ЛЕКЦИЯ 1

1 ТЕМА. ПОНЯТИЕ КРИСТАЛЛА, ЕГО СВОЙСТВА

Будем рассматривать идеальный кристалл: в структуре нет нарушений, все одинаковые частицы расположены параллельными бесконечными рядами. Между частицами расстояние в большинстве кристаллических веществ составляет десятые доли нанометра, то есть на длине 1 мм в кристалле располагается примерно 10^7 частиц, что можно считать бесконечным рядом.

Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной трансляцией* или периодом идентичности.

Если сдвинуть точки бесконечного ряда на один период идентичности, то ряд совместится сам с собой. Так производится симметричное преобразование, с помощью которого точка повторяется в пространстве. Это преобразование называется *трансляцией.* Повторяя какую-либо точку с помощью трансляций, получим бесконечный периодический ряд идентичных точек на расстояние a, 2a, 3a,…,na. Одинаковые точки, связанные между собой трансляцией, называются *узлами ряда.* Узел не обязательно должен совпадать с материальной точкой (рисунок 2).

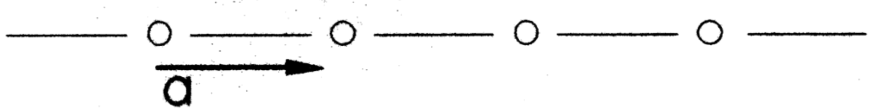


Рисунок 2 – ***Симметричный бесконечный ряд с трансляцией a***

Если повторять одинаковые точки с помощью другой трансляции, не параллельной первой, получим плоскую сетку, которая полностью определяется двумя трансляциями a и b; параллелограммы, вершины которых являются узлами, называются *ячейками сетки.*

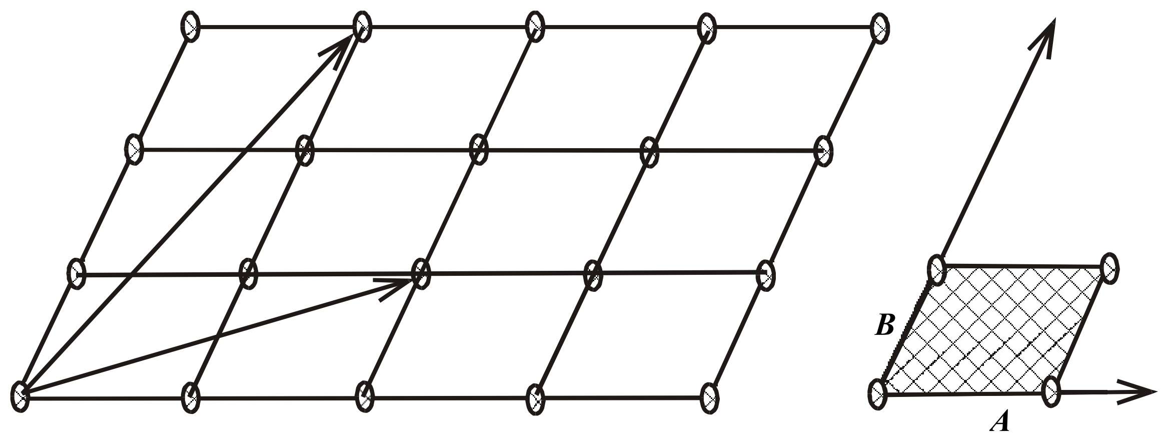
Выберем в плоской сетке элементарную ячейку. Повторяя ее с помощью трансляций, получим плоскую сетку, заполняющую всю плоскость без промежутков. Элементарную ячейку выбирают так, чтобы она удовлетворяла следующим условиям:

a) наилучшим образом отражала симметрию сетки;

b) имела бы прямые углы, если это возможно;

c) обладала бы наименьшей площадью.

Примитивной элементарной ячейкой называется ячейка, внутри которой нет узлов (рисунок 3 б). Каждый узел, находящийся в вершине такой ячейки, принадлежит одновременно четырем другим, значит, на данную ячейку приходится лишь ¼ этого узла, а всего на ячейку 4 * 1/4 = 1 узел. Ячейку, на которую приходится один узел, можно выбрать по-разному, но площади таких ячеек будут одинаковы, потому что площадь, на которую приходится один узел, есть величина постоянная для данной сетки. Число узлов на единицу площади называется *ретикулярной плотностью сетки.*



а) *б)*

Рисунок 3 – ***а) различные основные трансляции;***
б) примитивная элементарная ячейка.

Приложим теперь к произвольной точке три не лежащих в одной плоскости (некомпланарные) трансляции и повторим ее бесконечно в пространстве.

Получаем пространственную решетку, т.е. трехмерную систему узлов (рисунок 4). Тройку трансляций, трансляционную группу, можно выбрать по-разному, но принципы те же, что и при выборе трансляций плоской сетки.

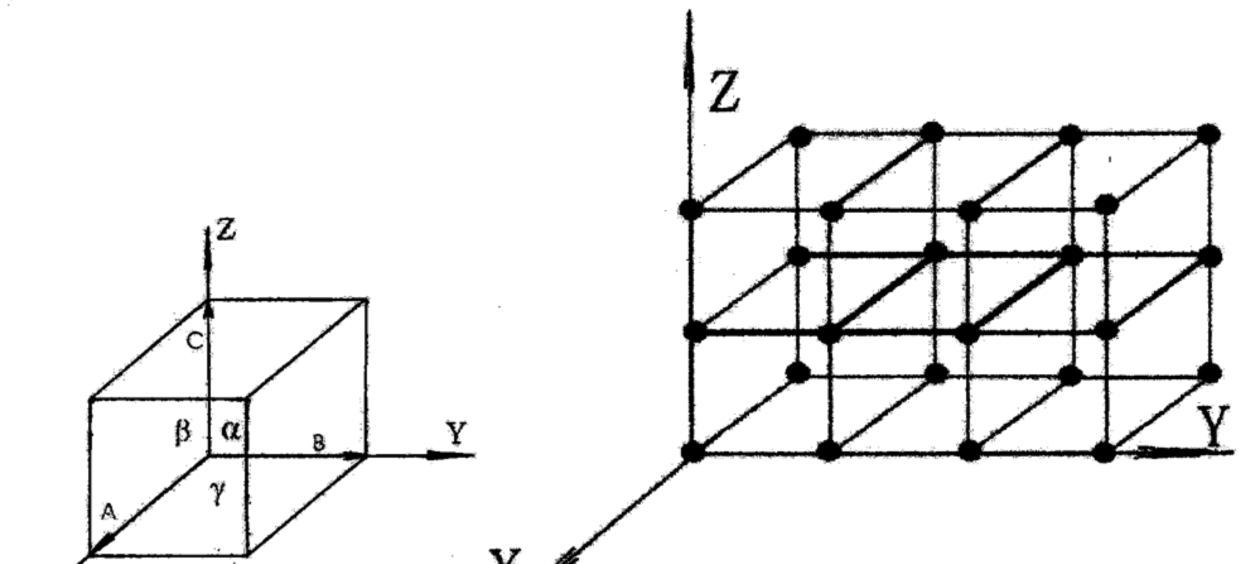


Рисунок 4 – ***Пространственная решетка***

Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a, b, c, называется элементарной ячейкой. Как и в плоской сетке, объем примитивной элементарной ячейки не зависит от ее формы и является величиной постоянной для данной решетки: он равен объему, приходящемуся на один узел.

Таким образом, пространственную решетку можно задать тремя способами:

1) как тройку элементарных некомпланарных трансляций;

2) как систему эквивалентных узлов, преобразованных друг в друга с помощью трех трансляций;

3) как систему одинаковых параллелепипедов, плотно заполняющих пространство и совмещающихся друг с другом с помощью трех трансляций.

За ребра элементарной ячейки, то есть за элементарные трансляции, принимают те направления в пространственной решетке, в которых период трансляции наименьший и которые наилучшим образом отражают симметрию кристалла. Желательно, чтобы трансляции были взаимно перпендикулярны друг другу и имели равный период (это не всегда возможно).

Выбор основных трансляций очень велик, так как ими определяется кристаллографическая система координат. Направления кристаллографических осей совпадают с ребрами элементарной ячейки, а масштабные отрезки по осям – с длинами ребер.

Таким образом, *пространственная решетка*- это бесконечное трехмерное периодическое образование, с помощью которого в кристаллическом пространстве выявляются одинаковые точки.

При этом надо четко понимать, что узел пространственной решетки не обязательно совпадает с материальной точкой (атомом и т. д.). Поясним это на примере (рисунок 5).

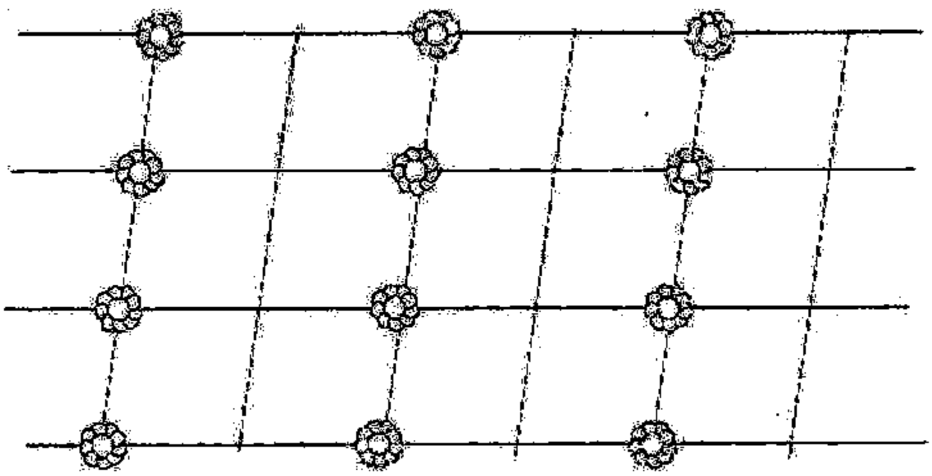


Рисунок 5 – ***Узор и соответствующая ему плоская сетка***

Если узел пространственной решетки (в данном случае, сетки) приложен к цветку, то мы встречаем такой же цветок на месте каждого узла. Если узел приложен к промежутку между цветками, то он отмечает повторяемость промежутков.

Так иллюстрирована разница между двумя основными понятиями: кристаллическая структура и пространственная решетка.

Кристаллическая структура – это конкретное расположение частиц в пространстве.

Пространственная решетка – это способ представления периодичности повторения в пространстве отдельных материальных частиц или групп частиц. При этом узел пространственной решетки не всегда совпадает с материальной частицей. Кристаллическую структуру не следует отождествлять с пространственной решеткой.

Закон постоянства углов. Формула Вульфа-Брегга

Когда кристалл растет, частицы выстраиваются в закономерные и симметричные ряды, сетки, решетки. То есть кристалл растет так, что грани нарастают параллельно самим себе (рисунок 6). Площадь граней, их форма могут в силу различных причин меняться, но взаимный наклон граней кристалла остается неизменным.

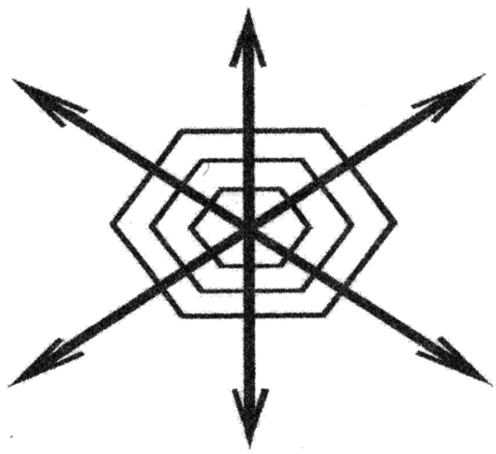


Рисунок 6 – ***Схема параллельного нарастания граней кристалла***

В этом заключается количественный закон кристаллографии, открытый Николаем Стеноном в 1669 г., – *закон постоянства углов*:

Во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями кристаллов постоянны.

(Под одинаковыми условиями подразумеваются температура и давление, то есть если у вещества есть несколько полиморфных модификаций, то речь идет об одной модификации.)

Из этого закона следует, что углы между соответствующими гранями кристаллов одного вещества, несмотря на их внешнее различие (форма, размеры и даже число граней), всегда постоянны.

Закон постоянства углов дает возможность свести все многообразие форм кристаллов к совокупности углов между гранями и изобразить их с помощью проекций. Этот закон сыграл выдающуюся роль в развитии кристаллографии.

До открытия дифракции рентгеновских лучей все кристаллические вещества характеризовали и отличали друг от друга только по углам между гранями. Основным методом диагностики в то время было измерение углов с помощью гониометра (рисунок 7).

Луч света от источника S отражается от грани кристалла K и попадает в зрительную трубу O. Угол между падающим и отраженным лучами измеряется по шкале M, нанесенной на вращающемся лимбе P.

Поворачивая кристалл (или трубу), можно измерить углы между всеми гранями.

Теперь эти углы измеряют с помощью рентгенограмм, причем достаточно иметь не большой кристалл с правильной огранкой, а маленькую крупинку этого вещества.

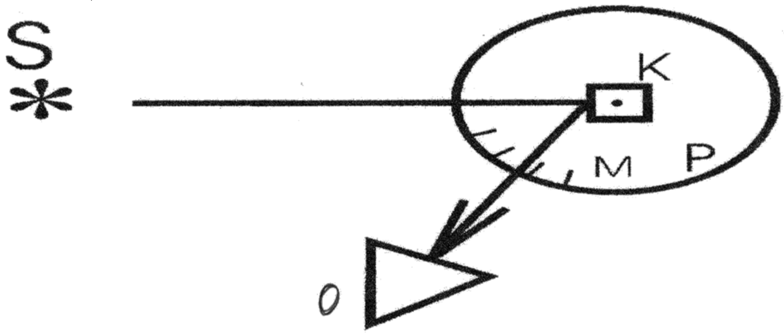


Рисунок 7 - ***Схема измерения углов кристалла с помощью гониометра***

Так как длины волн рентгеновского излучения соизмеримы с межатомными расстояниями в кристаллических веществах, то они являются природными дифракционными решетками.

Схема, поясняющая дифракцию, дана на рисунке 8.

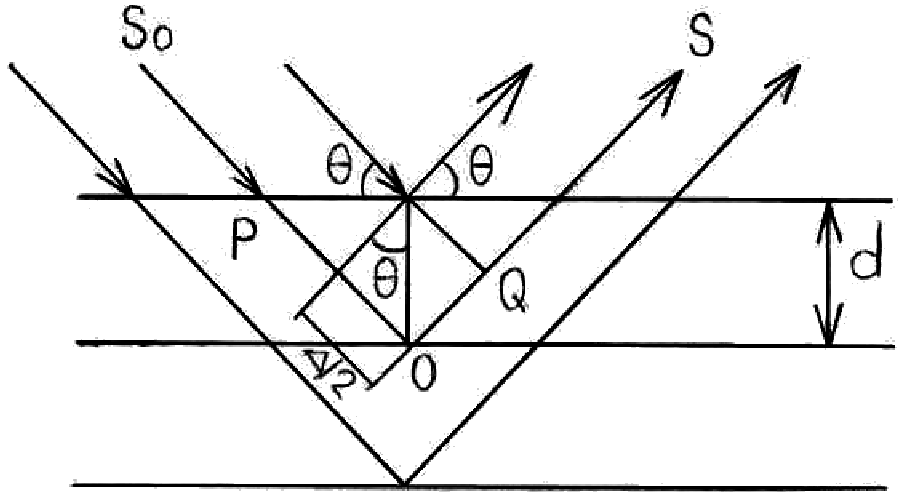


Рисунок 8 - ***К выводу условия Вульфа-Брегга***

So – пучок монохроматических рентгеновских лучей, падающих под углом θ на семейство параллельных атомных плоскостей.

S – пучок дифрагированных лучей.

Дифрагированные лучи усиливают друг друга, если разность хода между ними Δ равна целому числу длин волн, то есть

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

Из рисунка 8 видно, что разность хода между падающим и дифрагированным лучом равна:

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

Чтобы волны, рассеянные двумя соседними плоскими сетками (а значит, и всем семейством параллельных сеток), дали максимум интенсивности, необходимо выполнение основного закона дифракции рентгеновских лучей:

$$2d \sin\theta = n \lambda \qquad (n=1,2,3...).$$

Это равенство выражает *условие Вульфа-Брегга,* открытого независимо В. Брегом и Ю. В. Вульфом в 1913 году.

Иначе говоря, если луч с длиной волны λ падает на совокупность атомных плоскостей, параллельных друг другу и отстоящих на расстоянии d, то он порождает дифрагированный луч под углом θ. Таким образом, плоские сетки в структуре кристалла (они соответствуют граням кристалла) при определенных углах падения способны «отражать» рентгеновские лучи. Эти «отражения» (точнее максимумы интенсивности дифрагированных лучей) регистрируются, эти дифрактограммы (лауэграммы и др.) отображают закономерность и симметрию кристалла, дают возможность измерить межплоскостные расстояния d, углы между гранями и т.д. и, следовательно, диагностировать кристаллические вещества. В настоящее время рентгеноструктурный анализ, в основе которого лежит закон Вульфа-Брегга, является основным методом изучения кристаллических фаз.