Лекция 1.

1. ***Анизотропия и симметрия кристаллов.***
2. ***Структура кристалла и пространственная решетка.***
3. ***Закон постоянства углов. Формула Вульфа-Брэгга.***
4. ***Методы кристаллографического индицирования. Закон целых чисел.***

1. Отличием кристаллов, растущих в природе или в лаборатории, является вид правильных многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Симметрия и правильность внешней формы кристаллов – отличительная, но не обязательная их особенность. В лабораторных условиях часто выращивают кристаллы не многогранные, но их свойства от этого не изменяются.

Если поместить осколок кристалла в раствор или расплав того же вещества и дать возможность свободного роста, то опять вырастет кристалл в форме правильного многогранника. Это происходит из-за того, что скорость роста кристалла в различных направлениях не одинакова. Это один из примеров анизотропии физических свойств кристаллов.

Анизотропия и симметрия физических свойств – характерная особенность кристаллов, обусловленная закономерностью и симметрией их внутреннего строения. Атомы, ионы, молекулы, из которых сложены кристаллы, образуют правильные ряды, симметричные сетки и решетки. Эти решетки являются естественными трехмерными дифракционными решетками для рентгеновских лучей, что лежит в основе рентгеноструктурного анализа.

Расположение частиц становится упорядоченным, когда вещество переходит из аморфной в кристаллическую фазу, соответствующую минимуму свободной энергии при данных условиях. Закономерность расположения частиц, их природа, энергетический спектр и силы связи между ними определяют физические свойства кристалла. Вследствие закономерности и симметрии структуры кристаллы однородны и анизотропны. Однородность кристалла заключается в том, что для данной точки, взятой внутри него, найдется такая, что свойства кристалла в обеих этих точках совершенно аналогичны. Эти точки находятся на конечном расстоянии друг от друга (для неорганических веществ $\sim 0.1\,нм$), периодически повторяются и образуют бесконечные ряды, сетки, решетки.

Отдельные, целостные кристаллы образуют монокристаллы. Существуют так же поликристаллы – агрегаты многих мелких монокристаллических зерен.

Итак, симметрия, периодичность и закономерность структуры – основные характеристики кристаллического состояния вещества, поэтому основным методом кристаллографии является установление симметрии явлений, свойств, структуры и внешней формы кристаллов. При этом к описанию кристалла можно подходить, рассматривая его как дискретную структуру или как сплошную среду. Дискретность внутреннего строения означает, что свойства кристалла не могут быть одинаковыми там, где частица есть и там, где ее нет. Но исследуя зависимость физических свойств от направления в кристалле, ограничиваются рассмотрением объемов много больших собственного объема частиц и много меньших объема кристалла в целом. В этом случае кристалл рассматривается как сплошная среда.

2. Далее рассмотрим идеальные кристаллы без учета дефектов и нарушений строения, которые имеют место в реальных кристаллах из-за теплового движения, возбуждения и других причин.

Рис. 1. Бесконечный периодичный ряд

Кратчайшее расстояние между одинаковыми точками в ряду (узлами ряда) называется элементарной трансляцией или периодом идентичности. Если сдвинуть точки бесконечного ряда на одну трансляцию ***a***, то он совместится сам с собой.

Повторяя узлы с помощью другой трансляции ***b***, не коллинеарной ***a*** ($\vec{a} \times \vec{b} \neq 0$), получим двумерную плоскую сетку.

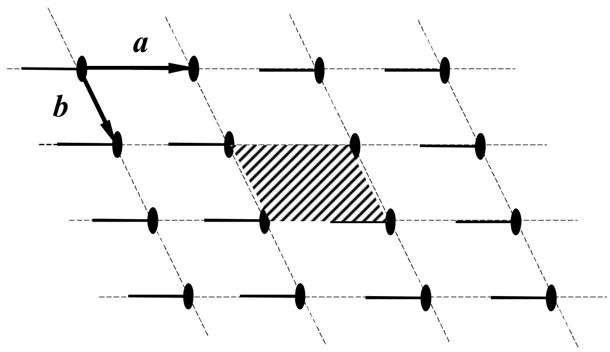


Рис. 2. Плоская сетка узлов.

Параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются ячейками сетки. Элементарной ячейкой является параллелограмм минимальной площади. Вообще говоря, элементарная ячейка обладает следующими свойствами:

- наилучшим образом отражает симметрию сетки
- по возможности имеет прямые углы
- обладает наименьшей площадью.

Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов. Каждый узел, находящийся в вершине такой ячейки, принадлежит одновременно четырем ячейкам, поэтому на одну ячейку приходится $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$ узел.

Число узлов на единицу площади называется ретикулярной плотностью сетки.

Переходя к трехмерному случаю, получим пространственную решетку.

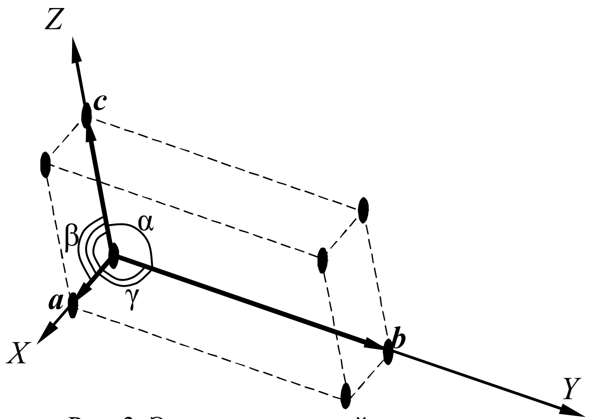


Рис. 3. Элементарная ячейка решетки

XYZ – кристаллографическая система координат, соответствующая симметрии элементарной ячейки (элементарные трансляции – орты осей). ***a***, ***b***, ***c*** – трансляционная группа. ($\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c} \neq 0$). Выбор основных трансляций осуществляется в соответствии с симметрией кристалла и в общем случае это косоугольная система координат с неодинаковыми масштабными отрезками ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \frac{\pi}{2}$).

В некоторых случаях удобнее характеризовать плоскую сетку и пространственную решетку не примитивной, а сложной элементарной ячейкой, у которой узлы есть не только в вершинах, но и внутри ячейки.

Итак, структура кристалла – это конкретное расположение частиц в пространстве.

Пространственная решетка – это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных частиц или групп частиц. Узел необязательно отождествляется с атомом или иной частицей. Принципиальное различие между структурой кристалла и пространственной решеткой заключается в том, что кристаллическая структура – это физическая реальность, а пространственная решетка – геометрическое построение, помогающее выявить законы симметрии или наборы симметричных преобразований.

3. Рост кристалла – это процесс отложения частиц вещества из окружающей среды на грани кристалла. При этом частицы выстраиваются в закономерные и симметричные ряды, сетки, решетки. Из осколка вырастает пространственный многогранник. При этом грани нарастают параллельно самим себе. Меняются площади граней, их форма, но взаимный наклон граней остаются неизменным. Поэтому углы между гранями тоже остаются постоянными. В этом заключается закон кристаллографии – закон постоянства углов (закон Стенона):

Во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях (давлении, температуре) углы между соответствующими гранями постоянны.

Грани кристаллического многогранника соответствуют определенным плоским сеткам структуры, поэтому углы между гранями есть углы между плоскими сетками в структуре кристалла. Эти углы измеряют с помощью рентгенограмм.

Монохроматический рентгеновский пучок S_0 с длиной волны λ, падая на совокупность параллельных атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием *d*, порождает дифрагированный пучок *S*, идущий так как шел бы отраженный луч, под углом θ. При определенных угла θ наблюдаются максимумы дифракции, которые регистрируются на фотопластинке в виде рефлексов. Полученная таким образом рентгенограмма отображает симметрию кристалла и дает возможность измерять расстояния между атомными плоскостями и углы между ними.

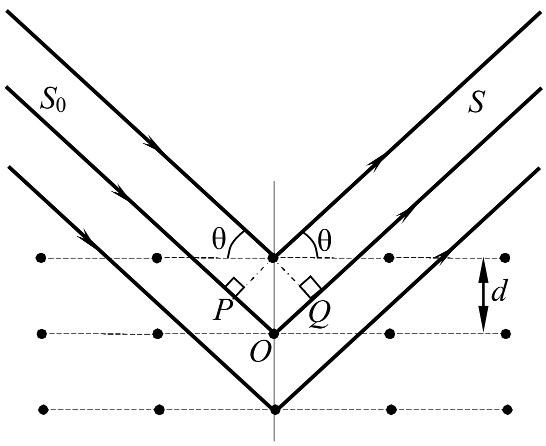


Рис. 4. Схема дифракции рентгеновских лучей

$$\begin{cases} \Delta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3\ldots \\ \Delta = |PO| + |OQ| = 2|PO| = 2d \cdot \sin\theta \end{cases} \Rightarrow \quad \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{n}{d}$$ – условие Вульфа-Брэгга.

4. Метод кристаллографического индицирования, применяемый для описания кристаллических многогранников и структур, удобен тем, что одинаково применим для всех кристаллографических систем координат, независимо от того прямоугольные они или косоугольные, одинаковые у них масштабные отрезки по осям или разные.

Итак, кристаллическая решетка характеризуется 6 параметрами элементарной ячейки: длинами ребер ***a***, ***b***, ***c*** и углами между ними α, β, γ.

<u>Символы узлов.</u>

Если один из узлов решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел определяется радиус-вектором $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, где m, n, p – индексы данного узла.

Совокупность $[[mnp]]$ называется символом узла.

В символах узлов могут использоваться дробные индексы, в отличие от символов ребер и граней.

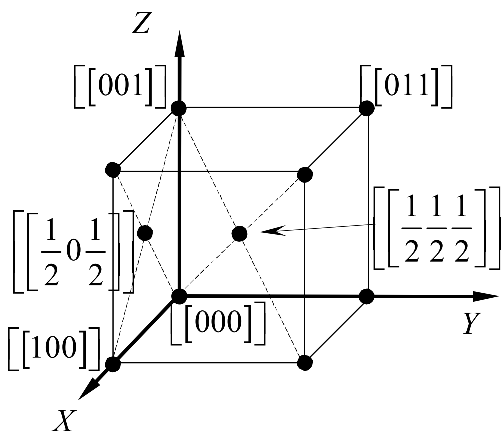


Рис. 5. Символы узлов

<u>Символы рядов (ребер).</u>

Ряд (узловая прямая) или ребро кристаллического многогранника характеризуются наклоном к осям выбранной системы координат. Так как все параллельные направления в кристалле равнозначны, всегда можно путем параллельного переноса сдвинуть узловую прямую так чтобы она прошла через начало координат. Тогда направление ряда определится двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за

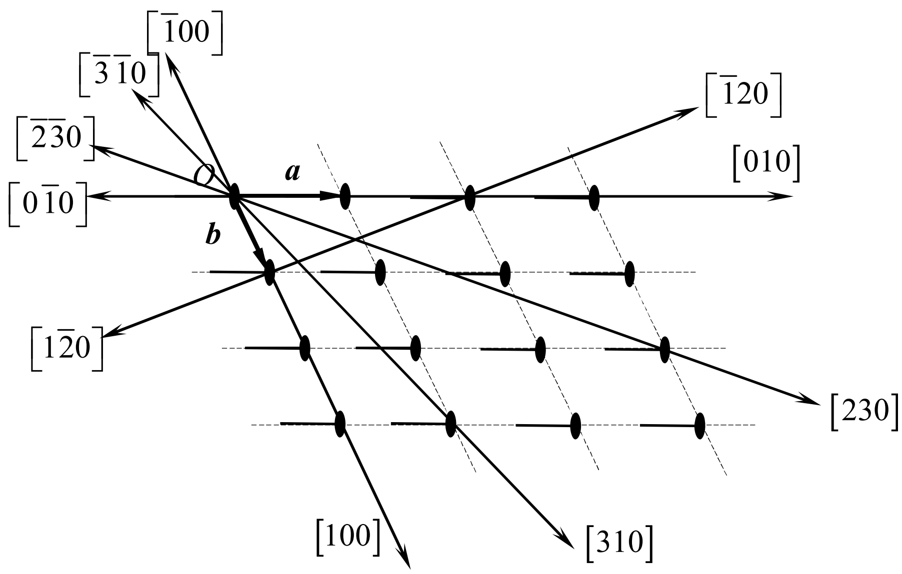


Рис. 6. Символы рядов плоской сетки, перпендикулярной кристаллографической оси *Z*

символ ряда и записывают как $[mnp]$.Символ ряда приводится к целым взаимно простым индексам.

Таким образом, символ узла характеризует семейство параллельных рядов, один из которых проходит через него, и, соответственно, параллельные ребра кристаллического многогранника. Грани кристалла, пересекающиеся по параллельным ребрам, образуют пояс (или зону), а общее направление этих ребер называется осью зоны.

Оси кристаллографической системы координат *OX*, *OY*, *OZ* имеют соответственно символы $[100]$, $[010]$, $[001]$. Т.е. символы осей не зависят ни от углов между ними ни от осевых отрезков.

<u>Символы плоскостей (граней).</u>

Любая грань кристалла параллельна соответствующему семейству параллельных плоских сеток, характеризующихся наклоном в заданной системе координат. Если некоторая плоскость решетки пересекает все три координатные оси, отсекая на них отрезки *xa*, *yb*, *zc*,

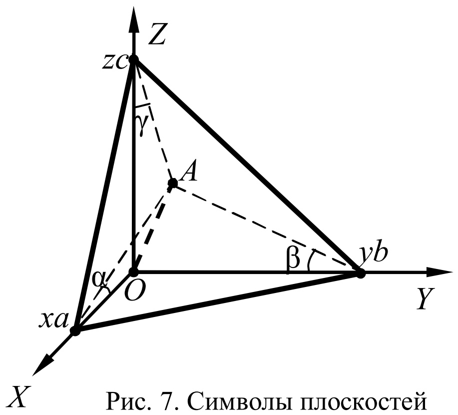


Рис. 7. Символы плоскостей

то отношение чисел $(x:y:z)$ характеризует наклон плоскости к осям координат.

OA – перпендикуляр к плоскости.

$$\sin\alpha = \frac{|OA|}{xa};\ \sin\beta = \frac{|OA|}{yb};\ \sin\gamma = \frac{|OA|}{zc},$$

где α, β, γ – углы наклона плоскости к осям *OX*, *OY*, *OZ* соответственно. Тогда

$\frac{1}{\sin\alpha}:\frac{1}{\sin\beta}:\frac{1}{\sin\gamma}=xa:yb:zc$, но поскольку a, b, c – масштабные («единичные») отрезки по осям *OX*, *OY*, *OZ*, получим $\frac{1}{\sin\alpha}:\frac{1}{\sin\beta}:\frac{1}{\sin\gamma}=x:y:z$. ($\sin^2\alpha+\sin^2\beta+\sin^2\gamma=1$)

Таким образом, отношение $(x:y:z)$ однозначно определяет наклон плоскости к осям координат, а, следовательно, и ориентацию всего семейства параллельных ей плоскостей.

Пример.

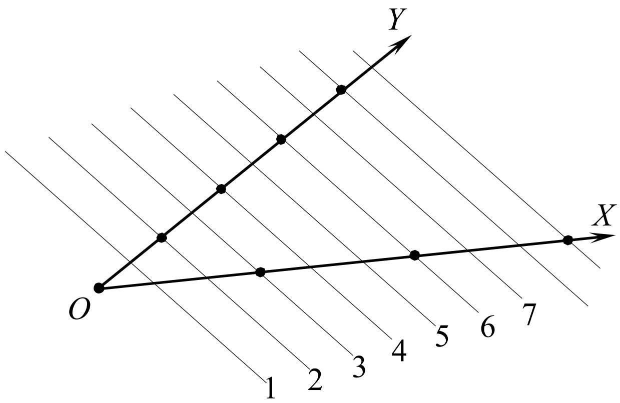


Рис. 8. Символы плоскостей

№	Отсекаемые отрезки по осям			$x:y:z$
	X	Y	Z	
1	$\frac{a}{3}$	$\frac{b}{2}$	∞	$\frac{1}{3}:\frac{1}{2}:\infty=2:3:\infty$
2	$\frac{2a}{3}$	b	∞	$\frac{2}{3}:1:\infty=2:3:\infty$
3	a	$\frac{3b}{2}$	∞	$1:\frac{3}{2}:\infty=2:3:\infty$
4	$\frac{4a}{3}$	$2b$	∞	$\frac{4}{3}:2:\infty=2:3:\infty$
5	$\frac{5a}{3}$	$\frac{5b}{2}$	∞	$\frac{5}{3}:\frac{5}{2}:\infty=2:3:\infty$
…	и т.д.			

Как видно из таблицы серию отношений рациональных чисел $x:y:z$ для всех параллельных плоскостей можно представить, как отношение целых взаимно простых чисел $p:q:r$, называемых параметрами Вейсса. Они одинаковы для всех параллельных плоскостей.

$$x:y:z=\frac{1}{3}:\frac{1}{2}:\infty=\frac{2}{3}:1:\infty=\ldots=2:3:\infty=p:q:r$$

В кристаллографии принято характеризовать плоскости индексами Миллера. Индексы Миллера – это величины обратные параметрам Вейсса, приведенные к простым целым числам.

$\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}=h:k:l$. В данном примере. $h:k:l=3:2:0$.

Числа h, k, l называются индексами плоскости, а символ $(h\,k\,l)$ – символом плоскости.

Символ $(h\,k\,l)$ характеризует всю совокупность параллельных плоскостей. Он означает, что система этих плоскостей рассекает масштабный отрезок ***a*** на h равных частей, ***b*** – на k частей, ***c*** – на l частей.

Таким образом, чтобы построить плоскость нужно нанести на осях координат отрезки $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ и концы этих отрезков зададут три точки плоскости.

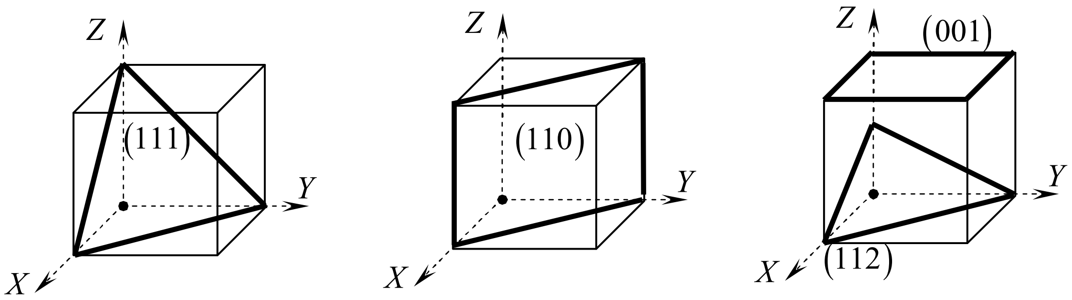


Рис. 9. Плоскости в кубических кристаллах

Для кубических кристаллов (элементарная ячейка – куб) в общем виде уравнение семейства плоскостей имеет вид: $hx + ky + lz = N$, где N принадлежит множеству целых чисел; h, k, l – взаимно простые целые числа; $N = 0$ – плоскость проходит через начало координат; $N = 1$ – плоскость, ближайшая к началу координат.

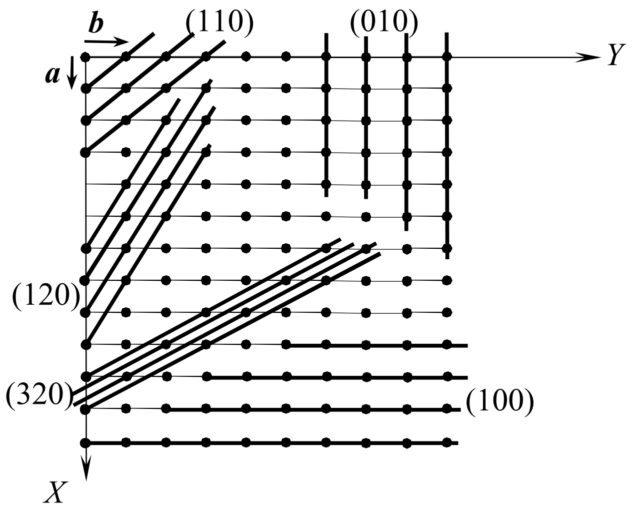
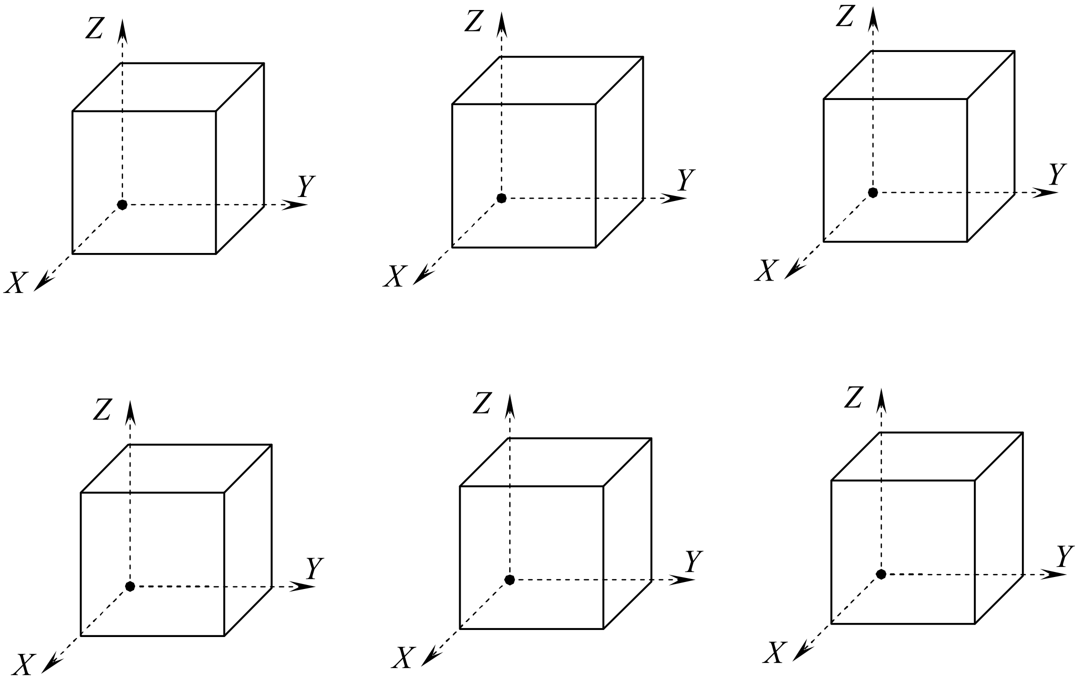


Рис. 10. Плоскости зоны $\{001\}$ в кубическом кристалле

Закон целых чисел (закон Гаюи) утверждает: для любых двух граней реального кристалла двойные отношения параметров равны отношению малых целых чисел. Иначе говоря, на растущем кристалле появляются только грани определенного наклона, характерного для данного вещества. Из рис. 10 видно, что чем проще символ плоскости, тем больше ретикулярная плотность этой плоскости. При этом больше и межплоскостные расстояния (число узлов в единице объема постоянно). Таким образом, плоскости с малыми индексами имеют бóльшую ретикулярную плотность и бóльшие межплоскостные расстояния. Именно такие плоскости чаще всего встречаются на реальных кристаллах (закон Бравэ).

Практика.

Построить грани кристалла с элементарной ячейкой в форме куба (a=b=c), определенные индексами Миллера: (100), $(1\bar{1}1)$, (210), (130), (221). Рассчитать ретикулярную плотность этих плоскостей при условии, что на элементарную ячейку единичного объема приходится один узел[1].



[1] Ретикулярная плотность P_S может быть рассчитана как произведение объемной концентрации узлов n на соответствующее межплоскостное расстояние d_{hkl}. Межплоскостное расстояние в кубическом кристалле $d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, где a – параметр ячейки (доказать).