

晶体的 X 射线衍射理论*

——劳厄与埃瓦尔德的遗产

冯端¹ 冯少彤²

(1 南京大学物理系 南京 210093)

(2 南京师范大学物理系 南京 210024)

摘要 文章概述了晶体 X 射线衍射理论的发展过程,介绍了不同形式的衍射几何理论、劳厄方程、布拉格方程与埃瓦尔德作图法,讨论了它们之间的异同之处. 文章还介绍了运动学衍射理论和不同形式的动力学衍射理论,后者包括达尔文的简化处理、埃瓦尔德的表述和劳厄的表述,并对其物理后果进行了讨论,强调了动力学理论所预言的电磁波在周期结构中传播所引起的能隙.

关键词 晶体 X 射线衍射,几何理论,运动学理论,动力学理论

Theory of X-ray diffraction in crystals

——the legacy of Laue and Ewald

FENG Duan¹ FENG Shao-Tong²

(1 Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210024, China)

Abstract A brief survey of the theory of X-ray diffraction in crystals is given. Different forms of geometrical diffraction theory, i. e., the Laue equation, Bragg equation and Ewald diagram are introduced and their similarities and differences discussed. The kinematical diffraction theory and different forms of dynamical diffraction theory, i. e., Darwin's simplified treatment, Ewald's formulation and Laue's formulation, as well as their physical consequences are discussed, emphasis is put on the energy gap, predicted by dynamical diffraction theory, created by the propagation of electromagnetic waves in periodic structures.

Key words crystals, X-ray diffraction, geometrical theory, kinematical theory, dynamical theory

1 引言

1912 年,劳厄(von Laue M),弗里德里希(Friederich W)与克尼平(Knipping P)所做的实验演示了 X 射线通过晶体所产生的衍射花样,可以说是一箭双雕,既证实了 X 射线具有波动性,又验证了晶体具有周期性^[1],对科学的发展产生了不可估量的影响.与此同时,埃瓦尔德(Ewald P P)正在索末菲(Sommerfeld A)指导下进行一项理论工作,即“各向同性的谐振子作各相异性排列时对光学性质的影响”,这就奠定了光的双折射现象微观理论的基础,随后也对 X 射线衍射理论产生了重要影

响^[2].这两项工作是独立进行的,但劳厄与埃瓦尔德也作过一次谈话,产生了重要的后果.本文将追踪这两项在同一地点进行的工作在日后产生的影响.

2 劳厄发现之前

在劳厄等的实验之前,晶体学的研究停留在晶体形态学(morphology)这一宏观层次.虽然如此,晶体形态学的研究还是取得了可观的成效.天然矿物单晶体是矿物学家的研究对象,而溶液中结晶出来的单晶体又成为化学家研究的对象.这些单晶体所

* 2003-03-03 收到初稿

呈现的规则晶面之间的几何关系可以利用测角术 (goniometry) 来进行测定. 通过大量单晶体外形的测定, 晶体学家总结出了两条基本规律: 其一是斯蒂诺 (Steno) 于 1669 年发现的面角恒等定律, 即尽管个别晶体的晶面发育的大小可以有差异, 但一对相应的晶面之间的夹角保持恒定; 另一是阿羽依 (Hauy) 于 1774 年发现的有理指数定律, 即对于任一晶体总可以找出一组三维坐标系, 使任何晶面对坐标轴截距的倒数可以用一组整数来指标化, 消去公约数的这一组整数, 被称为密勒指数. 随后阿羽依就明确提出晶体是由形状等同的单胞 (他称为累积分子) 堆砌而成周期结构这一假设 (见图 1). 正是由于晶体学形态学所积累的大量数据, 在 19 世纪中晶体学的对称性理论有了很大的进展: 1831 年, 海塞尔 (Hessel I F C) 推导了 32 种晶体点群; 1848 年, 布拉维 (Bravais A) 推导出了 14 种晶格; 1890—1891 年, 费特罗夫 (Fedorov E S) 与雄夫利斯 (Schönflies A) 分别用不同方法推导出 230 种空间群, 从而完备地建立了晶体对称性理论. 这些理论的出发点是晶体具有周期性结构这一根本性的假设. 而这些理论与当时晶体学外形测量的数据相吻合, 为这一假设的成立提供了一定的依据.

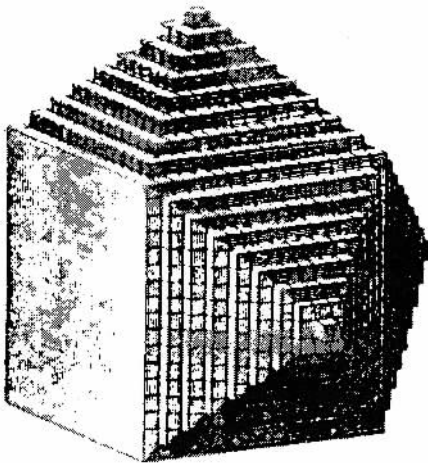


图 1 阿羽依著作中设想的周期结构关系

但是仔细检查晶体测角术所采集的数据 [这些已经收集在哥尔什密特 (Goldschmidt V) 编辑的图册之中^[3]] 就可以发现存在有极少数晶体, 不能满足有理指数定律, 即无法选出一套坐标系, 使所有的晶面来实现有理数的指标化. 一个突出的例子就是碲金矿 (calaverite), 它发现于 1868 年, 在 1902 年, 斯密司 (Smith) 对它进行了全面研究, 试图对其晶面指标化, 但未获成功, 成为一个悬案, 也成为宏观晶

体学中的漏网之鱼. 哥尔什密特曾企图构筑一具有普遍性的理论来解释这一问题, 但没有取得科学界的认可. 这事实上表明碲金矿若常规进行指标化, 出现了无理指数, 显然这不是常规的周期结构. 到 1960 年以后, 科学家通过电子衍射的研究逐步发现存在一些调制结构 (modulated structure) 的晶体^[4]. 所谓调制结构是在晶体结构之上, 再叠加一个 (或几个) 方向的调制波, 调制波的波长比原来周期结构的周期要长. 这样, 就有两种情况可能出现: 其一, 调制波的周期与晶格周期之比为有理数 (所谓公度调制), 那么这种调制结构仍然是周期结构, 但其周期要比通常的晶体结构长; 其二, 如果两种周期之比为无理数 (即所谓的无公度调制结构), 严格说来, 成非周期结构的一种, 即准周期结构. 在 1960 年, 晶体学家伯格 (Buerger M J) 提出碲金矿可能是无公度调制的设想, 随后电子衍射研究证实了这一设想. 图 2 为用 4 个基矢 (除了原周期结构的基矢外, 再加一个调制波矢方向的基矢) 进行指标化的结果^[4]. 1994 年, 谢赫曼 (Shechtman D) 等对于急冷 Al-Mn 合金进行电子衍射研究, 发现了另一种准周期结构, 具有禁戒对称性 (二十面体对称性) 的准晶 (quasicrystal). 后来科学家发现可以用正常晶体生长方法制备出具有多面体形态的 AlLiCu 及 AlCuFe 单晶体. 其外形的对称性为二十面体的对称性, 是周期结构所禁戒的 (见图 3)^[5]. 天然矿物中并无这一类准周期结构的单晶体存在, 这使得在传统的晶体形貌学研究中无法得到准晶迹象的一点线索.

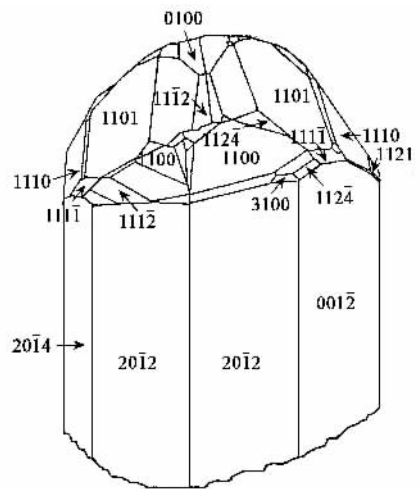


图 2 碲金矿的晶面及其相应的四个有理指数

3 晶体衍射的几何理论

在实验上观测到晶体的衍射花样之后, 劳厄就

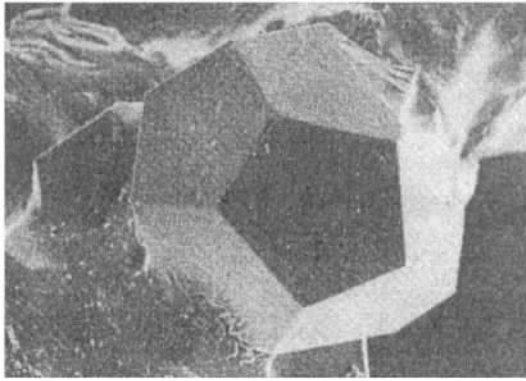


图3 AlCuFe 单晶体的十二面体形态(其对称群为二十面体群 I_h^{51})

面临着理论解释的问题. 实际所要求的就是将物理光学中的一维光栅理论(图 4)公式

$$d(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) = h\lambda$$

推广到三维. 在这方面劳厄可算是驾轻就熟. 他的博士论文是普朗克指导的, 题目就是“ 平行平板干涉现象的理论 ”, 前两年又应索末菲之邀, 为《数理百科全书》第五卷撰写了一篇“ 波动力学 ”的专论, 其中包括将一维光栅的理论推广到二维光栅(图 5):

$$\begin{aligned} d(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) &= h\lambda, \\ d(\cos\beta_0 - \cos\beta) &= k\lambda. \end{aligned}$$

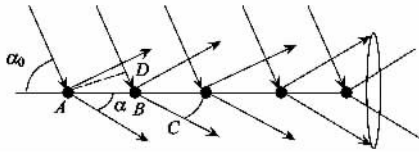


图4 一维光栅衍射条件的示意图

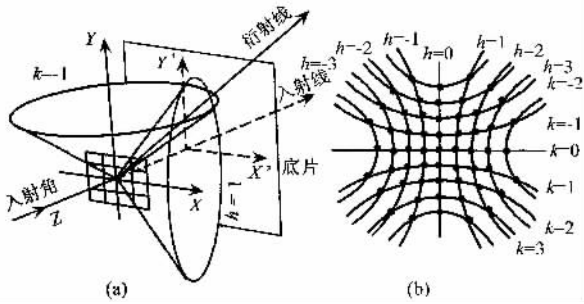


图5 二维光栅的衍射条纹(a)及其衍射谱(b)

而现在面临的问题就是将二维光栅的衍射推广到三维. 这样, 就得到描述晶体 X 射线衍射的劳厄方程(即相当于图 6 中 3 个衍射圆锥的交线):

$$\begin{aligned} d(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) &= h\lambda, \\ d(\cos\beta_0 - \cos\beta) &= k\lambda, \\ d(\cos\gamma_0 - \cos\gamma) &= l\lambda. \end{aligned}$$

值得注意的差异是在一维和二维光栅的衍射, 用单色光照射, 衍射花样就全部呈现出来. 但三维光栅(即晶体)的情况就有所不同, 如果用单色光照射, 同时满足劳厄方程组的可能是个别例外. 幸好劳厄等的实验中采用的是多色光源, 可以通过不同的 λ 值来使衍射花样呈现.

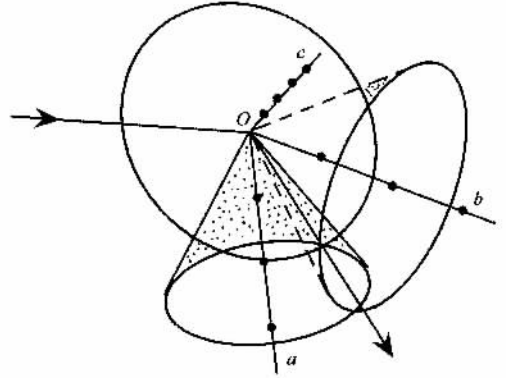


图6 三维光栅的衍射条件

劳厄等的重大发现传到英国后, 引起了布拉格父子(Bragg W H 与 Bragg W L)的关注. 重点放在利用 X 射线衍射来研究晶体中的原子排列, 从而开辟了晶体结构分析这一重要领域. 当时小布拉格还在剑桥大学就读, 他将 X 射线通过晶体的衍射视为原子格面的选择反射. 若原子格面的面间距离为 d , 则可以根据相位关系推导出布拉格方程^[6](见图 7):

$$2d\sin\theta/n = \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta.$$

这是劳厄方程组的另一种直观物理解释, 将衍射斑点和晶体中间距为 d 的格面族联系在一起. $n=1, 2, \dots$ 分别对应不同级的衍射. 如果引入虚拟间距 $d_{hkl} = d/n$ 的格面族, 就可以将 n 级 (h, k, l) 衍射为 (nh, nk, nl) 格面族的衍射. 这样就引入波矢空间的倒晶格的概念.

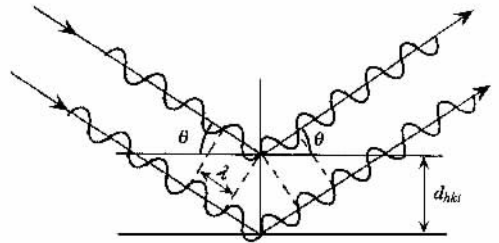


图7 布拉格方程的推导

早在 19 世纪吉布斯(Gibbs)在发展矢量分析时, 就引入倒格矢的概念. 埃瓦尔德在发展电磁波在周期结构中传播的理论中, 就引入波矢空间倒晶格

的概念. 在劳厄等发现之后, 他就以正交晶格的特例, 用倒晶格的框架来表达干涉函数. 随后即为劳厄推广到普遍情况^[7,8]. 这样一来, 引入倒晶格的基矢 $a^* b^* c^*$, 它与正晶格的基矢 $a b c$ 满足关系

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \text{ (或 } 2\pi \text{)},$$

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0.$$

埃瓦尔德引入反射球和倒晶格配合起来, 成为分析衍射几何条件的有力工具——埃瓦尔德作图法. 在波矢空间中, 长度单位为距离的倒数. 如果以 $1/\lambda = |k_0| = |k|$ 为反射球的半径, 这里 λ 为 X 射线的波长, k_0 与 k 分别为投射和衍射波矢, 则衍射条件可以表示为

$$k - k_0 = G.$$

这说明反射球正好和倒格点相交且 k_0 为常量时, 可以用图来惟一确定衍射光束的方向^[7]. 图 8 为倒晶格与衍射条件(埃瓦尔德作图法).

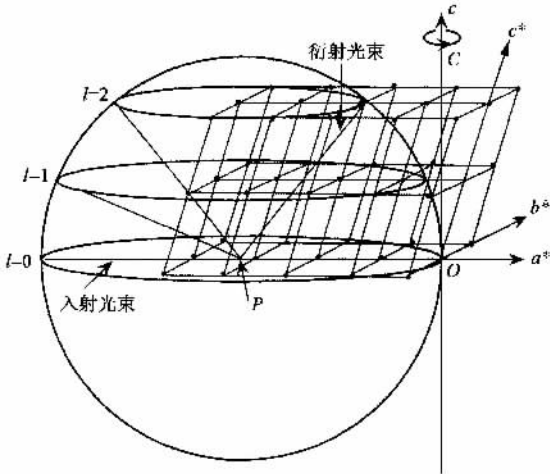


图 8 倒晶格与衍射条件(埃瓦尔德作图法)

应该说, 劳厄方程组、布拉格方程和埃瓦尔德作图法在分析晶体 X 射线衍射的几何条件时是等效的, 在物理本质上并无差别. 但从形象的观点来看, 都是后来者居上. 首先是衍射斑点和正晶格中的格面族联系在一起, 进一步是将它和倒晶格的一个格点相对应, 而整个衍射谱则和倒晶格相对应. 有了埃瓦尔德作图法作为工具, 任何复杂的衍射几何问题都迎刃而解.

不仅如此, 如果将倒格点加上结构因子 F_{hkl} 的权重, 那么有权重的倒晶格就可以通过傅里叶级数的叠加来求出原晶格单胞中的电荷密度分布, 即

$$\rho(r) = \sum_c F_c e^{2\pi i k \cdot G} = \sum_{hkl} F_{hkl} e^{2\pi i k \cdot G}.$$

但是由于实验观测到的不是 F_{hkl} 本身, 而是其平方, 因而缺少有关 F_{hkl} 的信息, 这就造成结构分析的困难. 而如何取得 F_{hkl} 中相位的信息, 就成为结构分析的关键性技巧问题.

要进行衍射强度的计算就需要发展衍射理论. 最简单的衍射理论被称为运动学衍射理论. 其基本假定为小晶体近似: 即认为产生衍射的晶体尺寸甚小, 因而衍射光的振幅要比投射光的弱得多, 相比之下, 其数值可以忽略不计, 因而可以完全忽略衍射光与投射光之间可能存在的动力学相互作用. 这样一来, 可以认为晶体各处所照射的投射光束的强度是完全相同的, 因而总的衍射强度就等于各个部分贡献的衍射强度的叠加. 根据运动学衍射理论, 很容易导出每个衍射斑点的累积强度和该斑点对应的结构因子的平方(即 $|F_{hkl}|^2$)成正比, 这就是在结构分析中普遍采用的理论^[8].

4 晶体衍射的动力学理论

运动学衍射理论的缺点是显而易见的, 它是不自洽的, 也破坏了能量守恒原理. 如果让晶体厚度增加到无限大, 那么衍射光强也将趋于无限大, 显然是荒谬的. 还有它忽略了 X 射线通过晶体的色散效应(导致光速在媒质中的变化), 这是由于光束经过处引起的前向散射与原光束的干涉效应所造成的. 洛伦兹(Lorentz)所发展的经典色散理论本质上是一个动力学理论, 由于处理的是可见光, 只需要考虑原子的前向散射. 埃瓦尔德进一步发展了晶体双折射的微观理论, 也是建立在动力学的理论框架之内, 但讨论的也是可见光, 不涉及大角度的衍射问题.

在劳厄等划时代的发现之后, 埃瓦尔德还没有顾得上考虑将他的理论移植到 X 射线的频段, 因而首先提出 X 射线动力学衍射理论的是达尔文(Darwin). 他在 1914 年就提出了采用物理光学处理方法简化动力学理论^[9]. 达尔文的理论首先用于产生衍射的格面和表面相平行的特例, 通称为对称布拉格情况, 和它相对照的还有另一特例, 即格面与表面相正交的, 通称为对称劳厄情况. 在布拉格情况下, 可将原子层逐层用整数 r 来标志. 在一般情况下, 考虑 $r-1$ 层, r 层和 $r+1$ 层之间透射光束与反射光束之间的振幅的消长关系, 透射光束也应包含又经过格面两次布拉格反射的贡献. 如果将第 r 层与第 $r+1$ 层之间透射振幅 A_0^r 与反射振幅 A_p^r 之间递推关系, 可以计算出在表面上(即 $r=0$ 处)的反射率(衍射振幅与投射振幅的比值)的表达式(见图 9). 值得注

意的是,衍射动力学理论推导出一些与运动学衍射理论有明显分歧的物理结果.在布拉格角 θ_B 附近存在一个很狭窄的(数秒)全反射区域(反射率为 1),累积衍射强度与 $|F_{hkl}|$ 成正比,衍射峰的半宽度只比全反射角宽度略大一些,而远小于运动学衍射理论的结果(见图 10).达尔文的处理只能给出粗线条的包络曲线,得不到细微振荡的细节.达尔文的原始处理忽略了晶体吸收,后来普林斯(Prins J A)计及吸收效应,对上述结果作了修正,100%的全反射情况消失了,剩下的是一个与吸收有关的不对称峰^[10](见图 10).

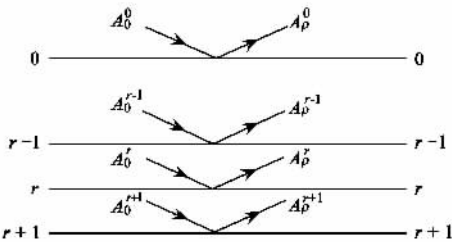


图 9 对称布拉格情况下多层相干反射(达尔文的处理)

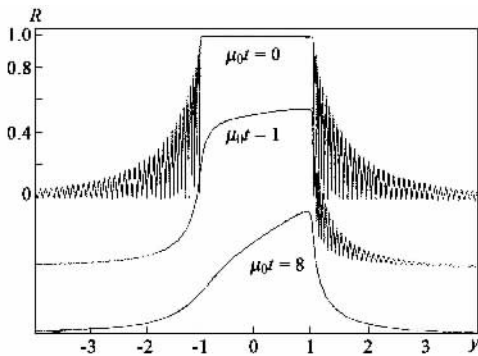


图 10 对称布拉格情形在布拉格角 ($y = 0$) 附近的反射率曲线 ($\mu_0 l = 0$ 为没有吸收的情况, $\mu_0 l \neq 0$ 为有吸收的情况)

第一次世界大战时,埃瓦尔德参军驻防东线,有闲暇从事理论研究,他就将原来博士论文的内容向短波长的 X 射线移植^[11].他的出发点与达尔文的处理迥然不同,他设想每一个格点上有一个谐振子,考虑电磁波场在晶体内传播,各谐振子极化而形成极化波,极化的谐振子列阵发射电磁波,这些电磁波正好就是设想在晶体中传播的电磁波.极化波场与电磁波场必须相互协调起来,取得动态平衡,理论处理是自洽的.埃瓦尔德的动力学衍射理论显然要比达尔文的要更普遍化,也深刻得多.在埃瓦尔德的论文中仔细地处理了双波近似,即在只有一个强衍射波

的情况下,给出了形象化的色散面,并导出了双波近似中干涉效应所造成的摆动解条纹(pendellösung fringe).值得注意的是,图 10 中的振荡条纹即为摆动解条纹,这些动力学衍射效应都是埃瓦尔德的工作中首次得到的.但是由于埃瓦尔德论文艰深难懂,这一理论并不普及,即使在专著中也很少全面介绍,如詹姆斯(James R W)在其专著里也只勾画了其理论的大概轮廓^[8].

埃瓦尔德理论的难点之一在于他将散射的基元视为点状的谐振子.在 1925—1926 年量子力学问世以后,由于不确定原理,电子可以视为在空间连续分布的.在 1928 年,贝特(Bethe H)发展电子衍射动力学理论(电子由于散射强烈,即使是小的晶体,也应该采用动力学理论来处理问题),由于采用电子在空间内作连续分布,使理论得到了简化^[12].到 1931 年,劳厄就对于埃瓦尔德的理论进行了重新表述,他将正电荷固定在晶格上,而电子也连续分布于空间,在周期电场的作用下形成极化率按晶格周期分布的媒质.可以由解麦克斯韦方程组导出的波动方程来求出动力学衍射的基本关系式.这样一来,数学表述得到很大的简化^[13].随后,劳厄对埃瓦尔德理论的重新表述成为动力学衍射理论的标准形式,在有关专著中普遍采用^[14—16].

按照埃瓦尔德-劳厄的衍射动力学理论,一般情况下,波矢为 K 的从真空中入射的 X 光束,可以激发一系列的衍射光束(对应不同的倒格点 G),这些波束被称为布洛赫波(Bloch 波,这一名词像是从能带理论借用来的).在实际 X 射线衍射问题中通常只有一个比较突出的衍射光束,因此可以采用双波近似法.在晶体中传播的除了折射波束(波矢为 k_0)外,只考虑对应于特定的倒格矢 G 的衍射光束 k_G .在动力学理论中,可能的波矢 k_0 的末端在原点 O ,而 k_G 的末端在倒格矢 G ,而它们的起始点(受到衍射条件的制约必然连结在一起,称为连结点)应满足一个二次方程,即色散方程.画出图来,即如图 11(b)所示,连结点必然坐落在两瓣的双曲面即色散面(dispersion surface)之上.因而在大而完整的晶体中传播的电磁波为色散面上两个连结点上所激发的两对波矢 k_0 及 k_G 所对应的 X 射线束.至于这个连结点在色散面上的位置则是由电磁波进入晶体表面的边界条件所确定.我们知道电磁波越过晶体表面波矢的切向分量一定是连续的,而法向分量则容许有差异,即

$$K - k_0 = K - k_G = \delta kn,$$

n 是界面法向的单位矢量,即晶体表面内外波矢之差为沿表面法线方向的一个矢量. 反射格面与表面的取向关系会对电磁波的传播产生影响.

如果我们考虑前面所描述的对称布拉格情况,即反射格面与晶体表面平行,换言之,倒格矢 G 与表面正交,则确定的投射波矢 K 激发的在晶体中的两个连结点将处于同一瓣色散面上,如图 11(b)所示. 在布拉格角 θ_B 附近改变 K 的取向,将导致 δkn 矢量处在两瓣色散面的空隙之内,不和色散面相交. 这一结果表示出现了达尔文理论所预言的全反射. 而在全反射区域之外,反射光的振幅将由干涉效应所导致的起伏决定,它对应于摆动解干涉条纹. 这是超出达尔文理论的结果. 如果考虑另一衍射配置情形,通称为对称劳厄情形,即反射格面与晶体表面正交,换言之,倒格矢 G 与晶面平行. 那么根据波矢连续性条件的要求, δkn 将和两瓣色散面相交,连结点分处在不同瓣上. 在这种情况下不出现全反射,但摆动解干涉条纹仍然存在(见图 11).

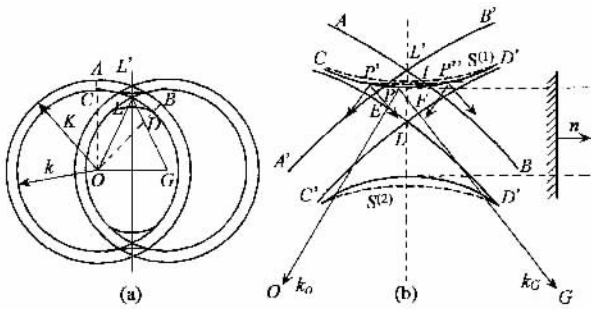


图 11 双波近似下的倒空间色散

(a)全局图 $K - k = \frac{1}{2}\chi_0$;

(b)动力学衍射区的局部放大图

5 动力学衍射理论的物理后果

由动力学衍射理论导出的物理推论在许多地方是和运动学理论有分歧的,因而就有不少科学家关注晶体的实际情况究竟如何,符合哪一种理论. 在 20 世纪的 20—30 年代,曾经有不少定性的实验,测量晶体的反射强度对投射角(处于布拉格角 θ_B 附近)的摇摆曲线(rocking curve),来进行甄别^[8,17]. 大量实验检测表明,绝大多数晶体的累积衍射强度约比动力学衍射理论的估计值大了 10—100 倍,而反射角散布的量级为“分”,而不是动力学理论所预言的数“秒”的量级(见图 12). 这些实验结果导致了达尔文提出单晶体中存在镶嵌结构(mosaic structure)的设想,即在实际晶体中存在取向有少量差异

的嵌块,嵌块的尺寸相当于相干散射区域大小的上限. 动力学衍射的相位相干效应会导致透射光的减弱,全反射就是一个极端的例子,达尔文称之为初级消光(primary extinction). 如果相干散射区域甚小,小晶体近似就能够成立,投射光可能传入晶体内部,一直到它投射到取向和原先嵌块近似的另一嵌块,从而产生次级消光(secondary extinction)(见图 13). 达尔文通过设想适当的镶嵌结构,就可以采用运动学衍射理论加上消光修正项来拟合实验观测到的摇摆曲线. 这样做可以成功地解释大多数晶体的实验结果,也为 X 射线结构分析仅需采用运动学衍射理论找到了依据.

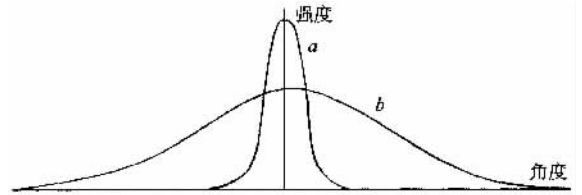


图 12 完整晶体(a)与不完整晶体(b)的摇摆曲线

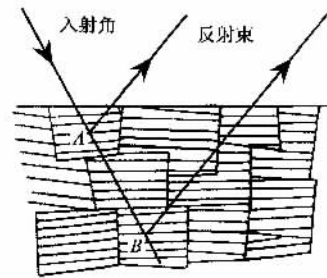


图 13 镶嵌结构的模型

但是应该指出,也有少数晶体(如方解石、金刚石、岩盐等)的实验数据和动力学衍射理论的结果颇为接近. 这些例外说明大块的高度完整的晶体确实是存在的,而动力学衍射理论并不是空中楼阁.

如果将这些完整晶体的表面进行磨制,其效果为完整晶体的动力学衍射消失了,取而代之的是镶嵌结构的衍射效应. 这一结果暗示了实际晶体的非完整性,是形变或晶体过程所引入缺陷所制造的.

应该说动力学衍射理论的一个重要物理后果就在于揭示了实际晶体中存在有缺陷. 笼统的镶嵌结构实质上是更加细微的缺陷具体分布的结果. 到 1934 年位错理论被提出之后,位错的具体分布使得镶嵌结构更加明确而实在. 有关位错及其他晶体缺陷就成为理解结构敏感性质(特别是晶体的范性形变)的关键. 在 1950 年以后发展起来的位错直接观察为晶体中位错的存在提供了确切的证据,其中衍

衬法观测起了关键性的作用. 在晶格畸变的区域与完整区域的衍射强度存在的明显差异, 就是动力学理论的必然后果. 在此基础上发展起来的电子显微镜薄膜透射衍射观测技术和 X 射线形貌术都在确证位错理论中发挥了重要作用^[17, 18].

进行结构分析采用运动学衍射加上适当的消光修正即已足够, 因此相当长的一段时期内, 动力学衍射理论一直处于边缘位置, 没有受到科学界的充分重视. 进入 20 世纪 50 年代, 由于半导体等高新技术发展的需要推动了大块完整晶体的制备和检测技术. 由于大批高度完整的晶体的出现以及对它们进行的检测, 从而揭示了动力学衍射理论的许多重要后果; 反过来, 也使得动力学衍射理论成为研究和控制这些晶体的完整性的一种工具.

1955 年, 博尔曼(Bormann G)通过实验揭示了动力学衍射理论的一项后果, 即在强吸收晶体中反常透射效应^[19]. 尽管电子衍射早已在 1939—1940 年间就已证实了动力学衍射的干涉效应所引起的摆动解条纹^[19, 20], 而在 X 射线衍射的场合, 却一直直到 1959 年加藤范夫与朗(Lang A N)才在完整晶体中观测到摆动解条纹^[21]. 由于 X 射线光束不满足平面波的条件, 而是接近于球面波, 为了细致地解释试验观测的结果, 加藤范夫进而发展了球面波的动力学衍射理论^[22]. 而埃瓦尔德原始理论所预言的平面波摆动解的实验观测还要更迟一些, 到 20 世纪 60 年代科学家利用二次布拉格反射的 X 光束才得以实现(包括布拉格衍射光束全反射现象的确认). 埃瓦尔德动力学衍射理论的定量检测到此才完成, 这已经在原先理论提出了四十多年后了^[16]. 在此基础上发展了 X 射线干涉术已成为一项精密的测量技术^[23].

埃瓦尔德的双光束近似还有一个重要的物理后果, 就是两叶的色散面之间存在能隙, 而全反射现象也体现了能隙的存在. 当然在电子波的情形, 在贝特的衍射理论提出之后不久, 布洛赫就提出了能带理论——固体电子结构的理论基础. 能隙的存在也成为半导体电子性质的关键. 由于 X 射线的折射率甚小(约为 10^{-5} 量级), 因而能隙很小, 难以分辨, 长期以来未受科学家的重视, 虽则 X 射线的布拉格角附近的全反射现象早已确认了这一能隙的存在. 但是电磁波在周期结构中传播受到能隙的影响这一主要的物理概念, 直到 1987 年才由亚布龙诺维奇(Yoblonovitch E)强调提出: 通过加强两相媒质中折射率

(或介电常数)的对比度, 可以使电磁波在周期两相电介质中传播显示出明确的能隙(电磁波传播的截止频段), 并在微波频段, 通过人工制备介电球体的周期结构来显示出电磁波能隙(被称为光子晶体). 近年来, 光子晶体又推广到近红外及可见光的频段, 显示了它在操纵电磁波(特别是光波)方面的巨大潜力, 并有重要的应用前景^[21]. 实际上 X 射线的动力学理论早已揭示了这种能隙的存在, 需要做的只是利用折射率对比度大的两种媒质来使其能隙变大而已. 也可以说, X 射线动力学衍射理论已经暗藏了后来光子晶体理论的胚芽, 因而可以说在 20 世纪末发展起来的人工微结构材料新技术之一, 即光子能隙晶体, 也是晶体 X 射线动力学理论的一个重要物理后果^[24].

参 考 文 献

- [1] von Laue M, Friedrich W, Knipping P. Münchener Sitzungsberichte, 1912, 303; Ann. Physik, 1913, 41 971
- [2] Ewald P P. Phys. Zschr. 1913, 14 465
- [3] Goldschmidt V. Atlas der Kristallformen, Heidelberg: Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1923. 1—9
- [4] Janssen J, Janner A. Adv. Phys. 1987, 36 519
- [5] Janot C. Quasicrystals—A. Primer. Oxford: Clarendon Press, 1992
- [6] Bragg W L. Proc. Camb. Phil. Soc., 1913, 17 43
- [7] Ewald P P. Phys. Zschr. 1913, 14 465, 168; Zeit. Krist., 1912, 56 129
- [8] James R W. The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays. London: Bell, 1950
- [9] Darwin C G. Phil. Mag., 1914, 27 314 673
- [10] Prins J. A. Zeit. Phys., 1930 63 477
- [11] Ewald P P. Ann. Phys., 1917, 54 519; Zeit. Phys., 1920, 2 332
- [12] Bethe H. Ann Phys., 1929, 87 55
- [13] von Laue M. Ergeb. Exakt. Naturw., 1931, 10 133
- [14] von Laue M. Röntgenstrahlinterferenzen. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1940
- [15] Zachariasen W H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. New York: Wiley, 1945
- [16] Pinsker Z G. Dynamical Scattering of X-Ray Diffraction in Crystals. Berlin: Springer, 1978
- [17] Hirsch P B. Progr. Met. Phys., 1956, 6 236
- [18] Hirsch P B, Howie A, Nicholson R B *et al.* Electron Microscopy of Thin Crystals. London: Butterworths, 1965
- [19] Bormann G. Zeit. Krist., 1955, A105 109
- [20] Tanner B K. X-Ray Diffraction Topography. Oxford: Pergamon Press, 1976
- [21] Kato N, Lang A N. Acta Cryst., 1959, 12 287
- [22] Kato N. Acta Cryst., 1961, 14 526 627; J. Appl. Phys., 1966, 39 2231
- [23] Bonse U, Hart M. Appl. Phys. Lett., 1965, 6 155
- [24] Joannopoulos J D, Mead R D, Win J N. Photonic Crystals. Princeton: Princeton University Press, 1995