при любом положении столика микроскопа) участков мала. Для измерения величины двупреломления отдельных участков кристаллов удобно применять компенсатор Берека (на рис. 4.7.4*а* компенсатор вставлен в тубус микроскопа).

В большинстве случаев двупреломление лежит в интервале $5 \cdot 10^{-6}$–$2{,}5 \cdot 10^{-5}$, что говорит о достаточно сильных искажениях кубической симметрии. Размеры ячеек меняются в диапазоне 0,2–0,7 мм, а градиенты показателя преломления — в пределах 10^{-4}–10^{-2} мм$^{-1}$.

Форма и расположение ячеек лучше проявляются на теневых картинах (пример — рис. 4.7.3). Однако следует понимать, что «границы» ячеек на теневой картине возникают за счет фокусировки света, путь лучей которого искривляется при прохождении

неоднородностей кристалла. Сами неоднородности при этом могут иметь плавный характер. Итак, видимые на теневой картине границы в общем случае не соответствуют фазовым границам между различными зернами. В целом наблюдается корреляция теневой и поляризационной картин одного образца [2], но полного их соответствия нельзя ожидать хотя бы по той причине, что они являются результатом изменения разнородных величин — показателя преломления и двупреломления. Приближенная корреляция наблюдается потому, что областям с сильным градиентом показателя преломления соответствует больший градиент концентрации примесного компонента R^{3+} и, следовательно, большие напряжения и искажения решетки, вызывающие повышенную оптическую анизотропию.

Количественный анализ размеров и характера расположения неоднородностей как теневых, так и поляризационных картин в отдельности, а также установление степени их корреляции может быть проведен с помощью статистического метода анализа неоднородностей изображений, описываемого ниже. Описание этого метода можно найти также в [3] и [4].

Теоретическая часть

Статистический метод анализа неоднородностей изображений

Общие сведения

Полученные экспериментально изображения оцифровываются и вводятся в память компьютера. Соответствующая информация представляется некоторой матрицей чисел. Каждое число соответствует минимальной единице изображения (пиксел) и определяет ее яркость. При задании яркости в двоичной системе восемью битами в десятичной системе она будет целым числом в интервале от 0 до 255, где 0 соответствует нулевой интенсивности, а 255 — максимальной интенсивности. Алгоритмы получения характеристик неоднородностей изображений основаны на некоторых операциях с данными числовыми матрицами.

Общая идея описываемого ниже метода состоит в анализе оценок статистических характеристик массивов среднеквадратических отклонений яркостей для достаточно большого количества областей изображения определенной формы, произвольного размера и ориентации, выделяемых из изображения случайным образом.

Определение среднего размера неоднородностей изображения

Простейшей мерой неоднородности всего изображения либо произвольной его части может служить среднеквадратическое от-

клонение яркостей пикселов относительно среднего значения яркости. Однако такая характеристика ничего не говорит о размерах и других особенностях неоднородностей. Поэтому для определения среднего размера неоднородностей предлагаем следующий метод.

Из матрицы яркостей изображения выделяется достаточно большое число N квадратных областей с одинаковым размером $j \times j$ пикселов. Положение каждой такой области выбирается случайным образом с использованием генератора псевдослучайных чисел, имеющих равномерное распределение. Для каждой из этих областей вычисляется среднеквадратическое отклонение яркости пикселов, которое обозначаем $S_i(j)$ $(i = 1, \ldots, N)$. Для удобства значения $S_i(j)$ будем называть в дальнейшем величинами локальных неоднородностей. Затем рассчитывается среднее $M(j) = \langle S_i(j) \rangle$ и среднеквадратическое отклонение $D(j)$ локальных неоднородностей $S_i(j)$.

Пусть размер областей растет, например с шагом в один пиксел, в интервале от 1 до некоторого значения $j_{\max}$, которое берем таким, чтобы оно заведомо превышало средний размер неоднородностей. Таким образом, сначала выделяется серия N областей одного размера, потом серия N областей другого размера и т. д. Для каждой серии N областей размера j будем вычислять значения $M(j)$ и $D(j)$.

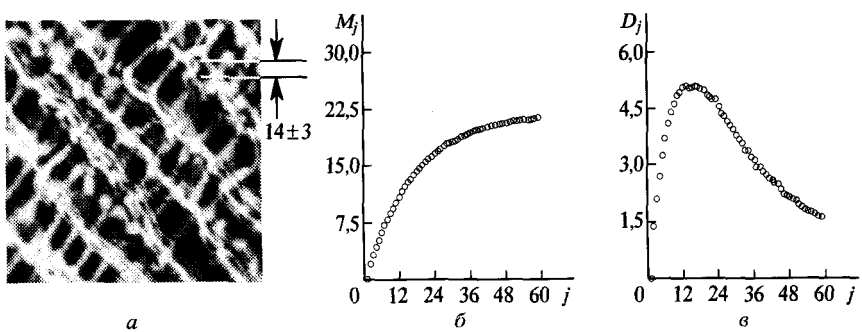


Рис. 4.7.6. *а* — изображение участка кристалла твердого раствора состава $Ba_{0,95}Yb_{0,05}F_{2,05}$ в проходящем свете (теневой метод); *б* — зависимость $M(j)$ среднего значения локальных неоднородностей $S_i(j)$ $(i = 1, \ldots, N)$ от размера областей j; *в* — зависимость $D(j)$ среднеквадратического отклонения локальных неоднородностей $S_i(j)$ $(i = 1, \ldots, N)$ от размера областей j. В правом верхнем углу изображения (*а*) указан средний размер неоднородностей и его погрешность в пикселах. Параметр $N = 3000$. Размер изображения — 375×354 пикселов (4,28×4,04 мм)

Всего для данного изображения получится $j_{\max}$ пар значений $M(j)$ и $D(j)$. Далее строим графики зависимости $M(j)$ и $D(j)$ от j $(1 \leqslant j \leqslant j_{\max})$. На рис. 4.7.6*а* приведено изображение участка кри-

сталла твердого раствора состава $Ba_{0,95}Yb_{0,05}F_{2,05}$ (5 мол.% YbF_3). Этот состав плавится с разложением (инконгруэнтно). В ходе направленной кристаллизации возникают условия (концентрационное переохлаждение), когда фронт роста теряет плоскую форму. При этом формируется так называемая ячеистая субструктура. В объеме кристалла твердого раствора концентрация примесного компонента (в рассматриваемом случае Yb) меняется от точки к точке. Вместе с ней меняется показатель преломления и другие свойства кристалла. Эти изменения могут быть визуализированы. На рис. 4.7.6*а* приведена картина ячеистой субструктуры в этом кристалле, полученная на плоскопараллельной полированной пластинке толщиной 1 мм при помощи теневого метода.

На рис. 4.7.6*б* видно, что кривая $M(j)$ монотонно растет от нуля и имеет тенденцию к насыщению. Действительно, при малом размере областей они почти все однородны и среднеквадратическое отклонение яркостей пикселов в каждой из них (локальная неоднородность) будет мало. Следовательно, среднее значение локальных неоднородностей также будет мало (близко к нулю).

При увеличении размера выделяемых областей среди них все в большем количестве начнут попадаться такие, в которых есть заметная неоднородность. Поэтому среднее значение локальных неоднородностей будет расти. При дальнейшем увеличении размера j в выделяемые области будут попадать сразу несколько неоднородностей. Поэтому локальная неоднородность в каждой из них уже будет значительная и примерно одинаковая. Как следствие, среднее значение локальных неоднородностей тоже будет большим. Кривая будет иметь тенденцию к насыщению тогда, когда размер j станет сопоставимым со средним размером неоднородностей.

Площадь Σ под «кривой» $M(j)$ можно вычислить так:

$$\Sigma = \sum_{j=1}^{w} M_j. \qquad (4.7.1)$$

Ее можно использовать в качестве интегральной оценки неоднородности изображения в целом. Поскольку размер выделяемых областей не может быть больше минимальной стороны изображения, переменная j должна изменяться в пределах от 1 до длины минимальной стороны изображения, которую обозначим через w.

Наибольший интерес представляет график $D(j)$ на рис. 4.7.6*в*. На нем виден максимум, который можно интерпретировать следующим образом. При малом размере выделяемых областей (малые значения j) локальная неоднородность каждой из них будет мала и примерно одинакова. Следовательно, и среднеквадратическое отклонение $D(j)$ локальных неоднородностей $S_i(j)$ ($i = 1, \ldots, N$) будет мало. При увеличении размера выделяемых областей это

значение будет расти, так как наряду с однородными областями будут попадаться более неоднородные, и разброс величин локальных неоднородностей будет больше.

Дальнейшее увеличение размера приведет к тому, что в большинство выделяемых областей будут попадать сразу несколько неоднородностей. Значения локальных неоднородностей для всех крупных областей будут приближаться к некоторому среднему значению, и среднеквадратическое отклонение $D(j)$ локальных неоднородностей будет уменьшаться. Следовательно, при некотором промежуточном размере j, который сопоставим со средним размером неоднородностей, на кривой $D(j)$ должен быть максимум.

Аппроксимируя некоторой гладкой кривой $f(x)$ (обычно это полином третьей или четвертой степени) участок графика $D(j)$, содержащий область максимума, находим значение j в максимуме, которое обозначим через $R_{\text{ср}}$. Величину $R_{\text{ср}}$ будем называть средним размером неоднородностей изображения. Для вычисления погрешности значения $R_{\text{ср}}$ разлагаем аппроксимирующую функцию $f(x)$ в ряд Тейлора в окрестности максимума до третьего члена включительно (вычисляем ее вторую производную $f''(x)$). Беря в качестве приращения функции в этом разложении среднеквадратическое отклонение вектора остатков, получаем соответствующее приращение аргумента, которое принимаем за погрешность среднего размера неоднородностей ($\Delta R_{\text{ср}}$).

Данная величина, конечно, не является погрешностью в том смысле, как это принято в теории обработки результатов измерений. Отношение $\Delta R_{\text{ср}}/R_{\text{ср}}$ получается больше, когда на изображении есть и мелкие, и крупные неоднородности, и меньше, если неоднородности имеют примерно одинаковый размер. Однако считать его мерой разброса значений неоднородностей относительно среднего также можно лишь относительно, поскольку $\Delta R_{\text{ср}}/R_{\text{ср}}$ будет уменьшаться с ростом N.

Средний размер неоднородностей и его погрешность для изображения, приведенного на рис. 4.7.6*а*, в рамках данного алгоритма оказались равными $R_{\text{ср}} = 14 \pm 3$ пикселов. Соответствующий размер неоднородностей исследованного среза кристалла $Ba_{0,95}Yb_{0,05}F_{2,05}$ равен $0{,}16 \pm 0{,}04$ мм.

Анизотропия неоднородности яркости и размеров неоднородностей

Введем некоторые определения. Если двигаться по изображению вдоль какой-нибудь прямой линии, то вдоль нее будут располагаться пикселы различной яркости. Если перепады яркости вдоль данного направления относительно велики и встречаются чаще, чем по другим направлениям, мы говорим, что неоднородность яркости в этом направлении больше, чем в других напра-

влениях. Будем называть эту особенность изображения анизотропией неоднородности яркости. Примером структуры, обладающей такой анизотропией, может служить система параллельных чередующихся темных и светлых полос. Часто неоднородности имеют вытянутую форму и расположены более-менее упорядоченно. В таких случаях можно говорить об анизотропии размеров неоднородностей.

Для того чтобы охарактеризовать эти особенности изображений количественно, предлагается следующий метод. Выделим на изображении серию из N областей, представляющих собой прямые взаимно параллельные полоски длиной ρ и толщиной в один пиксел. Начало каждой полоски выбирается случайно. Будем характеризовать эту серию также углом φ, который полоски составляют с положительным направлением оси X. Ось X идет вправо из левого верхнего угла изображения (рис. 4.7.7*б*). Угол φ может изменяться от 0° до 180°.

Будем вычислять среднее значение $M(\rho, \varphi)$ и среднеквадратическое отклонение $D(\rho, \varphi)$ для N среднеквадратических отклонений яркостей полосок выделенной серии. Поскольку переменные ρ и φ изменяются дискретно, то для каждого направления φ получим массивы значений функций $M(\rho, \varphi)$ и $D(\rho, \varphi)$, соответствующие сериям, отличающимся лишь длиной полосок ρ.

В качестве абсолютной характеристики неоднородности яркости в данном направлении берем сумму Σ_φ значений $M(\rho, \varphi)$ по ρ, которая вычисляется аналогично (4.7.1). Количество таких сумм будет определяться числом значений переменной φ, для которых вычислялись средние величины $M(\rho, \varphi)$.

Удобнее иметь дело с относительной характеристикой неоднородности яркости. Определим ее следующим образом:

$$A(\varphi) = \frac{\Sigma_\varphi}{\Sigma_{\varphi\,\max}} \cdot 100\%, \qquad (4.7.2)$$

где $\Sigma_{\varphi\,\max}$ — максимальное значение среди всех сумм Σ_φ.

Набор значений $A(\varphi)$ удобно представить в виде графика в полярных координатах — указательной кривой неоднородности яркости. В случае отсутствия анизотропии неоднородности яркости график будет дугой окружности радиуса 100%.

Путем аппроксимации участков максимумов зависимостей $D(\rho, \varphi)$, рассматриваемых для всех значений углов φ как функции только переменной ρ, находим для каждого направления значение среднего размера неоднородностей и его погрешность. В полярных координатах можно также построить зависимость среднего размера неоднородностей от направления — указательную кривую размеров неоднородностей.

На рис. 4.7.7*в*,*г* зависимости $A(\varphi)$ и $R(\varphi)$ представлены для изображения рис. 4.7.6*а* (здесь оно повторяет рис. 4.7.6*а*, за исклю-

чением того, что рядом с ним указан усредненный по графику рис. 4.7.7*г* размер неоднородностей).

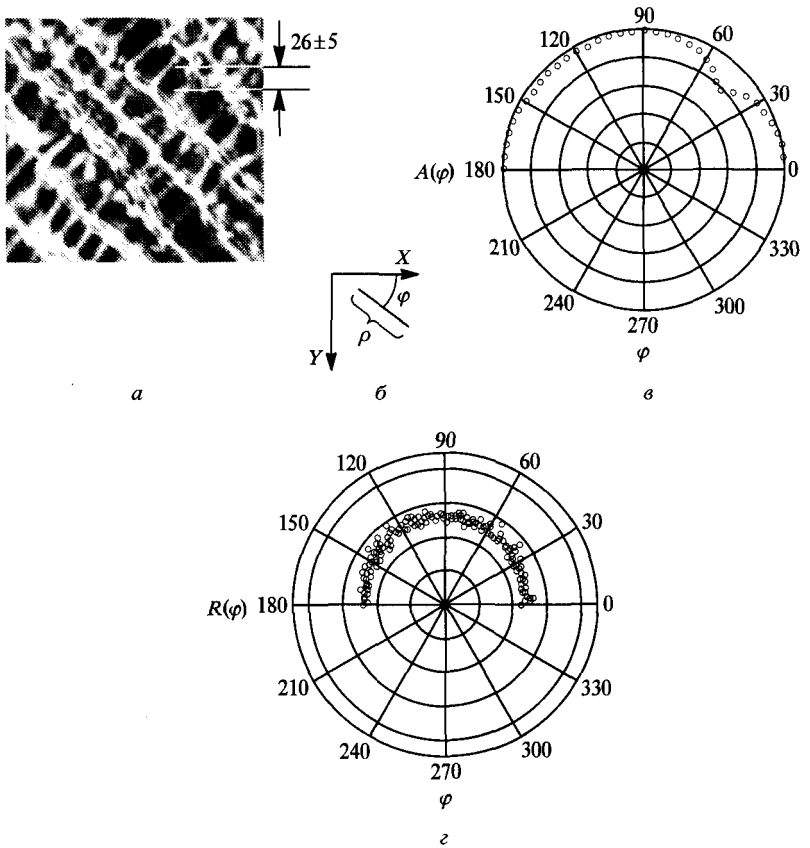


Рис. 4.7.7. *а* — изображение кристалла твердого раствора состава $Ba_{0,95}Yb_{0,05}F_{2,05}$ (аналогично рис. 4.7.6*а*); *б* — система координат и параметры выделяемой полоски изображения; *в* — указательная кривая относительной неоднородности яркости изображения (*а*), параметр $N = 100$, шаги: по ρ — 5 пикселов, по φ — 5 градусов; *г* — указательная кривая размеров неоднородностей изображения (*а*), параметр $N = 3000$, шаги: по ρ — 1 пиксел, по φ — 1 градус. В правом верхнем углу изображения (*а*) показаны средний размер неоднородностей и его погрешность (в пикселах), вычисленные путем усреднения данных зависимости (*г*). Размер изображения — 375×354 пикселов

На рис. 4.7.7*в* при угле φ, равном 45°, наблюдается глобальный минимум относительной неоднородности яркости. Это соответствует наличию на изображении системы квазипараллельных достаточно ярких полос, разделенных относительно темными промежутками и идущих именно под углом 45° к положительному

направлению оси X. Следует отметить также, что в целом на изображении рис. 4.7.7*а* не наблюдается ярко выраженной анизотропии размеров неоднородностей, хотя отдельные неоднородности такую анизотропию имеют. Это подтверждается графиком $R(\varphi)$ рис. 4.7.7*г*. Однако некоторая тенденция к увеличению значений $R(\varphi)$ в диапазоне углов 120°–150° показывает, что в этих направлениях размеры неоднородностей несколько больше.

Очень важно указать на то, что усредненный по графику $R(\varphi)$ размер неоднородностей, равный в пикселах 26 ± 5 (что соответствует $0{,}30 \pm 0{,}05$ мм), отличается от среднего размера неоднородностей, даваемого для этого же изображения первым алгоритмом (см. рис. 4.7.6*а*). Оно вызвано принципиально разной формой выделяемых областей, и ожидать полного соответствия этих значений было бы некорректно. При необходимости данное различие можно свести к минимуму введением в один из алгоритмов «уравновешивающего» множителя.

Иногда на изображении присутствуют два характерных направления, вдоль которых свойства изображения различаются наиболее явно. В таких случаях можно ввести некоторые величины,

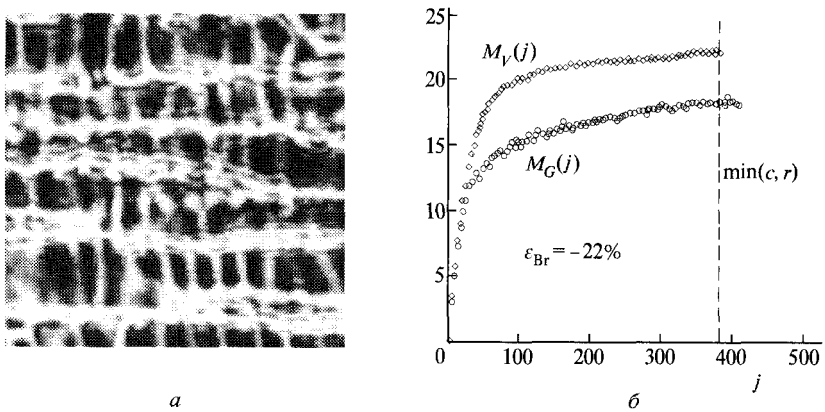


Рис. 4.7.8. *а* — изображение кристалла твердого раствора состава $Ba_{0,95}Yb_{0,05}F_{2,05}$, повернутое на 45° по сравнению с изображением рис. 4.7.6*а*; *б* — зависимости средних значений локальных неоднородностей в сериях тонких полосок пикселов, ориентированных по горизонтали ($M_G(j)$ — нижняя кривая) и вертикали ($M_V(j)$ — верхняя кривая), от длины полосок j. Показана количественная оценка анизотропии неоднородности яркости. Параметр $N = 1000$. Размер изображения — 410×383 пикселов

определяющие относительную разницу рассмотренных выше характеристик изображения вдоль этих двух направлений. Для простоты будем полагать, что речь идет о горизонтальном и вертикальном направлениях.

Пусть из изображения случайным образом выделяются серии N горизонтальных и N вертикальных прямых полосок одинаковой длины j и шириной в один пиксел. Для каждой полоски рассчитывается среднеквадратическое отклонение яркости пикселов — величина локальной неоднородности. Далее отдельно для серий вертикальных и горизонтальных полосок рассчитываются средние значения локальных неоднородностей $M_G(j)$ и $M_V(j)$ и среднеквадратические отклонения $D_G(j)$ и $D_V(j)$ локальных неоднородностей, где индексы G и V соответствуют горизонтальному и вертикальному направлениям соответственно. Длина j вертикальных полосок может изменяться дискретно с шагом в один пиксел в интервале от 1 до r (r — число строк в матрице изображения), а длина горизонтальных — от 1 до c (c — число столбцов в матрице изображения). Пусть вышеописанная процедура выделения серий горизонтальных и вертикальных полосок пикселов изображения и последующего расчета величин $M_G(j)$, $M_V(j)$, $D_G(j)$ и $D_V(j)$ повторяется для всех возможных значений j. Тогда для горизонтального направления получится c пар значений $M_G(j)$ и $D_G(j)$, а для вертикального — r пар значений $M_V(j)$ и $D_V(j)$. Эти наборы значений удобно представлять в виде графиков. На рис. 4.7.8*б* представлены зависимости $M_G(j)$ и $M_V(j)$ для изображения рис. 4.7.6*а*, повернутого на 45°.

Ограничивая переменную j сверху длиной минимальной стороны изображения w, вычисляем аналогично (4.7.1) площади Σ_G и Σ_V под кривыми $M_G(j)$ и $M_V(j)$. В качестве оценки анизотропии неоднородности яркости для вертикального и горизонтального направлений мы предлагаем использовать величину отношения разности этих площадей к их среднему значению:

$$\varepsilon_{\text{Вг}} = \frac{2(\Sigma_G - \Sigma_V)}{\Sigma_G + \Sigma_V} \cdot 100\%. \qquad (4.7.3)$$

Знак величины $\varepsilon_{\text{Вг}}$ будет зависеть от направления полос на изображении: плюс соответствует вертикальному или близкому к нему направлению полос, минус — горизонтальному (или близкому к нему) направлению (пример последней ситуации — на рис. 4.7.8).

На рис. 4.7.9*а* показаны зависимости $D_G(j)$ и $D_V(j)$ для изображения, идентичного рис. 4.7.8*а*, а на рис. 4.7.9*б* — зависимости $D_G(j)$ и $D_V(j)$ для изображения, полученного его растяжением по вертикали на 25%.

По зависимостям $D_G(j)$ и $D_V(j)$ вычисляются средние размеры неоднородностей по горизонтали и вертикали (методика обработки этих зависимостей такая же, как при вычислении среднего размера неоднородностей с помощью квадратных областей). В качестве оценки степени анизотропии размеров неоднородностей

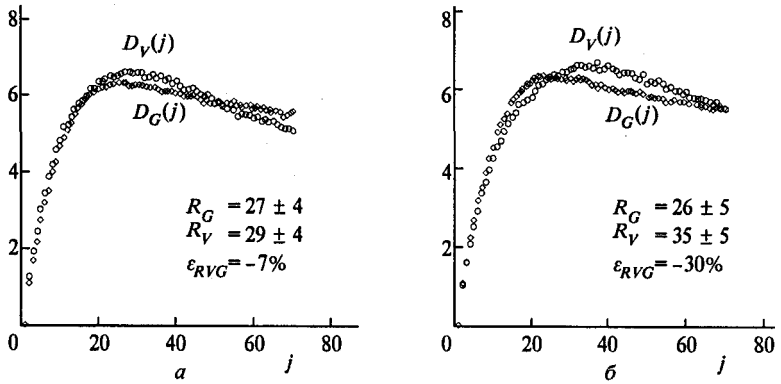


Рис. 4.7.9. *а* — для изображения рис. 4.7.8*а* показаны зависимости среднеквадратических отклонений локальных неоднородностей в сериях тонких полосок пикселов, ориентированных по горизонтали ($D_G(j)$) и вертикали ($D_V(j)$), от длины полосок j; *б* — зависимости среднеквадратических отклонений локальных неоднородностей в сериях тонких полосок пикселов, ориентированных по горизонтали ($D_G(j)$) и вертикали ($D_V(j)$), от длины полосок j, после растяжения изображения рис. 4.7.8*а* по вертикали на 25% (новый размер — 410×478 пикселов). Показаны значения средних размеров неоднородностей для горизонтального и вертикального направлений, а также оценки степени анизотропии этих размеров. Параметр $N = 5000$

для вертикального и горизонтального направлений предлагаем величину отношения разности этих размеров к их среднему значению:

$$\varepsilon_{RVG} = \frac{2(R_G - R_V)}{R_G + R_V} \cdot 100\%. \qquad (4.7.4)$$

Знак величины ε_{RVG}, очевидно, содержит информацию о направлении «вытянутости» неоднородностей изображения. Заметим, что знаки величин ε_{RVG} и $\varepsilon_{\text{Вг}}$, вообще говоря, могут различаться.

На рис. 4.7.9*б* видно, что растяжение изображения по вертикали на 25% привело к эквивалентному изменению размеров неоднородностей по горизонтали и вертикали и введенной нами оценки степени анизотропии размеров неоднородностей.

Некоторые комментарии

Описанный выше метод основан на анализе достаточно большого, но все же конечного числа областей различного размера и формы, выделяемых из изображения случайным образом. Поэтому результаты в некоторой степени зависят от входных параметров, например, от числа выделяемых за один проход областей изображения данного размера (обозначено выше через N), а также от

степени аппроксимирующих полиномов, при помощи которых мы уточняем вид «экспериментальных» зависимостей. Статистическую природу получаемых результатов надо учитывать и обязательно оценивать их погрешности.

На достоверности результатов сказывается заметное влияние низкого разрешения изображения, т. е. когда характерный размер неоднородностей составляет всего лишь 5–10 пикселов. Особенно это заметно в алгоритме, при помощи которого рассчитываются указательные кривые неоднородности яркости и размеров неоднородностей, причем в большей степени «страдает качество» указательной кривой размеров неоднородностей. Мы рекомендуем оцифровывать изображение с таким разрешением, чтобы характерный размер неоднородностей был не менее 30–50 пикселов. Наверное, такой совет будет также уместен при использовании любого другого метода анализа изображений.

В дополнение к формальному описанию статистического метода анализа неоднородностей изображения следует добавить также, какие особенности должны быть у анализируемого изображения, чтобы приложение к нему этого метода имело смысл. Таким условием является наличие на изображении достаточно большого числа неоднородностей, приблизительно равномерно заполняющих собой всю площадь картинки. В этом случае, например, значение среднего размера неоднородностей будет наиболее близко к характерному их размеру, определяемому визуально.

Практическая часть

Краткое описание рабочей программы в системе Mathcad®

Все программы, в которых реализованы компоненты описанного выше метода, написаны в стандартной и широко распространенной системе компьютерной математики Mathcad® (www.mathsoft.com, www.mathcad.com). Для логической стройности и удобства пользования соответствующие рабочие документы объединены в рамках электронной книги Mathcad®. Физически она состоит из каталога (папки), в котором находятся все рабочие документы (программы) книги, и заголовочного файла типа $*.hbk$:

/imanalysis

imanalysis.hbk

Для работы с электронной книгой необходимо на компьютере иметь установленную систему Mathcad2001 или Mathcad2003. Программы были написаны в Mathcad2001 и их работоспособность в Mathcad2000 и более ранних версиях не проверялась.

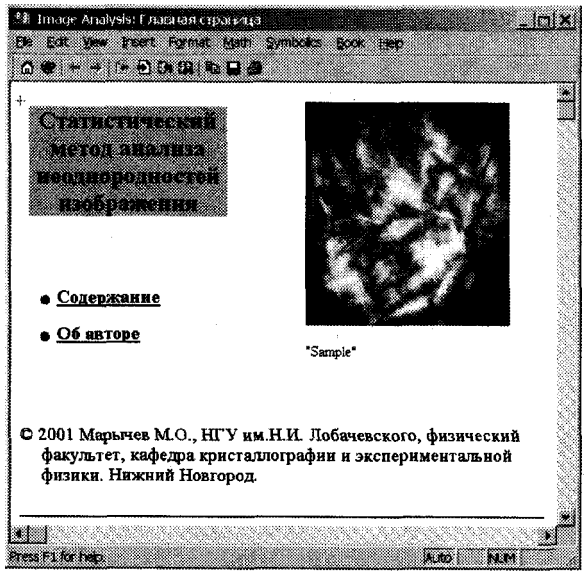


Рис. 4.7.10. Стартовое окно электронной книги Mathcad®, объединяющей программы анализа неоднородностей изображений при помощи статистического метода

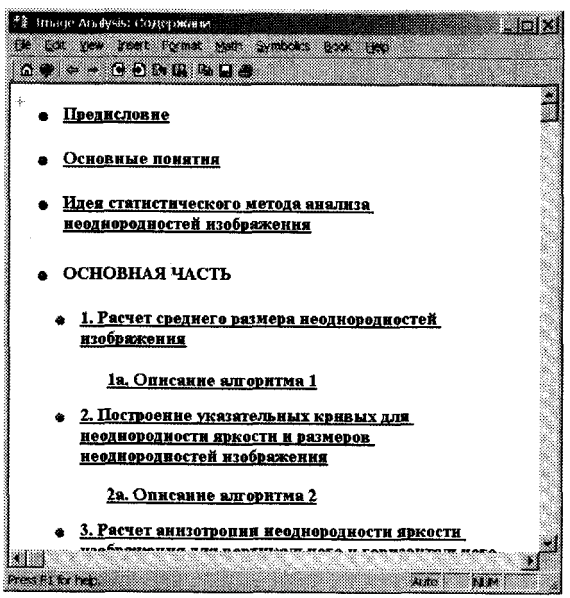


Рис. 4.7.11. Содержание электронной книги

Чтобы открыть электронную книгу, запустите Mathcad®, в меню **Help** выберите пункт **Open Book...** и в появившемся окне выбора файла найдите и откройте файл *imanalysis.hbk*. Появится стартовое окно электронной книги (рис. 4.7.10).

Путем щелчка мыши на гиперссылке **Содержание** можно перейти к оглавлению, в котором названия параграфов также являются гиперссылками, позволяющими открыть необходимую программу (рис. 4.7.11).

Все программы снабжены подробными комментариями, руководствуясь которыми, исследователь без труда сможет редактировать переменные параметры и проводить все расчеты.

Задание

1. Провести анализ неоднородностей изображений реальной структуры кристаллов флюоритовых смешанных составов при помощи статистического метода. Для исследования взять два-три изображения из числа предложенных преподавателем.
2. Варьируя переменные параметры расчетов, научиться определять их оптимальные значения.
3. Зная масштабы изображений, пересчитать полученные в ходе анализа линейные размеры (например, средний размер неоднородностей) из условных единиц (пикселы) в единицы длины.

Список литературы

1. Прэтт У. Цифровая обработка изображений. В 2-х книгах.—М.: Мир, 1982.
2. Соболев Б.П., Голубев А.М., Кривандина Е.А. и др. Фазы $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R–Gd–Lu) с искаженной структурой флюорита — продукты кристаллизации инконгруэнтных расплавов в системах BaF_2–RF_3. I. Кристаллы $Ba_{0,75}R_{0,25}F_{2,25}$ (получение и некоторые характеристики) // Кристаллография. 2002. Т. 47, № 2. С. 237–248.
3. Журавлев А.Е., Марычев М.О. Статистический метод анализа неоднородностей изображения // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2002. Вып. 1(3). С. 83–92.
4. Марычев М.О., Чупрунов Е.В., Эрреро П., Соболев Б.П. Статистический метод анализа изображений неоднородностей в кристаллах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ // Кристаллография. 2003. Т. 48, № 2. С. 377–385.

4.8. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕТА В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ. ТЕРМООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. А. Коньков, М. О. Марычев

Основной целью работы является теоретическое и экспериментальное знакомство студентов с основами оптики неоднородных сред. Данная работа призвана заполнить досадный пробел в общем курсе физики, выражающийся в том, что о такой важной части оптики, как оптика неоднородных сред, в большинстве распространенных вузовских учебных пособий по общей физике либо нет ни слова, либо она удостаивается лишь одного-двух кратких абзацев.

Помимо общих сведений о распространении света в неоднородной среде, в данной работе студенту предлагается освоить экспериментальный метод определения коэффициента температуропроводности прозрачных твердых материалов, основанный на отслеживании изменения градиента температурного поля в образце с помощью измерения временной зависимости «сноса» светового пучка при его прохождении через образец. Таким образом, студент также получает практические сведения об основах теории теплопроводности и знакомится с полезным примером метода, возникающего при совместном исследовании различных свойств тела.

Введение

Известно [1], что в однородных средах свет распространяется прямолинейно, а на границе раздела двух сред отражается и, вообще говоря, преломляется. Единственной неоднородностью системы таких сред является граница раздела между ними.

В большинстве реальных сред неоднородности носят плавный характер. Будем называть неоднородной (в оптическом смысле) такую среду, показатель преломления которой меняется плавно от точки к точке. Примерами таких сред являются земная атмосфера (ее плотность, а значит, и показатель преломления, являются функциями расстояния от поверхности Земли), конвективные потоки жидкости или воздуха, упругая среда при распространении через нее звуковой волны, концентрационные потоки растворяющегося в жидкости вещества и т. п. Вообще, любые прозрачные тела, например заготовки стекла, имеют неравномерный показатель преломления вследствие неоднородности состава по объему вещества (например, из-за неоднородного распределе-

ния каких-либо примесей, влияющих на величину показателя преломления), а также из-за наличия в теле неоднородных механических напряжений, вызванных термической и механической обработкой. В большей степени неоднородность свойственна твердым телам, в меньшей — жидкостям и газам. Это надо понимать так, что искусственно приготовить однородный твердотельный образец значительно труднее, чем в случае жидкости или газа. Для аналогии — примерно так же трудно, как осуществить однородный нагрев тела.

В определенном смысле, понятие оптически однородной среды является идеализированным, так как подавляющее большинство сред в той или иной степени неоднородны. Свет в таких средах распространяется, вообще говоря, по криволинейным траекториям. Соответствующий раздел оптики называется оптикой неоднородных сред.

Есть много способов создания оптических неоднородностей, из которых наиболее удобным и эффективным является неоднородный нагрев среды (при этом неоднородность показателя преломления достигается вследствие его зависимости от температуры).

Почему луч света искривляется в неоднородной среде?

Иногда говорят, что луч — это очень узкий пучок света. Данное утверждение принципиально ложно.

В самом деле, представим себе, что имеется диафрагма, диаметр которой мы можем неограниченно уменьшать. Пока выполняется условие $L\lambda \ll d^2$ (где L — расстояние между диафрагмой и экраном, λ — длина световой волны, d — размер диафрагмы), пучок остается почти параллельным и слабо расходится. Но по мере уменьшения диаметра диафрагмы второе слагаемое в выражении $D \approx d + L\lambda/d$, где D — диаметр светового пятна на экране, возрастает, и при условии, например, $L\lambda \approx d^2$ пятно на экране станет вдвое шире, т. е. $D \approx 2d$.

Итак, сжимая пучок света путем уменьшения размера диафрагмы, мы получаем обратный эффект: пучок не только не сжимается, но, наоборот, за счет дифракции расширяется. Отсюда следует, что бесконечно узких световых пучков не бывает. Этот результат — следствие волновой природы света.

Что же такое луч? Это не физическая модель, а почти чисто геометрическое понятие. Луч — это направление, в котором световой волной переносится энергия, а в изотропной среде это также перпендикуляр к поверхности постоянной фазы световой волны.

Теперь рассмотрим, чем определяется траектория светового луча в какой-либо среде.

Рассмотрим процесс возникновения преломленной световой волны при падении плоской волны на плоскую поверхность раздела двух однородных сред (рис. 4.8.1).

Скорость распространения световых волн в первой среде обозначим через V_1, во второй — через V_2 (например, пусть $V_1 > V_2$).

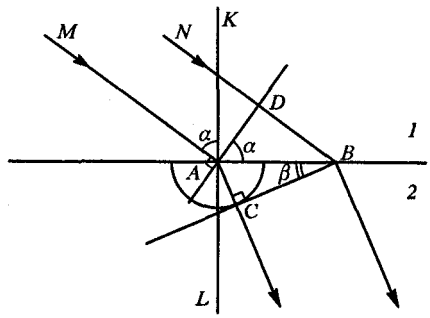


Рис. 4.8.1. Преломление плоской световой волны на границе раздела двух однородных сред (отраженные лучи не показаны)

Если угол падения α отличен от нуля, то разные точки определенной поверхности постоянной фазы падающей световой волны достигают различных точек границы раздела двух сред в различные моменты времени. В тот момент времени, когда участок падающей волны в точке A, отмеченный лучом MA, достигнет границы раздела двух сред, точка A, согласно принципу Гюйгенса, становится источником вторичных волн. За то время τ, пока в первой среде границы раздела достигнет участок поверхности постоянной фазы, отмеченный в начальный момент времени точкой D, вторичные волны от точки A распространятся во второй среде на расстояние $AC = V_2\tau$.

Положение поверхности постоянной фазы преломленной волны в тот момент времени, когда колебания, распространяющиеся вдоль луча ND, достигают границы раздела в точке B, отмечено на рис. 4.8.1 прямой BC. Угол падения MAK (α) равен углу DAB и угол преломления LAC (β) равен углу CBA, так как это углы со взаимно перпендикулярными сторонами. Найдем отношение синуса угла падения к синусу угла преломления:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{BD/AB}{AC/AB} = \frac{BD}{AC}. \tag{4.8.1}$$

Так как $BD = V_1\tau$ и $AC = V_2\tau$, то

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{V_1}{V_2} = n_{21}. \tag{4.8.2}$$

Величина отношения скоростей, обозначенная в (4.8.2) через n_{21}, называется показателем преломления среды 2 относительно среды 1 (относительным показателем преломления). Пусть $V_1 = c$, где c — скорость света в вакууме. Обозначим через V скорость света во второй среде. Тогда (4.8.2) примет вид

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{c}{V} = n, \tag{4.8.3}$$

где n называется показателем преломления среды по отношению к вакууму или ее абсолютным показателем преломления (обычно — просто показателем преломления).

В 1660 г. П. Ферма сформулировал принцип, который явился обобщением законов геометрической оптики. В простейшей формулировке этот принцип звучит так [1]:

В пространстве между двумя точками свет распространяется по тому пути, вдоль которого время его прохождения минимально.

В однородной среде с показателем преломления n время прохождения светом определенного расстояния L равно Ln/c, т. е. оно в n раз больше соответствующего времени в вакууме, равного L/c. Величина Ln называется оптической длиной пути. Принцип Ферма относится именно к оптической длине пути: *из одной точки в другую свет распространяется по линии с наименьшей оптической длиной пути.*

Используя принцип Ферма, можно объяснить закон прямолинейного распространения света. В однородной среде свет из одной точки в другую распространяется по кратчайшему расстоянию, т. е. по прямой линии. Однако существуют среды, в которых показатель преломления меняется от точки к точке, т. е. является функцией координат. Такие среды называются оптически неоднородными. Поэтому кратчайшим оптическим путем чаще всего оказывается некоторая кривая линия, форма которой определяется функцией показателя преломления и начальными условиями (начальным положением поверхности постоянной фазы волны относительно среды). Строго говоря, реальный путь луча света не всегда является минимальным, в некоторых случаях он будет максимальным. Например, при отражениях света внутри эллипса, когда источник находится в одном из его фокусов, свет приходит во второй его фокус по траекториям максимальной длины (заметим, одинаковой). Таких траекторий бесконечно много, а траектория, вдоль которой время распространения света минимально, — одна (это отрезок, соединяющий оба фокуса эллипса).

Как же можно объяснить изменение направления распространения светового луча в неоднородной среде?

Рассмотрим среду, показатель преломления которой плавно увеличивается от верхних слоев среды к нижним [2, 3] (рис. 4.8.2).

Пусть перпендикулярно левой границе среды падает параллельный пучок света. Тогда плоская волновая поверхность (поверхность постоянной фазы) *1* внутри образца будет поворачиваться,

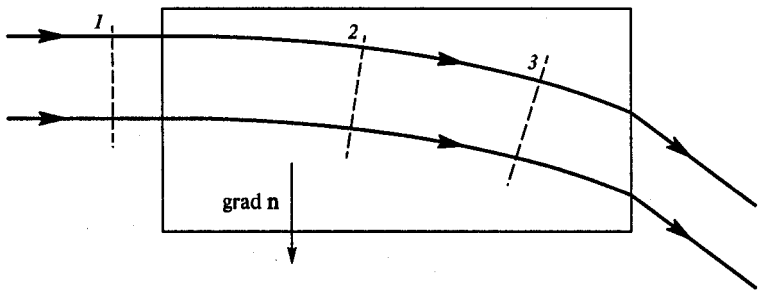


Рис. 4.8.2. Поворот волновой поверхности в неоднородной среде

последовательно занимая положения *2*, *3* и т. д. Это ясно, так как в верхних слоях среды, имеющих меньший показатель преломления, свет распространяется быстрее, чем в нижних слоях. А световые лучи всегда перпендикулярны волновым поверхностям. Поэтому вместе с поворотом волновой поверхности произойдет и поворот лучей, так что образованный ими световой пучок изогнется в ту сторону, где среда имеет больший показатель преломления.

Иногда можно встретить упрощенное (и сразу отметим, неправильное) объяснение искривления светового пучка, в котором используется модель слоисто-неоднородной среды. При этом плавнонеоднородная среда (пусть с постоянным градиентом показателя преломления) представляется как состоящая из плоскопараллельных слоев, в каждом из которых показатель преломления постоянный, но изменяющийся от слоя к слою. В этом случае искривление светового пучка объясняется на основе преломления света на границах раздела, что схематично изображено на рис. 4.8.3.

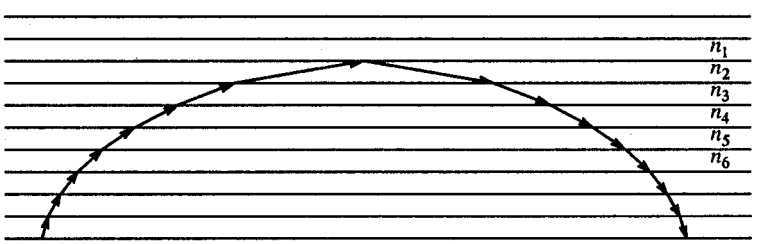


Рис. 4.8.3. Модель искривления светового луча в неоднородной среде, представляемой как слоисто-неоднородная ($n_1 < n_2 < n_3 < n_4 \ldots$). В вершине траектории происходит полное внутреннее отражение

Одним из очевидных недостатков такого объяснения является то, что никак не учитываются неизбежные отражения на границах слоев. И самое главное, такая модель не может объяснить искривления пучка, первоначально перпендикулярного градиенту показателя преломления. В рамках данной схемы такой пучок должен оставаться прямым и распространяться параллельно слоям.

Важной характеристикой оптической неоднородности среды является понятие градиента показателя преломления. Градиент показателя преломления в той или иной точке среды представляет собой вектор, направленный в сторону наибыстрейшего увеличения показателя преломления, т. е. по нормали к поверхности равного показателя преломления в сторону поверхности с большим показателем преломления. Модуль вектора градиента в той или иной точке среды равен производной от функции показателя преломления по координате вдоль оси z, направленной в данной точке среды перпендикулярно соответствующей поверхности равного показателя преломления в сторону его возрастания:

$$|\operatorname{grad} T| = \frac{\partial n}{\partial z}. \tag{4.8.4}$$

На рис. 4.8.2 вектор градиента температуры направлен вниз, поэтому можно сказать, что световые лучи искривляются в ту сторону, куда направлен градиент показателя преломления среды. Поскольку, вообще говоря, градиент показателя преломления также является функцией координат, траектория светового луча в такой среде может быть достаточно сложной.

Какой количественной характеристикой можно описать степень искривления светового луча в неоднородных средах? Одной из возможных характеристик может быть радиус кривизны светового луча. Выясним связь между степенью неоднородности показателя преломления того участка среды, через который проходит световой луч, и радиусом кривизны луча [4] (рис. 4.8.4).

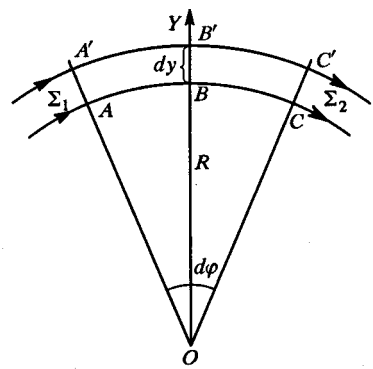


Рис. 4.8.4. К выводу формулы для радиуса кривизны траектории луча в неоднородной среде

Пусть параллельный световой пучок с шириной dy распространяется в оптически неоднородной среде перпендикулярно оси Y, вдоль которой изменяется показатель преломления среды ($\operatorname{grad} n \parallel Y$). Допустим, что значение показателя преломления в точке B равно n, а в точке B' несколько меньше и равно $n - dn$. Пучок света изгибается в сторону от

меньших к большим значениям показателя преломления, и радиус кривизны его $R = OA = OB = OC$. Будем считать, что радиус кривизны пучка значительно больше его ширины $R \gg dy$. Траектория пучка окружностью не является, поэтому будем говорить о радиусе кривизны пучка в малой окрестности точки B.

При распространении света в оптически неоднородной среде плоская волновая поверхность Σ_1 переходит в поверхность Σ_2. Вместе с поворотом волновой поверхности на малый угол $d\varphi$ поворачиваются и световые лучи. Путь ABC, равный $R\,d\varphi$, свет проходит со скоростью $V_1 = c/n$, а путь $A'B'C'$, равный $(R+dy)d\varphi$, — с большей скоростью $V_2 = c/(n - dn)$, где c — скорость света в вакууме. Время τ прохождения светом обоих путей одинаково, следовательно,

$$\tau = \frac{R\,d\varphi}{V_1} = \frac{(R+dy)\,d\varphi}{V_2}. \tag{4.8.5}$$

Подставляя в эту формулу значения V_1 и V_2, получаем

$$\frac{Rn}{c}d\varphi = \frac{(R+dy)(n-dn)d\varphi}{c}. \tag{4.8.6}$$

В силу относительной малости произведения $dn\,dy$, возникающего в правой части в (4.8.6), можно пренебречь соответствующим слагаемым и после некоторых сокращений получить выражение для искомого радиуса кривизны:

$$R = n\frac{dy}{dn} = \frac{n}{dn/dy}. \tag{4.8.7}$$

Величина dn/dy представляет собой значение градиента показателя преломления на том участке оси Y, который пересекается световым пучком, т. е. в малой окрестности точки B.

Выражение (4.8.7) показывает, что чем больше градиент показателя преломления, тем меньше радиус кривизны луча, т. е. тем сильнее искривляется световой пучок, проходящий сквозь оптически неоднородную среду.

Следует отметить, что выражение (4.8.7) выведено при условии, что световой пучок в точке B распространяется перпендикулярно вектору градиента показателя преломления. Можно показать, что в общем случае

$$R = \frac{n}{dn/dy}\,\frac{1}{\sin\alpha}, \tag{4.8.8}$$

где α — угол между направлением светового пучка и вектором градиента показателя преломления. В частности, из (4.8.8) следует, что при $\alpha = \pi/2$ искривление светового пучка максимально, а при $\alpha = 0$ оно отсутствует.

Существует множество явлений, служащих примерами криволинейного распространения света, как в природе, так и в лабораторных условиях. Известным примером природного явления, в основе которого лежит искривление лучей света, является мираж [5]. Многие из нас неоднократно встречались с миражами, наблюдая их над разогретым асфальтовым покрытием дорог. Такой вид миражей чаще всего описывают в популярной литературе, рассказывая, как путешественники, томимые жаждой в пустыне, вдруг перед собой замечают озеро воды: они торопятся к озеру, а оно удаляется от них с тем большей скоростью, чем быстрее движение вперед, пока не исчезает совсем. Это обусловлено искривлением световых лучей в слое неоднородно нагретого воздуха. Вблизи поверхности земли оптическая плотность воздуха переменна и наблюдатель видит не только сами предметы, но их прямые или перевернутые изображения [5, 6].

Криволинейное распространение света используют в некоторых областях техники, поскольку оно дает возможность управлять траекторией луча в среде. Например, существуют оптические волокна, в сечении которых показатель преломления распределяется так, что в центре волокна он имеет максимальные значения, а к периферии плавно уменьшается; за счет этого луч не отражается, а идет по плавной винтообразной линии (так называемые градиентные волокна).

Учет криволинейного распространения света позволяет в оптическом производстве тестировать по степени однородности показателя преломления изготовляемую продукцию (стеклянные заготовки и оптические изделия из стекла). Некоторые методы исследования роста кристаллов основаны на измерениях отклонений световых лучей в приповерхностной ростовой зоне, в которой максимален градиент концентрации ростового вещества в материнском растворе.

Искривлением лучей света обусловлено явление атмосферной рефракции: видимое направление на небесный объект не совпадает с действительным, поскольку плотность земной атмосферы с высотой уменьшается и, вследствие этого, лучи изменяют направление. От того, на какой высоте над горизонтом находится то или иное небесное светило, зависит точность определения его истинных координат. Таким образом, учет искривления световых лучей в земной атмосфере имеет большое значение для астрономии и ее приложений.

Термооптический метод определения коэффициента температуропроводности прозрачного твердого материала

Основные понятия о температурном поле. В первой части мы рассмотрели явление криволинейного распространения света в неоднородной среде. При этом не затрагивался вопрос о том, каким

способом в среде создается неоднородность показателя преломления. Она может быть достигнута разными способами, например, неоднородной деформацией, неоднородным электрическим полем, неоднородным нагревом вещества, неоднородным распределением примесей, с помощью фоторефрактивного эффекта изменения показателя преломления некоторых материалов при освещении их светом определенного спектрального диапазона, а также любой комбинацией этих способов.

Для иллюстрации описанных выше закономерностей с практической точки зрения наиболее удобным и эффективным способом создания оптической неоднородности является неоднородный нагрев тела.

Поэтому коротко обозначим некоторые понятия, характеризующие *неоднородное температурное поле* [7–10].

Вообще говоря, температура среды является функцией пространственных координат и времени:

$$T = f(x, y, z, t). \tag{4.8.9}$$

Совокупность мгновенных значений температуры во всех точках среды называется температурным полем. Так как температура — величина скалярная, то температурное поле — скалярное поле.

Температурное поле, не зависящее от времени, называется стационарным. Стационарное поле может быть как однородным, так и неоднородным.

Температурное поле, зависящее от времени, называется нестационарным, причем такое поле всегда является неоднородным.

Совокупность точек среды, имеющих в данный момент времени одинаковую температуру, называют изотермической поверхностью. Изотермических поверхностей бесконечно много, они непрерывны в сплошной среде и не пересекаются между собой (последнее несправедливо для однородного температурного поля).

Наибольший перепад температуры на единицу длины в той или иной точке среды наблюдается вдоль перпендикуляра к изотермической поверхности, проходящей через данную точку. Этот перепад характеризуется градиентом температуры ($\operatorname{grad} T$), представляющим собой вектор, направленный по нормали к изотермической поверхности в сторону возрастания температуры. Величина этого вектора равна модулю производной от функции температуры по нормали к изотермической поверхности.

Аналогами понятий изотермических поверхностей и градиента температуры в электростатике являются эквипотенциальные поверхности и градиент электрического потенциала, т. е. вектор электрического поля.

Вывод формулы для «сноса» луча при прохождении им неоднородно нагретого образца. В среде с неоднородным температурным полем возникает неоднородное поле показателя преломления [2, 3]. Это происходит вследствие того, что у любого материала показатель преломления в большей или меньшей степени зависит от температуры. Эта зависимость практически часто определяется так называемым температурным коэффициентом показателя преломления. Если температурный коэффициент показателя преломления положителен, то градиент температуры и градиент показателя преломления сонаправлены, если отрицателен, то антинаправлены.

Как было показано выше, световой пучок, прошедший неоднородность, искривляется в направлении градиента показателя преломления.

Выведем приближенную формулу, связывающую величину смещения пучка света на экране (его «сноса») после его прохождения через неоднородно нагретый образец, и величину градиента температуры в образце, пользуясь рис. 4.8.5.

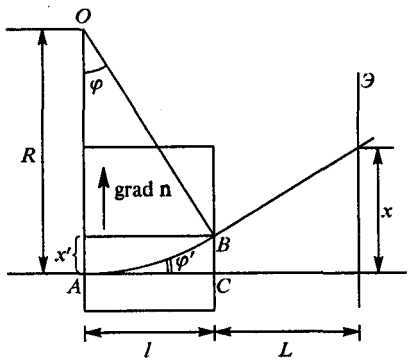


Рис. 4.8.5. К выводу формулы, связывающей смещение пучка на экране и величину градиента температуры в образце:

l — длина образца вдоль направления луча, R — радиус кривизны траектории луча, x' — смещение точки пересечения луча с выходной гранью образца, L — расстояние от образца до экрана, x — смещение пучка на экране, $Э$ — экран, точка O — центр кривизны луча, φ' — угловое смещение луча

Так как радиус кривизны луча достаточно велик, дугу AB можно считать отрезком прямой, а отрезок BC — дугой окружности с центром в точке A радиуса l. Поскольку обычно также $l \ll L$, получаем приближенное равенство

$$\varphi' = \frac{x'}{l} = \frac{x}{L}. \tag{4.8.10}$$

Выразим x' через угол φ:

$$x' = R(1 - \cos\varphi). \tag{4.8.11}$$

Так как угол φ мал, можно принять

$$\cos\varphi \approx 1 - \frac{\varphi^2}{2}. \tag{4.8.12}$$

Поскольку угол φ приблизительно равен отношению l/R, то из (4.8.7), (4.8.10)–(4.8.12) получим

$$\frac{x}{L} = \frac{l}{2R}, \quad R = \frac{lL}{2x} = \frac{n}{dn/dz}. \tag{4.8.13}$$

Преобразуем:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dz}\frac{dT}{dT} = \frac{dn}{dT}\frac{dT}{dz} = \frac{dn}{dT}\operatorname{grad} T. \tag{4.8.14}$$

Из (4.8.13) и (4.8.14) получаем

$$\frac{dn}{dT} = \frac{2n}{lL}\frac{x}{\operatorname{grad} T}. \tag{4.8.15}$$

Из (4.8.15) видно, что отношение смещения пучка на экране к величине градиента температуры в образце пропорционально производной от функции показателя преломления материала образца от температуры.

Обычно зависимость показателя преломления от температуры довольно слабая, поэтому в достаточно широком интервале температур производную dn/dT можно считать постоянной. Эту величину называют температурным коэффициентом показателя преломления и обычно обозначают через β. Размерность β — K^{-1} (кельвин в минус первой степени).

Выразим из (4.8.15) величину смещения пучка x (полагая производную от функции показателя преломления по температуре равной температурному коэффициенту показателя преломления):

$$x = \frac{\beta l L \operatorname{grad} T}{2n}. \tag{4.8.16}$$

Термооптический метод определения коэффициента температуропроводности твердого материала. Создавая оптическую неоднородность в прозрачном материале при помощи его неоднородного нагрева, можно, определяя на опыте искривление светового пучка, прошедшего неоднородность, проследить за изменением температурного поля. Поскольку поведение температурного поля определяется, в частности, такой характеристикой материала как коэффициент температуропроводности, мы получаем экспериментальную возможность определить эту характеристику.

Возьмем образец в форме прямоугольного параллелепипеда, имеющего начальную температуру T_0, равную температуре окру-

жающей среды. Подведем нагреватели, имеющие температуру $T_1 > T_0$, к двум его противоположным граням. Температурное поле будет симметрично относительно середины образца (графики распределения температуры в образце в различные моменты времени приведены на рис. 4.8.6).

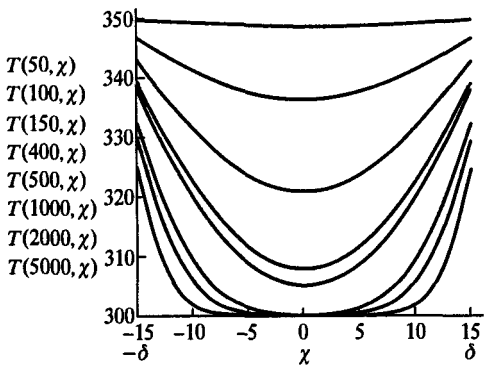


Рис. 4.8.6. Температурное поле в образце в разные моменты времени (Bi = 5, см. ниже), верхний график для 5000 с, нижний — для 50 с

Выберем точку, не лежащую на средней плоскости образца. В начальный момент времени градиент температуры в выбранной точке будет равен нулю, так как весь образец имеет температуру T_0. По мере проникновения температурного поля внутрь образца градиент температуры будет расти, но когда указанная область образца равномерно прогреется до температуры T_1, градиент температуры будет снова равен нулю. В характерный момент времени, определяемый координатой выбранной точки, размерами образца и коэффициентом температуропроводности материала, градиент температуры должен быть максимальным. Определяя это время экспериментально, мы получаем возможность вычислить коэффициент температуропроводности материала образца.

Аналитическое решение задачи теплопроводности для случая неограниченной плоскопараллельной пластины, погружаемой в поток жидкости постоянной температуры, можно найти в [7]. Воспользуемся им как приближением к нашему случаю. Приближение будет тем точнее, чем больше размеры нагреваемых граней параллелепипеда по сравнению с его толщиной. Выражение для температурного поля удобно представлять в следующем виде:

$$T_1 - T(z) = (T_1 - T_0) \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{2 \sin n_i}{n_i + \sin n_i \cos n_i} \cos\left(n_i \frac{z}{\delta}\right) \exp\left(-n_i^2 \mathrm{Fo}\right) \right), \quad (4.8.17)$$

где $T_1 - T(z)$ — разница температуры T_1 среды, обтекающей пластину, и текущей температуры той или иной точки пластины $T(z)$; $T_1 - T_0$ — разница температуры среды и начальной температуры пластины T_0; z — координата точек пластины вдоль оси Z, перпендикулярной пластине (ее начало координат — посередине пластины); δ — полутолщина пластины.

Кроме этого, в (4.8.17) присутствуют следующие величины:

1) n_i — собственные числа данной задачи теплопроводности, являющиеся корнями характеристического уравнения

$$\frac{n}{\mathrm{Bi}} = \operatorname{ctg} n, \tag{4.8.18}$$

где Bi — критерий Био [10]:

$$\mathrm{Bi} = \frac{\delta}{h}, \tag{4.8.19}$$

в определении которого h — толщина прослойки между средой и образцом.

2) Fo — критерий Фурье (безразмерный параметр времени, или безразмерное время), определяемый выражением

$$\mathrm{Fo} = \frac{at}{\delta^2}, \tag{4.8.20}$$

в котором a — коэффициент температуропроводности материала образца.

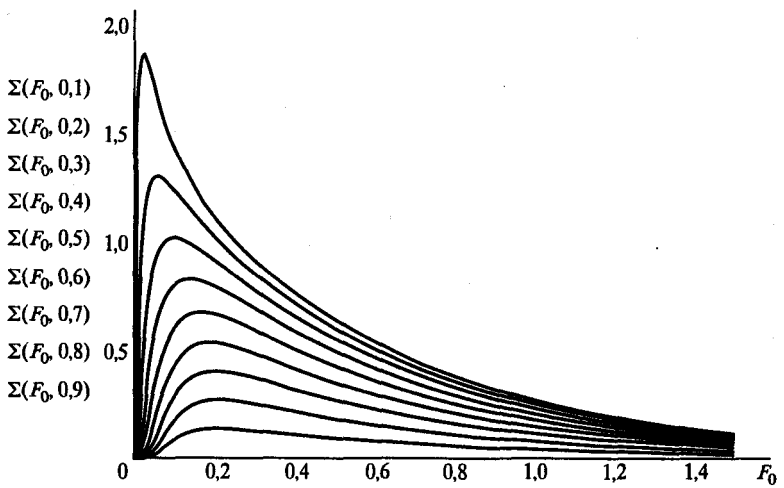


Рис. 4.8.7. Зависимость параметра градиента температуры Σ от безразмерного времени Fo для z/δ = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 (нижняя кривая — для 0,1, верхняя — для 0,9)

Продифференцировав функцию (4.8.17) по z, получим зависимость градиента температуры от времени и z:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\theta_0}{\delta} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2n_i \sin n_i}{n_i + \sin n_i \cos n_i} \sin\left(n_i \frac{z}{\delta}\right) \exp\left(-n_i^2 \mathrm{Fo}\right) = \frac{\theta_0}{\delta} \Sigma, \tag{4.8.21}$$

где через θ_0 обозначена разность $T_1 - T_0$, а через Σ — безразмерный сомножитель, который далее будем называть параметром градиента температуры.

Выражение (4.8.21) можно проиллюстрировать серией графиков (рис. 4.8.7) зависимостей параметра градиента температуры Σ от безразмерного времени Fo в различных точках образца.

На рис. 4.8.7 видно, что зависимости имеют ярко выраженный максимум, который, как было сказано выше, должен однозначно определяться толщиной образца, координатой выбранной точки образца относительно его серединной (по отношению к нагревателям) плоскости и значением коэффициента температуропроводности материала образца.

Описание экспериментальной установки. Принципиальная схема установки изображена на рис. 4.8.8.

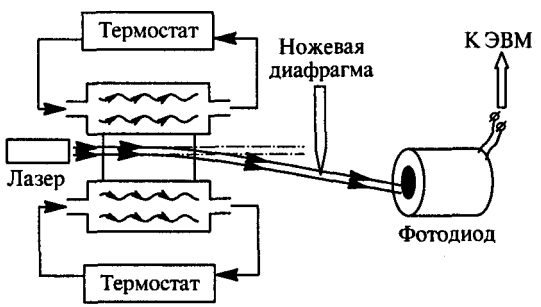


Рис. 4.8.8. Принципиальная схема экспериментальной установки

На рис. 4.8.9 приведена фотография экспериментальной установки для определения коэффициента температуропроводности прозрачного тела описанным выше методом.

Основной ее частью является механический узел *1* (его подробный вид см. на рис. 4.8.10), на нем смонтированы две последовательно соединенные ячейки *2*, по которым циркулирует вода определенной температуры из термостата UTU-2/77 *3*. Между ячейками помещается исследуемый образец *4* в форме прямоугольного параллелепипеда, торцевые грани которого отполированы. Источником света служит маломощный гелий-неоновый лазер ЛГ-78 *5*, дающий тонкий световой пучок с длиной волны 633 нм.

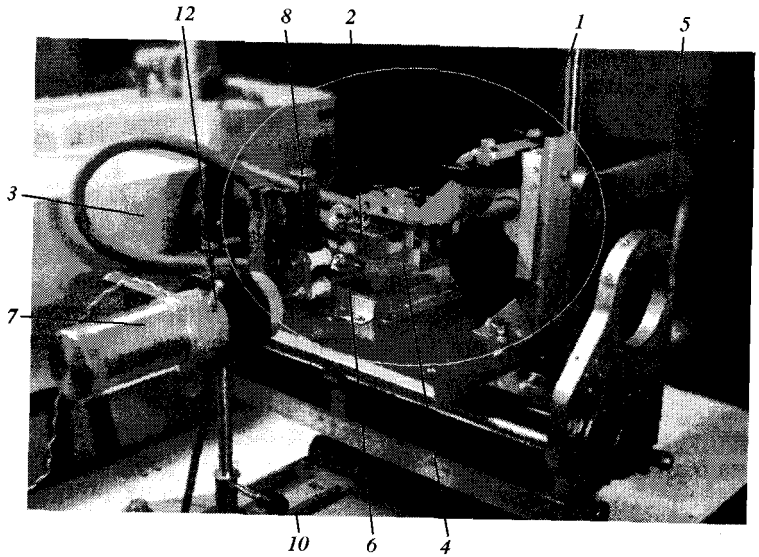


Рис. 4.8.9. Общий вид установки

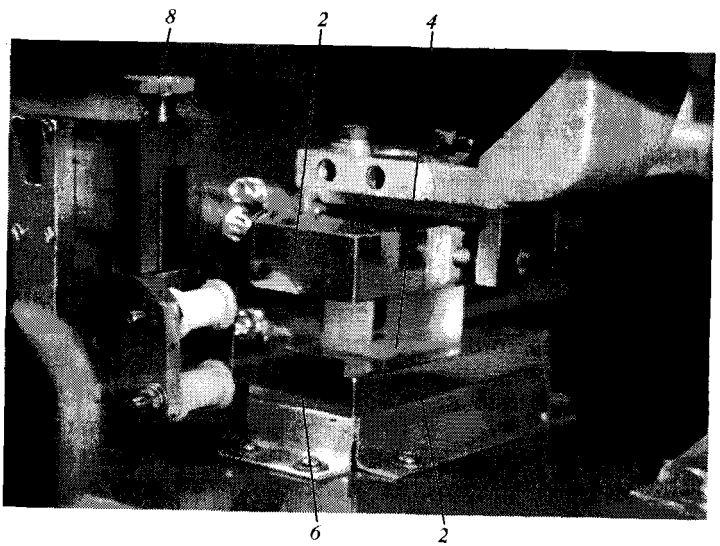


Рис. 4.8.10. Основной механический узел установки

Для определения зависимости смещения светового пучка от времени, вызванного его искривлением внутри образца, на пути пучка установлена ножевая диафрагма *6*, частично его перекрывающая. Далее часть пучка, не перекрытая диафрагмой, попадает на фотодиод ФД-24К *7*, сигнал с которого измеряется цифровым вольтметром В7-38 (на рис. 4.8.9 не виден), подключенным к IBM PC совместимому компьютеру (на рис. 4.8.9 также не виден). Данные о сигнале записываются на диск в текстовый файл.

Из (4.8.16) следует, что величина смещения пучка света прямо пропорциональна градиенту температуры в той точке образца, через которую он прошел. Ввиду того, что смещение пучка мало, можно считать, что доля светового потока, не задержанного диафрагмой, будет прямо пропорциональна величине смещения пучка. Фотодиод включен в фотодиодном режиме, поэтому напряжение, измеряемое вольтметром на последовательно подключенном к фотодиоду омическом сопротивлении, прямо пропорционально падающему световому потоку. Следовательно, измеренное напряжение будет прямо пропорционально градиенту температуры в точке образца, в которую проецируется край диафрагмы.

Установка собрана на базе рентгеновского гониометра (рис. 4.8.11). От него взято основание *11*. На нем смонтированы направляющие *10* для лазера *5* и фотодиода *7*. Таким образом,

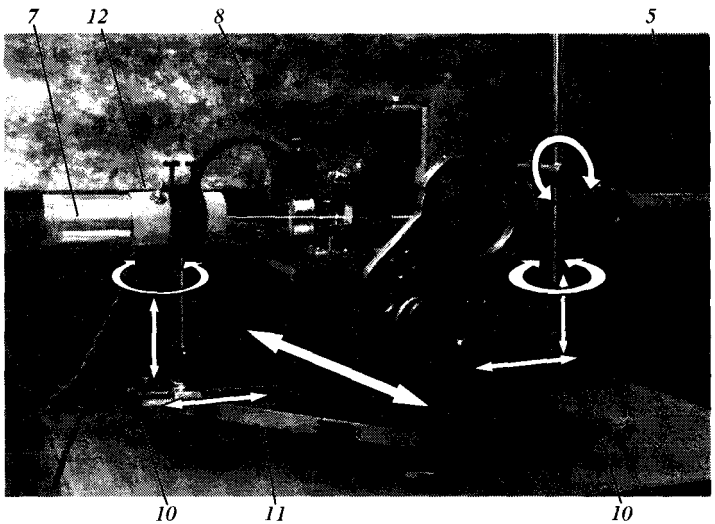


Рис. 4.8.11. Степени свободы частей установки

лазер и фотодиод могут передвигаться вдоль оптической оси установки, а также передвигаться и вращаться вокруг осей, ей перпендикулярных. Кроме того, фотодиод — съемный, на его место

непосредственно перед проведением опыта устанавливается измерительный микроскоп для определения положения края диафрагмы относительно края образца.

Фотодиод подключается к источнику питания через переменный резистор *12*, что позволяет регулировать его чувствительность. Перед опытами, в которых ожидается малое смещение пучка и соответственно малое изменение сигнала, следует увеличить сопротивление этого резистора.

Степени свободы установки показаны на рис. 4.8.11.

Образец помещается между ячейками, причем верхняя ячейка — подвижная, а нижняя — подпружиненная. Он неподвижно зажимается между ячейками, удерживаемый силами упругости пружин. Таким образом, обеспечивается надежный тепловой контакт между ячейками и образцом.

Диафрагма *6* вращением винта *8* может двигаться вертикально.

Шланги от ячеек прикреплены к кронштейну (на фото не виден) и далее подключены к термостату. На шлангах имеется зажим (на фото не виден), с помощью которого регулируется ток воды через ячейки.

Методика проведения эксперимента

1. Образец *4* подготавливается в виде прямоугольного параллелепипеда, размеры которого не должны превышать по высоте 2 см, по длине — 5 см и по ширине — 2,5 см. Грани его шлифуются, а те, через которые пройдет пучок света, полируются. Причем материал, из которого изготовлен образец, не обязательно должен быть бесцветным, он может быть цветным, но не должен рассеивать свет.

2. Производятся замеры следующих величин: высоты образца и температуры в помещении, где проводится эксперимент (эту температуру имеет образец до начала опыта).

3. Образец закрепляется между ячейками *2*, причем между гранями, соприкасающимися с ячейками, вводится несколько капель вазелинового масла для обеспечения лучшего теплового контакта. Включается лазер *5* и образец выставляется так, что бы его торцевые грани были перпендикулярны световому пучку. Это определяется по исчезновению многочисленных бликов отраженного света.

4. При перекрытом зажимом шланге включается термостат *3* и на контактном термометре температура выставляется выше температуры в помещении.

5. Устанавливается измерительный микроскоп *9* (рис. 4.8.12) так, чтобы в поле зрения находился край одной из ячеек и световой пучок попадал в объектив. Диафрагма вращением винта *8* выводится из поля зрения микроскопа.

6. Световой пучок перекрывается и определяется координата края ячейки.

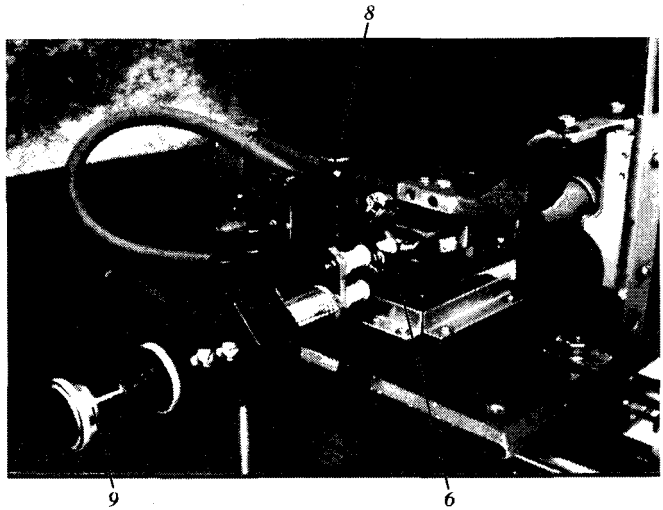


Рис. 4.8.12. Определение положения края ячейки и диафрагмы

7. Световой пучок открывается, диафрагма поднимается так, чтобы она перекрывала световой пучок примерно наполовину и чтобы в течение опыта пучок, смещаясь, выходил из-за диафрагмы (определяется по знаку температурного коэффициента показателя преломления).

8. Световой пучок снова перекрывается и определяется координата края диафрагмы.

9. Вместо измерительного микроскопа устанавливается фотодиод так, чтобы световой пучок попадал приблизительно в центр его рабочего окна.

10. На компьютере, к которому подключен вольтметр, запускается программа сборки экспериментальных данных.

11. Отмеряется время от момента начала съема данных до открытия зажима на шланге (время начала опыта), его можно взять равным 30 с.

12. На мониторе компьютера визуально наблюдается значение напряжения. Когда оно достигает максимума, замечается приблизительно время достижения максимума. Выжидается еще такой же промежуток времени, по истечении которого эксперимент прерывается, термостат выключается.

13. Полученный файл данных передается на обработку в программу Mathcad®.

14. Открывается файл *thermoconduct.mcd*, т. е. рабочий документ, написанный в среде Mathcad для анализа и обработки экспериментальных данных.

15. Перед тем как открыть файл экспериментальных данных в документе *thermoconduct.mcd*, его необходимо отредактировать текстовым редактором (например, «Блокнотом» Windows®). Нужно убрать из начала файла все комментарии. Данные должны начинаться с нулевой строки. Формат файла данных — три столбца чисел: время–напряжение–признак годности. Признак годности обычно всегда равен нулю. Но если признак годности не равен нулю, то соответствующее значение неверно (вследствие аппаратного сбоя вольтметра) и его нужно удалить.

16. Просматривается график полученной экспериментальной зависимости, и если на нем видно, что потерян максимум, опыт проводится снова.

17. Вводятся все измеренные величины (а также толщина стенок ячеек, равная 1,45 мм).

18. Вручную выбирается участок зависимости, содержащий максимум.

19. В конце документа *thermoconduct.mcd*, автоматически проводящего все расчеты, получаем измеренное значение коэффициента температуропроводности, а также его относительную и абсолютную погрешности (описание основных этапов расчетов см. ниже).

Анализ экспериментальных данных. Полученный в ходе эксперимента файл экспериментальных данных обрабатывается в программе Mathcad. Коротко прокомментируем ключевые моменты рабочего документа Mathcad, в котором производятся вычисления.

Выбирается файл, содержащий экспериментальную зависимость. При этом есть возможность отредактировать его «Блокнотом».

По открытому файлу строится график зависимости напряжения от времени. Определяется, не потерян ли максимум. Вручную выбирается участок зависимости, содержащий максимум. Это можно сделать с помощью трассировки и копирования полученных значений в переменные Tmin и Tmax или непосредственно задать значения времени переменным Tmin и Tmax, соответствующие левой и правой границам выбранного участка.

По значениям переменных Tmin и Tmax определяются номера строк массива экспериментальных данных, которые содержат эти значения. Для этого используется специальная функция, написанная на встроенном языке программирования.

Из всего массива экспериментальных данных в отдельный массив выделяется выбранный участок, содержащий максимум.

Проводится аппроксимация выбранного участка полиномами различных степеней, нижняя и верхняя границы задаются в переменных k_min и k_max соответственно. Аппроксимация проводится в цикле, для каждой степени аппроксимирующего полинома определяется среднеквадратичное отклонение остатков. Эта проце-

дура также реализована на встроенном языке программирования. Оптимальной считается та степень, при которой среднеквадратичное отклонение остатков минимально (но в некоторых случаях это может быть не так, поэтому есть возможность вручную задать степень аппроксимирующего полинома).

Одновременно строится график выбранного участка экспериментальной зависимости и аппроксимирующего полинома, для последнего выводятся его коэффициенты. Строится график остатков и гистограмма массива остатков сравнивается визуально с соответствующим нормальным распределением.

Вводятся измеренные данные (толщина образца, время начала тока воды через ячейки) и рассчитываются погрешности для них.

Определяются собственные числа задачи теплопроводности. Для нахождения корней уравнения (4.8.18) написана функция на встроенном языке программирования, в которой использован алгоритм деления отрезка неопределенности пополам [11].

Вводятся отсчеты по окулярной шкале измерительного микроскопа. Безразмерная координата светового пучка относительно середины образца — это отношение расстояния от светового пучка до середины образца к полувысоте образца.

Строится график безразмерного параметра градиента температуры Σ от безразмерного времени Fo для конкретных значений собственных чисел задачи теплопроводности и конкретного значения безразмерной координаты пучка относительно середины образца.

Определяется значение параметра Fo, при котором безразмерный параметр градиента температуры достигает максимума (максимум на теоретической зависимости находится с помощью встроенной функции оптимизации).

Далее рассчитывается коэффициент температуропроводности и его погрешность. Для этого определяется значение времени, когда аппроксимирующий полином достигает максимума, и его погрешность. Используется разложение аппроксимирующей функции (4.8.22) в ряд Тейлора (4.8.23) в окрестности максимума до третьего члена включительно. Для этого вычисляется ее вторая производная (4.8.24) (первая производная в максимуме равна нулю):

$$U(t) = \sum_{i=0}^{k} \mathrm{coeffs}_i \cdot t^i, \tag{4.8.22}$$

$$U(t)\big|_{t_{\max}} \approx \sum_{i=0}^{2} \frac{1}{i!} U^{(i)}(t)\Big|_{t=t_{\max}} (\Delta t_{\max})^i, \tag{4.8.23}$$

$$U''(t) = \sum_{i=0}^{k} \mathrm{coeffs}_i \cdot i(i-1)t^{i-2}. \tag{4.8.24}$$

Из (4.8.23) имеем

$$\Delta U(t)\big|_{t=t_{\max}} = U(t) - U(t_{\max}) \approx \frac{1}{2}U''(t)\Big|_{t=t_{\max}} (\Delta t_{\max})^2, \quad (4.8.25)$$

откуда

$$\Delta t_{\max} \approx \sqrt{\frac{2\Delta U(t)|_{t=t_{\max}}}{U''(t)|_{t=t_{\max}}}}. \quad (4.8.26)$$

В (4.8.26) под приращением $\Delta U(t)\big|_{t=t_{\max}}$ будем подразумевать погрешность аппроксимации, которую вычисляем как среднеквадратичное значение остатков $U_i - U(t_i)$:

$$\Delta U(t)\big|_{t=t_{\max}} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{i=1}^{N}(U_i - U(t_i))^2}{N}}, \quad (4.8.27)$$

где U_i — экспериментальные значения напряжения в моменты времени t_i, $U(t_i)$ — значения аппроксимирующего полинома (4.8.22) в те же моменты времени, N — число экспериментальных точек на выбранном для аппроксимации участке экспериментальной зависимости.

Пользуясь (4.8.20), легко получить для относительной погрешности коэффициента температуропроводности следующее выражение:

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta a}{a} = \sqrt{\varepsilon^2_{\mathrm{Fo}_{\max}} + 4\varepsilon^2_{\delta} + \varepsilon^2_{t_{\max}}}. \quad (4.8.28)$$

В (4.8.28) величина $\varepsilon_{\mathrm{Fo}_{\max}}$ отбрасывается вследствие ее малости (она вычисляется с высокой точностью, исходя из (4.8.21)), а для расчета относительной погрешности значения времени достижения максимума используется (4.8.26).

Задание

1. Измерить температуропроводность прозрачного бесцветного органического стекла (плексиглас, полиметилметакрилат) на двух различных образцах.

2. Измерить температуропроводность кристалла KDP (KH_2PO_4, дигидрофосфат калия).

3. Сравнить полученные значения с известными из справочной литературы данными [12–15].

Вопросы

1. Вывести закон преломления (4.8.2) из принципа Ферма.
2. Вывести выражение (4.8.8).
3. Показать, что в среде с постоянным вектором градиента показателя преломления траектория светового луча является цепной линией (указание: для этого можно воспользоваться методами вариационного исчисления).
4. Оцените характерную величину атмосферной рефракции.
5. Сформулируйте закон теплопроводности и уравнение теплопроводности. Дайте определения входящим в них величинам и опишите их физический смысл. В чем различие коэффициентов теплопроводности и температуропроводности? Каковы размерности последних? Каким соотношением они связаны?
6. Поясните физический смысл критерия Био в задачах теплопроводности.
7. Опишите усмотренные Вами недостатки экспериментальной установки и методики проведения эксперимента.
8. Опишите источники погрешностей в определении коэффициента температуропроводности.
9. Оцените диапазон значений температуропроводности, для которого имеет смысл применять предложенную экспериментальную установку.

Список литературы

1. Ландсберг Г. С. Оптика. 5-е изд.—М.: Наука, 1976, 928 с.
2. Майер В. В. Простые опыты по криволинейному распространению света.—М.: Наука, 1984, 128 с.
3. Майер В. В. Полное отражение света в простых опытах.—М.: Наука, 1986, 128 с.
4. Поль Р. В. Оптика и атомная физика.—М.: Наука, 1966.
5. Сибрук В. Роберт Вуд. Пер. с англ. В. С. Вавилова / Под ред. С. И. Вавилова. 5-е изд.—М.: Наука, 1985.
6. Вуд Р. Физическая оптика. Пер. с англ. / Под. ред. акад. Д. С. Рождественского.—М.–Л.: ОНТИ, 1936.
7. Теория тепломассообмена / Под ред. докт. техн. наук, проф. А. И. Леонтьева.—М.: Высшая школа, 1979, 495 с.
8. Жуковский В. С. Основы теории теплопередачи.—М.–Л.: Госэнергоиздат, 1960.
9. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения.—М.–Л.: ГНТИ, 1957.
10. Пехович А. И., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел.—Л.: Энергия, 1968, 304 с.

11. Очков В.Ф., Пухначев Ю.В. 128 советов начинающему программисту. 2-е изд.—М.: Энергоатомиздат, 1992, 256 с.

12. Левин И.Я. Справочник конструктора точных приборов. 3-е изд.—М.: Машиностроение, 1967.

13. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров.—Минск: Наука и техника, 1971, 120 с.

14. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники.—М.: Наука, 1965, 336 с.

15. Бабичев А.П., Бабушкина М.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.—М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.

4.9. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОГО ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ KDP

К. В. Грешнова, И. Ю. Зворыкин, М. О. Марычев

Основная цель работы — знакомство студентов с явлением искусственно создаваемой и изменяемой оптической анизотропии, которая появляется в исследуемом кристалле в том случае, когда он испытывает некоторое внешнее воздействие. Поскольку вообще такая ситуация (применительно и к другим свойствам кристалла) дает возможность очень гибко манипулировать свойствами кристаллов, исследование конкретного примера подобного рода очень полезно для студентов, специализирующихся в области кристаллографии и кристаллофизики.

Эта лабораторная работа посвящена исследованию изменения характера оптической анизотропии кристалла KDP при его неоднородном нагреве.

Введение

Большинство оптически изотропных тел обладает «статической» изотропией: изотропия таких тел есть результат усреднения, обусловленного хаотическим расположением составляющих их молекул. Отдельные молекулы или группы молекул могут быть анизотропны, но эта микроскопическая анизотропия в среднем сглаживается случайным расположением отдельных групп, и макроскопическая среда остается изотропной. Внешнее воздействие, дающее достаточно ярко выраженное преимущественное направление, вызывает перегруппировку анизотропных элементов, что приводит к макроскопическому проявлению анизотропии. Не исключена возможность и того, что достаточно сильные внешние воздействия могут деформировать даже вначале изотропные элементы, создавая и микроскопическую анизотропию, первоначально отсутствующую.

Достаточные внешние воздействия могут проявляться и при механических деформациях, вызываемых обычным давлением или возникающих при неравномерном нагревании, или осуществляться электрическими или магнитными полями, налагаемыми извне [1].

Если тело изначально обладает анизотропией своих свойств (чаще — кристалл), то от этого ситуация не меняется принципиально. Характер анизотропии этих свойств, степень анизотропии могут также изменяться при действии на кристалл внешних физических полей.

Об изменении оптической индикатрисы кристаллов при их неоднородном нагреве

Влияние неоднородных температурных полей на оптические характеристики кристаллов принципиально отличается от влияния однородного нагрева. Это вызвано тем, что неоднородное поле температуры, вызывая неоднородные тепловые деформации кристалла, может изменять его симметрию [2]. При этом одноосные кристаллы могут стать двуосными, а оптически изотропные — двулучепреломляющими. Особый интерес представляет вопрос, при каких условиях можно использовать принцип Кюри, если принимать в качестве симметрии воздействия лишь симметрию неоднородного температурного поля.

Пусть кристаллический образец сначала имел одинаковую температуру T_0 во всем объеме, а потом в нем было создано неоднородное поле температуры $T(\mathbf{r}) = T_0 + \Delta T(\mathbf{r})$, которое, вообще говоря, изменило его симметрию. В таком кристалле тензор диэлектрической непроницаемости η_{ij}^t (тензор, обратный к тензору диэлектрической проницаемости) будет тензорной функцией радиус-вектора точки кристалла $\mathbf{r}$. Запишем компоненты тензора η_{ij}^t в виде

$$\eta_{ij}^t = \eta_{ij} + \Delta\eta_{ij}^t, \tag{4.9.1}$$

где η_{ij} — тензор диэлектрической непроницаемости однородного кристалла, $\Delta\eta_{ij}^t$ — его приращение за счет неоднородного нагрева, являющееся функцией радиус-вектора $\mathbf{r}$.

Будем считать, что изменение симметрии кристалла происходит за счет неоднородных тепловых деформаций. Приращение $\Delta\eta_{ij}^t$ в малой окрестности некоторой точки с радиус-вектором $\mathbf{r}$ внутри кристалла в общем случае можно приближенно представить в виде суммы

$$\Delta\eta_{ij}^t = \Delta\eta_{ij}(\Delta T) + \Delta\eta_{ij}(\varepsilon, \sigma) + \Delta\eta_{ij}\big(\mathbf{E}(\varepsilon, \sigma, \Delta T)\big). \tag{4.9.2}$$

Первое слагаемое в (4.9.2) определяет зависимость оптической индикатрисы кристалла только от температуры, второе слагаемое определяется термическими и пьезоэлектрическими деформациями и напряжениями в рамках модели фотоупругости. Третье слагаемое описывает следующие явления. Термические напряжения σ и деформации ε вследствие пьезоэлектрического эффекта могут приводить к появлению в нецентросимметричном кристалле электрического поля $\mathbf{E}(\varepsilon, \sigma)$. Если кристалл является пироэлектриком, то в точке $\mathbf{r}$ будет возникать дополнительное электрическое поле $\mathbf{E}(\Delta T)$. Суммарное поле

$$\mathbf{E}(\varepsilon, \sigma, \Delta T) = \mathbf{E}(\varepsilon, \sigma) + \mathbf{E}(\Delta T) \tag{4.9.3}$$

будет определять приращение компонент тензора диэлектрической непроницаемости в рамках модели электрооптического эффекта.

Рассматривая кристалл как сплошную среду, выделим малую окрестность точки $\mathbf{r}$, в которой температурное поле будем считать однородным. Это означает, что эффекты, связанные с первым слагаемым в (4.9.2), не могут понизить симметрию оптической индикатрисы кристалла в этой окрестности по сравнению с той симметрией, которая допускается для нее принципом Неймана. Например, в однородно нагретом кристалле средней категории оптическая индикатриса может быть как эллипсоидом вращения, так и сферой, но никогда не будет трехосным эллипсоидом. Существенное в этом смысле понижение симметрии оптической индикатрисы, по-видимому, определяется вторым и третьим слагаемыми в (4.9.2).

Рассмотрим подробнее вопрос о термических деформациях и напряжениях неоднородно нагретого кристалла. Запишем тензор термических деформаций ε_{ij} кристалла в виде

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = s_{ijkl}\sigma_{kl}(\mathbf{r}) + \alpha_{ij}\Delta T, \tag{4.9.4}$$

где s_{ijkl} — тензор изотермической упругой податливости кристалла, $\sigma_{kl}(\mathbf{r})$ — тензор термических напряжений, α_{ij} — тензор теплового расширения.

Термические напряжения в кристаллах могут быть найдены из уравнений Бельтрами–Митчелла [2]

$$\delta_{ikn}\delta_{jlm}s_{mnpq}\frac{\partial^2\sigma_{pq}}{\partial x_k\,\partial x_l} = -\delta_{irs}\delta_{jft}\frac{\partial^2(\alpha_{st}\Delta T)}{\partial x_r\,\partial x_f}. \tag{4.9.5}$$

Если кристалл нагрет однородно, или если поле приращения температуры ΔT является линейной функцией координат, то правые части выражений (4.9.5) равны нулю, т. е. термические напряжения в этих случаях являются решениями одинаковых однородных уравнений. С другой стороны, в однородно нагретом свободном кристалле, в котором внешние силы на границе кристалла отсутствуют, термические напряжения равны нулю. Следовательно, они будут равны нулю и в случае линейного температурного поля в кристалле, в силу теоремы о единственности решения уравнений Бельтрами–Митчелла [2].

Тогда соотношение (4.9.4) примет вид

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \alpha_{ij}\Delta T. \tag{4.9.6}$$

Видно, что симметрия поля деформаций в малой окрестности точки $\mathbf{r}$ совпадает с симметрией тензора теплового расширения. В соответствии с принципом Кюри, симметрия кристалла в поле

термических деформаций (4.9.6) не изменится. По принципу Неймана это означает, что кристалл средней категории за счет таких деформаций не станет оптически двуосным, а кристалл высшей категории (кубический) — одноосным или двуосным. Таким образом, к существенному понижению симметрии оптической индикатрисы кристаллов могут приводить лишь температурные поля с неоднородным градиентом.

Этот вывод можно проверить экспериментально, помещая вырезанную определенным образом кристаллическую пластинку в неоднородное температурное поле и измеряя возникающее двулучепреломление. Рассмотрим влияние неоднородного температурного поля на симметрию оптической индикатрисы кристалла дигидрофосфата калия (KDP), который является одноосным кристаллом с точечной симметрией $\bar{4}2m$. Поскольку кристалл KDP не является пироэлектриком, то других деформаций, кроме термических, в пластинке не будет.

В [2, 3] рассмотрена задача о термических напряжениях в бесконечной плоскопараллельной кристаллической пластинке, температура которой меняется только по толщине.

Задача рассматривается в системе координат (возможно, некристаллофизической) с осью X_3', нормальной к пластинке (начало координат находится в средней плоскости пластинки). В [2] приводится следующее выражение для тензора напряжений σ_{ij}', возникающих в пластинке:

$$\sigma_{ij}' = \begin{cases} \gamma_{ij}' \left(\langle \Delta T \rangle + \dfrac{3}{a^2} x_3' \langle x_3' \Delta T \rangle - \Delta T \right), & ij = 11, 22, 12, \\ 0, & ij = 33, 23, 13, \end{cases} \tag{4.9.7}$$

где a — половина толщины пластинки, x_3' — координата рассматриваемой точки пластинки, угловые скобки означают усреднение по толщине пластинки. Здесь γ_{ij}' — коэффициенты, определяемые в матричных обозначениях следующим образом:

$$\gamma_k' = d_{k\lambda}' \alpha_\lambda', \quad \lambda = 1, 2, 6, \tag{4.9.8}$$

где $d_{k\lambda}'$ — матрица, обратная матрице коэффициентов упругой податливости в рассматриваемой системе координат.

Компоненты тензора деформаций ε_{ij}' можно записать в виде

$$\varepsilon_{ij}' = \begin{cases} \alpha_{ij}' \left(\langle \Delta T \rangle + \dfrac{3}{a^2} x_3' \langle x_3' \Delta T \rangle \right), & ij = 11, 22, 12; \quad \text{(4.9.9а)} \\ s_{ijkl}' \sigma_{kl}' + \alpha_{ij}' \Delta T, & ij = 33, 23, 13. \quad \text{(4.9.9б)} \end{cases}$$

Для вычисления ε'_{ij} при $ij = 33, 23, 13$ в выражение (4.9.9б) подставляется σ'_{ij} из (4.9.7).

Когда градиент температурного поля (линейного или нелинейного) *параллелен оси* X_3 кристалла KDP, симметрия индикатрисы не должна измениться, т. е. она останется одноосным эллипсоидом. Действительно, в этом случае ось X'_3 совпадает с осью X_3, $\gamma'_1 = \gamma'_2 \neq 0$, $\gamma'_6 = 0$ и тензоры термических напряжений и деформаций принимают вид

$$\sigma'_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon'_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \tag{4.9.10}$$

Изменение тензора η_{ij} за счет деформации кристалла может быть описано с помощью уравнения пьезооптического эффекта. Можно убедиться, что при деформации вида (4.9.10) оптическая индикатриса KDP останется эллипсоидом вращения.

Если градиент температуры направлен по оси X_1 кристалла KDP, то тензоры деформаций и напряжений пластинки в кристаллофизической системе координат принимают вид

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_2 \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} \varepsilon_{11} = \alpha_1 \Delta T + s_{12}\sigma'_1 + s_{13}\sigma'_2, \\ \varepsilon_{22} = \alpha_1 \Delta T + s_{11}\sigma'_1 + s_{13}\sigma'_2, \\ \varepsilon_{33} = \alpha_3 \Delta T + s_{13}\sigma'_1 + s_{33}\sigma'_2, \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{12} = 0, \end{cases} \tag{4.9.11}$$

где напряжения σ'_1 и σ'_2 вычислены по формулам (4.9.7) в системе координат, ось X'_3 которой параллельна оси X_1 KDP (причем $\sigma'_1 \neq \sigma'_2$).

Напомним, что при однородном нагреве и при линейной зависимости температуры от координат в (4.9.11) будет $\sigma'_1 = \sigma'_2 = 0$. В случае, если $\sigma'_1 \neq 0$ и $\sigma'_2 \neq 0$, из уравнения пьезооптического эффекта следует, что оптическая индикатриса становится трехосным эллипсоидом, и в направлении оси X_3 будет наблюдаться двупреломление.

За счет пьезоэлектрической *поляризации может* появиться дополнительное изменение тензора η_{ij} в соответствии с моделью электрооптического эффекта:

$$\Delta\eta_{ij} = r_{ijk}E_k, \tag{4.9.12}$$

где r_{ijk} — тензор электрооптических коэффициентов, E_k — компоненты вектора электрического поля, которые можно найти из уравнения пьезоэффекта.

В обоих рассмотренных выше случаях ориентации градиента нелинейного температурного поля относительно кристаллофизиче-

ской системы координат кристалла KDP тензор термических деформаций диагонален (см. (4.9.10) и (4.9.11)). Легко проверить, что при этом в KDP не возникает электрической поляризации и, следовательно, изменение тензора η_{ij} будет обусловлено лишь пьезооптическим эффектом.

В общем случае при произвольном направлении градиента температурного поля понижение симметрии оптической индикатрисы кристалла KDP может происходит лишь, когда имеется ненулевая проекция градиента температуры на ось X_1.

При этом необходимым условием понижения симметрии оптической индикатрисы является нелинейность температурного поля по координатам.

Из вышеизложенного следует, что если при использовании принципа Кюри для объяснения изменений симметрии оптической индикатрисы при неоднородном нагреве кристалла взять в качестве симметрии воздействия симметрию температурного поля в объеме всего кристалла, то он будет давать следствия, противоречащие описанной модели. Например, если температура линейно зависит только от одной декартовой координаты, то симметрия температурного поля будет описываться предельной группой $C_{\infty v}$. В этом случае кристалл KDP независимо от направления градиента температуры должен перейти в низшую категорию, а его оптическая индикатриса сможет стать двуосной.

Кроме этого, мы убедились, что нелинейность температурного поля является лишь необходимым, но недостаточным условием понижения симметрии оптической индикатрисы. А именно, наблюдается анизотропия этого эффекта по отношению к ориентации градиента температуры в кристалле.

Описание экспериментальной установки для исследования изменений оптической индикатрисы кристалла KDP при его неоднородном нагреве

Общая характеристика установки. Исследование влияния неоднородных физических полей на физические свойства кристаллов представляет как теоретический, так и практический интерес. Например, в [4] приведены результаты исследования влияния теплового режима на работу электрооптического модулятора на основе кристалла KDP. Для исследования влияния неоднородного нагрева подобных кристаллов на их оптические характеристики разработана и собрана экспериментальная установка.

Установка позволяет:

- создавать контролируемый (стабилизированный или нестабилизированный) градиент температуры в кристалле;
- измерять относительную интенсивность монохроматического светового потока, прошедшего через систему поляризатор–

кристалл–анализатор при наличии градиента температуры в кристалле для разных областей кристалла.

Исследуемый кристалл должен иметь форму прямоугольного параллелепипеда и определенную ориентацию осей.

Экспериментальная установка состоит из следующих блоков: источника излучения, поляризатора и анализатора, нагревателя и холодильника для граней кристалла, фотоприемника и электронного блока. Установка сопрягается с компьютером. Оптическая схема установки изображена на рис. 4.9.1.

Гелий-неоновый лазер ЛГН-207Б служит источником излучения (длина волны излучения 0,6328 мкм). В качестве поляризатора и анализатора используются поляроиды. Нагреватель и

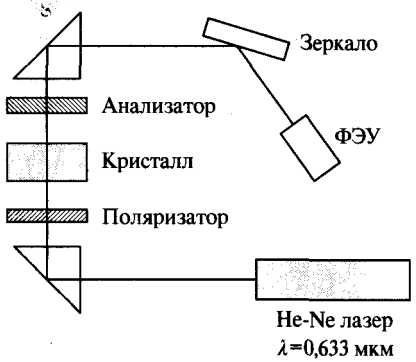


Рис. 4.9.1. Схема оптической части экспериментальной установки

холодильник состоят из термостатов UTU-2/77 (содержащих дистиллированную воду) и соединенных с ними прозрачных ячеек, между которыми помещается исследуемый кристалл. Каждая ячейка состоит из разборного цилиндрического корпуса (нержавеющая сталь) и имеет два прозрачных окна. Окна ячеек имеют диаметр около 5 см и вырезаны из фотопластинок. Кристалл обычно имеет форму прямоугольного параллелепипеда толщиной $\approx$ 5–15 мм и размерами рабочих граней $\approx$ 10–30 мм. Применение для получения градиента температуры в кристалле двух ячеек, через которые протекает вода из термостатов различной температуры, необходимо для создания на рабочих гранях кристалла однородных по площади кристалла и более-менее постоянных температур. Перемещая через ячейку жидкость, термостат обеспечивает определенную температуру на всей грани кристалла. Для хорошего теплового контакта граней кристалла со стеклами ячеек используется небольшое количество вазелинового масла. Термостаты позволяют получать высокие значения перепада температур между гранями кристалла, вплоть до нескольких десятков граду-

сов ($\sim$ 50 К). При использовании одновременно и нагревателя, и холодильника можно создать в кристаллической пластинке температурное поле, близкое к линейному в установившемся режиме, и нелинейное поле при неустановившемся режиме.

Минимальные значения двупреломления, которые позволяет измерять установка, составляют $\sim 10^{-7}$.

Фотоприемником служит фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-62 с блоком питания ВСВ-2с). На пути к фотоприемнику лазерное излучение проходит, помимо ячеек и системы поляризатор–кристалл–анализатор, через две призмы, обеспечивающие горизонтальное расположение поверхности теплообмена ячеек с кристаллом, а также отражается от подвижного зеркала. Зеркало предназначено для возможности изменения угла падения излучения на входное окно ФЭУ (учитывая [5]).

Электронный блок включает в себя широкополосный усилитель тока (УПТ) ФЭУ (коэффициент передачи 20 кОм) [6], аналогово-цифровой преобразователь (АЦП), устройство сопряжения с компьютером (УС) и блок питания (БП). АЦП может заменить цифровой вольтметр (типа В7-**, Р-*** и т. п.), обеспечивающий выдачу на регистрирующее устройство информации о значении измеряемой величины, размерности и знаке полярности в двоично-десятичном коде 8-4-2-1 и обладающий достаточно коротким временем измерения. Сигнал с фотоприемника контролируется электронным осциллографом С1-65. Для обеспечения жесткости конструкции и удобства исследования отдельных участков кристалла оптические детали располагаются на базе микрофотометра МФ-4, имеющего вместительный корпус, удобный предметный стол с приводом и часть деталей, пригодных для реализации оптической схемы установки.

Для проведения измерений на других длинах волн необходимо сменить лазер и, возможно, ФЭУ, что позволяют габариты установки и использование ВСВ-2с в качестве источника высокого напряжения.

В ходе эксперимента в компьютер СМ-1914 (аналог IBM PC-XT) могут поступать данные о температуре граней кристалла, интенсивности светового потока на выходе анализатора, напряжении питания ФЭУ и координатах исследуемой области кристалла. Результаты могут быть сформированы в файл данных, пригодный для дальнейшей обработки на других компьютерах.

Для наблюдения эффектов, связанных со сравнительно быстрым изменением температуры граней кристалла, необходимо использовать малоинерционные датчики и обеспечивать сбор информации о температуре в разных точках поверхности ячеек. Первичная обработка полученных от датчиков сигналов и ввод их в компьютер обеспечивается специализированной системой сбора данных (ССД).

Градуировка установки. Если угол между плоскостью пропускания поляризатора и одной из плоскостей световых колебаний в кристалле будет равен 45°, то световой пучок, выходящий из анализатора, будет иметь интенсивность, определяющуюся выражением

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\Delta\right), \qquad (4.9.13)$$

где I_0 — интенсивность пучка на входе в кристалл, λ — длина волны света, Δ — разность хода, приобретаемая двумя световыми волнами в кристалле (за счет двупреломления).

Измеряемой величиной, в частности, является напряжение на выходе усилителя ФЭУ. Необходимо установить соответствие между значениями этого напряжения и величиной разности хода Δ, за счет которой появляется пучок света на выходе из анализатора. Таким образом, речь идет о градуировке установки.

Градуировка производится по закону Малюса: интенсивность света, выходящего из анализатора, равна произведению интенсивности света, входящего в анализатор, и квадрата косинуса угла между плоскостями пропускания поляризатора и анализатора:

$$I = I_0 \cos^2\alpha. \qquad (4.9.14)$$

Поляризатор и анализатор ставятся в скрещенное положение. Поляризатор лежит на угломерном приборе, в качестве которого можно использовать столик поляризационного микроскопа. При каждом изменении угла между плоскостями пропускания поляризатора и анализатора фиксируется значение напряжения, показываемого вольтметром В7-38. По этим результатам можно построить

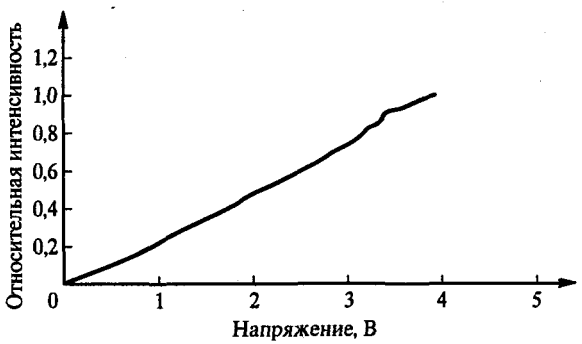


Рис. 4.9.2. Типичный градуировочный график для установки. Зависимость относительной интенсивности светового потока от напряжения, показываемого вольтметром В7-38 (после усиления сигнала ФЭУ)

график зависимости напряжения от отношения интенсивностей I и I_0, которая оказывается почти линейной. Типичный вид градуировочной кривой показан на рис. 4.9.2.

График зависимости принимает вид

$$\frac{I}{I_0} = aU \quad (U \text{ — в вольтах}), \tag{4.9.15}$$

где a — коэффициент пропорциональности при линейной аппроксимации данных рис. 4.9.2.

Напряжение прямо пропорционально интенсивности света, выходящего из анализатора, или произведению интенсивности света, входящего в анализатор, и квадрата косинуса угла между плоскостями пропускания поляризатора и анализатора:

$$U = kI = kI_0 \cos^2 \alpha, \tag{4.9.16}$$

где k — некий коэффициент пропорциональности.

При $\cos^2 \alpha = 1$ напряжение максимально и выражение (4.9.16) приобретает вид

$$U_{\max} = kI_0. \tag{4.9.17}$$

Из выражения (4.9.14) следует, что значения интенсивности света, выходящего из анализатора, лежат в промежутке $[0, I_0]$. Поэтому максимальное напряжение является функцией интенсивности света, входящего в анализатор:

$$U_{\max} = f(I_0). \tag{4.9.18}$$

Максимальные значения напряжения при градуировке и при проведении эксперимента с кристаллом могут различаться. Это происходит из-за различия интенсивности света, входящего в анализатор. Из выражения (4.9.17) следует, что максимальное напряжение пропорционально этой интенсивности. Коэффициент k будет постоянным и в зависимости при градуировке, и в зависимости при эксперименте с кристаллом, так как он является свойством установки. Так как максимальные напряжения известны, мы можем вывести значение поправочного коэффициента.

Градуировка:

$$U = \frac{U_{\max}(\text{г})}{I_0} I. \tag{4.9.19}$$

Опыт с кристаллом:

$$U = \frac{U_{\max}(\text{о})}{I_0'} I. \tag{4.9.20}$$

В выражениях (4.9.19) и (4.9.20) коэффициенты $U_{\max}(\text{о})/I_0'$ и $U_{\max}(\text{г})/I_0$ равны (буквы «г» и «о» в скобках обозначают соответственно значения при градуировке и при опыте с кристаллом). Составим пропорцию

$$\frac{U_{\max}(\text{г})}{I_0} = \frac{U_{\max}(\text{о})}{I_0'}. \tag{4.9.21}$$

Из пропорции (4.9.21) получаем коэффициент β:

$$\beta = \frac{U_{\max}(\text{г})}{U_{\max}(\text{о})}. \tag{4.9.22}$$

Поправочный коэффициент β необходим при расчете двупреломления кристалла на основе данных градуировки, полученных в отсутствие кристалла.

Двупреломление рассчитывается следующим образом.

Из формулы (4.9.13), с учетом того, что разность хода есть произведение толщины кристалла d на величину двупреломления, получаем

$$\Delta n = \frac{\arcsin\left(\sqrt{I/I_0}\right)\lambda}{\pi d}. \tag{4.9.23}$$

Относительную интенсивность находим по формуле (4.9.15) с учетом поправочного коэффициента β (4.9.22). Полученное значение подставляем в (4.9.23) и получаем двупреломление:

$$\Delta n = \frac{\arcsin\left(\sqrt{a\beta U}\right)\lambda}{\pi d}. \tag{4.9.24}$$

Наблюдение эффекта термоиндуцированного двупреломления в неоднородно нагреваемом кристалле KDP

В качестве простейшего способа неоднородного нагрева образца кристалла KDP можно применить лампу накаливания, освещающую одну из его граней, на которую нанесено поглощающее свет покрытие. Вполне подходит любая лампа, в частности, стандартная осветительная лабораторная лампочка мощностью 20 Вт, рассчитанная на напряжение 8 В. Спираль накаливания достаточно компактна и имеет диаметр примерно 1 мм и длину 5 мм. Размеры тела свечения много меньше расстояний, на которых оценивается его действие, поэтому лампу можно считать точечным источником. Это позволяет говорить нам о равномерном освещении боковой грани кристалла. Кроме этого, мы можем использовать для расчета освещенности на заданном расстоянии закон обратных квадратов:

$$E = \frac{k}{R^2}, \tag{4.9.25}$$

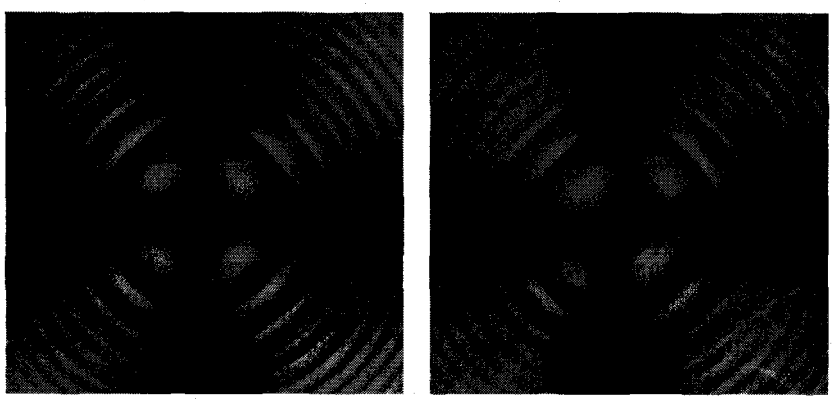
где R — расстояние от осветителя до освещаемой поверхности, k — коэффициент пропорциональности.

Освещенность, создаваемая данной лампой, может быть измерена с помощью стандартного прибора ИМО-2, что позволит определить коэффициент в (4.9.25).

Лампочка питается от стандартного осветительного трансформатора, имеющего ступенчатую регулировку напряжения.

Образец кристалла дигидрофосфата калия имеет форму прямоугольного параллелепипеда и размеры 42×40×37 мм. Оптическая ось кристалла перпендикулярна одной из пар граней образца. Кристалл лежит на предметном столике так, что оптическая ось вертикальна и параллельна световому пучку. Одна из боковых граней образца покрыта черной краской и освещается лампой.

До включения лампы коноскопическая картина кристалла имеет вид, показанный на рис. 4.9.3*а*. Центр темного креста на этом снимке соответствует направлению оптической оси. Следовательно, интенсивность светового пучка, распространяющегося в этом направлении, на выходе из анализатора практически равна



а *б*

Рис. 4.9.3. Коноскопическая картина однородно нагретого (*а*) и неоднородно нагретого (*б*) кристалла дигидрофосфата калия

нулю. Если включить лампу и осветить зачерненную боковую грань кристалла, то вид коноскопической картины начнет меняться (рис. 4.9.3*б*). Теперь в центре коноскопической картины есть освещенность. Это означает, что из анализатора в направлении бывшей оптической оси кристалла выходит пучок света. Следовательно, свет, распространяясь в этом направлении, испытывает двупреломление; иными словами, оптическая ось кристалла, направленная в ненагретом кристалле вертикально, исчезает. Вместо нее появляются две оптических оси, расположенных под одинаковым углом к вертикальной оси (бывшей оптической оси в одноосном кристалле), причем направлениям этих осей на коноскопической картине соответствуют вершины двух темных гипербол в центральной части картины рис. 4.9.3*б*.

Эксперимент показывает также, что величина двупреломления возрастает при усилении нагрева. Кроме этого, экспериментальная установка позволяет регистрировать достаточно слабое двупреломление, возникающее при незначительном освещении кристалла.

Задание

1. Ознакомиться с экспериментальной установкой и с правилами техники безопасности (в установке используется источник высокого напряжения и лазер).

2. Провести градуировку показаний установки с помощью закона Малюса.

3. Собрать простейший вариант схемы для наблюдения эффекта термоиндуцированного двупреломления в прямоугольном образце Z-среза кристалла KDP (неоднородный нагрев кристалла с помощью осветительной лампы накаливания). Отьюстировать установку.

4. Провести наблюдение эффекта термоиндуцированного двупреломления в схеме с лампой, измерить зависимость двупреломления в нескольких точках образца от времени, протекшего с момента включения лампы. Определить в этих точках максимальные значения термоиндуцированного двупреломления, наведенного в направлении бывшей оптической оси (Z).

5. Оценить вид распределения значений термоиндуцированного двупреломления и ориентации плоскости оптических осей по плоскости Z-среза и сделать качественные выводы о характере термоупругих напряжений в образце.

6. Провести исследование термоиндуцированного двупреломления того же образца, воспользовавшись в качестве нагревателей и холодильников водяными ячейками с прозрачными окнами. Исследование провести для двух вариантов расположения ячеек относительно граней образца. Первый вариант — градиент температуры создается в направлении оси Z образца, второй вариант — градиент температуры создается в направлении оси X кристаллофизической системы координат кристалла.

7. Сопоставить полученные результаты с теоретическими рассуждениями, представленными в первой части описания данной работы и сделать выводы.

Список литературы

1. Ландсберг Г. С. Оптика.—М.: Наука, 1976, 525 с.
2. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.—М.: Наука, 1975.

3. Инденбом В. Л., Сильвестрова И. М., Сиротин Ю. И. Термоупругие напряжения в анизотропных пластинках // Кристаллография. 1956. Т. 1, № 5. С. 599–603.
4. Парфенов В. Г., Бутько Е. Ф. О влиянии теплового режима на работу электрооптического модулятора // Приборостроение. 1981. Т. 24, № 12. С. 78 (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Ясинский В. М. О некоторых особенностях работы фотоэлектронных умножителей при регистрации лазерного излучения // Приборы и техника эксперимента. 1978. № 5. С. 234.
6. Антонов В. И., Холондырев С. В. Широкополосный усилитель тока // Приборы и техника эксперимента. 1982. № 1. С. 133.

4.10. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА KDP С ПОМОЩЬЮ ФАЗОВО-КОНТРАСТНОГО МЕТОДА

А. А. Ломтева, М. О. Марычев, В. Н. Портнов

Данная работа преследует **две основных цели**. Во-первых, студент должен изучить теорию метода фазового контраста в оптической микроскопии, а также убедиться в эффективности его применения для наблюдения слабоконтрастных (при обычном микроскопическом исследовании) тестовых объектов. Во-вторых, студенту предлагается научиться применять метод фазового контраста для исследования реальной структуры кристаллов на примере анализа микрослоистой структуры кристалла KDP (с помощью фазово-контрастного устройства КФ-4). Помимо этого, студенту предлагается приобрести навыки количественного анализа параметров микрослоистой структуры водорастворимых кристаллов с помощью программы, анализирующей простейшие геометрические параметры наблюдаемой слоистой структуры.

Теория фазово-контрастного метода

В микроскопии часто приходится наблюдать объекты, мало контрастные по отношению к среде, в которую они погружены. Эти объекты отличаются от окружающей среды только небольшим различием в показателе преломления. Используя данное свойство, Цернике (1935 г.) разработал *метод фазового контраста*, с помощью которого можно наблюдать прозрачные объекты. Изложение теории фазово-контрастного метода будем вести по тексту классической книги [1], в которой эта теория изложена наиболее понятным и достаточно строгим языком.

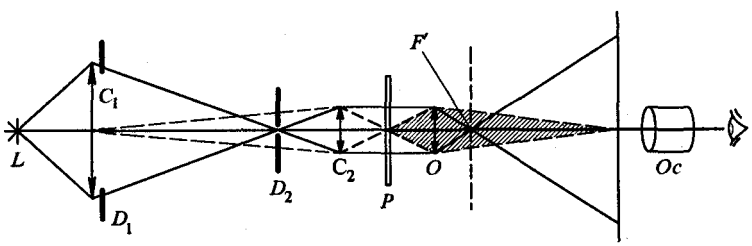


Рис. 4.10.1. Ход лучей в схеме для получения фазового контраста

Рассмотрим прозрачный объект P (рис. 4.10.1), наблюдаемый в микроскоп. Нить лампы L проецируется на диафрагму D_2 кон-

денсора при помощи линзы C_1. Диафрагма D_2 находится в фокальной плоскости оптической системы конденсора. Поскольку источник света всегда имеет некоторую протяженность, и каждая его точка создает параллельный пучок лучей, то через объект проходит бесконечное число параллельных пучков разного наклона. Около линзы C_1 находится ирисовая диафрагма D_1, расстояние которой от конденсора таково, что C_2 дает на объективе действительное изображение D_1. Собственно микроскоп, состоящий из объектива O и окуляра Oc, позволяет наблюдать объект P. Такая схема освещения есть *схема освещения по Келеру.*

Пусть теперь наблюдаем маленький прозрачный объект (например, бактерию или кристаллик). Предположим, что используется монохроматический источник света. В обычный микроскоп исследуемый объект невидим из-за его малой контрастности по отношению к общему полю. Объект слабо дифрагирует свет в конус, угол раствора которого тем больше, чем меньше размеры объекта.

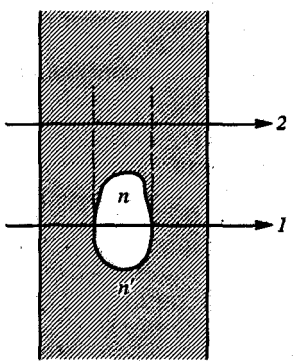


Рис. 4.10.2. Пример оптической неоднородности (бактерия)

Сделаем размер диафрагмы настолько малым, чтобы использовалась небольшая часть изображения источника в F. Поскольку оно находится в фокальной плоскости конденсора, то после прохождения конденсора, объекта и объектива изображение F' получается в фокальной плоскости объектива. Это изображение также мало, так что считаем, что в плоскости, проходящей через изображение F', пучок света от источника полностью отделяется от света, дифрагированного малым объектом.

Далее рассмотрим область, в которой находится исследуемая частица (рис. 4.10.2). Пусть n — показатель преломления частицы, n' — показатель преломления среды, в которую погружена частица. Если показатели преломления n и n' отличаются мало, то световые волны, проходящие через частицу и вне нее, приобретут небольшую разность хода. Если рассмотреть монохроматические колебания вида

$$y = a \sin x, \tag{4.10.1}$$

то волна, прошедшая через объект, будет выражаться как

$$y = a \sin (x + \delta), \tag{4.10.2}$$

где δ — малая разность фаз. Колебание (4.10.2) можно представить как сумму двух волн: волны (4.10.1) и некоторой другой волны с малой амплитудой OM, сдвинутой на $\pi/2$ относительно

волны (4.10.1) (рис. 4.10.3):

$$y = a\sin x + OM\sin\left(x + \frac{\pi}{2}\right). \tag{4.10.3}$$

Волна с малой амплитудой OM соответствует свету, дифрагированному объектом. Величина OM тем меньше, чем меньше разность $n - n'$.

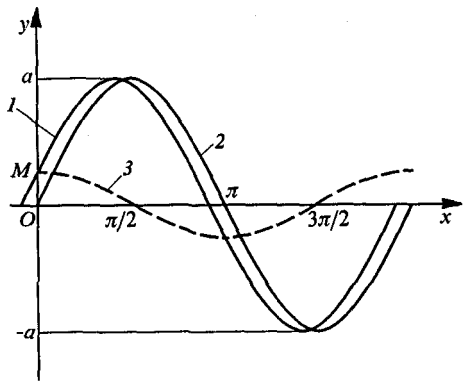


Рис. 4.10.3. К выводу разницы интенсивностей при фазовом контрасте

Рассмотрим теперь изображение исследуемого объекта. Оно получается сложением сдвинутых по фазе колебаний света, пришедшего от источника и частицы. Интенсивность изображения определяется соотношением

$$I_1 = a^2 + OM^2, \tag{4.10.4}$$

причем, если сдвиг фаз между синусоидами очень мал, то величиной OM^2 можно пренебречь. Это значит, что интенсивность света везде одинакова и объект невидим.

Предположим, однако, что удалось каким-либо способом сдвинуть дифрагированные колебания по фазе еще на $\pi/2$. Возможны два случая расположения прямых и «сдвинутых» дифрагированных колебаний: они будут в фазе или в противофазе.

В первом случае амплитуды колебаний складываются, и интенсивность света в изображении частицы

$$I_1 = (a + OM)^2 \approx a^2 + 2a \cdot OM. \tag{4.10.5}$$

Во втором случае амплитуды вычитаются:

$$I_1 = (a - OM)^2 \approx a^2 - 2a \cdot OM. \tag{4.10.6}$$

Вокруг частицы интенсивность по-прежнему равна a^2.

В обоих случаях интенсивность изображения объекта стала отличаться от интенсивности основного поля. Таким образом, дополнительное смещение дифрагированных колебаний на $\pi/2$ позволяет превратить малую разность фаз в разность интенсивностей в изображении. В этом заключается сущность *метода фазового контраста.*

В случае, когда фазовая пластинка сдвигает прямые колебания на $\pi/2$ вперед, фазовый контраст называют *положительным.* В противном случае — *отрицательным.*

Сдвиг фазы на $\pi/2$. Обратимся снова к рис. 4.10.1. Мы видели, что в точке F' свет от источника и дифрагированный свет полностью разделяются. Если поместить в F' прозрачную пластинку, настолько маленькую, что через нее будет проходить только свет источника, можно воздействовать на него, почти не меняя дифрагированный свет. Сдвиг фаз производится с помощью фазовой пластинки, имеющей определенную толщину. Из рис. 4.10.3 следует, что в нашем случае фазовая пластинка должна быть четвертьволновой пластинкой.

Оптический путь прямых колебаний, прошедших через фазовую пластинку толщиной l с показателем преломления N, равен Nl, а дифрагированных колебаний — l. Если длина волны используемого света λ, то необходимо выполнение условия

$$Nl - l = (N-1)l = \frac{\lambda}{4}. \tag{4.10.7}$$

Если дифрагированные колебания прошли через пластинку такой же толщины с показателем преломления N', то получим условие

$$(N - N')l = \frac{\lambda}{4}. \tag{4.10.8}$$

Предположим, что после дополнительного сдвига колебания находятся в фазе, так что имеет место отрицательный фазовый контраст. Увеличим толщину пластинки до выполнения условия

$$(N-1)l = \frac{3\lambda}{4}. \tag{4.10.9}$$

Так как сдвиг на 2π ничего не меняет, то все происходит так, как если бы колебания были сдвинуты на $\pi/2$ вперед, и имеем второй случай (положительный фазовый контраст).

Контраст изображения и чувствительность метода. Контраст двух различно освещенных полей в изображении определяется как

$$\gamma = \frac{I_1 - I_2}{I_1}, \tag{4.10.10}$$

где I_1, I_2 — освещенность полей.

Как было показано, интенсивность света в изображении наблюдаемого при фазовом контрасте объекта равна

$$I_1 = a^2 + 2 \cdot aOM,$$

а интенсивность остального поля

$$I_1 = a^2.$$

Тогда контраст, с которым мы наблюдаем объект,

$$\gamma \cong 2\frac{OM}{a}. \tag{4.10.11}$$

Если отличие показателя преломления объекта от показателя преломления среды очень мало, или мала его толщина, то величина OM, а значит, и величина контраста будет достаточно маленькой. Однако существует возможность увеличить контраст, и тем самым облегчить наблюдение объекта. Увеличение контраста достигается использованием поглощающей свет фазовой пластинки. Поскольку фазовая пластинка влияет только на прямой свет от источника, то его интенсивность можно значительно уменьшить, не меняя интенсивности дифрагированного света. В случае отрицательного фазового контраста получаем возможность наблюдать детали объекта с гораздо большим контрастом, чем в отсутствие поглощения.

В [1] приводится таблица контрастов для различных значений толщины объекта, разницы показателей преломления и ослабления падающего света. Заметим, что возникновение разности фаз возможно не только за счет разности показателей преломления, но также за счет различной толщины объекта. Следовательно, возможно составить также таблицу контрастов в зависимости от величины Δd наблюдаемых неровностей.

Влияние качества поверхности на наблюдение неоднородностей. Минимальный размер наблюдаемых неровностей. Поскольку различие толщины объекта в разных точках приводит к появлению разности фаз, то вполне естественно ожидать сильного влияния на наблюдение состояния поверхности, т. е. всевозможных неровностей, царапин и дефектов. Произведем оценку величин неровностей, которые можно наблюдать с достаточным контрастом ($\approx 0{,}4$).

Оптическая разность хода Δ, достигаемая из-за разности толщин Δd при постоянном показателе преломления n, будет равна Δdn. Эта же разность хода может быть получена при постоянной толщине d и разности показателей преломления Δn. Воспользовавшись таблицей, приведенной в [1], для величины контраста 0,4 при пятикратном ослаблении падающего света имеем

$$\Delta n = 0{,}001, \quad d = 10\mu,$$

т. е. оптическая разность хода $\Delta = 0{,}01\mu$. Значение показателя преломления для многих прозрачных веществ близко к 1,5. Значит, если оптическая разность хода была достигнута за счет неровности поверхности, то размер неровности

$$\Delta d \approx 0{,}01\mu.$$

Эта величина сравнима с характерным размером неровностей поверхности высокого оптического качества.

Экспериментальные наблюдения некоторых объектов с помощью метода фазового контраста

Применение метода в биологии и минералогии. Фазовый контраст долгое время использовался в микробиологии, поскольку позволял наблюдать живые объекты, не прибегая к фиксации или окрашиванию, которые почти всегда изменяют физиологию клетки или убивают ее. В [2–5] сообщается об исследованиях вирусов, бактерий и клеток животных по методу фазового контраста. Во всех работах отмечается, что при использовании тонких слоев (толщиной в одну клетку) удается получить хорошие изображения различных подробностей строения изучаемого образца.

В 1946 г. Ф. Смитсон предложил использовать метод фазового контраста в минералогии, в частности, для изучения мелких кристалликов, погруженных в среду с близким показателем преломления [6].

К сожалению, нам не удалось найти более поздние ссылки на использование этого метода в минералогии или кристаллофизике. Однако нам показалось полезным попытаться использовать метод фазового контраста для исследования прозрачных неоднородностей в кристаллах, например, неоднородностей показателя преломления.

Известно, что в процессе роста при небольшом изменении условий меняется и кристалл. В частности, в нем могут образовываться слои с различным показателем преломления, различной плотностью и т. п. Возможно, эти слои поддаются наблюдению данным методом на образце, подходящим способом вырезанном относительно направления роста кристалла, при условии, что неоднородности обладают достаточно четкими границами.

Фазово-контрастное устройство КФ-4. В данном устройстве фазовый контраст реализован с помощью схемы, изображенной на рис. 4.10.4.

Фазовая пластинка *5* с фазовым кольцом располагается в выходном зрачке объектива. Фазовое кольцо представляет собой вытравленную на определенную глубину и покрытую алюминиевым слоем канавку. Дифрагированный препаратом свет, проходя через

него, претерпевает сдвиг по фазе на $\pi/2$ и частично поглощается слоем алюминия.

Конденсор для наблюдения методом фазового контраста отличается от обычного наличием нескольких кольцевых диафрагм, помещенных в фокальной плоскости. Диафрагмы вставляются в

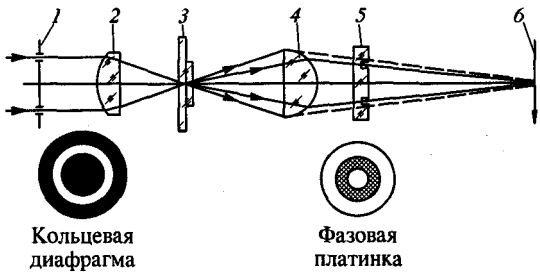
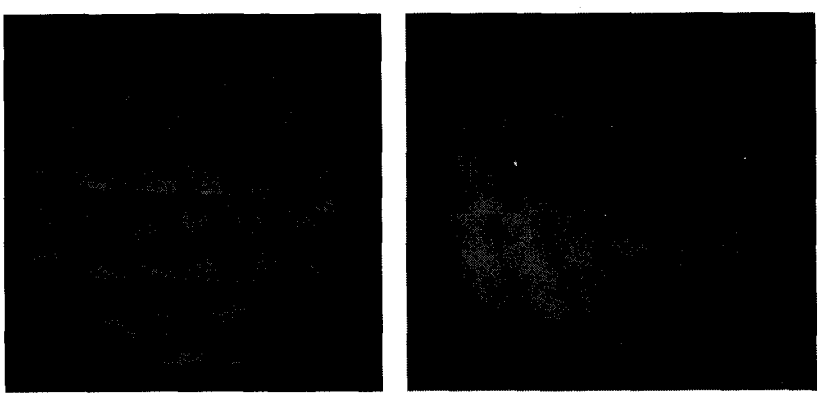


Рис. 4.10.4. Принципиальная схема устройства КФ-4

револьверный диск устройства и применяются в соответствии с выбранным объективом. Для центрировки изображения кольцевой диафрагмы относительно фазового кольца объектива применяется вспомогательный микроскоп. Центрировка состоит в том, чтобы при вставленном вместо окуляра вспомогательном микроскопе совместить изображения фазового кольца (темное) и диафрагмы (светлое кольцо) (рис. 4.10.4).

Наблюдение некоторых объектов по методу фазового контраста. Проведем серию наблюдений различных биологических препаратов и образцов кристаллов.

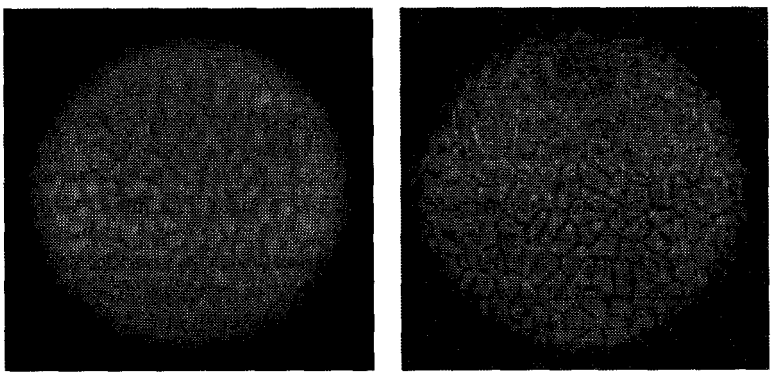


а *б*

Рис. 4.10.5. Клетки репчатого лука:

а — наблюдение с фазовым контрастом; *б* — наблюдение обычным способом

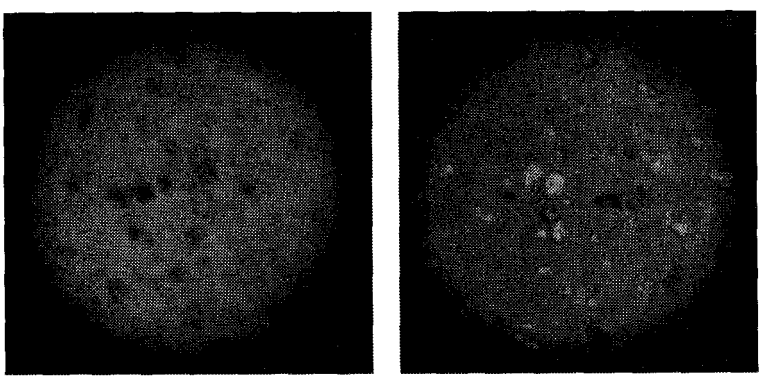
Рассмотрим (рис. 4.10.5) *клетки лука* на пленке, снятой с луковицы (один клеточный слой) с использованием фазового контраста и без него. При наблюдении в обычный микроскоп достаточно слабо видны только границы клеток (а на фото почти совсем не видно даже и границ клеток). При использовании фазово-контрастного устройства даже с небольшим увеличением возможно наблюдение подробностей строения клетки (например, на рис. 4.10.5*а* видны ядра клеток).



а *б*

Рис. 4.10.6. Клетки листа фикуса:

а — без использования фазово-контрастного устройства; *б* — при использовании фазово-контрастного устройства



а *б*

Рис. 4.10.7. Органические и неорганические остатки в пробе земли, разбавленной водой:

а — без использования фазово-контрастного устройства; *б* — с использованием фазово-контрастного устройства

Рассмотрим *тонкий срез листа фикуса* (рис. 4.10.6). Результаты аналогичны: без фазово-контрастного устройства видны (слабо) границы клеток, а при его использовании становятся видны различные подробности (в частности, на рис. 4.10.6*б* в одной из клеток (в левой части поля зрения) просматривается двойное ядро).

Небольшое количество почвы разбавим водой и пронаблюдаем в микроскоп. При использовании фазово-контрастного устройства видно гораздо большее количество мелких различных подробностей (органических остатков, отмерших клеток), чем без него (рис. 4.10.7).

Наблюдение кристаллов

Монокристалл KDP. Из него выпилим плоскопараллельную пластинку по схеме, приведенной на рис. 4.10.8. Пластинку обрабатываем (полируем) с помощью окиси хрома (паста ГОИ) и алмазной пасты. Получаем образец с толщиной около $1{,}1 \pm 0{,}1$ мм.

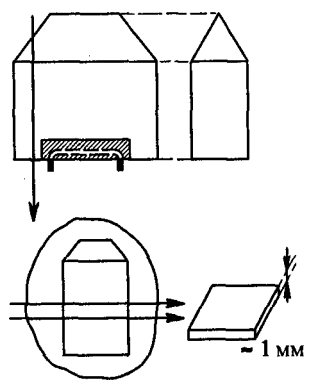


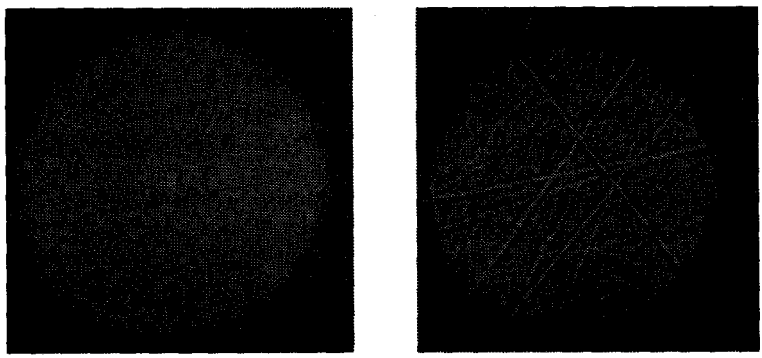
Рис. 4.10.8. Схема распилки кристалла KDP

Образец наблюдаем на микроскопе с применением фазово-контрастного устройства и без него. Используем объективы с увеличением 10^x и 20^x, окуляр — 8^x, т. е. общее увеличение микроскопа равно соответственно 80 и 160.

В отсутствие устройства заметны очень слабо видимые царапины на светлом поле (на поверхности кристалла). При использовании устройства КФ-4 наблюдаем те же царапины (и еще много более мелких царапин) с большой четкостью и контрастностью (рис. 4.10.9).

Здесь же сразу заметим, что ожидавшееся проявление слоистой структуры кристалла в виде неоднородностей показателя преломления и возможное ее наблюдение благодаря методу фазового контраста (визуализация неоднородностей показателя преломления) не оправдало себя ☹, возможно, в силу слишком слабых и недостаточно резких колебаний показателя преломления поперек слоистой структуры и, конечно же, в силу того, что ее наблюдение заведомо затрудняется отлично и в большом количестве видимыми на поверхности образца микроцарапинами.

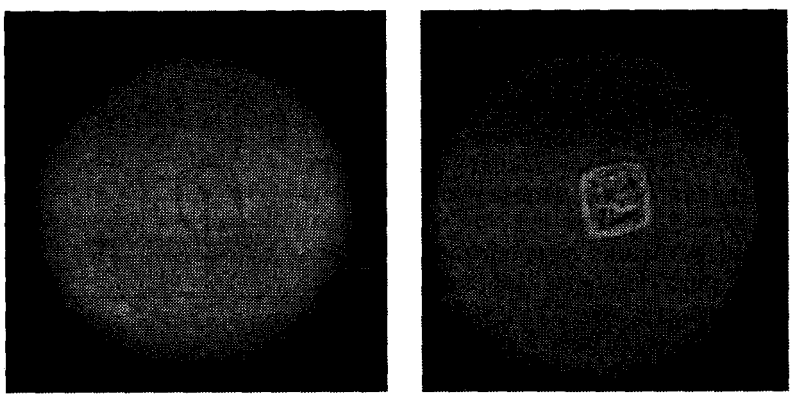
Растворим небольшое количество *поваренной соли* NaCl в воде и позволим ей кристаллизоваться. Наблюдаем растущий монокристаллик с фазово-контрастным устройством и без него (рис. 4.10.10).



а *б*

Рис. 4.10.9. Поверхность полированного образца монокристалла KDP. Увеличение: объектив $20^{\times}$, окуляр $8^{\times}$ (общее $160^{\times}$):

а — без использования фазово-контрастного устройства; *б* — с использованием фазово-контрастного устройства



а *б*

Рис. 4.10.10. Монокристалл NaCl, растущий в капле водного раствора. Увеличение: объектив $20^{\times}$, окуляр $8^{\times}$ (общее $160^{\times}$):

а — без использования фазово-контрастного устройства; *б* — с использованием фазово-контрастного устройства

На рис. 4.10.10*б* хорошо видны подробности (неровности) морфологии растущего кристалла NaCl, невидимые на рис. 4.10.10*а*.

Экспериментальное исследование микрослоистой структуры кристалла KDP с помощью метода фазового контраста

Было сделано предположение, что выявлению слоев в кристалле KDP может способствовать проведение избирательного тра-

вления его поверхности (выше было показано, что метод фазового контраста отлично выявляет микронеровности поверхности (рис. 4.10.9)).

Дефектные слои выходят на поверхность образца, вырезанного подходящим образом, кроме того, они, по-видимому, обладают несколько различным составом и плотностью относительно сравнительно малодефектных промежуточных прослоек. Это значит, что под воздействием травителя разные слои будут протравливаться на разную глубину. На поверхности кристалла образуются определенным образом упорядоченные неровности, которые возможно наблюдать фазово-контрастным методом.

Будем исследовать кристаллы KDP, выращенные методом концентрационной конвекции при температуре, близкой к комнатной. Для травления Z-срезов кристалла KDP используется травитель следующего состава: 30 мл H_2O (дистиллированная вода) + 6,25 г уксуснокислого аммония (CH_3COONH_4) + 25 г 98%-ной уксусной кислоты (CH_3COOH). Время травления — примерно 7 мин.

После проведения травления наблюдаем образцы с применением фазово-контрастного устройства КФ-4. Обнаруживаем, что поверхность кристалла покрыта тонкими параллельными штрихами, причем направление штриховки в разных областях поверхности различное.

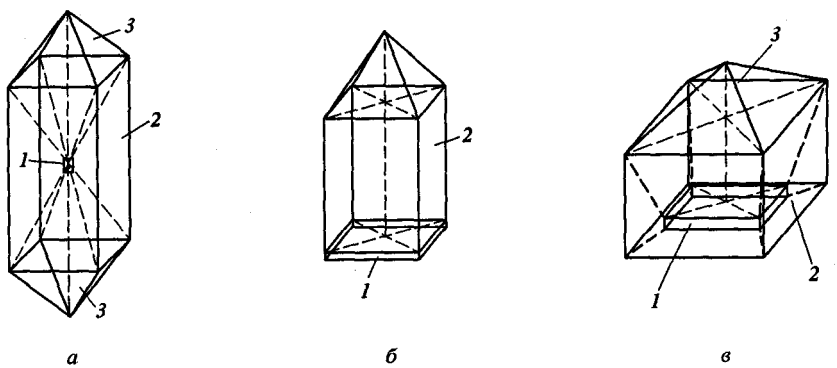


Рис. 4.10.11. Секторы роста в кристаллах KDP:

а) *1* — затравка, *2* — секторы роста за счет граней призмы, *3* — секторы роста за счет граней бипирамиды; *б*) *1* — затравочная пластинка, *2* — секторы роста граней бипирамиды (расширения пластинки не происходит); *в*) *1* — затравочная пластинка, *2* — секторы роста граней призмы (за счет их роста происходит расширение кристалла), *3* — секторы роста граней бипирамиды

Схематически процесс роста кристалла от затравки можно изобразить следующим образом (рис. 4.10.11). Предполагается, что

слои в кристалле KDP расположены под некоторым углом к оси Z (точнее, параллельно граням бипирамиды, за счет которых происходит рост кристалла KDP). Это значит, что при наблюдении Z-среза кристалла KDP мы должны увидеть картину, подобную рис. 4.10.12. Именно ее мы и увидим с помощью фазово-контрастного устройства (рис. 4.10.13).

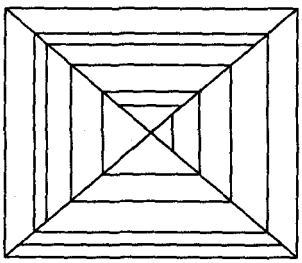
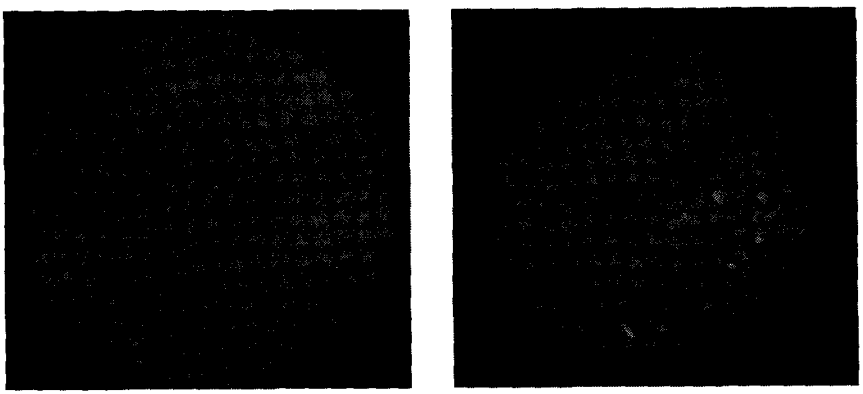


Рис. 4.10.12. Примерная схема расположения слоев на поверхности Z-среза кристалла KDP

Можно измерить толщины наблюдаемых слоев в различных областях кристалла с использованием окулярного винтового микрометра (порядка 100 измерений для каждого участка) и построить гистограммы для толщин слоев, а также вычислить среднее значение толщины слоев.

Такие измерения показали, что характерные средние значения толщины наблюдаемых на плоскости Z-среза слоев на различных образцах, выращенных в примерно одинаковых условиях, оказались равными порядка 5–10 мкм со среднеквадратическим отклонением около 3–4 мкм.



а *б*

Рис. 4.10.13. Микрослоистая структура в кристалле KDP. На фото (*б*) хорошо видна граница между областями роста двух соседних граней

Конечно, надо учесть, что угол между гранями бипирамиды и плоскостью Z-среза KDP равен 45°. Это значит, что измеренные значения толщин слоев будут в $\sqrt{2}$ раз больше истинных.

Количественный анализ простейших характеристик микрослоистой структуры кристалла KDP с помощью программы анализа оцифрованного изображения этой структуры

Итак, изображение системы слоев в кристалле можно получить, если наблюдать достаточно тонкий (порядка миллиметра) образец, который был предварительно отполирован и обработан методом избирательного травления. При обработке образца, вырезанного перпендикулярно оси Z, травителем слои, выходящие на поверхность, подвергаются воздействию в различной степени, так как их свойства меняются квазипериодически. По этой причине на поверхности образца возникают упорядоченные неровности, профиль которых в целом повторяет порядок расположения слоев в образце.

Как было показано нами выше, а также в [5], метод фазового контраста очень чувствителен к неровностям поверхности, т. е. позволяет наблюдать эти неровности даже при их очень малом масштабе. Следовательно, мы имеем возможность получать и анализировать изображения слоев в кристаллических образцах.

Картины слоев (рис. 4.10.13) были сфотографированы с помощью фотоаппарата «Зенит Е» на цветную пленку «Superia».

Затем фотографии необходимо отсканировать с достаточным разрешением на планшетном сканере. Из изображения выбираем наиболее качественный участок, содержащий четко видимые слои, и сохраняем изображение в формате BMP (графические форматы с потерями, например JPEG, использовать *не рекомендуем*). В таком виде изображение пригодно к анализу при помощи разработанной для этой цели программы.

Программа для анализа изображений слоев в кристаллических образцах. Без анализа геометрических характеристик наблюдаемой слоистой структуры невозможно построение модели возникновения слоев в процессе роста кристалла. Этот анализ предполагает большое количество измерений толщин отдельных слоев с целью нахождения таких характеристик слоистости, как среднее значение толщины слоя и дисперсия. Ручные измерения (например, с помощью объект-микрометра и окулярного винтового микрометра) должны быть признаны нерациональными, особенно при изучении большого количества образцов. Необходим метод, позволяющий получать вышеупомянутые характеристики в автоматическом режиме. Такую возможность предоставляет компьютерный анализ изображения.

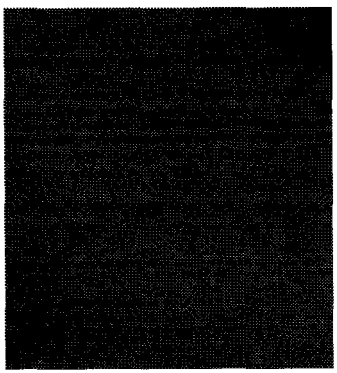
Любое изображение можно представить в виде прямоугольной матрицы, каждый элемент которой соответствует минимальной единице изображения, называемой пикселом, и в простейшем случае определяет его яркость. Таким образом, задача анализа изо-

бражения сведется к некоторым числовым операциям с этой матрицей.

В нашей программе реализован следующий алгоритм.

1. Считываем изображение из графического файла в числовую матрицу и выводим ее на экран в градациях серого; здесь же определяем размеры матрицы (рис. 4.10.14).

```
Image := READBMP("sloi")
```



Image

Определение размеров изображения (в пикселах):

r – по вертикали,

c – по горизонтали.

```
r := rows(Image)
c := cols(Image)
```

r = 336

c = 303

Рис. 4.10.14. Определение размеров матрицы, в которой содержится изображение, и вывод ее на экран

2. Производим фильтрацию высокочастотных и низкочастотных пространственных гармоник с помощью преобразования Фурье. Таким образом, приводим среднее значение функции яркости во всех областях изображения к нулю (поскольку постоянная составляющая также вычитается).

3. Последовательно вырезаем из матрицы изображения столбцы и рассматриваем функцию яркости каждого из них. Под функцией яркости столбца понимаем зависимость яркости пиксела от его номера в столбце (рис. 4.10.15*а*,*б*).

4. Находим номера пикселов, лежащих правее точек смены знака функции яркости столбца (пикселов, непосредственно примыкающих к этим точкам).

5. Рассчитываем координаты центров тяжести участков функции, лежащих между этими точками, по формуле

$$x = \frac{\sum_{i=a}^{b} F_i i}{\sum_{i=a}^{b} F_i}, \qquad (4.10.12)$$

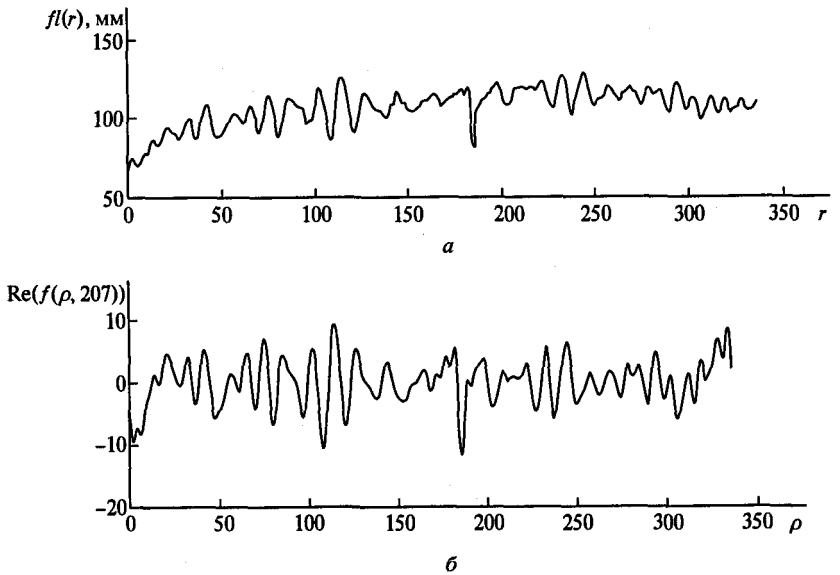


Рис. 4.10.15. Профиль яркости пикселов вдоль некоторого столбца матрицы изображения до и после фильтрации:

а — функция яркости столбца неотфильтрованной матрицы изображения. По горизонтали отложены номера пикселов в столбце; *б* — функция яркости столбца отфильтрованной матрицы изображения. По горизонтали отложены номера пикселов в столбце

где F_i — значения дискретной функции яркости в точке с координатой i, a, b — координаты границ участка функции (горба или впадины).

6. Расстояния между центрами тяжести соседних участков функции одного знака (между соседними горбами или соседними

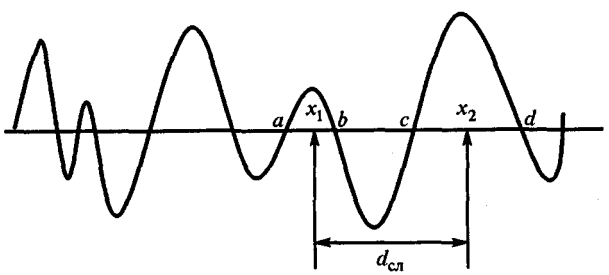


Рис. 4.10.16. К определению толщины слоев:

a, b, c, d — точки смены знака функции яркости пикселов вдоль некоторого столбца изображения, x_1 и x_2 — координаты центров тяжести участков кривой ab и cd, $d_{сл}$ — толщина соответствующего слоя

впадинами) принимаем за значения толщины соответствующих слоев (рис. 4.10.16).

7. Зная условия фотографирования и сканирования, мы можем произвести пересчет линейных величин из условных единиц (пикселы) в размерные, например, в микрометры.

8. После анализа всех столбцов строим гистограмму по полученной выборке толщины слоев, рассчитываем их среднее значение и дисперсию.

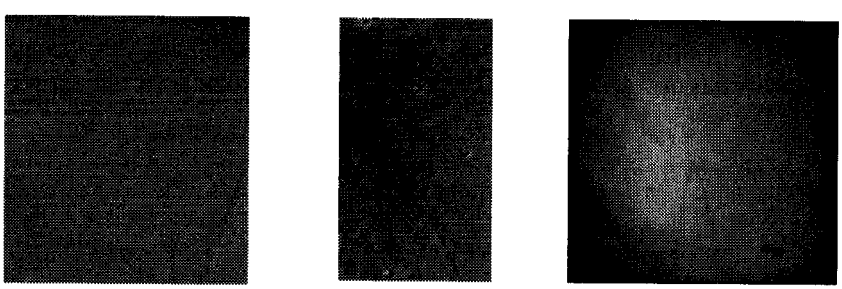
9. Если вид гистограммы позволяет предполагать, что случайная величина толщины слоя распределена по нормальному закону, то используем критерий χ^2 для проверки этой гипотезы [7].

Некоторые факторы, определяющие погрешности измерений. Рассмотрим основные достоинства и недостатки вышеописанного алгоритма.

Достоинством метода в целом и программного алгоритма в частности является его относительная простота и эффективность, особенно при необходимости оценки параметров структуры для значительного количества образцов.

К недостаткам можно отнести сильную чувствительность метода к качеству исследуемого изображения, а также возможность просчетов (промахов) в процессе вычисления толщины отдельных слоев.

1. Качественным для применяемого алгоритма можно считать изображение, которое содержит достаточно большое количество хорошо видимых, контрастных слоев без нерезких и дефектных участков (рис. 4.10.17*а*). Для сравнения приводим изображение,



а *б* *в*

Рис. 4.10.17. Изображения слоев в кристаллах:
а — качественное; *б* — некачественное; *в* — неприменимое для анализа вышеописанной программой

некачественное с точки зрения применимости описанного алгоритма (рис. 4.10.17*б*), и изображение, непригодное для анализа (рис. 4.10.17*в*).

2. Просчеты могут возникать в том случае, когда функция яркости столбца на отдельном участке совершает малые колебания, не пересекая нулевого уровня (рис. 4.10.18). Тогда алгоритм дает

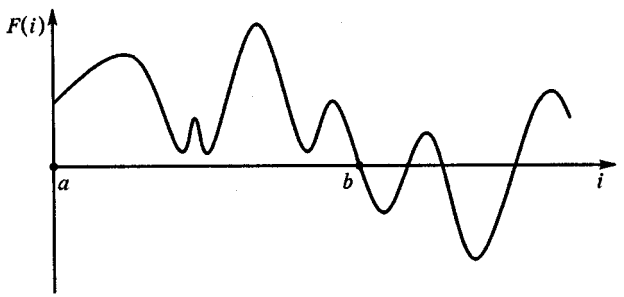


Рис. 4.10.18. Участок функции яркости, на котором неизбежно возникновение просчетов; a и b — границы этого участка

завышенное, по сравнению с реальным, значение толщины слоя. Однако вполне возможно, эти малые колебания не соответствуют отдельным слоям малой толщины.

Необходимо заметить, что такие просчеты неизбежно возникают и при ручных измерениях толщины слоев.

Задание

1. Ознакомиться с устройством микроскопа.
2. Научиться устанавливать на микроскоп фазово-контрастное устройство КФ-4.
3. Научиться настраивать освещение по схеме Келера.
4. Научиться подготавливать к работе (юстировать) фазово-контрастное устройство.
5. Пронаблюдать с помощью обычной схемы и с использованием метода фазового контраста некоторые тестовые объекты.
6. Подготовить для наблюдения микрослоистой структуры образец Z-среза кристалла KDP, т. е. отполировать его рабочие грани и протравить его в травителе указанного выше состава.
7. Провести наблюдение поверхности образца обычным способом и по методу фазового контраста. Измерить с помощью окулярного винтового микрометра значения толщины примерно десяти слоев и оценить их среднее значение. Зарисовать наблюдаемую картину слоев на возможно большей площади поверхности так, чтобы были видны границы секторов роста. Сопоставить направление слоев и ребер ямок травления.
8. Проанализировать с помощью компьютерной программы параметры слоистой структуры по нескольким ее изображениям (последние даются преподавателем).

9. Описать явные и возможные источники погрешностей метода в целом (т. е., начиная от приготовления образца и кончая анализом оцифрованного изображения поверхности кристалла).

Вопросы

1. Опишите кратко, в чем заключается существо метода фазового контраста в оптической микроскопии.
2. Найдите описание метода дифференциального контраста и расскажите о нем.
3. Расскажите о методе избирательного травления.
4. Опишите известные Вам причины появления микрослоистой структуры в кристаллах в процессе их роста.

Список литературы

1. Франсон М. Фазово-контрастный и интерференционный микроскопы.—М.: Физматгиз, 1960.
2. Barer R. Phase-Contrast of Viruses // Nature. 1948. V. 162. P. 251.
3. Hofer A.W., Richards O.W. Observation of Bacteriophage Through A Light Microscope // Science. 1945. V. 101. P. 466.
4. Brice A.T., Roza P.Jones, Smyth J.D. Golgi Apparatus by Phase Contrast Microscopy // Nature. 1946. V. 157. P. 533.
5. Richards O.W. Phase Difference Microscopy // Nature. 1944. V. 154. P. 672.
6. Smithson F. Phase-Contrast Microscopy for mineralogy // Nature. 1946. V. 158. P. 621.
7. Худсон Д. Статистика для физиков.—М.: Мир, 1970.

ISBN 5-94052-103-7