

ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОГРАФІЇ

Типи кристалічних ґраток

Характерною особливістю кристалічного тіла є періодичне геометрично правильне розміщення його складових частин (атомів, іонів, молекул). У зв'язку з цим, через деякий інтервал розміщення атомів стає тотожним, тобто спостерігається трансляція, за допомогою якої можна побудувати весь кристал, коли відома елементарна комірка кристалу.

Існує 14 видів трансляційних просторових ґраток (ґратки Браве), за допомогою яких можна побудувати всю сукупність кристалічних форм.

Трансляційні ґратки Браве поділяються на чотири типи:

1. Примітивні, що містять атоми лише у вершинах паралелепіпедів.
2. Basis-centered, в яких атоми, крім того, наявні ще і в центрах двох паралельних граней.
3. Volume-centered, які, крім атомів, що перебувають у вершинах паралелепіпеда, містять ще один атом у центрі паралелепіпеда.
4. Face-centered, в яких атоми розміщуються у вершинах і в центрі кожної грані паралелепіпеда.

Якщо довжини ребер ґраток вздовж координатних осей позначити через a, b, c , а кути між b і c через α ; a і c через β ; a, b через γ , то залежно від співвідношення між ними, кристалічні структури поділяються на сім сингоній, які включають 32 види симетрії (табл.1)

Таблиця 1

Сингонії	Характеристика сингонії	Тип ґратки Браве			
		примітивна	basis- рована	face- ntрована а	volume- ntрована
Кубічна	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	–	1	1
Тетрагональн а	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	–	1	–
Ромбічна	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	1	1	1
Моноклінна	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	1	1	–	–
Триклінна	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	–	–	–
Ромбоедрична	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	1	–	–	–
Гексагональна	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	1	–	–	–

Кристалографічні співвідношення

У кристалографії систему координат вибирають так, щоб координатні осі були паралельними до ребер кристала; тоді кожна грань кристала можна охарактеризувати відрізками, які вона відсікає на осях, визначеними в осьових одиницях. Оскільки масштаб вимірювання по кожній осі може бути рівний (залежно від сингонії), то користуються не абсолютними значеннями осей a , b , c , а їх відношеннями $a:b:c$. Ще зручніше характеризувати кристалографічну площину оберненими числами до параметрів, так званими кристалографічними індексами, які позначаються hkl . Хай грань ABC (рис.1) відсікає на координатних осях відрізки ABC відповідно рівні 3, 2 і 1 осьових одиниць. Тоді кристалографічні індекси цієї грані:

$$h:k:l = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1} = 2:3:6$$

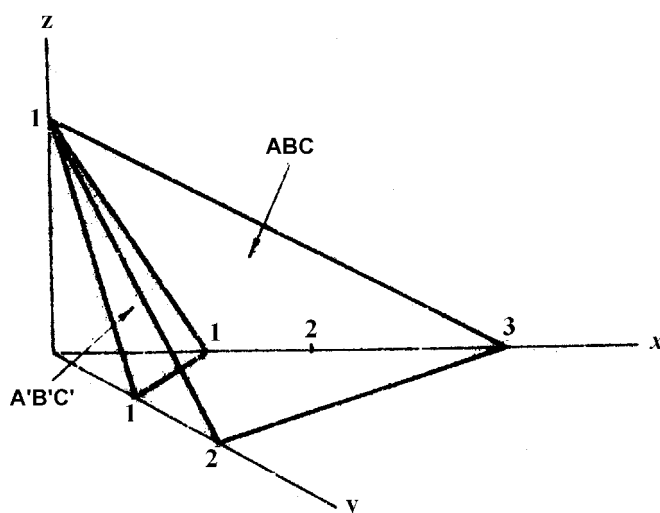


Рис.1

На рис.1 показана одинична грань $A'B'C'$, яка відсікає одиничні відрізки по координатних осях. Кристалографічні індекси для цієї грані 1:1:1. Знак ділення у структурному аналізі опускається.

У багатьох задачах структурного аналізу кристалографічної площини зручно характеризувати довжиною нормалі d , проведеної з початку координат до даної площини (рис. 2).

Направляючі косинуси для цієї нормалі:

$$\cos \varphi_x = \frac{d}{a} = \frac{dh}{a}; \quad \cos \varphi_y = \frac{d}{b} = \frac{dk}{b}; \quad \cos \varphi_z = \frac{d}{c} = \frac{dl}{c}, \quad (1)$$

де $\frac{d}{a}$, $\frac{d}{b}$, $\frac{d}{c}$ – відрізки, які відсікає кристалографічна площина по осях x , y , z .

Для ортогональних сингоній:

$$\cos^2 \varphi_x + \cos^2 \varphi_y + \cos^2 \varphi_z = 1$$

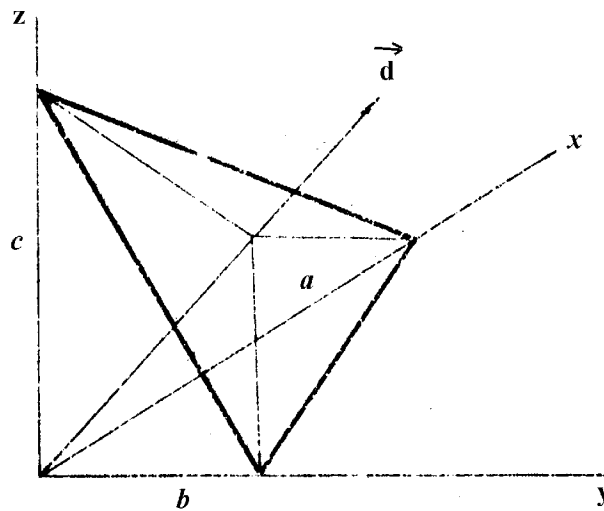


Рис. 2

Підставивши замість косинусів значення із формули (1), одержимо:

$$f + d \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] = 1,$$

звідки

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (2)$$

або для кубічної сингонії:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Аналогічні вирази, які зв'язують міжплощинну відстань із кристалографічними індексами, постійними кристалічної ґратки і кутами α , β , γ , можна одержати для всіх сингоній.

Використовуючи формули (2) і (3) можна знайти кут між двома напрямками у кубічному кристалі. Із аналітичної геометрії відомо, що кут між двома прямими визначається за формулою:

$$\cos \alpha = \cos \varphi_{x_1} \cos \varphi_{x_2} + \cos \varphi_{y_1} \cos \varphi_{y_2} + \cos \varphi_{z_1} \cos \varphi_{z_2},$$

або підставивши відповідні значення для косинусів, одержимо:

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (4)$$

Кут між площиною (hkl) і прямою $[uvw]$ можна визначити зі співвідношення $\alpha=90-\psi$, звідки

$$\cos \alpha = \sin \psi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (5)$$

У випадку, коли пряма лежить у площині $\sin \psi = 0$,

$$hu + kv + lw = 0. \quad (6)$$

Якщо сімейство площин належить до однієї зони, віссю якої є пряма $[u v w]$, то в цьому випадку індекси прямої можна визначити через індекси двох будь-яких її площин.

$$u_1 v_1 w = \begin{vmatrix} h_1 k_1 l_1 \\ h_2 k_2 l_2 \end{vmatrix} = \left(\begin{vmatrix} k_1 l_1 \\ l_1 k_1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h_1 k_1 \\ h_2 k_2 \end{vmatrix} \right) \quad (7)$$

і навпаки, якщо будь-яка площина одночасно належить двом зонам із індексами $[uvw]$, то її індекси:

$$h_1 k_1 l = \begin{vmatrix} u_1 v_1 w_1 \\ u_2 v_2 w_2 \end{vmatrix} \quad (8)$$

Стереографічна проекція

Наочніше показує взаємне розміщення кристалографічних площин у кристалі стереографічна проекція, яка дає змогу кутові співвідношення між площинами у тривимірному просторі перенести на площину.

Нехай у центрі кулі, описаної довільним радіусом R , міститься кристал K (рис.4). Через центр кулі проведемо горизонтальну площину, яка є площиною проекцій. Тоді стереографічну проекцію площини hkl можна одержати, продовживши нормалі до перетину її з кулею в точці P . Потім точку P сполучаємо з полюсом кулі S і одержуємо на площині проекцій точку P' , яка і є стереографічною проекцією площини hkl .

Із цієї побудови видно, що всі паралельні площини проектуються в одну точку, це дає змогу робити висновки про паралельність площин у гетерофазах.

Якщо вісь зони $[u\vartheta w]$ збігається з напрямком jN , то стереографічні проекції кристалографічних площин, які належать до цієї зони, будуть лежати на великому крузі площини проекцій. Коли $[u\vartheta w]$ паралельна напрямку OY , то проекції площин hkl , які належать до цієї зони, розмістяться на прямій jN і т.д.

Таким чином, у випадку стереографічної проекції для кожної сукупності точок, які лежать на великому чи малому колах або на прямих, виконується співвідношення (6).

Пряма і обернена ґратка

У структурному аналізі часто користуються оберненою ґраткою, яка однозначно пов'язана з прямою ґраткою певними співвідношеннями. Якщо елементарна комірка прямої ґратки визначається векторами \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , а обернена ґратка векторами a , b , c , то справедливі співвідношення

$$\begin{aligned}\vec{a}\vec{a}^* &= \vec{b}\vec{b}^* = \vec{c}\vec{c}^* = 1 \\ \vec{a}^*b &= \vec{b}^*c = \vec{c}^*a = \vec{a}^*c = 0.\end{aligned}$$

Це означає, що вектор \vec{a}^* нормальний до \vec{b} і \vec{c} , тобто нормальний до площини, в якій лежить b і c . Отже, для ортогональних ґраток можна записати:

$$\vec{a}\|\vec{a}^*, \quad \vec{b}\|\vec{b}^*, \quad \vec{c}\|\vec{c}^*, \quad |\vec{a}^*| = \left|\frac{1}{\vec{a}}\right|, \quad |\vec{b}^*| = \left|\frac{1}{\vec{b}}\right|, \quad |\vec{c}^*| = \left|\frac{1}{\vec{c}}\right|.$$

У загальному випадку вектори оберненої ґратки зв'язані з векторами прямої ґратки кристалу співвідношеннями:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b}(\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c}(\vec{a} \times \vec{b})}, \quad (9)$$

які дають змогу побудувати обернену ґратку для кристалу будь-якої кристалічної сингонії, якщо відомі постійні елементарної комірки прямої ґратки і навпаки.

На рис.3а показана схематична побудова двомірної оберненої ґратки з ортогональними, а на рис.3б – з косокутними осями. Таким чином, в оберненому просторі кожна площина кристалічної ґратки характеризується прямою в оберненому просторі, а перетин кристалографічних площин в оберненій ґратці відповідає перетину двох прямих, тобто маємо точку, яка характеризується координатами hkl . Відстань між такими точками характеризується вектором оберненої ґратки \vec{H}_{hkl} , який в загальному випадку:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

Обернена ґратка, кожна точка якої характеризується цим вектором має ряд спеціальних властивостей.

Наприклад, можемо одержати три скалярних добутки:

$$\vec{H}_{hkl} \frac{\vec{a}}{h} = 1, \vec{H}_{hkl} \frac{\vec{b}}{k} = 1, \vec{H}_{hkl} \frac{\vec{c}}{l} = 1$$

або

$$\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}\right) \vec{H}_{hkl} = 0, \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l}\right) \vec{H}_{hkl} = 0. \quad (10)$$

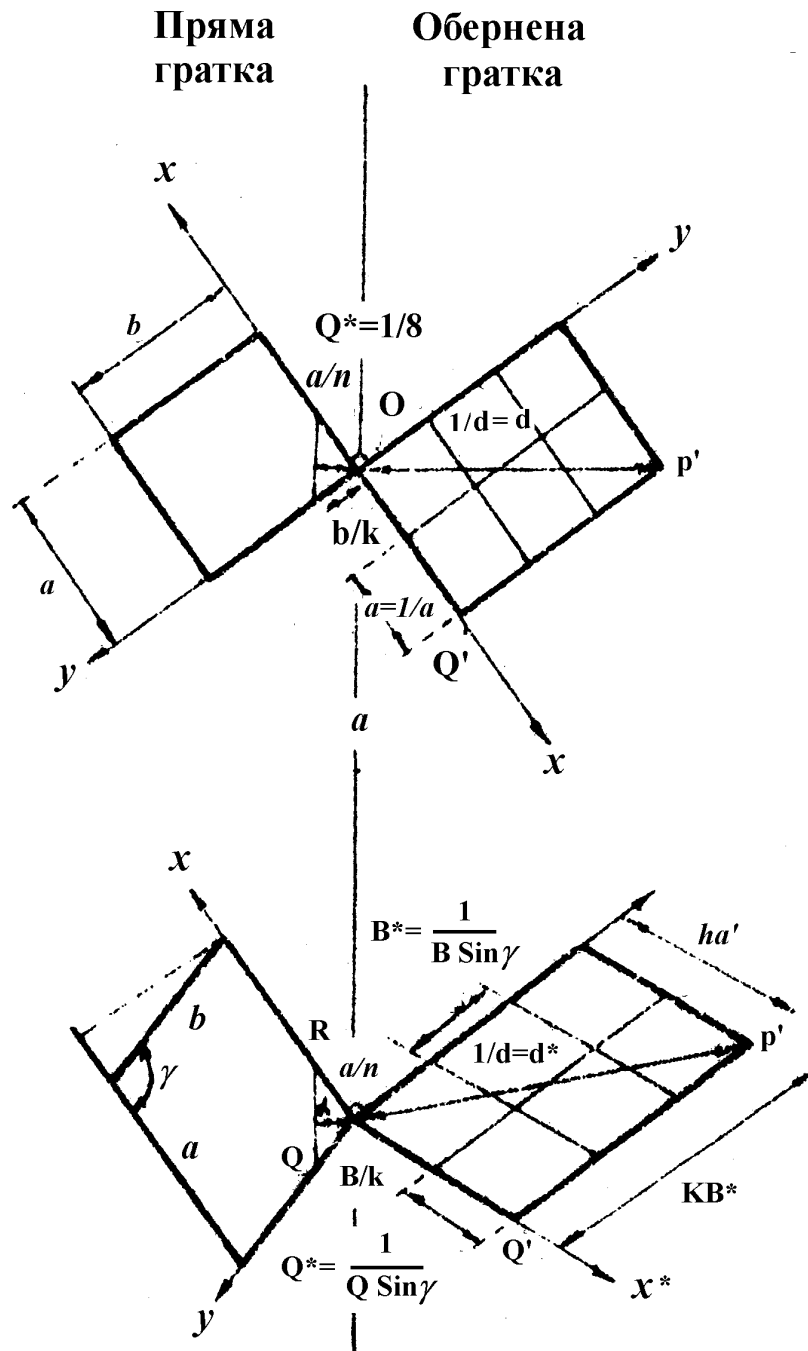


Рис. 3

Це означає, що вектор \vec{H}_{hkl} перпендикулярний площині кристалу, а отже, паралельний d_{hkl} .

Тому можна записати:

$$|\vec{H}_{hkl}|d_{hkl} = 1, \quad \vec{H}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (11)$$

Абсолютне значення вектора $|\vec{H}_{hkl}|$ позначають d^* . Тоді формула (10) набуде вигляду:

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

Для кубічного кристалу:

$$d_{hkl}^{*2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (12)$$

Рівняння Лауе і Вульфа-Брега

Якщо на одномірний атомний ряд з періодом a падає монохроматичний пучок електронів під кутом α_1 , а відбитий поширюється під кутом α_2 , то максимум інтерференції буде спостерігатися, коли різниця ходу буде рівна цілому числу хвиль, тобто виконується умова Лауе:

$$a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = n_1\lambda \quad (13)$$

У випадку кристала, який характеризується в тримірному просторі періодом a , b , c максимума інтерференції будуть спостерігатися, якщо одночасно виконуються три умови Лауе:

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) &= n_1\lambda \\ b(\cos\beta_1 - \cos\beta_2) &= n_2\lambda \\ c(\cos\gamma_1 - \cos\gamma_2) &= n_3\lambda \end{aligned} \quad (14)$$

де кути α_1 , β_1 , γ_1 і α_2 , β_2 , γ_2 визначають напрями падаючого і відбиваючого пучка електронів.

Умови Лауе на випадок кристала були узагальнені Вульфом і Брегом. Вони розглядали дифракцію рентгенівських променів, які падають на однотипні кристалографічні площини під кутом θ . Якщо віддаль між площинами рівна d , то умовою появи максимуму інтерференції (рис.6) буде

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (15)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ порядок відбиття.

В електроннографі, як і в рентгенографії, не роблять різниці між відбиттям від першої і паралельної їй площинами, тому формулу (15) зручніше записати

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (16)$$

Формула (16) вказує на те, що для міжплощинних віддалей порядок відбиття рівний $n=1$, але в цьому випадку кристалографічні індекси hkl можуть мати спільний множник.

Дифракція електронів і обернена ґратка

Коли на кристал, що розташований на предметному столику мікроскопа, падає пучок електронів з довжиною хвилі λ , то на екрані (фотопластинці) буде ряд дифракційних максимумів, розташування яких описується законом Вульфа-Брегга.

Нехай точка А (рис.4) на екрані відповідає дифракційному максимуму, тоді кут $\angle O'OA = 2\theta$. Перепишемо рівняння Вульфа-Брегга у такому вигляді $2\frac{1}{\lambda} \sin\theta = \frac{1}{d}$ і опишемо сферу радіусом $\frac{1}{\lambda}$ з центром у точці О (точка падіння пучка електронів на зразок).

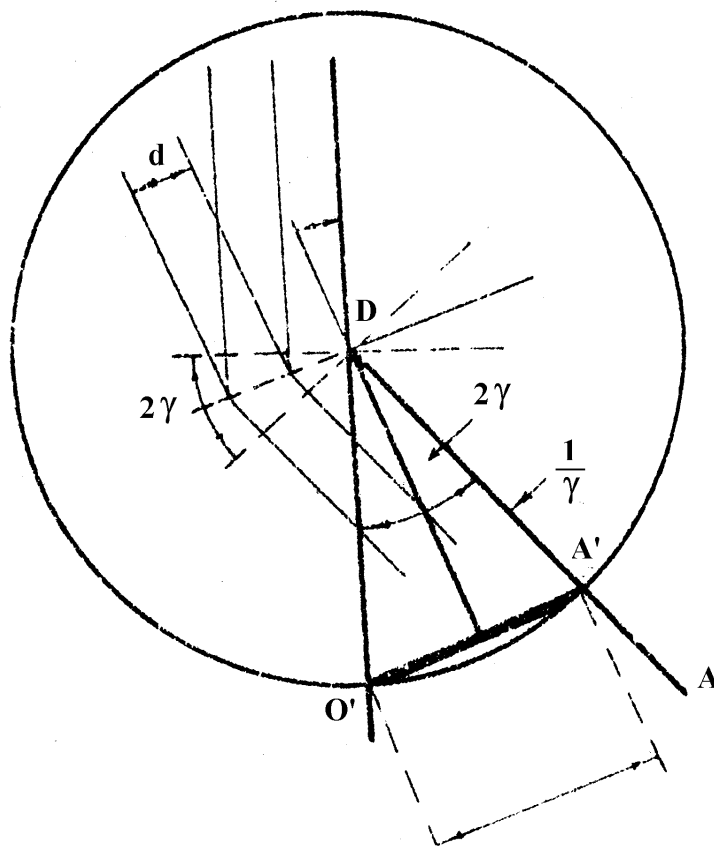


Рис.4

Перетин сфери з прямою OA в точці A^1 відповідає максимуму інтенсивності. Оскільки відстань між точками перетину сферою первинного та дифракційного пучка дорівнює $OA^1 = 2\frac{1}{\lambda}\sin\theta = \frac{1}{d} = d^*$ довжині вектора оберненої ґратки, то необхідною умовою появи дифракційного максимуму є перетин сферою інтерференції вузла оберненої ґратки.

Оскільки в електроннографії радіус сфери інтерференції дуже великий (довжина хвилі λ мала), а кут θ малий ($\sim 3^\circ$), то в певному наближенні можна вважати, що d^* паралельний фотопластинці (екрану). Звідси випливає, що електроннограма - це переріз оберненої ґратки в масштабі $(L\lambda)^{-1}$, що значно спрощує інтерпретацію дифракційної картини.