

ЛЕКЦІЯ 2

Вступ до дифракційних методів аналізу

Розділ 1 Кристали та особливості їх структури.

Кристали

Кристалами називаються тверді тіла, що мають природну форму багатогранника й характеризуються закономірним розташуванням у просторі елементарних частинок (атомів, іонів, молекул).

У давні часи вважали, що кристали трапляються в природі рідко, у дійсності ж, якщо подивитися через лупу, то можна легко переконатися, що дуже багато каменів, форма яких неправильна, складаються з окремих кристаликів. Якщо ж розглядати неправильні виділення мінералів під мікроскопом, то кристалічних утворень виявиться ще більше.

Прикладами кристалів можуть бути кубики повареної солі (NaCl), загострені на кінцях шестигранні призми гірського кришталю (Si_2), восьмигранники (октаедри) алмазу (C), дванадцятигранники гранату й ін.

Величина подібних утворень іноді досягає людського зросту. Довжина одного кристала може досягати декількох метрів (лід – H_2O , гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). У 1958 р. був знайдений гігантський кристал кварцу вагою близько 70 т, довжиною 7,5 м і шириною 1,6 м. Однак звичайно доводиться мати справи із дрібними, найчастіше мікроскопічними кристаликами.

Сніг, поварена сіль, цукровий пісок, багато ліків, сажа, віск, роговиця ока складаються із дрібних кристаликів. Можна виявити ще більше таких тіл, якщо скористатися допомогою мікроскопа. Так, наприклад, метали й сплави, кам'яні будівельні матеріали, цемент, цегла, пісок, глина, вапняки, доломіти, кам'яна сіль, гіпс – все це складається із кристалічних зерен. Те саме можна сказати й про переважну більшість гірських порід, що складають земну кору.

Елементи внутрішньої будови кристалічних мінералів

Головним, визначальним фактором кристалічності матеріалів є їх внутрішня будова, тобто характер розташування атомів, іонів або ж молекул у просторі.

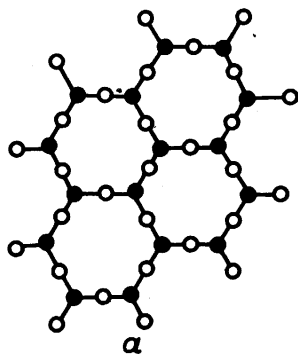


Рисунок 1.1-Характер розміщення іонів у кристалічному кварці

Так, для кристалічних мінералів характерною рисою є те, що атоми, іони або молекули розміщені строго закономірно, тобто утворюють певні типи структур, у яких відстані між окремими структурними вузлами в різних напрямках постійні (*рисунок 1.1*).

Закономірне розміщення атомів, іонів або молекул у кристалічних мінералах веде до того, що вони, з'єднуючись у певному порядку, утворюють так звані просторові ґратки (структуру), що складається з окремих паралелепіпедів, у вершинах або інших частинах яких розміщуються структурні вузли, заповнені атомами, іонами або молекулами (*рисунок 1.2*).

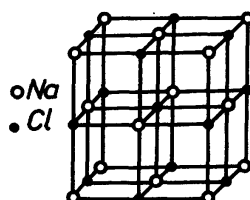


Рисунок 1.2-Кристалічна структура кам'яної солі

Кожна така просторова структура складається із просторових вузлів, просторових рядів і плоских сіток, які, з'єднуючись між собою, утворюють так звані елементарні осередки Браве, що повністю заповнюють простір структури.

Головними елементами елементарного просторо-вого осередку є: просторовий вузол, просторовий ряд, плоска сітка.

Просторовий вузол – точка біля вершини або в іншому місці елементарного паралелепіпеда, заповнена атомами, іонами або молекулами (рисунок 1.3 а).

Просторовий ряд - сукупність однозначних або різнозначних вузлів, розміщених вздовж прямої лінії й повторюваних через рівні проміжки (рисунок 1.3 б, в).

Відповідно кількість просторових рядів у просторових ґратках дуже велика.

Плоска сітка - система просторових вузлів, розміщених в одній площині на певних відстанях один від одного у двох напрямках (рисунок 1.3 г). Плоскі сітки розміщуються в різних напрямках просторового осередку. Практично їхня кількість в одних просторових ґратках надзвичайно велика. Кількість просторових вузлів, що припадають на одиницю площі плоскої сітки, називається ретикулярною щільністю.

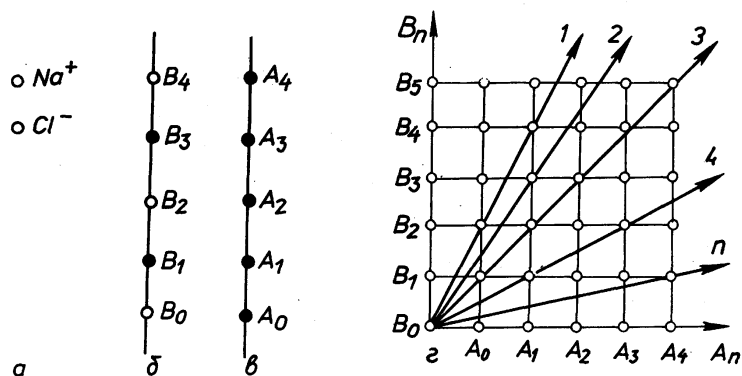


Рисунок 1.3-Елементи кристалічної структури : а-елементарні вузли; б-просторовий ряд з двох видів вузлів; в-просторовий ряд з одного виду вузлів; г-плоска сітка

Елементарний осередок - сукупність просторових вузлів, розміщених біля вершини паралелепіпеда. Кількість елементарних осередків у просторовій структурі, як у нескінченному дисконтинумі, практично безмежна й визначається в кінцевому результаті розмірами реального кристала. Кожний елементарний осередок характеризується двома типами параметрів: лінійними й кутовими (рисунок 4).

Лінійні параметри **a**, **b**, **c** - відстані між найближчими просторовими вузлами елементарного осередку по трьох осях координат **x**, **y**, **z**. Ці відстані в трьох напрямках можуть бути або однаковими, або різними. Вони вимірюються в ангстремах або нанометрах.

Кутові параметри **α**, **β** і **γ** - кути нахилу просторових рядів, які збігаються з осями координат **x**, **y**, **z**. Теоретично вони можуть коливатися в межах від > 0° до < 180°. На

кутових параметрах α , β і γ базується один із фундаментальних законів геометричної кристалографії - **закон сталості двограних кутів, або закон Стенона – Роме-де-Ліля-Ломоносова.**

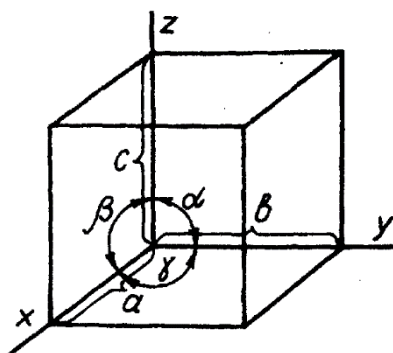


Рисунок 4 - Елементарна просторова комірka, її параметричні величини – лінійні (a ; b ; c) і кутові (α ; β ; γ) і осі координат (x ; y ; z)

У деяких випадках зручніше характеризувати плоску сітку й просторові ґратки не примітивно, а складним елементарним осередком, у якого вузли є не тільки у вершинах, але й усередині осередку.

Елементи структури кристалів та їх взаємозв'язок з елементами просторових ґраток

Для кристалічних багатогранників мінералів характерною рисою є їхня геометрична форма, що характеризується гранями, ребрами й вершинами (рисунк.5).

Грані в ідеальному вигляді являють собою рівні площини різноманітних форм і розмірів і відповідають плоским сіткам просторових ґраток. Виходячи з того, що плоска сітка має двовимірну будову в просторі, а атоми, іони або молекули, що становлять її, лежать в одній математичній площині, і був сформульований один із законів геометричної кристалографії - **закон плоскогранності:** "Грань відповідає плоскій сітці реального кристала і являє собою ідеально рівну дзеркальну поверхню".

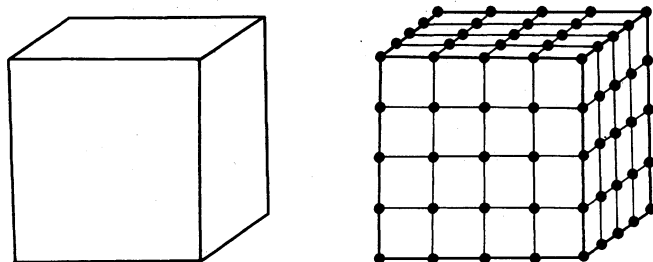


Рисунок 5 - Взаємозв'язок між: а-елементами відображення кристала (ребра, вершини, грані) і б-елементами просторової ґратки (вузли, просторові ряди, плоскі сітки)

Ребра в ідеальному вигляді являють собою прямі лінії, які утворюються на перетині двох граней і на мікро-рівні відповідають просторовим рядам просторових ґраток. Кількість ребер і їхня величина перебувають у прямій залежності від внутрішньої будови кристала.

Вершини - місця перетину ребер кристала. Вони відповідають просторовим вузлам.

Між гранями, ребрами й вершинами існує певна кількісна взаємозалежність, відома за назвою **закону Ейлера-Декарта**, що має такий вираз:

$$\sum \text{граней} + \sum \text{вершин} = \sum \text{ребер} + 2.$$

На реальних кристалах грані, ребра й вершини дуже часто ускладнені різноманітними дислокаціями, які набувають викривленої, опуклої або ж увігнутої форми.

Властивості кристалічних речовин

Кристалічні речовини мають характерні властивості, які зумовлені внутрішньою будовою кристалів. До таких властивостей відносять: однорідність, анізотропність, здатність до самообмеження, певні фізичні константи, пов'язані з руйнуванням кристалічних ґраток (наприклад, температура плавлення).

Однорідність. Ця властивість проявляється в тому, що два однакових елементарних обсяги кристалічної речовини, однаково орієнтовані в просторі, але вирізані в різних місцях цієї речовини, абсолютно однакові за всіма своїми властивостями і мають однаковий колір, питому вагу, твердість, теплопровідність, електропровідність та ін.

Необхідно мати на увазі, що реальні кристалічні речовини дуже часто містять постійні домішки й включення, що спотворюють їхні кристалічні ґратки, тому абсолютної однорідності в реальних кристалах часто не буває.

Анізотропність. При вивченні кристалічних ґраток можна переконатися, що відстань між складовими її частками в паралельних і непаралельних рядах різні; фізичні властивості кристалів (міцність, крихкість, твердість, величина теплового розширення, швидкість проходження різних хвиль, теплопровідність, електропровідність і ін.) проявляються залежно від напрямку рядів ґраток: для горизонтальних рядів вони можуть мати одне значення, для вертикальних - інше. Це явище називається **анізотропністю**, або нерівно-притаманністю, на протипагу ізотропності (рівно-притаманності). У речовин, що характеризуються ізотропністю, фізичні властивості в усіх напрямках проявляються однаково.

Дискретність внутрішньої будови означає, що властивості кристала не можуть бути однаковими там, де частка є, і там, де частки немає, або в місцях, у яких розташовані частки різних сортів. Однак для опису багатьох властивостей кристала досить обмежитися розглядом обсягів значно більших, ніж власний обсяг частки, і значно менших, ніж обсяг кристала в цілому. Саме в такому розумінні розглядають кристал як середовище суцільне й однорідне.

Здатність до самообмеження - властивість кристалів утворювати грані при їхньому вільному росту. Так, якщо виточену з будь-якої кристалічної речовини кульку, наприклад повареної солі, помістити в її перенасичений розчин, то через якийсь час ця кулька набуде форми куба. На протипагу цьому скляна кулька не змінить своєї форми, тому що аморфна речовина не може самообмежуватися.

Здатність до самообмеження, тобто набувати багатогранної форми в результаті вільного росту у відповідному середовищі, характерна тільки для кристалічних речовин.

Постійна точка плавлення. Якщо нагрівати кристалічне тіло, то температура його буде підвищуватися до певної межі; при подальшому нагріванні речовина почне плавитися, а температура на якийсь час залишиться постійною, тому що все тепло піде на руйнування кристалічних ґраток. Температура, при якій починається плавлення, називається **температурою плавлення**.

Якщо підвищення температури аморфних і кристалічних речовин зобразити графічно, то для аморфних тіл крива нагрівання буде мати плавний характер; для кристалічних тіл крива нагрівання буде мати ламаний характер, де горизонтальна ділянка відповідає температурі плавлення (*рисунок 1.6*).

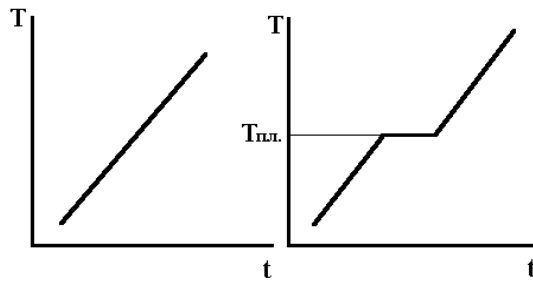


Рисунок 1.6 - Графічна залежність кривих нагрівання для аморфних (а) та кристалічних тіл (б)

Аморфні тіла

Рентгеноструктурні дослідження дозволили встановити, що існують і такі тверді тіла, у яких частинки розташовані зовсім безладно, подібно до того, як це спостерігається в рідинах або газах. Такі тіла називаються **аморфними**, тобто **безформними**, оскільки на відміну від кристалічних вони не утворюють багатогранників. До аморфних належать мінеральні тіла, фізичні властивості яких у всіх напрямках однакові. **Аморфність** твердих мінералів чітко проявляється в процесі їхнього росту - вони ростуть в усі сторони з однаковою швидкістю, у результаті чого в остаточному підсумку (в ідеальних умовах) утворюють шароподібне тіло. Такі елементи структури, як грані, ребра й вершини, у них відсутні.

У них взаємне розташування структурних одиниць характеризується наявністю порядку тільки у взаємному розташуванні найближчих сусідів - так званий ближній порядок, у той час як тверді тіла - кристали - мають, крім того, також дальній порядок, тобто строгу періодичність в розташуванні частинок, що складають кристал. Цікаво, що ті самі речовини в багатьох випадках можуть бути й кристалічними, й аморфними. Так, наприклад, із цукрового розплаву може утворитися кристалічний цукор, якщо розплав буде застигати повільно, і цукор-льодяник, якщо той самий розплав буде застигати швидко.

Отже, головна відмінність кристалічної речовини від аморфної полягає в тому, що її атоми, іони або молекули розташовуються в просторі закономірно в певному порядку, а в аморфної - безладно.

Закон сталості кутів кристалів

Цей закон був відкритий Стено (1638-1687рр.), Ломоносовим (1711-1765рр.), Роме-де-Лілем (1736-1790рр.) незалежно один від одного.

Закон Роме-де-Ліля полягає в такому:

кути між відповідними гранями (і ребрами) у всіх кристалах однієї й тієї самої речовини постійні.

Залежно від умов росту число, форма й розміри граней змінюються. Незмінними залишаються лише кути між відповідними гранями зростаючого кристала (рисунок 1.7)

Відповідно до вищевикладеного закону кристали певної речовини характеризуються своїми певними кутами. Тому в більшості випадків вимірюванням

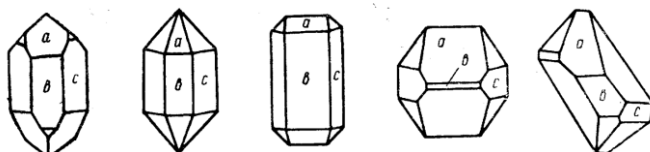


Рисунок 1.7 - Зовнішня форма різних кристалів кварцу (a-, b-, c-грані)

кутів можна довести належність досліджуваного кристала до тієї або іншої речовини. Звідси зрозуміло, яку величезну роль зіграло знання закону сталості кутів в історії вивчення кристалів.

Гоніометри

Із цим законом також пов'язане введення в науку вимірів кутів між гранями посередництвом прикладного гоніометра, винайденого у XVIII ст. Каранжо. Зображення цього простого приладу подане на *рисунку 1.8*.

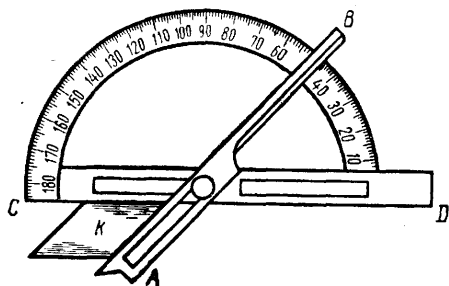
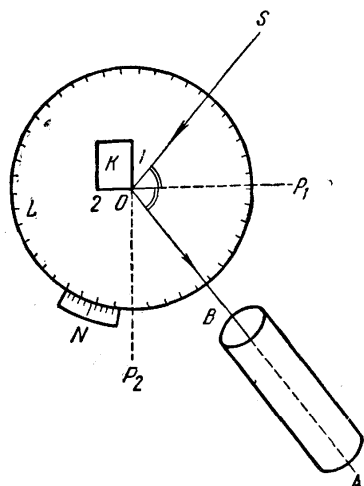


Рисунок 1.8.Д

Буквою **К** тут позначений досліджуваний кристал, затиснутий між двома металевими лініями **AB** і **CD**. Відліки беруться за допомогою краю **AB** по транспор-тиру, приєднаному до **CD**.

Згодом, через порівняно малу точність виміру (не більше 0.5°), прилад Каранжо поступився своїм місцем відбивним гоніометрам.



Кращим кроком в області гоніометричного дослід- ження кристалів став винахід у першій поло- вині минулого сторіччя однокружного відбивного гоніометра (Г.В.Вола-стон, Є.Мітчерліх).

Принцип пристрою однокружного гоніометра показаний на *рисунку 1.9*.

Рисунок 1.9 - Схема вимірювання кристала за допомогою гоніометра

Основні його частини представлені градуйованим лімбом **L**, ноніусом **N** і зоровою трубою **AB**.

Вимірюваний кристал **К** прикріплюється в середині лімба з таким розрахунком, щоб одне з його ребер збігалось з віссю обертання лімба **О**. Кристал висвітлюється джерелом світла **S**.

Обертаючи лімб **L** навколо осі **О**, приводимо кристал у таке положення, при якому промінь **SO**, падаючи на одну із двох граней, що утворить ребро, сполучене з **О**, відбивається в напрямку **ОА** й потрапляє в зорову трубу **AB** (вісь обертання лімба **О** орієнтована нормально до площини падаючих і відбитого променів **SOA**).

Нехай відбитий промінь отриманий від грані **1**. Тоді, зловивши в трубі **AB** відбиття джерела світла **S** від грані **1** і привівши його в центр поля зору, беремо перший відлік за ноніусом. При цьому нормаль до грані, що відбиває, **1-OP₁** є бісектрисою кута **SOA**.

У такий же спосіб вдруге, обертаючи лімб, зловлюємо відображений промінь від грані **2** і беремо другий відлік. І тут нормаль до грані **2-OP₂** буде також являти собою бісектрису кута **SOA**. Різниця обох відліків дає нам кут між нормальми до граней **1** і **2** (**∠OP₁ : -OP₂**). Кут між гранями **1** і **2** дорівнює 180° мінус вимірюваний кут між

нормальми. Розглянутий прилад відрізняється високою точністю, але разом з тим має ряд істотних недоліків.

Таким чином, вимір усіх кутів навіть тільки одного кристала вимагає довгої й кропіткої роботи. Недарма стародавні натуралісти порівнювали роботу гоніометриста в розумінні необхідної точності, спритності й уміння з мистецтвом досвідченого фехтувальника. Незважаючи на це, як уже зазначалося, результати виміру на однокружному гоніометрі відрізняються великою точністю.

У двокружному гоніометрі кожна нормаль грані визначається сферичними координатами ϕ (фі) і ρ (ро), які відлічуються по горизонтальному й вертикальному колах - лімбах. Куты ϕ і ρ використовуються як для визначення в просторі прямої лінії, так і для визначення положення точки (проекція нормалі грані) на поверхні сфери. Таким чином, гоніометричне визначення кутів між гранями кристалів дає можливість не тільки провести їхню діагностику, але й підтвердити закон сталості двогранних кутів, побудувати об'ємну модель кристала, а також вирішити ряд інших кристалографічних завдань і математичним шляхом розрахувати символи граней, ребер та ін.

Формула Вульфа-Брегга

Тепер ці кути вимірюють за допомогою рентгенограми, для чого не обов'язково мати великий кристал із правильним зовнішнім огранюванням, а досить крупинки кристалічної речовини. Оскільки довжини хвилі рентгенівського випромінювання в порівнянні з міжатомними відстанями в кристалічних структурах, де кристали є природними дифракційними ґратками. Саме за допомогою дифракції рентгенівських променів була доведена ґраткова будова кристалів.

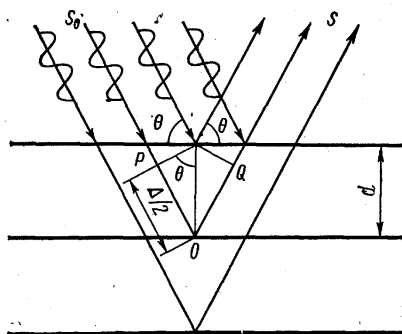


Рисунок 1.10 - До виведення рівняння Вульфа-Брегга

Схема, що пояснює дифракцію, подана на *рисунку 1.10*:

S_0 - пучок монохроматичних рентгенівських променів, що падають під кутом Θ на родину паралельних атомних площин;

S - пучок дифрагованих променів. Дифраговані промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу Δ між ними дорівнює цілому числу довжин хвиль, тобто:

$$\Delta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Із креслення видно, що різниця ходу між падаючим і дифрагованим променями дорівнює

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d \sin \Theta.$$

Щоб хвилі між двома сусідніми плоскими сітками дали максимум інтенсивності, необхідне виконання основного закону дифракції рентгенівських променів у кристалах

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Ця рівність виражає вимоги Вульфа - Брегга.

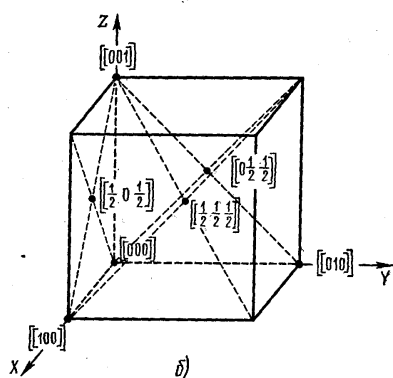
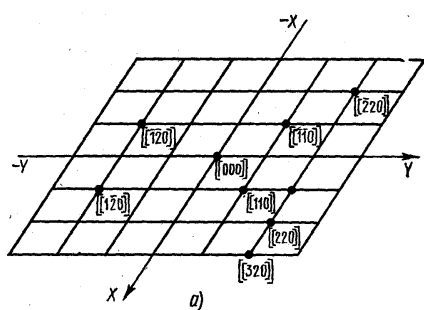
Інакше кажучи, якщо промінь із довжиною хвилі λ падає на сукупність паралельних атомних площин, що знаходяться один від одного на відстані d , то він породжує дифрагований промінь, що йде так, як ішов би промінь, відбитий під кутом Θ . Таким чином, при певних кутах падіння плоскі сітки в структурі кристала можуть «відбивати» рентгенівські промені. Ці відбиття (точніше максимуми інтенсивності дифрагованих

променів) можна зареєструвати на фотографічній пластинці за допомогою іонізаційного спектрометра. Симетричний закономірний візерунок на рентгенограмі відображає симетрію й закономірність структури кристала й дає можливість вимірювати відстані між атомними площинами й кути між ними, які на багатогранних формах кристалів є кутами між гранями. За рентгенограмими можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані d , діагностувати кристалічні речовини.

Розділ 2 Метод кристалографічного індицирування. Закон цілих чисел

2.1 Символи вузлів

Якщо один з вузлів ґраток вибрати за початок координат, то будь-який інший вузол ґратки визначається радіусом-вектором $\mathbf{R} = t\mathbf{a} + p\mathbf{b} + r\mathbf{c}$, де t , p , r — три числа, які називають індексами даного вузла. Сукупність чисел t , p , r (записана в подвійних квадратних дужках $[[t \ p \ r]]$) називається символом вузла. Числа в символі пишуться підряд, без ком, читаються порізно. Коми ставляться лише в тих випадках, коли індекс двозначний.



Знак мінус пишеться над цифрою. Наприклад, $[[1\bar{3}0]]$ читається "один, три, нуль", $[[0\bar{2}3]]$ — "нуль, мінус два, три". На *рисунку 2.1 а* показані символи декількох вузлів у косокутній плоскій сітці (індекс по третій осі дорівнює нулю), а на *рисунку 2.1 б* — символи вершин, центрів граней і центра елементарного осередку, якщо одна з вершин осередку взята за початок координат.

Рисунок 2.1 - Позначення вузлів на плоскій сітці (а) та символів вершин і центрів граней

2.2 Символи рядів (ребер)

Ряд, або вузлова пряма, а також ребро кристалічного багатогранника характеризуються нахилом в обраній системі координат. Якщо ряд не проходить через початок координат, подумки зрушимо його паралельно самому собі так, щоб він пройшов через початок координат. Тоді напрямок ряду визначиться двома точками: початком координат і будь-яким вузлом ряду. Символ цього вузла беруть за символ ряду й пишуть

у квадратних дужках $[tpr]$. Очевидно, цей символ характеризує родину паралельних рядів, а також і паралельні ребра кристалічного багатогранника.

Грані кристала, що перетинаються по паралельних ребрах, утворюють пояс, або зону, а загальний напрямок цих ребер називається віссю зони. Символ $[t \ p \ r]$ характеризує вісь зони. З *рисунка 2.2 а* видно, що, наприклад, ряд $[110]$ можна характеризувати й символом $[220]$, $[330]$ і т.п., але для визначення символу ряду прийнято вибирати вузол, найближчий до початку координат. Якщо індекси в символі ряду кратні, їх можна скорочувати на ціле додатне число.

Осі координат OX , OY , OZ мають відповідно символи $[100]$, $[010]$, $[001]$ (див. *рисунок 2.2 б*).

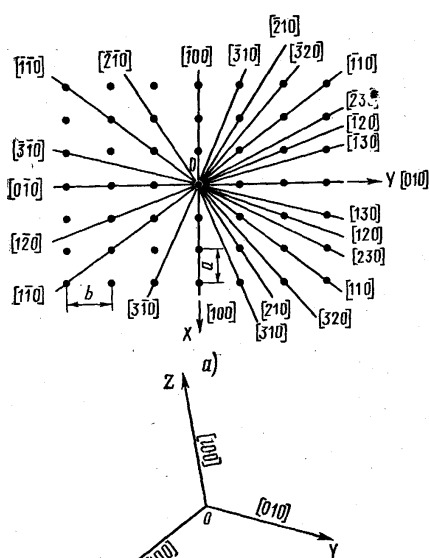


Рисунок 2.2 - Символи деяких напрямків у плоскій сітці (а) і символи осей координат (б)

2.3 Символи площин (граней)

Плоскі сітки в просторових ґратках і відповідні їм грані кристалічного багатогранника теж характери-зуються нахилом у заданій системі координат. Будь-яка грань кристала паралельна будь-якій плоскій сітці, отже, нескінченному числу паралельних їй плоских сіток.

Нехай площину ґраток перетинають всі три осі координат, відтинаючи на неї відрізки **ta**, **pb**, **pc**. Відношення чисел **t:p:r** характеризує нахил площини до осей координат. Таким же відношенням визначається й орієнтування всієї родини паралельних їй площин.

Так, для родини площин на *рисунку 2.3* маємо:

Номер площини	Відрізки по осях			M:n:p
	X	Y	Z	
1	a/2	b/3	∞	1/2:1/3: ∞ =3:2: ∞
2	a	2b/3	∞	1:2/3: ∞ =3:2: ∞
3	3a/2	b	∞	3/2:1: ∞ =3:2: ∞
4	2a	4b/3	∞	2:4/3: ∞ =3:2: ∞

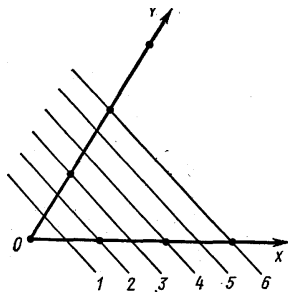


Рисунок 2.3 - До визначення символів родини паралельних

2.4 Параметри Вейса й **індекси Міллера**

Серію відношень раціональних чисел **t:p:r** для всіх паралельних площин можна подати як відношення цілих взаємно простих чисел **p : q : r**, так званих параметрів Вейса. У наведеному прикладі $1/2:1/3: \infty = 1:2/3: \infty = 3/2:1: \infty = 2:4/3: \infty = \dots = p : q : r = 3:2: \infty$.

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами, а так званими індексами Міллера. **Індекси Міллера** - це величини, зворотні параметрам Вейса, наведені до цілих чисел. Якщо параметри площини **p, q, r**, то індекси Міллера визначаються зі співвідношення

$$1/p : 1/q : 1/r = h : k : l.$$

У наведеному прикладі (див. *рисунок 2.4*) маємо **h:k:l = 2:3:0**.

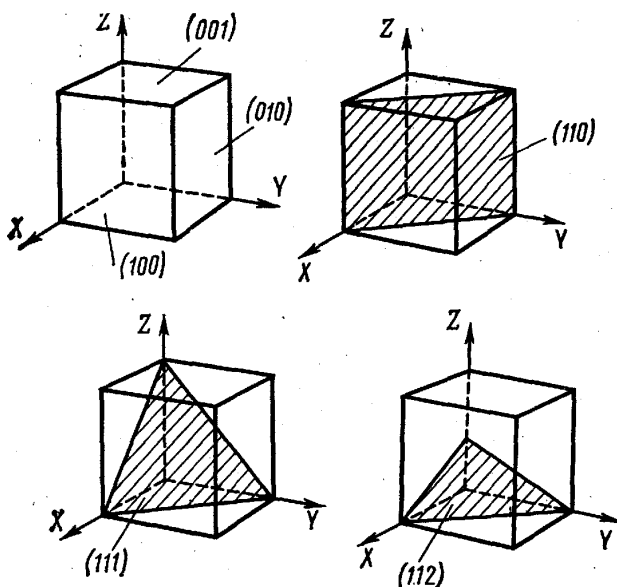


Рисунок 2.4-Символи площин в кубічній системі

Числа **h**, **k**, **l** називаються індексами площини; індекси, написані підряд і узяті в круглі дужки (**hkl**), називають символом площини; у нашому прикладі це (230).

Символом (**h k l**) характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин розсікає відрізок **a** на **h** частин, **b**- на **k** частин і **c**- на **l** частин, тобто відтинає на осях координат відрізки **a/h**, **b/k**, **l/c**. Отже, щоб побудувати площину (**h k l**), треба нанести на осях координат ці відрізки й провести через них площину.

У загальному вигляді рівняння площини (**h k l**) і всієї родини паралельних їй площин буде

$$hx+ky+lz=N,$$

де **N** - завжди ціле число; **h**, **k**, **l** - взаємно прості цілі числа.

Для площини, що проходить через початок координат, **N=0**; для площини, найближчої до початку координат, **N=1**.

Запишемо рівняння площини **ABC** у параметричній формі **Ax+By+Cz=N** або площини, що проходить через початок координат **Ax + By + Cz = 0**. Тут **x**, **y**, **z**-поточні координати.

З *рисунок 2.4* видно, що якщо площина паралельна осі координат, тобто перетинається із цією віссю в нескінченності, то індекс площини по цій осі буде $1/\infty = 0$. Символи координатних площин незалежно від кутів між осями завжди будуть **XOY = (001)**, **YOZ = (010)**, **ZOX = (100)**.

Метод опису граней і ребер кристала за допомогою індексів і символів був установлений задовго до того, як на досвіді була доведена ґраткова структура кристала. Він ґрунтувався на чудовому емпіричному законі кристалографії - законі цілих чисел.

2.5 Закон цілих чисел

Для пояснення закону за осі координат виберемо напрямок трьох непаралельних ребер кристалічного багатогранника, а за одиниці виміру (параметри) по цих осях - відрізки, що відтинаються на них будь-якою гранню кристала, взятою за «одиничну» (див. *рисунок 2.5*).

Нехай «одинична» грань відтинає на осях координат відрізки **OA**, **OB**, **OC**. Закон цілих чисел, установлений Гаюї (1819), твердить:

для будь-яких двох граней реального кристала подвійні відношення параметрів дорівнюють відношенню малих цілих чисел, тобто

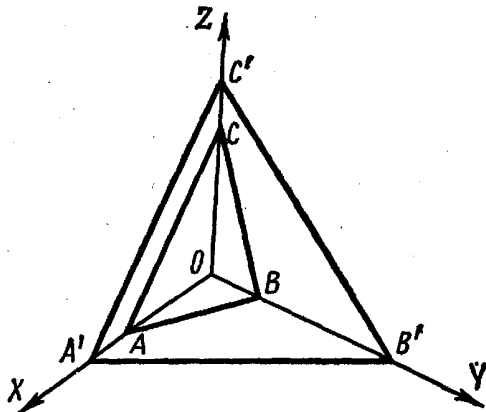


Рисунок 2.5 – Для пояснення закону Гаюї

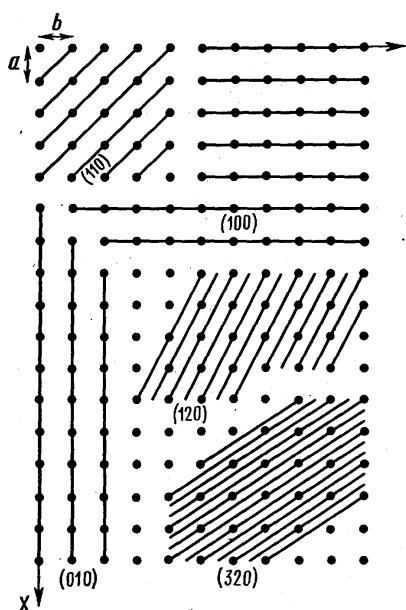
$$OA'/OA : OB'/OB : OC'/OC = p : q : r,$$

де p, q, r - цілі, взаємно прості й для реальних кристалів малі числа.

Цей закон називається також законом *раціональних відношень*, або законом *раціональності параметрів*.

Площина $A'B'C'$ може бути гранню кристала, тільки якщо відрізки OA', OB', OC' , що відтинаються нею на осях координат, і “одиничні” відрізки OA, OB, OC , пов'язані співвідношенням, наведе-ним вище. Саме тому на зростаючому кристалі з'являються тільки грані певного нахилу, характерного для даної речовини.

Інакше кажучи, на кристалічному багатограннику утворюються лише такі грані, для яких подвійні відношення відрізків, що відтинаються даною гранню й «одиничною» гранню на трьох ребрах кристала, взятих за осі координат, дорівнюють відношенню невеликих цілих, взаємно простих чисел.



Грані, для яких відношення $p:q:r$ є ірраціональним, не можливі в реальному кристалі. Як правило, p, q, r - числа, що не перевищують 5. Якщо ці числа будуть цілі, але більші 5, то грань можлива, але її поява малоймовірна.

Таким чином, відповідно до закону Гаюї нахил усякої грані кристала можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрям трьох ребер кристала, а за параметри - відрізки, що відтинаються на цих осях однієї із граней кристала.

Рисунок 2.6 – Сліди площин з різними символами в простій кубічній решітці

На *рисунок 2.6* показані символи деяких площин у плоскій сітці (індекс по осі Z дорівнює нулю). Тут неважко помітити характерну рису, загальну для будь-яких структур: чим простіше символ площини (тобто чим менше значення індексів), тим більша ретикулярна щільність цієї площини. Площини з більшими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів у одиниці об'єму для кожної даної структури постійне, відстані між паралельними площинами будуть тим більші, чим більша ретикулярна щільність цих площин. Таким чином, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більші міжплощинні відстані. Саме ці площини найчастіше трапляються на реальних кристалах (закон Браве).

Отже, будь-яку кристалографічну площину й будь-яку грань кристала можна визначити трьома цілими числами-індексами Міллера, які являють собою:

- 1) коефіцієнти в рівнянні площини, написаному в параметричній формі (за умови, що координати виражені у відносних одиницях $x/a, y/b, z/c$), або
- 2) величини, обернено пропорційні відрізка, що відтинаються площиною на осях координат, або
- 3) величини, пропорційні подвійним відношенням осьових відрізків відповідно до закону цілих чисел.

2.6 Визначення ретикулярних щільностей атомних площин кристала

Кристал, або кристалічна структура, — це пакет паралельних рівновіддалених одна від одної атомних площин. Просторове орієнтування таких площин, на які можна подумки

розбити той самий кристал, може бути найрізноманітнішим. На рис. 2.7 представлені фрагменти сімейств таких паралельних площин. Порівнюючи різні сімейства площин, можна довести, що зміна їхнього просторового орієнтування супроводжується відповідною зміною заселеності цих площин і відстаней між сусідніми атомними площинами. Переходячи від фрагменту *a* до фрагменту *d*, можна помітити, як зі зменшенням міжплощинних відстаней зростає відстань між сусідніми атомами в кожній атомній площині й, отже, зменшується заселеність відповідних атомних площин.

Параметр, що характеризує заселеність атомних площин, одержав назву ретикулярної (або атомної) щільності. Він виражається кількістю атомів, що припадають на одиницю площі відповідної атомної площини. За законом Браве природне огранування кристала утвориться гранями з максимальною ретикулярною щільністю. Треба враховувати, що закон Браве має статистичний характер, тобто виражає загальну тенденцію кристалоутворення, і може мати деякі відхилення в окремих випадках.

Відзначимо один з досить важливих наслідків із закону Браве. Якщо грані кристала характеризуються порівняно високими значеннями ретикулярних щільностей, то лінії їхнього перетинання - ребра кристала - являють собою атомні ряди з порівняно (з іншими атомними рядами) високою щільністю атомів (на одиницю довжини). Звідси випливає досить важливий наслідок, що координатні осі (або, як їх ще називають, кристалографічні осі) представлені найбільш щільними атомними рядами.

Значення закону Браве не обмежується характеристиками елементів природного огранування кристалів - його граней і ребер, він охоплює більш широку сферу явищ. Класифікуючи атомні площини за їхньою заселеністю - по ретикулярною щільністю, закон Браве дозволяє розділити атомні площини кристалу на щільнозаселені, які чинять основний, визначальний вплив на властивості кристалу, і на малозаселені атомні площини, які чинять на властивості кристала лише незначний вплив.

Як приклади розглянемо визначення ретикулярних щільностей деяких металевих фаз. На рис.2.8 наведений кубічний елементарний осередок α -заліза. Величина площі грані куба (рис. 2.8 а) дорівнює a^2 . Кількість атомів, які припадають на цю площу, підрахуємо, з огляду на те, що кожний атом, що перебуває у вершині квадрата грані, одночасно належить чотирьом квадратам і, отже, на один квадрат буде припадати від кожного такого верхового атома всього по $1/4$. Отже, на цілий квадрат припадає всього один атом, і тоді значення ретикулярної щільності для розглянутої грані куба складе $1/a^2$.

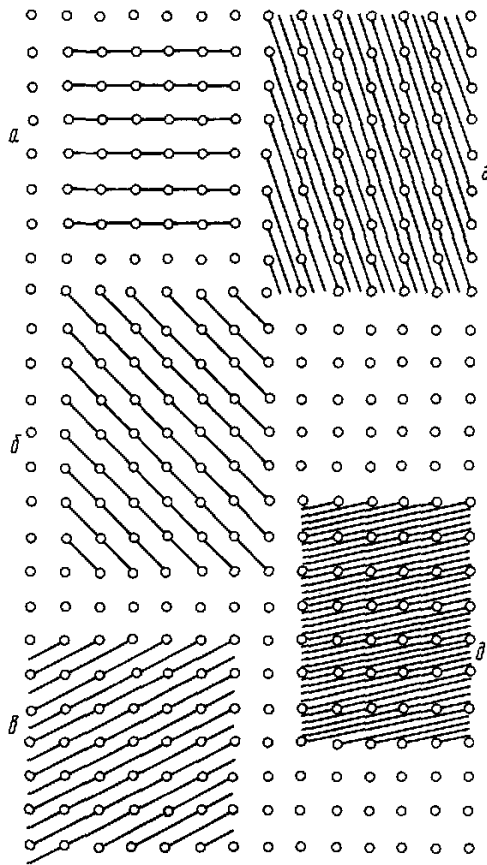


Рисунок 2.7 - Різні сімейства (а - д) паралельних атомних площин кристала

Для іншої атомної площини кристалічної структури — α -заліза, що обмежена парою паралельних ребер куба й парою діагоналей граней куба — називаємо її діагональною площиною куба (рис. 2.8, б), розрахунок ретикулярної щільності аналогічний. Площа діагонального перетину куба дорівнює $a^2\sqrt{2}$, що відповідає числу атомів куба складе $\frac{1}{4} \cdot 4 + 1 = 2$. Ретикулярна щільність дорівнює $\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$. Отже, ретикулярна щільність діагональної атомної площини кубічної кристалічної структури α -заліза перевищує таку для грані того ж куба в $\sqrt{2}$ раз.

І нарешті, зрівняємо отримані результати із третьою атомною площиною в тому ж кристалі, що проходить через три вершини куба перпендикулярно до його об'ємної діагоналі (рис. 2.8 в). Відповідний перетин куба має форму рівностороннього трикутника зі стороною $a\sqrt{2}$. Площа цього трикутника дорівнює $\frac{a^2\sqrt{6}}{4}$. Трохи складніше справа з підрахунком кількості атомів, що припадають на площу цього трикутника. Кожний із трьох атомів, що перебувають у вершинах цього структурного трикутника, «віддає» цьому трикутнику лише $1/6$ частину, оскільки інші $5/6$ частин кожного атома при вершині будуть належати іншим п'яти суміжним структурним рівностороннім трикутникам, тому що кут при вершині кожного рівностороннього трикутника дорівнює 60° . Таким чином, число атомів, що припадають на площу розглянутого рівностороннього трикутника, складе всього $\frac{1}{6} \cdot 3 = \frac{1}{2}$ атома. У результаті одержимо для цієї атомної площини значення

$$\text{ретикулярної щільності } \frac{(\frac{1}{2}) \cdot 4}{a^2\sqrt{6}}.$$

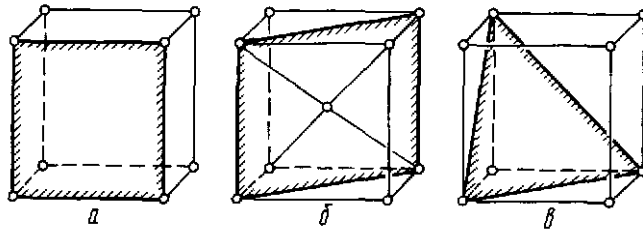


Рисунок 2.8 - До визначення ретикулярних щільностей у кристалічній структурі α -Fe: а - вертикальна координатна атомна площина (100); б — вертикальна діагональна атомна площина (110); в — похила атомна площина (111)

Тепер можна провести порівняння отриманих величин ретикулярних щільностей для трьох розглянутих атомних площин у кристалічній структурі α -заліза, використовуючи для цього відношення відповідних чисельних значень і розташовуючи атомні площини у тому самому порядку (1,00:1,41:0,82). Таким чином, одержуємо максимальну ретикулярну щільність для діагональної атомної площини α -заліза (рис.2.8 б) і мінімальну (для трьох порівнюваних атомних площин) для останньої з розглянутих площин, що проходить через три вершини куба (рис.2.8 в).

Проведемо також порівняння ретикулярних щільностей для іншої кристалічної структури — кубічної структури міді (рис.2.9), де атоми займають положення у вершинах кубічного елементарного осередку й у центрах її граней. Почнемо з атомної площини, що збігається із гранню елементарного осередку (рис. 2.9 а). Площа грані куба дорівнює a^2 . Кількість атомів, що припадають на цю площу, дорівнює двом, враховуючи, крім чотирьох атомів по вершинах квадрата, кожний з яких вносить по 1/4 (як у структурі α -заліза), ще й один атом у центрі квадрата. Отже, ретикулярна щільність розглянутої атомної площини дорівнює $\frac{2}{a^2}$.

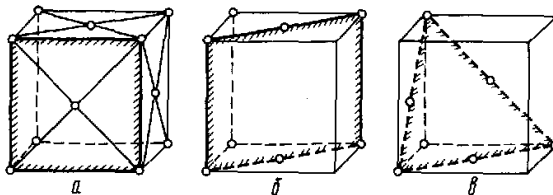


Рисунок 2.9 - До визначення ретикулярних щільностей у кристалічній структурі Si: а-а- вертикальна координатна атомна площина (100); б — вертикальна діагональна атомна площина (110); в — похила атомна площина (111)

Для діагональної атомної площини кристалічної структури міді (рис. 2.9 б) площа прямокутного перетину куба елементарного осередку дорівнює $a^2\sqrt{2}$. При розрахунку кількості атомів, що припадають на зазначену площу, крім «кутових» атомів, врахуємо також два атоми, що перебувають у центрах передньої й задньої граней куба, кожний з яких вносить у розглянутий прямокутний перетин по половинці, тобто $\frac{1}{4} \cdot 4 + \frac{1}{2} \cdot 2 = 2$.

Отже, для діагональної атомної площини кристалічної структури міді одержимо значення ретикулярної щільності $\frac{2}{a^2\sqrt{2}}$.

Для третьої атомної площини (рис. 2.9 в), що проходить через вершини кубічного елементарного осередку, площу рівностороннього трикутника визначимо за аналогією до попередньої кубічної структури α -заліза як $\frac{a^2\sqrt{6}}{4}$.

При підрахунку кількості атомів, що припадають на площу структурного трикутника, врахуємо, крім трьох атомів у вершинах трикутника, кожний з яких вносить по 1/6 своєї частини (за аналогією до попередньої структури α -заліза), також три атоми, розташовані по центрах ребер рівностороннього структурного трикутника, кожний з яких віддає розглянутому трикутнику по половинці: $\frac{1}{6} \cdot 3 + \frac{1}{2} \cdot 3 = 2$. У результаті одержимо для даної атомної площини значення ретикулярної щільності $\frac{2 \cdot (a^2 \sqrt{6})}{4}$.

Порівняємо тепер отримані чисельні значення ретикулярних щільностей у порядку їхнього розгляду (2,00:1,41:3,27). Як бачимо, у кристалічній структурі міді найбільш щільнозаселеною виявилася атомна площина, що проходить через три вершини кубічного елементарного осередку (рис. 2.9 в), а самою малонаселеною - друга (діагональна) атомна площина (рис. 2.9 б).

На підставі отриманих даних було б необережним прогнозувати, якими саме гранями буде покритий кристал міді, оскільки, як про це уже неодноразово згадувалося, природне огранування кристала досить мінливе і залежить від безлічі різноманітних факторів (а не тільки від ретикулярної щільності), а сам закон Браве за своїм змістом має статистичний характер.

Корисними можуть виявитися також розрахунки ретикулярних щільностей для кристалічної структури магнію (рис. 2.10 а), де атоми розташовуються паралельними горизонтальними трикутними шарами таким чином, що перший шар повторюється третім шаром, основа елементарного осередку мають форму ромба (із двох рівносторонніх трикутників зі стороною a), а другий шар, що перебуває посередині між основами на висоті $\frac{c}{2}$, зміщений стосовно основ на величину $1/3$ великої діагоналі ромба.

Для базисної площини основи гексагональної призми (рис. 2.10 а) величину ретикулярної щільності визначимо, розділивши три атоми (кожний атом біля вершини гексагона вносить у цей гексагон по одній третині плюс атом у центрі гексагона, тобто $6 \cdot \frac{1}{3} + 1 = 3$) на площу гексагона $\frac{3}{2} a^2 \sqrt{3} = 2,60a^2$, і одержимо в результаті величину $\frac{1,15}{a^2}$.

Для похилої площини (рис. 2.10 б) віднесемо 1,5 атома до площі трапеції $\frac{3}{2} a^2 \sqrt{\frac{3}{4} + \left(\frac{c}{a}\right)^2} = 2,77a^2$ (приймавши відношення $\frac{c}{a} = 1,633$) і одержимо значення ретикулярної щільності $\frac{0,54}{a^2}$.

Для вертикальної площини (рис. 2.10, а) віднесемо єдиний атом (кожний із чотирьох атомів біля вершин прямокутної грані приносить по одній чверті) до площі прямокутника $ac = 1,633a^2$ і одержимо значення ретикулярної щільності $\frac{0,61}{a^2}$.

Таким чином, зіставлення розрахованих значень ретикулярної щільності для різних атомних площин кристалічної структури магнію показує значна перевага горизонтальної базисної атомної площини в порівнянні з іншими площинами.

Для багатьох теоретичних оцінок порівняння ретикулярних щільностей різних атомних площин кристала може становити значний інтерес.

Висновки. Слідом за розгорнутим аналізом зовнішнього огранування кристалів і перерахуванням простих форм і деяких їхніх комбінацій розглянуті деякі найважливіші закони кристалографії, які дозволяють пояснити причини мимовільного природного огранування кристалів з позицій так званої ґраткової теорії.

Якщо закон Гаюї дозволив уперше встановити періодичну внутрішню будову кристалів, то Вейсом були розроблені основні принципи математичного моделювання кристалічних структур, а Браве, затверджуючи ґраткову теорію будови кристалів, розробив конкретні прийоми вибору координатних систем для опису просторового розташування атомів у кристалах, де роль природних осей координат виконують найщільніші атомні ряди.

Застосування системи спеціальних критеріїв для опису кристалічних структур дозволяє використовувати стандартні умови для вибору відповідних координатних систем. Використання кількісної оцінки заселеності атомних площин за допомогою так званих ретикулярних щільностей дозволяє оцінити роль структурного фактора у формуванні властивостей кристала.

Для виявлення щільнозаселених атомних площин порівнюють значення ретикулярних щільностей різних атомних площин кристала (кількість атомів, що припадають на одиницю площі даної атомної площини) і відбирають за відповідними максимальними значеннями.

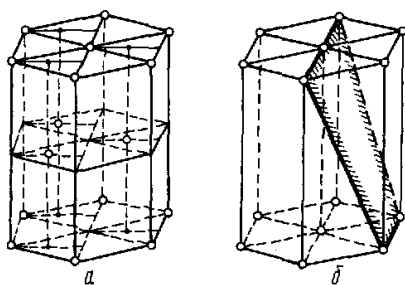


Рисунок 2.10 До визначення ретикулярних щільностей у кристалічній структурі Mg: а-горизонтальна атомна площина (0001); б- похила атомна площина ($\bar{1}2\bar{1}1$) і вертикальна атомна площина ($\bar{1}2\bar{1}0$)