

ЛЕКЦИЯ №1

1.1. Описание структуры кристаллов

Кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы - *элементарные ячейки кристалла*, состоящие из одного, в простейшем случае, или нескольких атомов каждая.

Элементарная ячейка в общем случае имеет форму косоугольного параллелепипеда. Все расположенные в ней атомы принято называть *базисом элементарной ячейки* кристалла. Закономерности строения элементарной ячейки и базиса, в частности степень их симметричности определяет многие свойства кристалла, в первую очередь электрические, магнитные и механические. Элементарная ячейка может содержать как один, так и несколько атомов. Так у многих металлов, например железа, хрома, меди, серебра, она состоит из одного атома. В тех случаях когда, кристалл состоит из нескольких химических элементов, например, натрия и хлора, элементарная ячейка будет содержать как минимум два атома: натрия и хлор. Широко распространены кристаллы с элементарной ячейкой, состоящей из нескольких сцепленных друг с другом молекулярных групп, например кристаллы льда или же многих магнитных материалов. Существуют кристаллы, например, белковые, элементарная ячейка которых состоит из молекул, содержащих несколько тысяч атомов.

Выбор элементарной ячейки. Описание структуры любого кристалла можно и принято проводить, охарактеризовав его элементарную ячейку. Ясно, что выбрать элементарную ячейку одного и того же кристалла можно несколькими способами (рис. 1.1). При таком выборе стремятся к наиболее простой форме ячейки, в частности к наибольшему числу прямых углов, а также к минимальности ее объема. Ячейку с наименьшим объемом принято называть *примитивной элементарной ячейкой*. Однако часто выбирают элементарную ячейку большего объема, но более простой формы, содержащую несколько наборов атомов, формирующих базис элементарной ячейки. На рис. 1.1 изображена кристаллическая решетка α -железа. Проще всего ее представить как пространство, заполненное кубиками, в углах (1) и в центре (2) которых расположены атомы железа. Такую очень распространенную решетку принято называть объемно-центрированной кубической (ОЦК). Элементарную ячейку можно выбрать как косоугольный параллелепипед (б) с квадратным основанием. Однако за элементарную удобнее выбрать ячейку в 2 раза большего объема, но со всеми прямыми углами (а), она гораздо нагляднее, лучше

отражает симметричность в расположении атомов, ее легче анализировать математически.

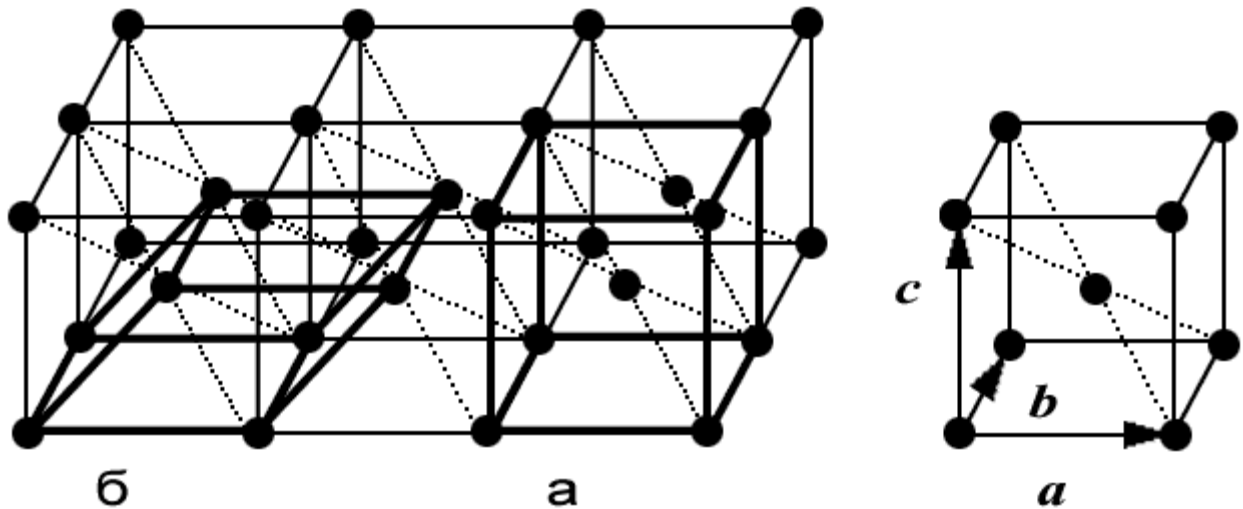


Рис. 1.1.
Выбор элементарной ячейки ОЦК решетки.

Выбранную элементарную ячейку характеризуют тремя **векторами основных трансляций** $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ совпадающими с ее тремя ребрами, сходящимися в одной точке. Две точки с радиус-векторами \vec{r} и \vec{r}' , связанные соотношением $\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, где n_1, n_2, n_3 - целые числа, описывают одну и ту же точку базиса, но в разных элементарных ячейках кристалла. В таком случае удобно подробно охарактеризовать расположение атомов базиса в пределах одной элементарной ячейки, а всю структуру кристалла получить трансляцией - "тиражированием" данной ячейки, осуществляя параллельные переносы на векторы $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, называемые **векторами трансляций**. Можно сказать, что для полного описания структуры кристалла достаточно задать: 1) пространственную решетку, получаемую путем параллельных переносов на все векторы \vec{T} одной точки и 2) базис.

Пространственную решетку обычно характеризуют тремя векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, задав их длины a, b, c называемые **периодами кристаллической решетки** и углы α, β, γ между ними; именно эти параметры обязательно содержатся во всех справочниках по структуре веществ [2,3].

Базис принято задавать, описав положения всех атомов в одной ячейке набором радиус-векторов $\vec{r}_i = x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c}$, числа x_i, y_i, z_i задают положения атомов в долях соответственно векторов $\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}$.

Число атомов в базисе удобно подсчитывать, просуммировав все атомы, отсеченные гранями ячейки и оказавшиеся внутри ячейки, складывая также и "половинки", "четвертинки" и "восьмушки" попавших внутрь атомов. В случае ячейки на рис. 1.1(б) внутрь ячейки попадает 8 восьмушек "угловых" атомов, считают, что такой базис состоит из 1 атома с координатами $0;0;0$. Заметим, что в кристаллографии координаты атомов не заключают в круглые скобки, поскольку, как увидим далее, круглыми скобками принято обозначать кристаллические плоскости. В случае же ОЦК решетки (см. рис. 1.1 (а)) внутрь ячейки попадает один центральный и 8 восьмушек "угловых" атомов, то есть базис состоит из двух атомов: один занимает положение 1 с координатами $0;0;0$, а второй - $1/2;1/2;1/2$.

Структура очень многих соединений ($CsCl$, $FeCo$, $CuZn$ и многие другие) аналогична рассмотренной: положение 1 занимают атомы одного элемента, а положение 2 - другого (см. рис. 1.1 (а)), отличаются они лишь длиной ребра куба, называемой *периодом кубической кристаллической решетки*. Такую элементарную ячейку называют *структурой типа цезий хлор*.

Симметрия кристаллических решеток. Кристаллические решетки большинства веществ имеют как правило несколько *элементов симметрии*. Существует несколько элементов симметрии. С элементом симметрии связана операция симметрии, при выполнении которой пространственная решетка переходит сама в себя. Элементом симметрии часто бывает поворотная ось на углы $2\pi/2; 2\pi/3; 2\pi/4; 2\pi/6$, называемая соответственно *осью вращения* (или *поворотной осью*) 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядка. Приведенные на рис. 1.1 (а) и 1.2 решетки имеют много осей вращения, например оси четвертого порядка, оси третьего порядка, второго порядка. Другими элементами симметрии являются *плоскость симметрии* (часто ее называют *зеркальной плоскостью*) и *центр симметрии* (часто его называют *центром инверсии*).

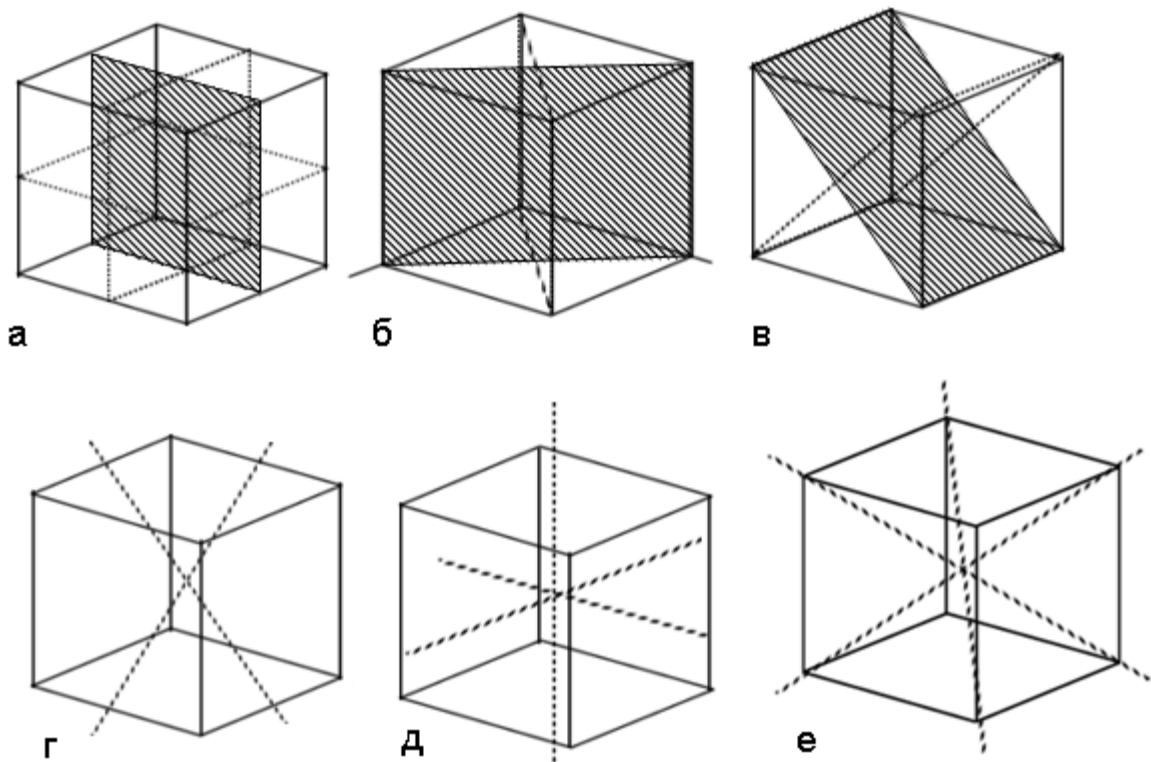
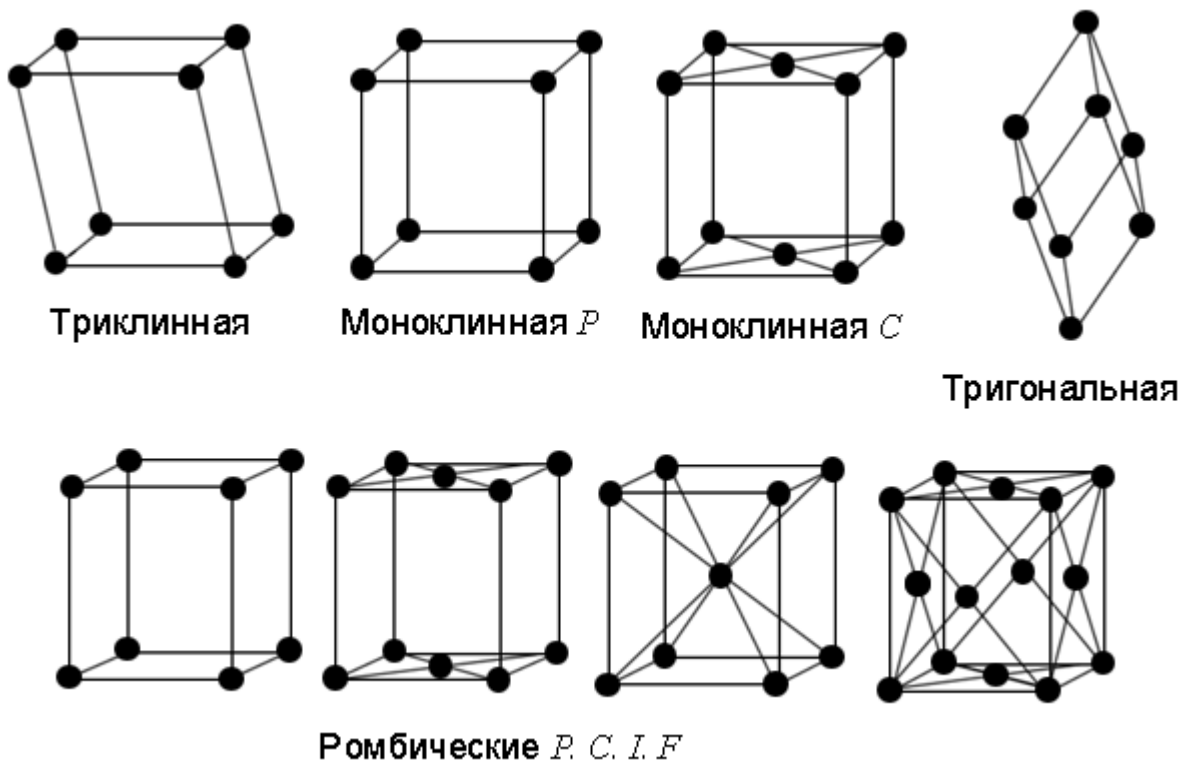


Рис. 1.2.

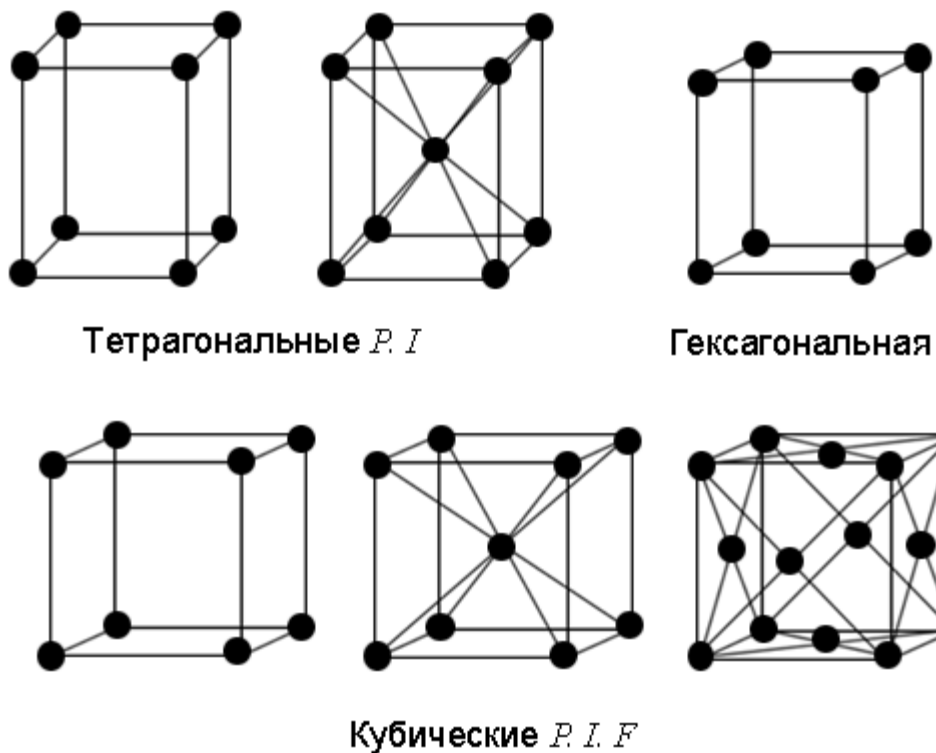
Элементы симметрии куба: а) 3 плоскости симметрии, перпендикулярные ребрам куба; б, в) 4 из 6 плоскостей симметрии, перпендикулярные диагонали граней куба г) 2 из 6 осей симметрии 2-го порядка, параллельные диагоналям граней куба, перпендикулярные ребрам; д) 3 оси симметрии 4-го порядка, перпендикулярные граням куба и проходящие через их центры, е) 3 оси симметрии 2-го порядка, параллельные диагоналям куба, проходящие через его вершины.

Кубическая решетка (рис. 1.2) имеет три плоскости симметрии, параллельные граням, шесть диагональных плоскостей симметрии, перпендикулярных диагоналям граней, три оси четвертого порядка, шесть осей второго порядка, четыре оси третьего порядка и центр симметрии в центре куба. Существует строгая математическая теория групп, которая описывает в частности допустимые наборы операций симметрии кристаллической решетки [4].

Типы кристаллических решеток. С помощью теории групп было показано, что все многообразие кристаллов может быть описано с помощью 14 типов кристаллических решеток (*решеток Браве*), изображенных на рис. 1.3. Их принято группировать в семь систем, различающихся видом элементарной ячейки: триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную и кубическую. Каждая система имеет свои соотношения между величинами a, b, c и α, β, γ , приведенными в табл. 1. Некоторые из этих решеток имеют разновидности: примитивная - P , объемноцентрированная (ОЦ) - I , гранецентрированная (ГЦ) - F и с одной парой центрированных противоположных граней - C .



*Рис. 1.3а.
Решетки Браве.*



*Рис. 1.3б.
Решетки Браве.*

1. В *триклинной системе* как все углы не равны друг другу так и все длины сторон не равны друг другу. Данная решетка имеет центр симметрии в центре элементарной ячейки.

2. В *моноклинной системе* ячейка имеет форму прямой призмы с ребрами разной длины. Ячейка может быть с центрированными основаниями прямой призмы C и примитивной P . У такой решетки добавляются элементы симметрии: плоскость симметрии, параллельная основанию прямой призмы, и ось вращения 2-го порядка, проходящая через середины оснований.

3. В *ромбической системе* ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами разной длины. Ячейка имеет все 4 разновидности: P, I, F, C . У такой решетки еще больше элементов симметрии: три плоскости симметрии, параллельные граням, и три оси вращения 2-го порядка, проходящие через середины противоположных одинаковых граней.

4. В *тетрагональной системе* ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием. Ячейка может быть примитивной P и ОЦ I . По сравнению с предыдущей решеткой у нее появляется ось вращения 4-го порядка и несколько плоскостей симметрии.

5. В *кубической системе* ячейка имеет форму куба. Ячейка может быть с центрированными гранями куба (*ГЦК - гранецентрированный куб*) или центром (*ОЦК - объемноцентрированный куб*). Это самая симметричная решетка, элементы симметрии которой мы рассматривали выше (см. рис. 1.2).

6. В *гексагональной системе* ячейка имеет форму прямой призмы с ромбом в основании, причем угол в ромбе равен 60 градусам. Часто рассматривают утроенную ячейку (см. рис. 1.4), имеющую вид правильной шестигранной призмы с осью симметрии шестого порядка (отсюда и ее название).

7. В *тригональной системе* ячейку принято выбирать в виде ромбоэдра, все грани которого - одинаковые ромбы с углом при вершине $\neq 90^\circ$. Заметим, что в случае ОЦК и ГЦК решеток можно выбрать элементарную тригональную ячейку с объемом в 2 и 4 раза меньшим, чем выбранная кубическая (см. задачу. 1.1).

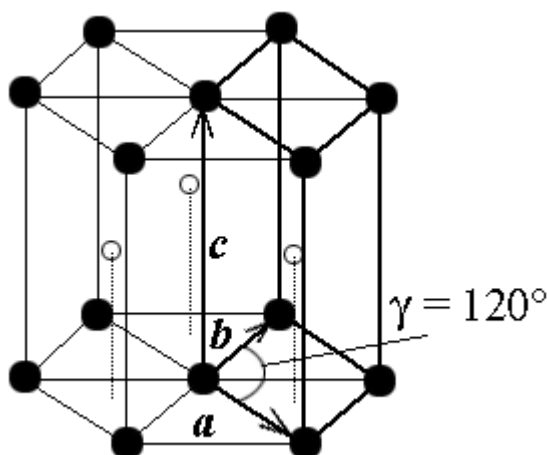


Рис. 1.4а.
Элементарные ячейки гексагональной решетки.

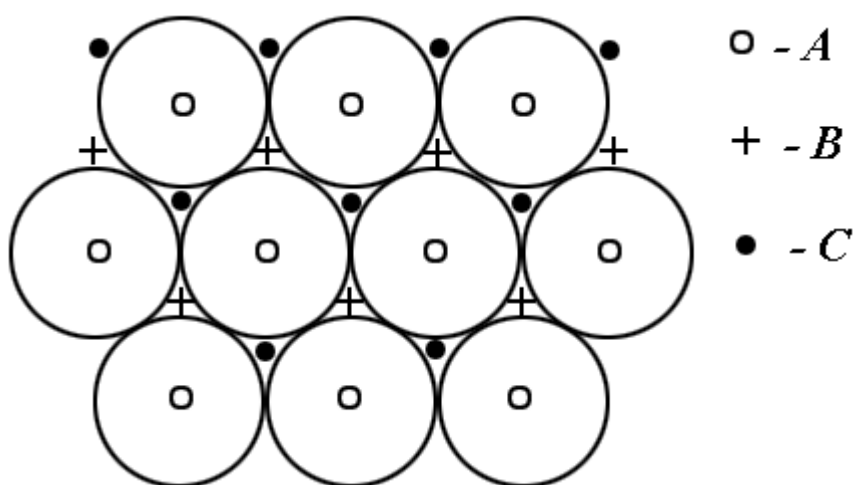


Рис. 1.4б.
Варианты расположения атомов в плотноупакованных структурах (б).

Все другие "типы" решеток которые, казалось бы должны существовать, например изображенная на рис. 1.1 решетка "б" с квадратом в основании, могут быть сведены выбором других векторов $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ к одному из указанных выше типов.

Симметрия решетки определяет анизотропию (различные значения по различным направлениям) физических свойств. Анизотропия некоторых физических свойств может быть предсказана по виду элементарной ячейки. Например для ромбической, моноклинной и триклинной решеток, обладающих сравнительно малым числом элементов симметрии, наблюдается анизотропия многих характеристик, рассмотренных в главах 3-5, например относительной электрической проницаемости, коэффициента теплопроводности. Эти характеристики веществ обычно описывают матрицами второго порядка [4-6]. В случае симметричной кубической решетки эти величины могут превратиться в скалярные; в случае тетрагональной или гексагональной решетки свойства кристалла могут оказаться

одинаковыми в плоскости перпендикулярной ребру c . Достаточно подробно связь симметрии кристаллической решетки с симметричностью тензоров, описывающих различные физические свойства, рассматривается в литературе по кристаллографии, например [4-6].

Ячейка Вигнера-Зейца. Существует способ выбора элементарной ячейки, называемой *ячейкой Вигнера-Зейца*, используемой в последующих главах для анализа движения частиц в кристалле. Для выбора ячейки выделяют область пространства "более приближенную" к данному узлу кристаллической решетки, чем к другим. Для этого соединяют выбранный узел с одним из ближайших (или иногда также и следующими за ближайшими) его соседей отрезком, находят его середину и через нее проводят перпендикулярную данному отрезку плоскость, делящую пространство на два полупространства. Выделяют полупространство, содержащее выбранный узел. Такую операцию повторяют со всеми соседями выбранного узла. Пересечение всех выделенных полупространств и даст ячейку Вигнера-Зейца. Можно легко показать, например, что в случае примитивных кубической, тетрагональной и ромбической решеток ячейка Вигнера-Зейца по форме и размерам совпадает с элементарной ячейкой, а ее центр совпадает с узлом решетки. В случае ОЦК и ГЦК решеток ячейка Вигнера-Зейца имеет более сложную форму [1].

Направление в кристаллической решетке. *Направление в кристаллической решетке* задают координатами их направляющего вектора в базисных векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, обычно их заключают в квадратные скобки. При этом знак минуса в случае отрицательности координаты изображают над числом. Наиболее важные направления задаются как правило целыми числами. На рис. 1.2 направление $[100]$ параллельно ребру куба, направление $[111]$ параллельно пространственной диагонали куба, а направления $[\bar{1}10]$ и $[110]$ - диагоналям его нижнего основания. Некоторые направления в силу симметричности решетки, например кубической, физически равноценны, например $[110]$, $[101]$, $[011]$ и $[\bar{1}10]$. Для описания такого семейства направлений используют треугольные скобки $\langle 110 \rangle$.

Кристаллографические плоскости. В кристалле большое значение имеют особые *кристаллографические плоскости*, проходящие через узлы кристаллической решетки. Именно кристаллографические плоскости, на которых расположено большое количество узлов кристаллической решетки, важны как для предсказания огранки кристалла, так и при рассмотрении движения частиц в нем (см. [разд. 1.3](#) и главы 3 и 4).

Кристаллографические плоскости принято описывать *индексами Миллера* - набором трех целых чисел, заключенных в круглые скобки (hkl) . Знак минус отрицательного индекса принято ставить над ним. Эти индексы имеют простой геометрический смысл. Если вдоль трех координатных осей, заданных векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, отложить соответственно отрезки с длинами $a/h, b/k, c/l$ (см. рис. 1.5), то получившиеся три точки однозначно зададут проходящую через них плоскость (hkl) . На рис. 1.6 показаны плоскости $(100), (200), (\bar{1}10), (110), (111)$. Заметим, что параллельно изображенной на рис. 1.5 плоскости можно провести много параллельных плоскостей проходящих через узлы кристаллической решетки, откладывая по осям отрезки с длинами $na/h, nb/k, nc/l$ (n - целое число) расстояние между такими ближайшими плоскостями называется межплоскостным расстоянием d_{hk} системы плоскостей (hkl) . Величину d_{hk} удобно вычислять как расстояние от точки (000) до ближайшей к ней плоскости (hkl) (см. рис. 1.5). В кристаллах с кубической ячейкой индексы Миллера плоскости совпадают с координатами направления вектора нормали к ней, в случае других ячеек это как правило не так.

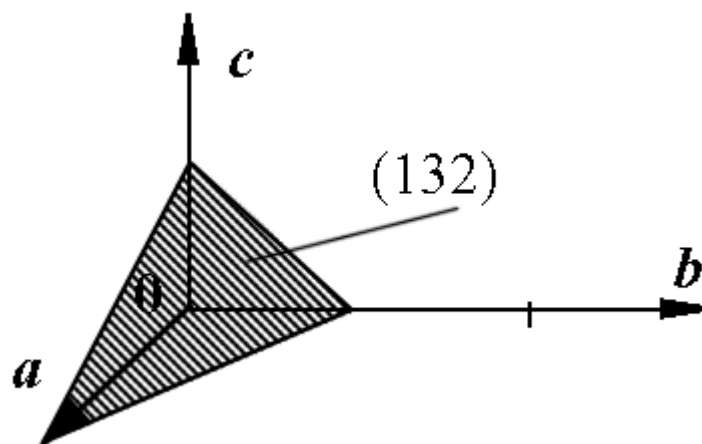


Рис. 1.5.
Геометрический смысл индексов Миллера плоскости в кристалле.

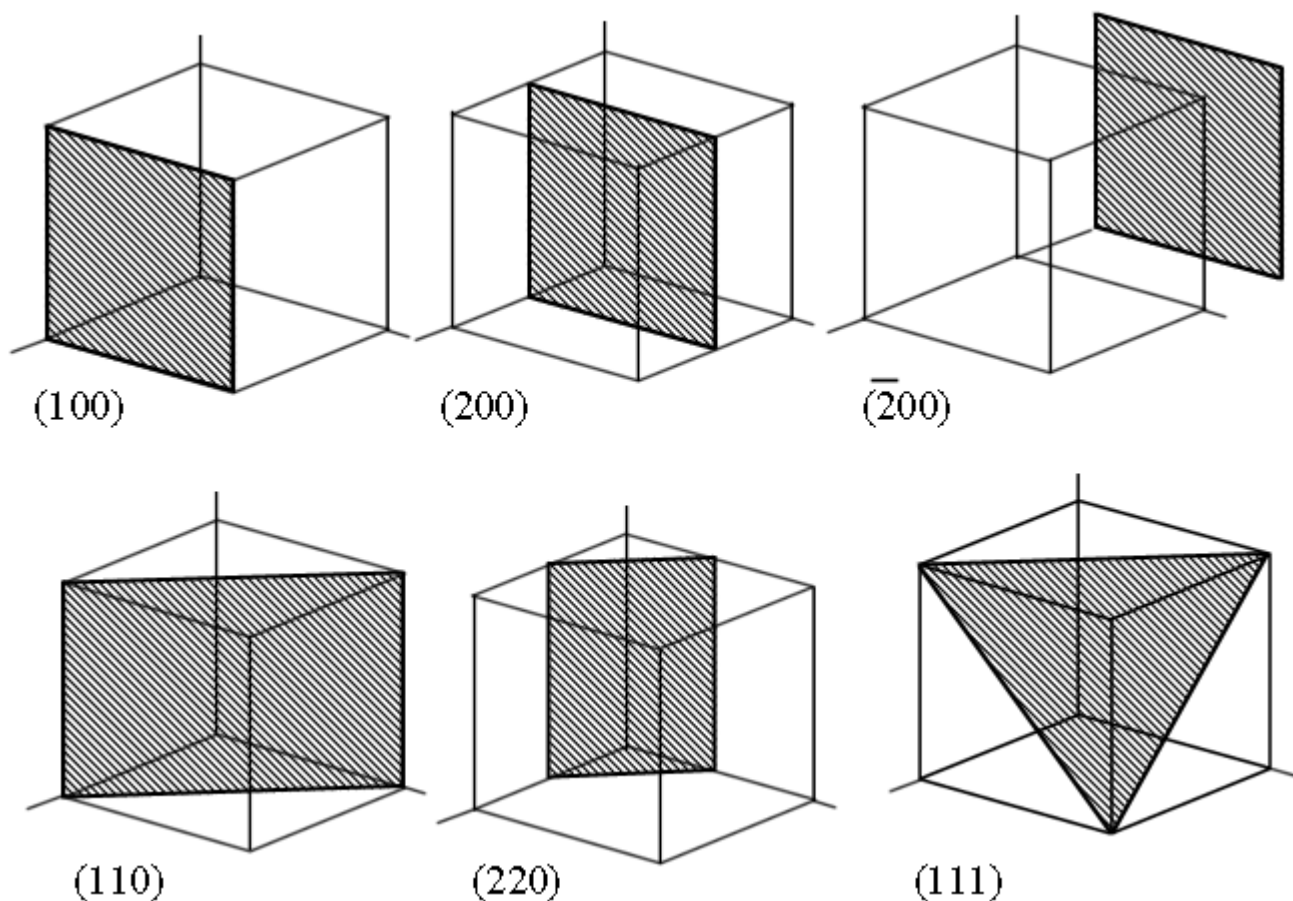


Рис. 1.6.

Некоторые кристаллографические плоскости кубической решетки.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся структуры.

Гранецентрированная кубическая решетка характеризуется ячейкой изображенной на рис. 1.7. Узлы расположены по углам куба и по центрам его граней. Всего в ячейке получается 4 узла (8 восьмушек и 6 половинок). Видно, что каждый атом в ней имеет 12 ближайших соседей на расстоянии $a/\sqrt{2}$. Такую решетку имеют многие металлы (железо, кобальт, медь и многие другие), их атомы расположены в узлах рассмотренной решетки. Заметим, что, строго говоря, базис ГЦК решетки Браве (рис. 1.3) состоит из одного атома, хотя чаще выбирают ячейку в виде куба, как это сделано выше, и рассматривают базис из 4 атомов. Как увидим ниже, многие структуры как бы состоят из нескольких смещенных относительно друг друга ГЦК решеток.

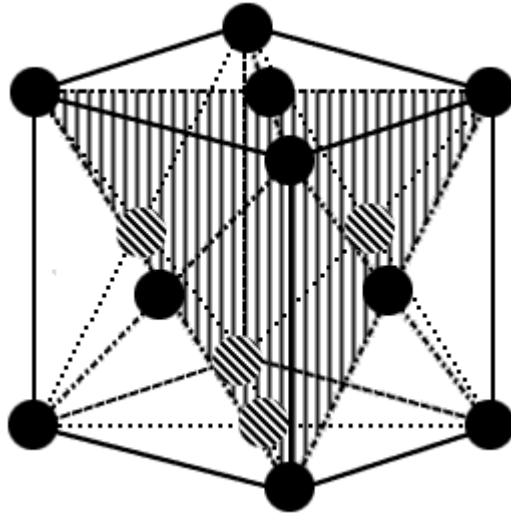


Рис. 1.7.
Элементарная ячейка ГЦК решетки.

Структура типа NaCl (рис. 1.8) может быть представлена как решетка ГЦК с атомами натрия по узлам и атомами хлора, смещенными относительно них на $1/2$ пространственной диагонали. Базисом ГЦК решетки Браве в таком случае будут два атома: натрия с координатами $0;0;0$ и хлора с координатами $1/2;1/2;1/2$. Чаще за элементарную ячейку берут куб с базисом из 8 атомов, содержащий 4 атома натрия и 4 атома хлора с координатами:

$\text{Na} : 0\ 0\ 0; 1/2\ 1/2\ 0; 1/2\ 0\ 1/2; 0\ 1/2\ 1/2;$

$\text{Cl} : 0\ 0\ 1/2; 0\ 1/2\ 0; 1/2\ 0\ 0; 1/2\ 1/2\ 1/2.$

Такую структуру, имеют многие кристаллы ($\text{KCl}, \text{KBr}, \text{PbS}, \text{MgO}$ и др.), отличающиеся лишь периодом решетки a .

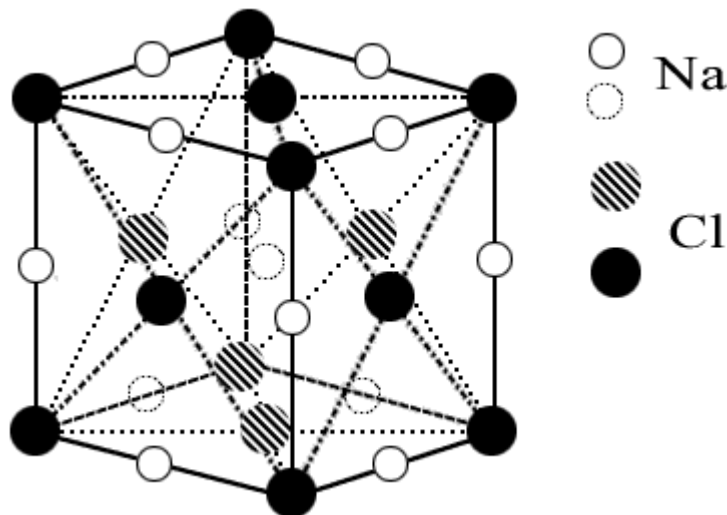


Рис. 1.8.
Элементарная ячейка NaCl

Структура алмаза (рис. 1.9) может быть представлена как решетка ГЦК с атомами по узлам и смещенными относительно них на $1/4$ пространственной

диагонали. Базисом такой ГЦК решетки Браве будут два атома: с координатами $0;0;0$ и $1/4;1/4;1/4$. Часто за элементарную ячейку алмаза выбирают куб с базисом из 8 атомов с координатами:

для четырех атомов несмещенной ГЦК решетки:

$0\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 1/2; 1/2\ 0\ 1/2; 1/2\ 1/2\ 0$

для четырех атомов смещенной ГЦК решетки:

$1/4\ 1/4\ 1/4; 1/4\ 3/4\ 3/4; 3/4\ 1/4\ 3/4; 3/4\ 3/4\ 1/4$.

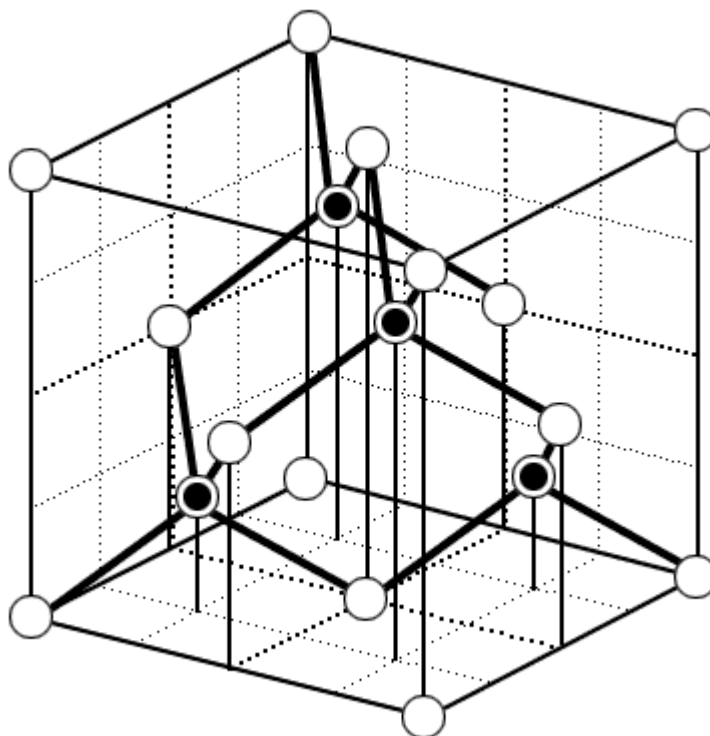


Рис. 1.9.

структура алмаза (и светлые и темные шарики - атомы углерода) и сульфида цинка (темные шарики - атомы цинка).

Можно показать, что каждый атом углерода окружен четырьмя ближайшими соседями на расстоянии $1/4$ длины пространственной диагонали, расположенными относительно него как углы правильного тетраэдра относительно его центра (см. задачу 1.2), с ними он соединен ковалентными связями, образующими равные углы друг с другом (см. след. раздел). Помимо углерода (алмаза) такую структуру имеют четырехвалентные полупроводники кремний и германий.

Структура типа сульфида цинка (кубическая модификация) получается из описанной выше структуры алмаза если атомы цинка поместить в "несмещенную решетку", а атомы серы - в "смещенную". В такой структуре каждый атом одного сорта (серы, например) находится рядом с четырьмя ближайшими соседями - атомами другого сорта (атомы цинка), с которыми он соединен ковалентными связями, образующими равные углы друг с другом.

Гексагональная структура изображена на рис. 1.4. Удобно изображать три элементарные ячейки, тогда структура напоминает слоистые пчелиные соты. Многие вещества обладают такой структурой, в которой группы атомов образуют в пространстве правильные шестиугольники. Часто встречается разновидность этой структуры: *гексагональная с плотной упаковкой* (ГПУ). Ее можно представить слоями (см. рис.1.4 б): первый слой (А) - атомы-шары, расположенные плотно шестигранниками по узлам нижней плоскости. Атомы второго слоя (В) располагаются по центрам трех "ячеек" в "ямках" между атомами нижнего слоя, касаясь их. Атомы третьего слоя располагаются как на рис.1.4 над атомами первого слоя и в ямках между атомами второго слоя. Наблюдается периодичность укладки слоев в направлении вектора \vec{c} с периодом c : *АВАВАВАВ...* В итоге получается плотноупакованная структура шаров, в которой у каждого шара имеется по 12 ближайших соседей на расстоянии равном двум радиусам шаров. Можно вычислить, что в такой структуре отношение $c/a = (8/3)^{1/2} = 1,633$. Многие металлы имеют такую структуру, правда с несколько отличающимся отношением c/a , равным, к примеру 1,622 для *Co*, 1,623 для *Mg*, 1,586 для *Ti*.

Заметим, что существует еще один способ укладки шаров: два первых слоя укладываются как и прежде, а третий (С) укладывают в другие ямки, так, что атомы третьего слоя окажутся в местах, отмеченных на рис. 1.4 крестиками. Четвертый слой укладывают как первый, пятый как второй и так далее. Наблюдается периодичность укладки слоев в направлении вектора \vec{c} с периодом $c\sqrt{3}/2$: *АВСАВСАВС...* Получается еще один способ плотной укладки шаров с числом ближайших соседей равным 12. Можно показать, что такая структура соответствует рассмотренной выше ГЦК решетке (см. рис. 1.7), направление [111] которой совпадает с направлением вектора \vec{c} на рис. 1.4.

Рассмотренные ГПУ и ГЦК структуры очень похожи, отличаются они лишь чередованием слоев плотноупакованных атомов, энергии их образования должны быть почти одинаковыми. Поэтому многие металлы имеют при слегка меняющихся условиях (например, при разных температурах) ГПУ и ГЦК решетки. Например, неодим имеет при низких температурах решетку ГЦК, а при высоких - ГПУ.

Некоторые металлы и сплавы имеют *дефекты упаковки* рассмотренных выше слоев атомов (см. рис. 1.4), когда слои укладываются с нарушением их порядка, например *АВСАВААВС...* В результате решетку нельзя строго говоря считать ни как ГПУ, ни как ГЦК.

Многие вещества имеют при разных условиях (например, температуре, давлении) разные кристаллические решетки. Так железо при комнатной температуре имеет решетку ОЦК, при температурах 910-1400 °С - ГЦК, а при еще более высоких температурах - опять ОЦК. Часто две решетки сосуществуют в одном куске вещества: одна как равновесная, а другая - как метастабильная, не успевшая перестроиться в равновесную. Такая ситуация наблюдается, например, в сталях (сплавах Fe-C) после их закалки: выдержке при температуре существования ГЦК решетки и быстрого охлаждения до комнатной температуры, когда стабильной оказывается ОЦК решетка. После закалки получается сложная система областей вещества с ОЦК и ГЦК решетками. Форма и расположение этих областей вещества с разными решетками определяет многие свойства материала.

Задачи к [разделу 1.1](#).

Задача 1.1. Показать, что в качестве примитивной элементарной ячейки ОЦК решетки можно выбрать тригональную ячейку, построенную на векторах $\vec{a} = (1/2; -1/2; 1/2)$; $\vec{b} = (-1/2; 1/2; 1/2)$; $\vec{c} = (1/2; 1/2; -1/2)$, для чего необходимо найти длины ее ребер и углы между ними. Показать, что объем этой примитивной ячейки равен половине объема соответствующей ячейки ОЦК решетки.

Решение. Выберем оси координат вдоль ребер куба, а за единицу измерения длины по осям выберем длину ребра куба a_c .

В такой системе координат длина вектора вычисляется по формуле:

$$|a| = a_c \cdot \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = a_c \cdot \sqrt{3/4}$$

Косинус угла φ между векторами \vec{a} и \vec{b} найдем по формуле

$$\cos(\varphi) = (\vec{b} \cdot \vec{a}) / (|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|) = (-1/4) / (3/4) = -1/3; \quad \varphi \approx 110^\circ$$

Объем выбранной элементарной ячейки - параллелепипеда, построенного на векторах, можно найти как смешанное произведение этих векторов, как определитель, строками которого являются координаты этих трех векторов:

$$V_{\text{эл}} = a^3 \begin{vmatrix} 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix} = a^3 / 2$$

Объем ячейки равен половине объема ОЦК ячейки, которая содержала 2 атома. Выбранную ячейку можно считать примитивной.

Заметим, что применение простых известных формул аналитической геометрии справедливо, если система координат, в которой проводятся расчеты - прямоугольная и ее орты имеют одинаковую длину. Такой системой может служить использованная в задаче система координат.

Аналогичным способом можно показать, что в качестве примитивной элементарной ячейки ГЦК решетки можно выбрать тригональную ячейку с объемом в 4 раза меньшей, чем кубическая, построенную на векторах $\vec{a} = (1/2; 1/2; 0)$; $\vec{b} = (0; 1/2; 1/2)$; $\vec{c} = (1/2; 0; 1/2)$ (см. рис. 8).

Задача 1.2. Показать, что в кристаллической решетке алмаза (рис. 9) каждый атом с координатами $1/4, 1/4, 1/4$ (а можно показать, что и каждый атом) окружен четырьмя ближайшими соседями и что ковалентные связи с ними образуют равные углы.

Решение. Ближайшие соседи выбранного атома с координатами $1/4, 1/4, 1/4$ имеют координаты $0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 1/2$ в случае выбора векторов $\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}$ на трех ребрах куба длины a . Расстояние от выбранного атома до этих атомов вычисляется по формуле аналитической геометрии

$$\rho = a \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

и окажется равным $a\sqrt{3}/4$ для всех ближайших соседей.

Чтобы найти угол φ между ковалентными связями сначала найдем координаты векторов \vec{b}_i с началом в центре выделенного атома и концами в центрах ближайших соседей с номером i , а затем найдем $\cos(\varphi)$ по формуле

$$\cos(\varphi) = (\vec{b}_i \cdot \vec{b}_j) / (|\vec{b}_i| \cdot |\vec{b}_j|)$$

Замечание. Такие простые формулы вычисления расстояний и углов справедливы только для кубической элементарной ячейки, поскольку только для нее векторы основных трансляций $\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}$ перпендикулярны друг другу и имеют равные длины (что предполагается в аналитической геометрии!). В случае некубических элементарных ячеек формулы расчета сильно усложняются [10].

1.2. Физические механизмы образования кристаллов.

В настоящее время известны тысячи кристаллических веществ, это и сравнительно простые металлы и их сплавы и кристаллы со сложной структурой, уникальные свойства которых обусловлены особым расположением большого числа атомов. Между тем состоят все эти кристаллы всего из нескольких десятков сортов

атомов, но по-разному расположенных относительно друг друга. Известно, что электромагнитное взаимодействие между атомами заставляет атомы объединяться и формировать разные типы кристаллической решетки. В этом процессе главную роль играет электростатическая энергия взаимодействия зарядов, а в некоторых случаях и энергия магнитного взаимодействия, хотя вклад ее много меньше. Как перечисленные взаимодействия, так и атомные оболочки обладают определенной "симметричностью" и поэтому атомы объединяются как правило в весьма симметричные структуры, главные из которых были рассмотрены в предыдущем разделе. По этой же причине разные, но близкие по характеристикам атомы, формируют кристаллические решетки, в которых атомы расположены идентично. Знание этих общих закономерностей построения кристаллов позволяет часто предсказывать новые структуры и материалы или улучшать физические свойства уже существующих материалов.

В настоящее время по характеру связи атомов выделяют 5 типов кристаллов: 1) ионные кристаллы 2) ковалентные кристаллы, 3) металлические кристаллы, 4) молекулярные кристаллы с водородными связями, 5) Ван-дер-Ваальсовы кристаллы. Все эти типы, кроме последнего играют очень большую роль в природе и в современной технике. Деление это весьма условно, существуют кристаллы которые можно считать переходными между этими типами, встречаются кристаллы в которых часть связей ковалентная, а часть - водородная. Остановимся на них подробнее.

Ионные кристаллы. *Ионные кристаллы* формируются под влиянием электростатического притяжения разноименно заряженных и отталкивания одноименно заряженных ионов. Типичным примером могут служить вещества $NaCl$ и $CsCl$, рассмотренные в [разд. 1.1](#). Каждый положительно заряженный ион (Cs, Na) стремится окружить себя отрицательно заряженными ионами (Cl), а отрицательные ионы окружают себя положительными ионами. Ионы могут сближаться до тех пор пока не начнется перекрытие их электронных облаков, в этом случае появляются силы отталкивания, имеющие квантовую природу. В результате очень часто формируются структуры, изображенные на рис. 1 и 8. В кристаллах $CsCl$ каждый ион окружен восемью ионами противоположного знака, расположенными симметрично и на расстоянии $a\sqrt{3}/2$ от него; далее на расстоянии a располагаются 6 ионов того же знака, что и рассматриваемый, и так далее. В кристаллах $NaCl$ у каждого иона - шесть ближайших соседей - ионов противоположного знака на расстоянии $a/2$, далее на

расстоянии $a\sqrt{2}$ располагаются 12 ионов того же знака и так далее. Видна тенденция, что ближе к выбранному иону оказываются ионы противоположного знака. Такое расположение дает выигрыш в электростатической энергии по сравнению с ионами, удаленными друг от друга.

Рассчитаем выигрыш в электростатической энергии и связанную с ним энергию связи ионов в кристалле. В таких расчетах рассматривают потенциальную энергию парного взаимодействия двух ионов с зарядами q_1 и q_2 , расположенными на расстоянии r друг от друга:

$$W(r) = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 r) + C / r^{12} \quad (1.1)$$

Первое слагаемое описывает энергию кулоновского притяжения или отталкивания ионов, а второй - весьма точно описывает отталкивание ионов из-за перекрытия их электронных облаков. Параметр C подбирают по результатам сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными. Типичный вид функции $W(r)$ и обоих ее слагаемых представлен на рис. 10.

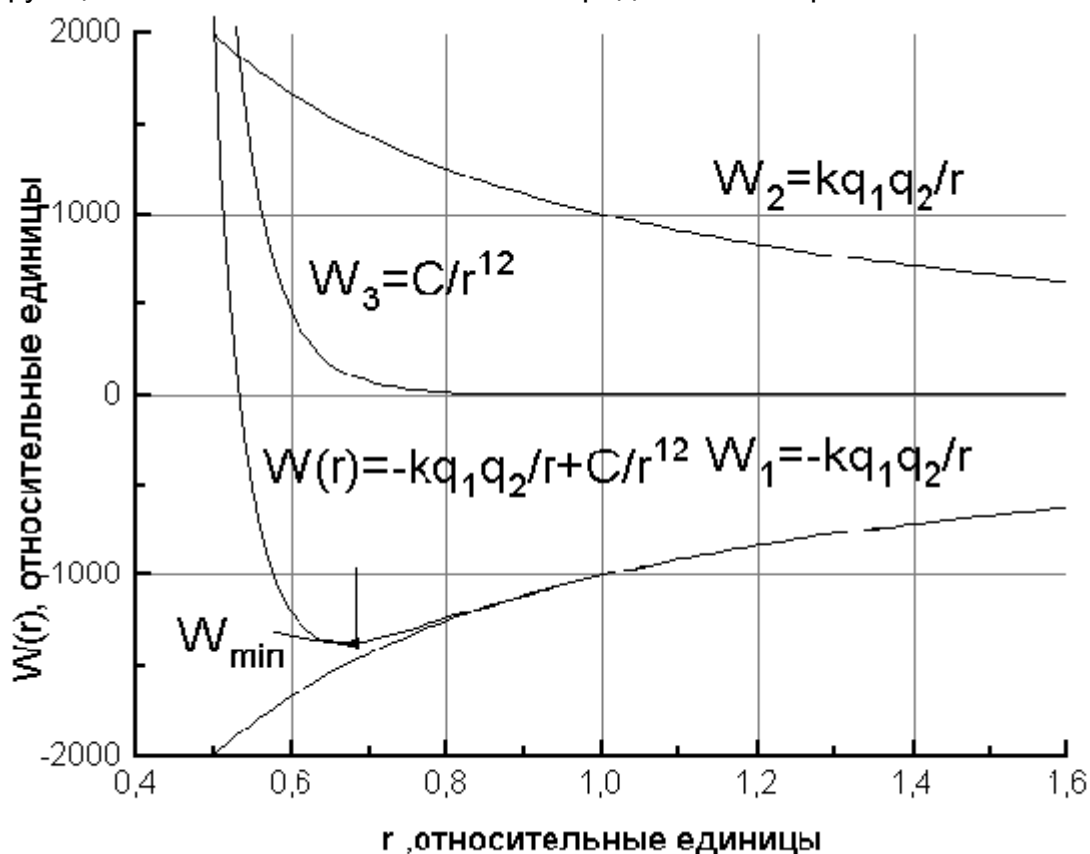


Рис. 1.10.

Зависимость энергии взаимодействия двух ионов $W(r)$ от расстояния r между ними.

Далее выбирают один из ионов и суммируют энергии парного взаимодействия выбранного иона и ближайших соседей, более удаленных соседей и так далее. При

расчете считают кристалл очень большим и пренебрегают поверхностными эффектами. Вычисленная сумма даст энергию связи выбранного иона в кристалле. Далее, можно найти минимум этой энергии как функции параметра решетки a и предсказать равновесное значение a как точку минимума энергии. Также можно вычислить вторую производную вычисленной энергии по a и предсказать величину связанного с ней объемного модуля упругости $B = -V(dp/dV)$.

Расчеты выполненные по такой схеме, подробно изложенные в [1], при правильном выборе параметра C дают весьма точные значения энергии связи, параметра решетки a и модуля B .

Ионные кристаллы как правило имеют сравнительно простые, сильно упакованные и высокосимметричные, например кубические, кристаллические решетки. Эти кристаллы как правило хрупкие.

Ковалентные кристаллы. *Ковалентные кристаллы* образуются за счет ковалентных связей между атомами. Ковалентная связь образуется за счет перекрытия электронных облаков, в результате между атомами образуется сгусток отрицательного заряда, который стягивает два атома. Атом в зависимости от его валентности может иметь несколько таких связей, расположенных под определенными углами друг к другу. Атомы в ковалентном кристалле соединяются за счет ковалентных связей, причем углы между связями и их "длины" могут слегка отличаться для кристаллов с разной структурой.

Типичным ковалентным кристаллом можно считать алмаз, кристаллическая решетка которого изображена на рис. 9. Можно показать (см. задачу 1.2), что в такой решетке каждый атом окружен четырьмя соседями, расположенными симметрично по углам тетраэдра относительно него. Именно так часто располагаются ковалентные связи атома углерода.

Расчеты энергии связи в случае ковалентных кристаллов достаточно сложны и мы их не рассматриваем.

Кристаллические решетки ковалентных кристаллов и их базисы могут быть весьма сложными и малосимметричными, поскольку формирование кристалла обусловлено ковалентными связями со всевозможной ориентацией между атомами или частями молекул. При рассмотрении ковалентных кристаллов часто пользуются понятиями "*ковалентный радиус атома*", "*длина ковалентной связи*" между атомами определенного сорта, углы между связями, поскольку эти величины сравнительно мало меняются в случаях различного окружения этих атомов в кристалле.

Между рассмотренными типами ковалентных и ионных кристаллов имеется много промежуточных типов кристаллов, связь в которых как правило ковалентная полярная. В такой связи сгусток электронной плотности ковалентной связи смещен к одному из ионов, из-за чего появляется дополнительная кулоновская энергия взаимодействия слегка заряженных атомов. Ионная связь как правило появляется между атомами с почти заполненными электронными оболочками (щелочные металлы, элементы первой и седьмой, реже второй и шестой групп таблицы Менделеева). Элементы третьей - пятой групп как правило образуют ковалентные связи. В некоторых случаях удается экспериментально (рассмотренными в следующем разделе дифракционными методами) определить среднее число электронов у атомов в кристаллической решетке и тем самым сделать вывод о заряде атомов и о характере связи в кристалле.

Металлические кристаллы. В *металлических кристаллах* внешние электроны атомов могут свободно перемещаться между ионными остовами. Эти электроны образуют как бы отрицательно заряженное облако, в котором находятся ионы металла. Взаимодействие этих ионов друг с другом и с электронным облаком ведет к упорядоченному расположению ионов в металле. В случае переходных металлов происходит также и перекрытие их электронных d -оболочек и образование подобия ковалентных связей, ведущее к дополнительному увеличению энергии связи в металле. Расчеты энергии связи в металлах достаточно сложны и в данной книге не рассматриваются. Как правило металлы образуют одну из плотноупакованных кристаллических решеток (ГПУ, ГЦК) или ОЦК.

Молекулярные кристаллы с водородными связями. В *молекулярных кристаллах с водородными связями* водородная связь образуется между отрицательно заряженными атомами F, O, N , уже участвующими в полярной ковалентной связи с другими атомами, когда между ними оказывается ион водорода. Один из перечисленных атомов забирает себе электрон водорода, превращая его в предельном случае в протон, которому иногда энергетически выгоднее оказаться между двумя отрицательно заряженными ионами, чем быть связанным только с одним из перечисленных атомов (см. рис. 11). При этом за счет кулоновского притяжения отрицательных ионов к иону водорода образуется сравнительно непрочная связь с энергией порядка 0,1 эВ. Малость иона водорода позволяет последнему связать только два атома.

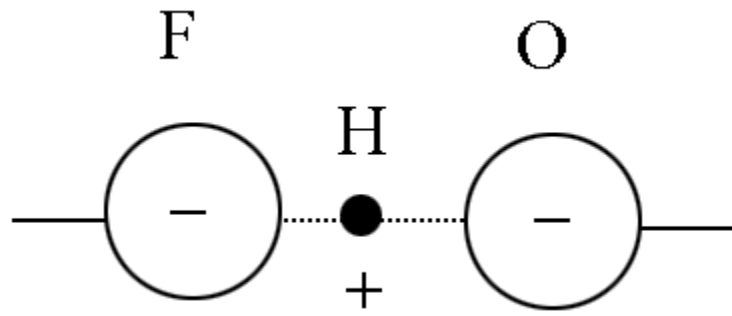


Рис. 1.11.
Схема образования водородной связи.

Водородная связь играет важную роль в биологических молекулах и кристаллах. Например соединение двух спиралей ДНК обусловлено водородными связями. Сегнетоэлектрические свойства некоторых кристаллов и поведение молекул воды и льда при температуре около 0°C объясняют существованием водородных связей в них [1].

Ван-дер-Ваальсовы кристаллы. *Ван-дер-Ваальсовы кристаллы* образуются из электрически нейтральных атомов за счет диполь - дипольного взаимодействия между ними. Под действием этих связей образуются кристаллы инертных газов при низких температурах, образуя во всех случаях ГЦК плотноупакованную решетку. Эти связи гораздо слабее всех рассмотренных выше и поэтому заметно проявляют себя при отсутствии условий для возникновения ионной, ковалентной металлической или водородной связи.

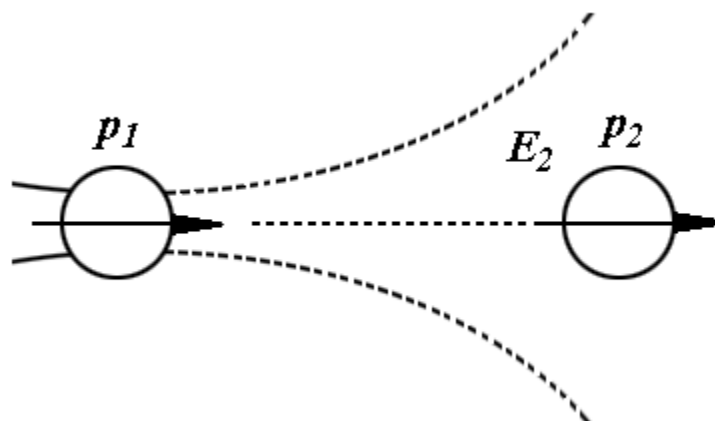


Рис. 1.12.
Схема образования диполь-дипольной связи.

Понять происхождение этой связи можно с помощью простой классической модели, рассмотрев взаимодействие двух нейтральных атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга (см. рис. 12). Центр отрицательного заряда в каждый момент времени не совпадает с центром положительного ядра атома. Поэтому атом

1 обладает ненулевым мгновенным значением дипольного момента P_1 . Этот дипольный момент создает электрическое поле E вблизи атома 2 с модулем

$$E_2 = \text{const} \cdot p_1 / r^3. \quad (1.2)$$

Это поле поляризует второй атом в результате у него наводится дипольный момент:

$$p_2 = \beta \epsilon_0 E_2 = \beta \epsilon_0 \text{const} \cdot p_1 / r^3, \quad (1.3)$$

где β - поляризуемость атома. Энергия взаимодействия двух диполей пропорциональна $p_1 p_2 / r^3$. Тогда энергия взаимодействия двух атомов оказывается пропорциональной $1/r^6$, она имеет малую величину, быстро убывает с расстоянием и проявляется вследствие этого на малых расстояниях. Как и в случае ионных кристаллов можно записать (см. задачу 1.3) энергию взаимодействия двух атомов, добавив к энергии взаимодействия пропорциональной $1/r^6$ энергию отталкивания атомов пропорциональную $1/r^{12}$ и вычислить энергию образования кристаллической решетки, параметр решетки и модуль упругости. Результаты таких расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Моно- и поликристаллические вещества. Используемые в технике материалы и детали из них сравнительно редко состоят из одной кристаллической решетки. Такие вещества называют *монокристаллическими веществами* (или монокристаллами), то есть состоящими из одного сплошного кристалла.

Наиболее часто используемые материалы, называемые *поликристаллическими* состоят из очень большого числа сросшихся друг с другом монокристаллических зерен. Такая структура материала связана с тем, что кристаллизация веществ как правило начинается и проходит одновременно из большого числа центров кристаллизации. Если принять специальные меры [1], то возможно получение монокристаллов или из раствора, или из расплава вещества.

Использование монокристаллических веществ и деталей из них в отдельных случаях является принципиально необходимым, например для изготовления поляризаторов оптического излучения или монохроматоров рентгеновского излучения. В ряде случаев использование монокристаллических веществ значительно улучшает характеристики сделанной из него детали. Примеры такого использования рассмотрены в последующих главах.

Задачи к [разделу 1.2](#).

Задача 1.3. Оценить энергию связи атома в Ван-дер-Ваальсовом кристалле аргона, расстояние между ближайшими соседями при 0^0K и температуру его плавления, если потенциальная энергия взаимодействия между его атомами задается соотношением: $W(r) = C/r^{12} - b/r^6$. При расчете учитывать только энергии взаимодействия с ближайшими соседями и считать что структура аргона - ГЦК решетка.

Решение. Энергия взаимодействия атома с 12 ближайшими соседями в ГЦК решетке дается формулой $W(r) = 12(C/r^{12} - b/r^6)$. Далее следует найти минимум этого выражения по расстоянию между атомами традиционным способом: вычислить производную, найти значение r , при котором она равна нулю, определить минимальное значение $W(r)$. Разделив это значение на постоянную Больцмана, можно получить оценку температуры плавления.