Конденсацияланған қатты денелердің құрылымы

Қатты денелер (кристалдар) молекулааралық әсерлесу күштерінің болуымен сипатталады және көлемін ғана емес, сонымен қатар пішінін сақтайды. Кристалдар геометриялық пішіні дұрыс, неміс физигі М. Лауэнің рентгенографиялық зерттеу жұмыстары көрсеткендей, ол кристалды құрайтын бөлшектердің (атомдар, молекулалар, иондар) ретпен орналасуының нәтижесі болып табылады. Үш өлшемді кеңістікте үнемі (периодты түрде) қайталанумен сипатталатын бөлшектердің орналасуы **кеңістіктік тор** деп аталады. Бөлшектер орналасқан нүктелер **кристалдық тордың түйіндері** деп аталады.

- Жалпы жағдайда элементарлы ұяшық $\bar{a}, \bar{в}, \bar{c}$ қабырғалары мен $\alpha(=\bar{в}\,\bar{c})$, $\beta(=\bar{c}\,\bar{a})$ және $\gamma(=\bar{a}\,\bar{в})$ бұрыштары бар қиғаш бұрышты параллелипипед түрінде болады. **(1.4 сурет).** Көрсетілген алты шама **тор параметрлері** деп аталады. Элементар ұяшықтар өлшеніп анықтаушы $\bar{a}$, $\bar{в}$ және $\bar{c}$ параметрлері көбінесе **тұрақты торлар** деп аталады.
- Кристалдың $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ векторына орын ауыстыру операциясы **трансляция**деп аталады, мұндағы n_1, n_2, n_3 — бүтін сандар.
- ***a*, *в*** және ***c*** трансляцияларында тұрғызылған элементарлы параллелипипед негізгі параллелипипедтік тор болып табылады. Мұндай параллелипипед төбеден өзге, іштегі немесе беттегі ешқандай нүктедегі қосымша түйіндерге ие болмай, оны **элементарлы ұяшық** деп атайды. Негізгі примитивтік элементарлы параллелипед көлеміне бір тор түйініне келеді. Іс жүзінде, параллелипипед төбесінде орналасқан әрбір түбін сегіз параллелипипедке болады. Мұнда параллелипипедтегі төбе сегіз болғандықтан, оған толықтай **8·1/8=1** түйін жатады.

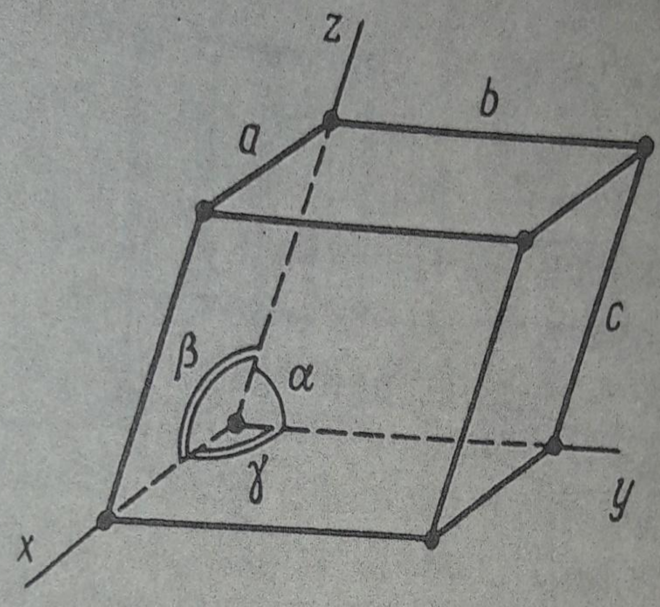
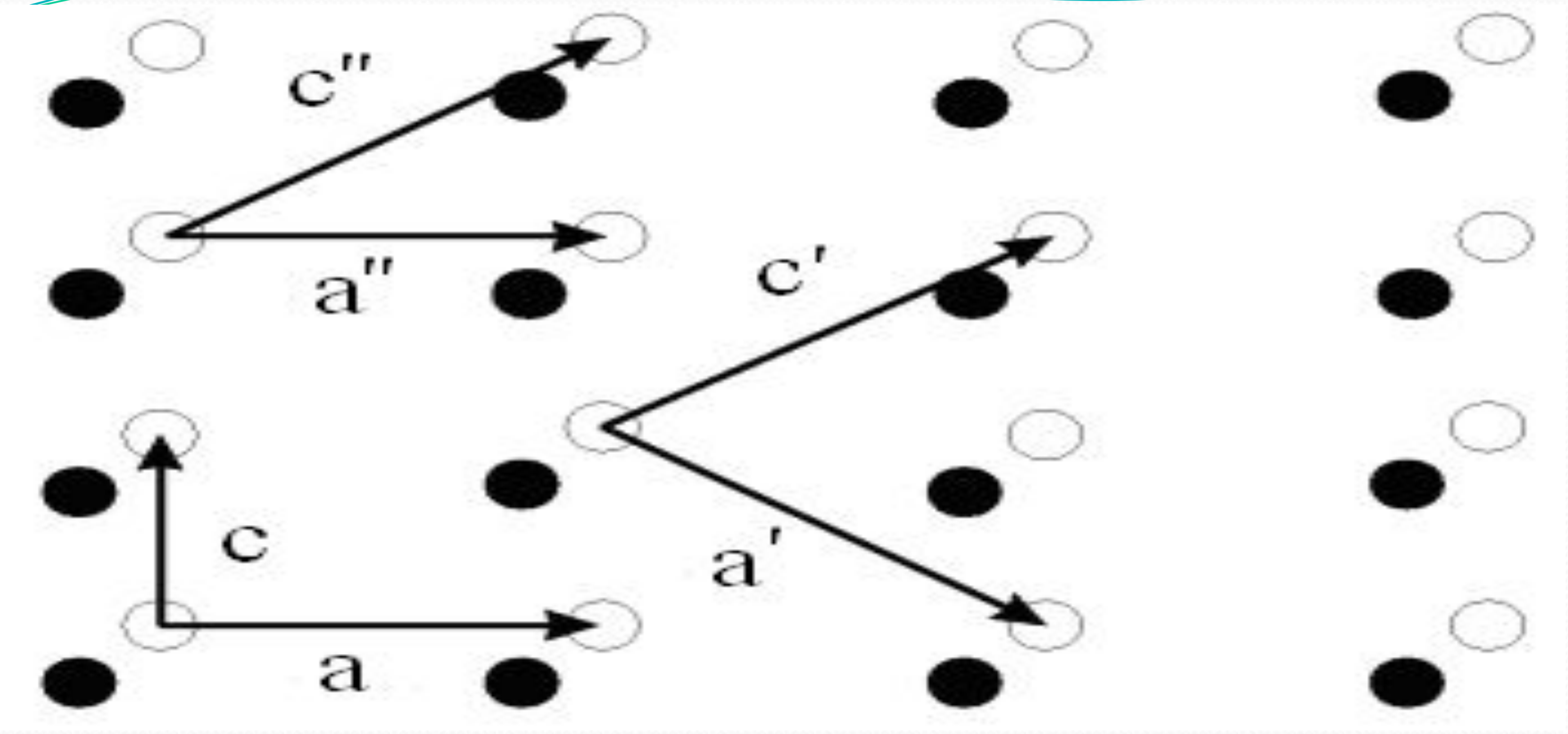


Рис. 1.4. Элементарная ячейка с параметрами *a, в, c*, α, β, γ, характеризующими пространственную решетку в целом; *x, y, z* — кристаллографическая система координат

Элементар ұяшықтар заттай бөлшектері бар түйіндер санына байланысты **примитивті** және **күрделі** болып бөлінеді.

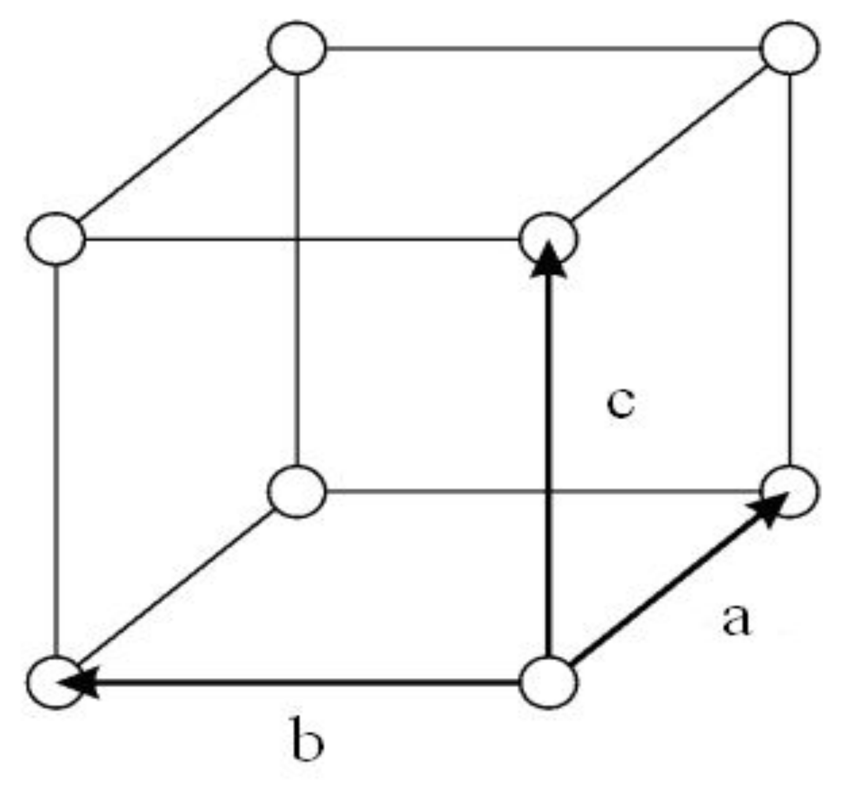
Примитивті ұяшық – бұл кеңістікте периодты түрде қайталанатын, параллелепипед пішінді, әр нүктесінде атомдар жиынтығымен байланысты кристалдық тордың бір бөлігі. Мұндай атомдар жиынтығын **базис** деп атайды, базис кеңістікте қайталанады және кристалдық құрылымды түзеді.

Бравэ торлары кристалдың трансляциялық симметриясын толықтай көрсетеді. Трансляцияның негізгі векторлары келесі шарттарды қанағаттандыруы керек: Бравэ торының қандай да бір түйінінен басталатын және оның бойында құрылған тура тордың векторлары Бравэ торының барлық басқа түйіндерінде аяқталуы қажет, яғни тура тордың векторларының ішінде берілген Бравэ торының кез-келген екі түйінін қосатын векторлар табылады. Егер кристалдық тордың базисі бір ғана атомнан тұратын болса және бір примитивті ұяшықта бір ғана атом орналасса, онда **кристалдық тор қарапайым** деп аталады. Бұл жағдайда кристалдың барлық атомдары бір Бравэ торының түйіндеріне орналасады. Егер примитивті ұяшықты, оған тек бір атом сәйкес келетіндей етіп таңдап алу мүмкін болмаса, яғни базис бірнеше атомдардан тұрса, онда **тор күрделі** болады. Бұл жағдайда базистің әр атомына, өзінің бір типтегі атомдардан тұратын торшасы сәйкес келеді және ол кристалдың Бравэ торына ұқсас. **Екі өлшемді күрделі тордың мысалы** 1.1-суретте



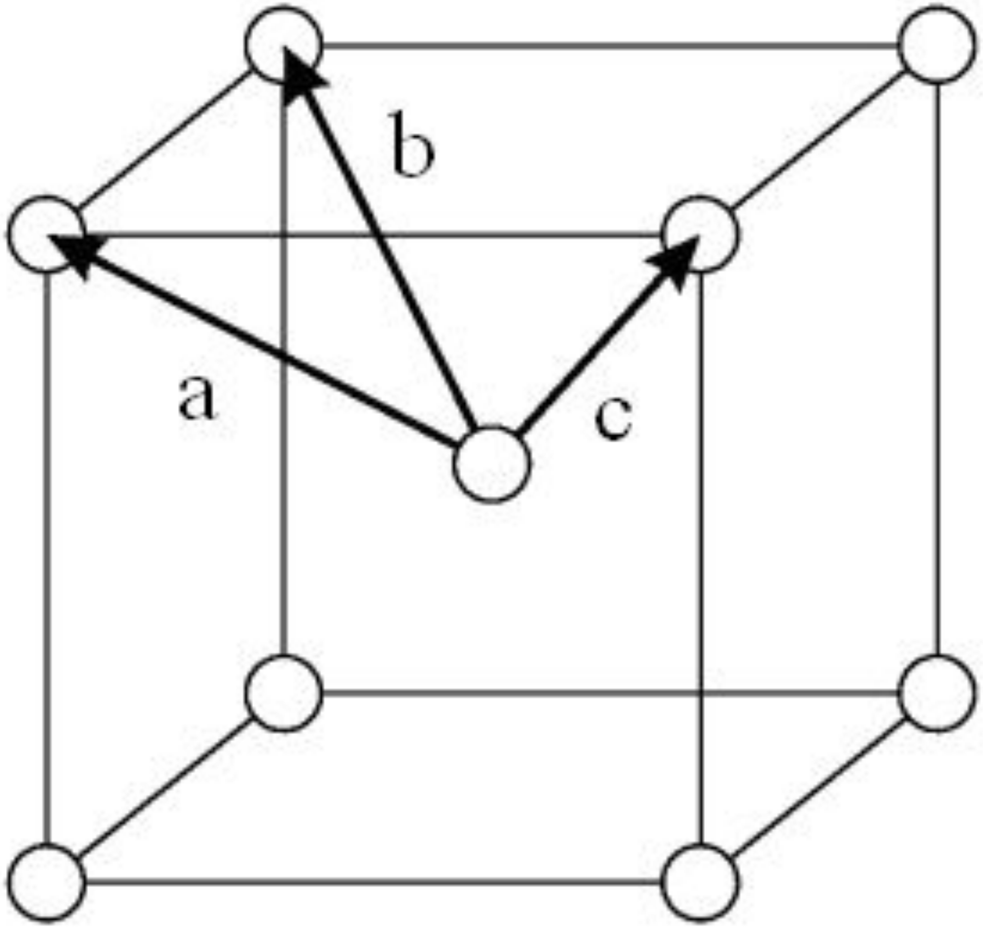
1.1 сурет. Екі өлшемді Бравэ торы

Қара және ақ атомдар химиялық тұрғыдан ұқсас болуы мүмкін, бірақ ереже бойынша олардың кристалдық торларда орналасуы әртүрлі. Егер кристалдағы атомдар химиялық тұрғыдан ұқсас болса және олардың әрбірінің қай жағынан қарасаң да кристалдық тордың бір бейнесі көрінсе, онда сол атомдар **бір типті** болады. Осылайша, егер тек бір типті атомдарға ғана қарасақ Бравэ торын көре аламыз. Кристалды екі әдіс арқылы көзге елестетіп, түсінуге болады: базисті алып, трансляцияның примитивті векторлары көмегімен оны көп рет трансляциялау керек немесе бірнеше бірдей Бравэ торларын алып, оларды бірінің үстіне бірін орналастыру керек. **Екіөлшемді кристалл,** 1.1-суретте көрсетілгендей, бірінің үстіне бірін орналастырған **екі Бравэ торынан** тұрады



1.2 сурет.Қарапайым кубты тор

1.2–суретте қарапайым кубты тор көрсетілген. Қырғацентрленген кубты тордың әрбір ұяшығында бір ғана атом орналасқан

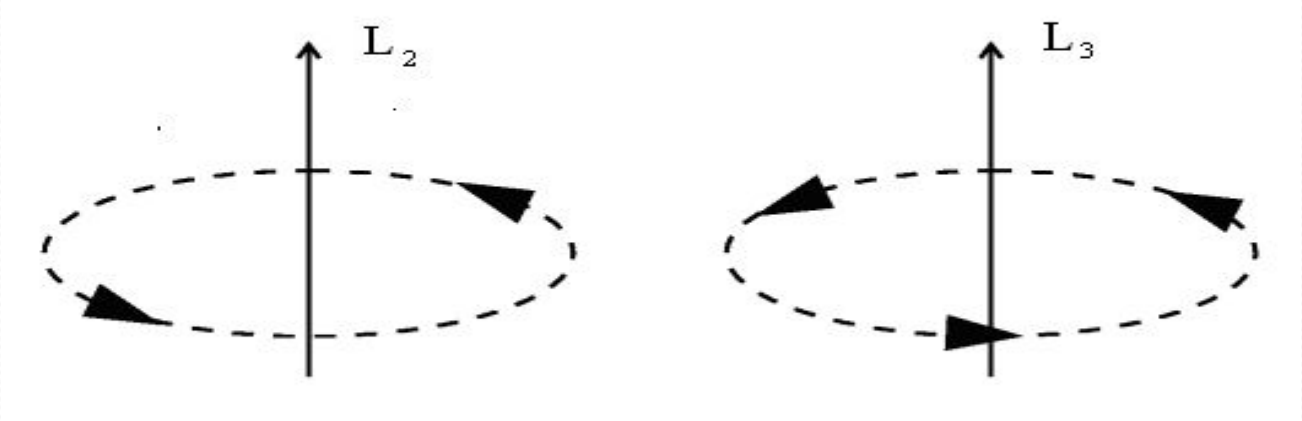


Егер кубтың ортасында атом болса, онда ол көлемді-центрленген кубты тор делінеді (1.4–сурет.).

1.4 сурет.Көлемді-центрленген кубты тор

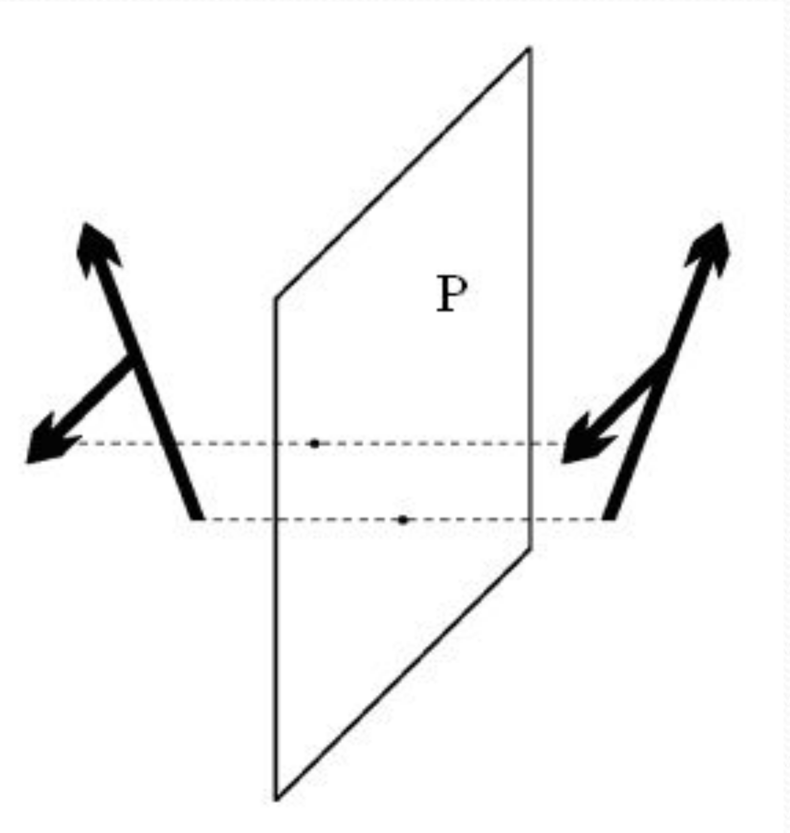
Сонымен**, Бравэ торы** кристалдың құрылысын емес, оның трансляциялық құрылымын (симметриясын) көрсетеді. Трансляциядан басқа, кристалдардың нүктелік симметриясы: **бұрылыс** пен **шағылысуға** қатысты симметриясы болады. Нүктелік симметрияны анықтау үшін Бравэ торының типімен бірге, байланыс құрылыстарын да ескеру қажет (примитивті ұяшықтың базисі). Кейде қарапайым ұяшық дегенде базис пен примитивті ұяшықты көзге елестетуге болатындығын айтып кетейік. Бірнеше примитивті ұяшықтары бар және кристалдың нүктелік симметриясын көрсететін Бравэ торының бір бөлігін шартты немесе **кристаллографиялық қарапайым ұяшық** дейді. 1.2-1.4-суреттерде дәл осындай ұяшықтар бейнеленген.

1.Симметрия өсі. Түрлену: өсті айнала белгілі бір бұрышқа бұрылу **$\alpha=360^{\circ}/n$**, сәйкес келетін симметрия өсі **L_n** арқылы белгіленеді, **n** - симметрия өсінің реті деп аталады. 1.5-суретте **L_2** екінші ретті симметрия өсіне **L_3** үшінші ретті симметрия өсіне ие фигуралар көрсетілген. Егер фигура ***$360^{\circ}/n$*** бұрылу бұрышына қатысты симметриялы болса, онда ол ***$k\ 360^{\circ}/n$*** бұрышын жасап ***L_n^k*** –түрленуі кезінде де өзіне-өзі қайта келетіні анық, мұнда ***$1<k<n$*** – бүтін сандар. Кристалдық торлардың (трансляциялық симметриясы бар фигуралар) симметриялық өсі тек **2, 3, 4, 6-ретті** болып келетіні дәлелденген.



1.5-сурет.Екінші және үшінші ретті симметрия өсі

2.Симметрия жазықтығы.Түрленуі: жазыққа қатысты шағылуы, бұл симметрия элементі ***σ*** арқылы белгіленеді. Егер фигураның симметрия жазықтығы да, симметрия өсі де бар болса және симметрия жазықтығы симметрия өсі арқылы өтетін болса, онда осы симметрия жазықтығы $\boldsymbol{P_v}$ арқылы белгіленеді. Ал егер симметрия жазықтығы симметрия өсіне перпендикуляр болса, онда бұл элементті $\boldsymbol{P_h}$ арқылы белгілейміз.

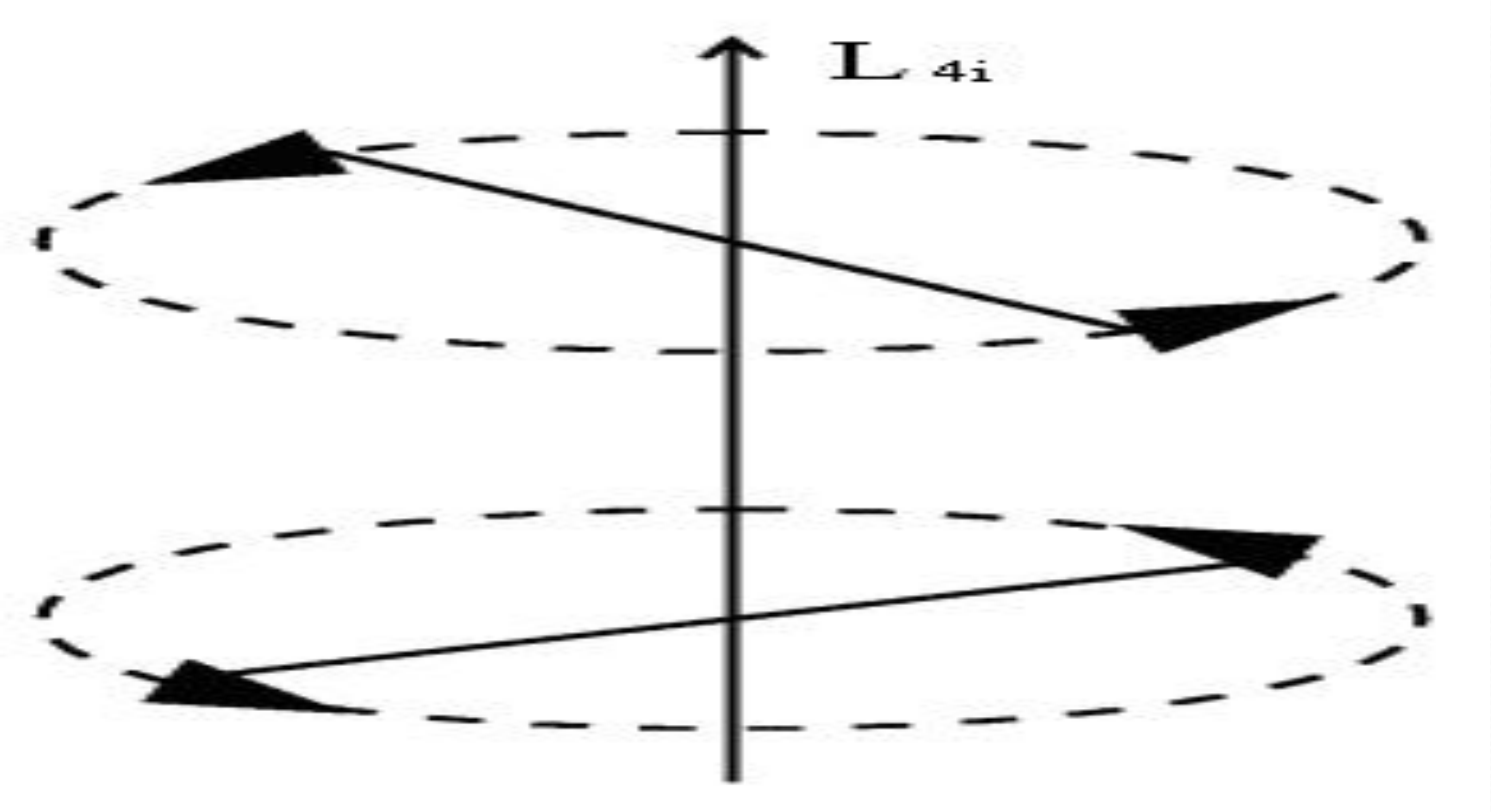


1.6-сурет.Симметрия жазықтығы

3.Қандай да бір нүктеге қатысты инверсия (симметрия центрі)- *i* әрпімен белгіленеді, сәйкес нүкте **инверсия центрі** деп аталады. Инверсия ортасы - ол симметрияның ортасы арқылы жүргізілген кез-келген түзу, фигура центрінің екі жағынан фигураның бірдей нүктелерені бірдей қашықтықтарда кездестіретін фигураның ішінде орналасқан ерекше нүкте. Симметрия ортасындағы симметриялық түрлену - ол нүктедегі **айналық шағылу**.

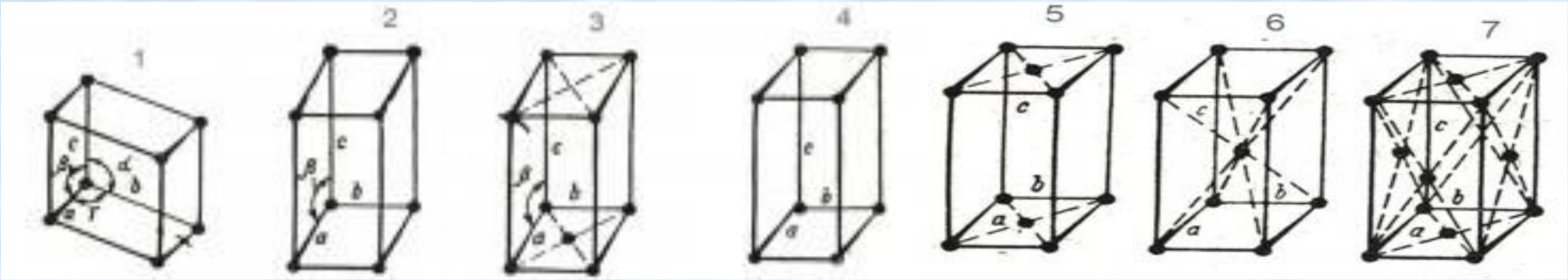
4. Ретті инверсиялы-бұрылу өсі. Түрленуі: біртіндеп өсті айнала ***360/n*** бұрышын жасап бұрылуы және жазықтықтың перпендикуляр өсінде шағылу. **n** - тақ сандар болғанда, инверсиялы-бұрылу өсі симметрия өсіне $\mathbf{L_n}$ және оған перпендикуляр симметрия жазықтығына $\boldsymbol{\sigma_h}$ келтірілетіндігін көрсетуге болады.

4-ретті инверсиялы-бұрылу өсі бар фигура **1.7-суретте көрсетілген.**



1.7 -сурет.Төртінші ретті айналы-бұрылыс өсі

1855 ж. француз ғалымы О. Бравэ осы кеңістік торлардың ұяларының 14 түрлерін, теориялық жолмен анықтап шықты. Ол жеті сингонияға сәйкес 7 элементарлық ұялары болатындығын анықтады (…6 суретке сәйкес).
1 – триклиндік, 2-3 моноклиндік, 4, 5, 6, 7 – ромбылық, 8 – гексагондық, 9 – тригондық (ромбоэдрлік), 10-11 – тетрагондық, 12, 13, 14 – кубтық..



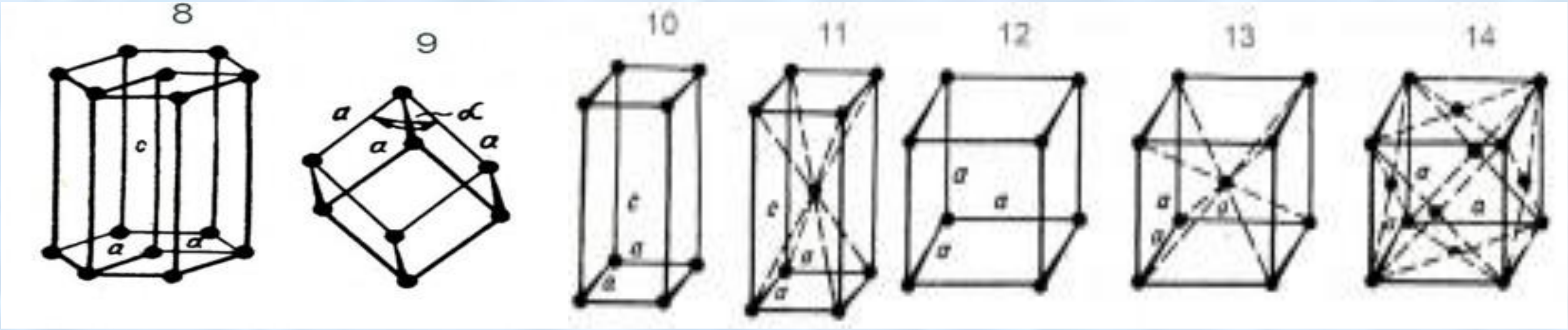
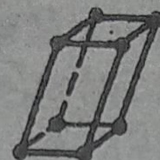
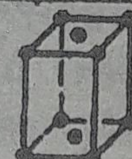
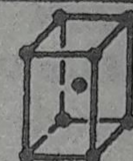
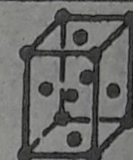
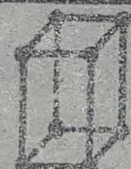
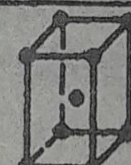
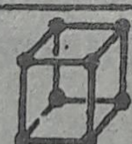
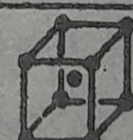
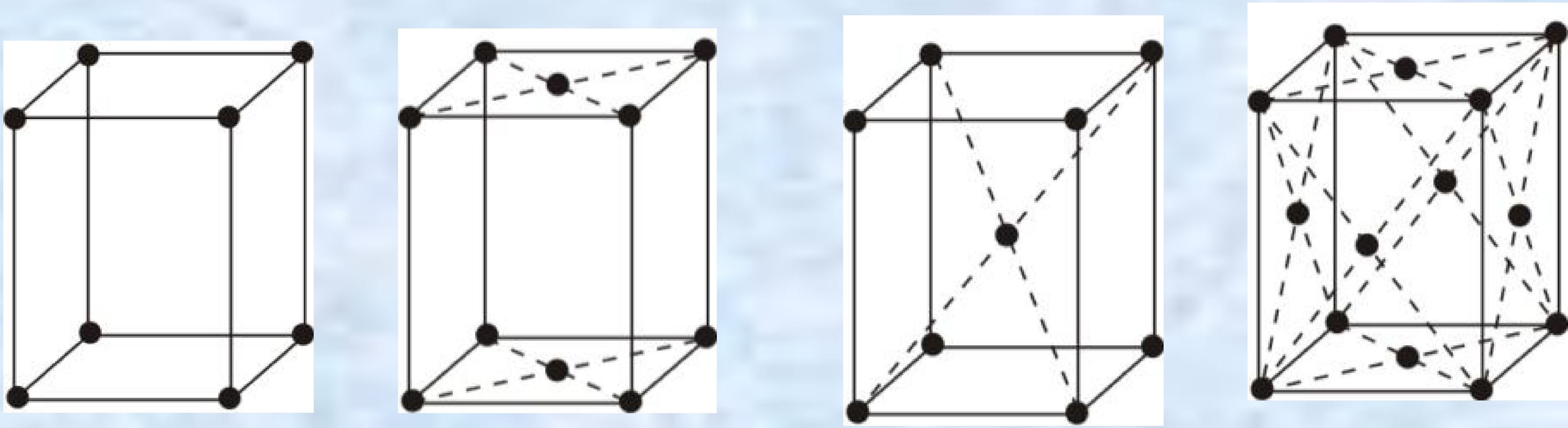


Таблица 1.2. Трансляционные решётки Бравэ

Сингония	Решетка				
	Примитивная P	Базоцентрированная C	Объемноцентрированная Э	Гранецентрированная F	Ромбоэдрическая R
Триклинная					
Моноклинная					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

Примитивті және күрделі элементар ұяшықтар

Элементар ұяшықтар заттай бөлшектері бар түйіндер санына байланысты примитивті және күрделі болып бөлінеді. Күрделі ұяшыөтар тобына *көлемдіцентрленген I* , *шектіцентрленген F және базалыцентрленген C*.



Бравенің элементарлы ұяшықтары: а – примитивті, б – *базалыцентрленген*, в – *көлемдіцентрленген*, г – *шектіцентрленген*

Таблица 1.1

Тип решетки Браве	**Число узлов**	**Основные трансляции**	**Базис**
Примитивная *P*	**1**	***a*,*b*,*c***	**[[000]]**
Объемноцентрированная *I*	**2**	***a*,*b*,*c*,(*a*+*b*+*c*)/2**	**[[000;1/2 1/2 1/2]]**
Гранецентрированная *F*	**4**	***a*,*b*,*c*,(*a*+*b*)/2,(*a*+*c*)/2, (*b*+*c*)/2**	**[[000;1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2;0 1/2 1/2]]**
Базоцентрированная C	**2**	***a*,*b*,*c*,(*a*+*b*)/2**	**[[000;1/2 1/2 0]]**

1.2 кесте

Сингония кристалдарының сипаттамалары

Сингониялар	Тор периоды мен бұрыштар арасындағы арақатынас
Триклиндік	$a \neq в \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$
Моноклиндік	$a \neq в \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$
Ромбтық	$a \neq в \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Тетрагональді	$a = в \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Гексагональді	$a = в \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^o, \gamma = 120^o$
Ромбоэдрлік	$a = в = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$
Кубтық	$a = в = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^o$

- Жалпы жағдайда элементарлы ұяшық $a^{-}, в^{-}, c^{-}$ қабырғалары мен $\alpha(=в^{-}, c^{-})$, $\beta(=c^{-} a^{-})$ және $\gamma(=a^{-} в^{-})$ бұрыштары бар қиғаш бұрышты параллелипипед түрінде болады. **(1.4 сурет).** Көрсетілген алты шама **тор параметрлері** деп аталады. Элементар ұяшықтар өлшеніп анықтаушы $a^{-}, в$ және c^{-} параметрлері көбінесе **тұрақты торлар** деп аталады.
- Кристалдың $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ векторына орын ауыстыру операциясы **трансляция**деп аталады, мұндағы n_1, n_2, n_3 — бүтін сандар.
- ***a*, *в*** және ***c*** трансляцияларында тұрғызылған элементарлы параллелипипед негізгі параллелипипедтік тор болып табылады. Мұндай параллелипипед төбеден өзге, іштегі немесе беттегі ешқандай нүктедегі қосымша түйіндерге ие болмай, оны **элементарлы ұяшық** деп атайды. Негізгі примитивтік элементарлы параллелипед көлеміне бір тор түйініне келеді. Іс жүзінде, параллелипипед төбесінде орналасқан әрбір түбін сегіз параллелипипедке болады. Мұнда параллелипипедтегі төбе сегіз болғандықтан, оған толықтай **8·1/8=1** түйін жатады.

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

Жазықтық (қырлар) символдары.Қандай да бір жазықтық ma, nb, pc кесінділерінің үш кристаллографиялық өстерін қиып өтсін делік. m:n:p қатынасы жазықтықтың координата осіне қарай иілуін сипаттайды. Параллель жазықтығының барлық тұқымдастарының орналасуы осындай қатынаспен анықталады. Барлық параллель жазықтық үшін рационалды сандар ***m:n:p*** қатынасының сериясын **Вейсс парметрлері** деп аталатын, бүтін қарапайым бөлшектердің өзара ***p:q:r*** қатынасы түрінде қарастыруға болады. Кристаллографияда жазықтарды параметрлермен емес **Миллер индексімен** сипаттайды. **Миллер индексі** бүтін сандарға келтірілген және Вейсс параметрлеріне кері шама. Егер жазықтықтардың параметрлері p, q, r болса, онда Миллер индексі мына қатынас арқылы

$$\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}=h:k:l \qquad \textbf{(1.2)}$$

h, k, l - сандары ***жазықтық индекстері*** деп аталады. Индекстер бірінен соң бірі жақшаның ішіне ***(hkl)*** жазылады***.*** ***(hkl)*** символдары барлық параллель жазықтардың жиынтығын сипаттайды

Координата өстерінің символдары өстер арасындағы бұрыштарға тәуелсіз әрқашан: ***XOY =(001), XOZ = (010), YOZ = (100)*** болады

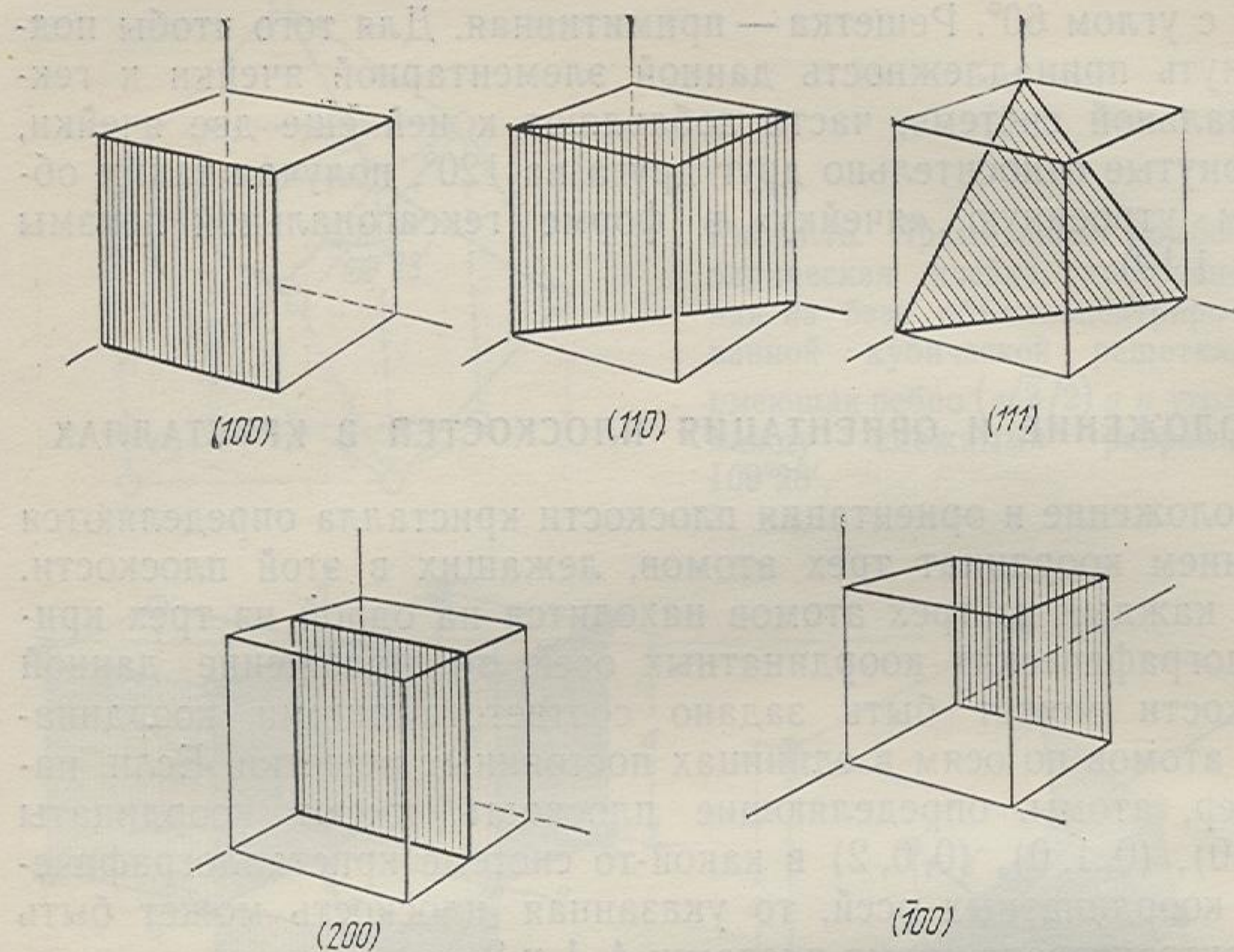


Рис. 1.21. Индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей куби-

1.13-сурет. *Кубты кристалдағы маңызды жазықтар үшін Миллер индексі*

Кез-келген кристаллографиялық жазықтықтың **Миллер индексін табу үшін** ең алдымен координаталар басын таңдап алу керек, сосын координаталар өсінде, ***a, b, c***, өсті кесінділері арқылы өтетін жазықтықпен кесетін кесінділерін көрсету керек, одан ары осы шамалардың кері мәндерін тауып, жалпыға бірдей алымы бар, мүмкін болатын ең кіші рационалды бөлшек түріне келтіру керек, және соңында жалпыға бірдей алымын шығарып тастап, алынған үш санды жақшаға алу керек.

Миллер индексін анықтайтын мысалдарды қарастырайық.

Координата өсінде 4a, 3b, 2c қиындыларын қиып өтетін жазықтық символдарын табу керек. m:n:p = 4:3:2 қатынасын жазамыз:

$$\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{p}=\frac{1}{4}:\frac{1}{3}:\frac{1}{2}=3:4:6$$

Яғни, жазықтық символы **(hkl)=(346).**

Кері тор. Рентгенді дифракцияда кері тор ұғымы қолданылады. Кері тордың негізгі (базисті) векторлары төмендегі теңдеулермен анықталады:

$$\vec{a}^{*} = \frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\left(\vec{a}\left[\vec{b}\times\vec{c}\right]\right)} \qquad \vec{b}^{*} = \frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\left(\vec{a}\left[\vec{b}\times\vec{c}\right]\right)} \qquad \vec{c}^{*} = \frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\left(\vec{a}\left[\vec{b}\times\vec{c}\right]\right)}$$

Мұнда векторлық алгебрада төмендегі қатынас орындалатындығы көрсетілген:

$$\left(\vec{a}\left[\vec{b}\times\vec{c}\right]\right) = \left(\vec{b}\left[\vec{c}\times\vec{a}\right]\right) = \left(\vec{c}\left[\vec{a}\times\vec{b}\right]\right)$$

Алымында тұрған шама қарапайым ұяшықтың көлемін көрсетеді.

Кері торлардың бұрыштық параметрлері мына теңдеумен анықталады:

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma}$$

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\beta\cos\alpha - \cos\gamma}{\sin\beta\sin\alpha}$$

Кері тордың трансляция векторы:

$$\vec{G} = h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}$$

мұндағы *h,k,l* –бүтін сандар.

Кері тордың трансляция векторының тура тордың трансляция векторына көбейтіндісі: $\vec{T}\vec{G} = 2\pi \times$

Әрбір кристалдық құрылымға екі тор: **кристалдық тор** және **кері тор** сәйкес келеді. Олар жоғарыда көрсетілген қатынастармен тығыз байланысты. Кристалдың рентгендік дифракциялық суреті кері тордың картасын берсе, микроскопиялық суретте кристалдың нақты құрылымының картасын дәл солай береді деуге болады. Кристалдық тор векторының ұзындық өлшемі болса, кері тор векторының шамасы [ұзындық]$^{-1}$.

Кері тордың көмегімен кристаллографияның көптеген міндеттері жеңіл шешіледі. Кристаллографиялық есептеулерде жиі кездесетін бірнеше теңдеулерге мысал келтірейік. (hkl) жазықтығы сериясы үшін жазықтықтар арасындағы қашықтықтар мына теңдеу арқылы анықталады:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\left|h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}\right|} = \frac{1}{\left|\vec{G}_{hkl}\right|}$$

$\vec{G}_{hkl}$ - векторының ұзындығы мына формуламен есептеледі:

$$\left|h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}\right|^{2}$$

Осылай гексагоналді сингония үшін:

$$d_{hkl}^2 = \left[\left(h^2 + k^2 + hk\right)a^{*2} + l^2 c^{*2}\right]^{-1}$$

Мұндағы $$a^* = 2 / a\sqrt{3}, c^* = c^{-1}$$

Кубты тор үшін:

$$d_{hkl}^2 = \left[\left(h^2 + k^2 + l^2\right)a^*\right]^{-1}, a^* = a^{-1}$$