

## Физические механизмы образования кристаллов

Все механизмы связи между атомами, приводящие к образованию молекул и кристаллов, обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, т.е. имеют электрическую природу. Электромагнитное взаимодействие между атомами заставляет атомы объединяться и формировать разные типы кристаллической решетки. 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.** Существуют кристаллы, которые можно считать переходными между этими типами, встречаются кристаллы в которых часть связей ковалентная, а часть - водородная.

---

При рассмотрении межатомных связей вводят: первый потенциал ионизации и сродство атома к электрону. **Первый потенциал ионизации  $J$**  соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома.

Минимальные значения потенциала ионизации имеют атомы щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs).

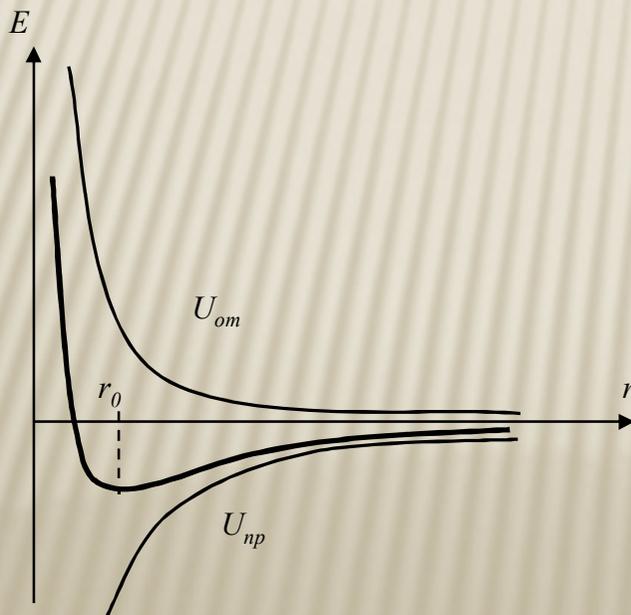
Энергию  $\mathcal{E}$ , освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют **сродством атома к электрону**. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов (F, Cl, Br, I).

При взаимодействии атомов одного вида с атомами другого вида характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентные электроны - **электроотрицательностью атомов  $X$** .

$$X = \frac{1}{2}(J + \mathcal{E})$$

Все элементы периодической таблицы можно расположить в ряд по значению электроотрицательности. Каждый ряд начинается с наиболее электроположительных элементов, склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы). На противоположном конце располагаются наиболее электроотрицательные элементы (галогены). В левой части каждого ряда располагаются металлы, а в правой – элементы с неметаллическими свойствами.

Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы равна сумме энергий этих атомов, которую можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют между собой пока расстояние между ними не будет сравнимо с  $r_a+r_b$ , где  $r_a$  и  $r_b$  – радиусы атомов. При уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается и возникает сила притяжения (уменьшение потенциальной энергии взаимодействия). При некотором расстоянии  $r=r_0$  энергия взаимодействия достигает минимального значения, при дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением расстояния между атомами. При  $r=r_0$  силы притяжения уравниваются силами отталкивания, при этом образуется молекула со стабильной конфигурацией. Глубина минимума потенциальной энергии взаимодействия равна энергии связи атомов в молекуле.



**Ионная связь** характерна для соединений, у которых один элемент является металлом, а другой близок к последней группе периодической системы элементов. Ионные кристаллы формируются под влиянием электростатического притяжения разноименно заряженных и отталкивания одноименно заряженных ионов ( $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $LiF$ ). Каждый положительно заряженный ион ( $Na$ ) 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.

Выражение для энергии взаимодействия  $i$  и  $j$  ионов, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  и имеющих заряды  $Z_1e$  и  $Z_2e$ , имеет вид:

$$U_{ij} = -\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}}\right) + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения, а второй – потенциалу сил отталкивания. Показатель степени  $n$  для большинства ионных кристаллов изменяется в пределах от 6 до 10.

$$r_{ij} = r \delta_{ij}$$

Энергия взаимодействия  $i$ -го иона со всеми остальными:

$$U_i = -\left(\frac{AZ_1Z_2e^2}{r}\right) + \frac{B}{r^n}$$

$$A = \sum_{i \neq j} \left( \pm \frac{1}{\delta_{ij}} \right)$$

$$B = b \sum_{i \neq j} \left( \frac{1}{\delta_{ij}^n} \right)$$

$A$  и  $B$  – структурные суммы.  $A$  – постоянная Маделунга, зависит от координационного числа и типа кристаллической решетки.

Полная энергия решетки кристалла, содержащего  $2N$  ионов:

$$U(r) = NU_i = -N \left( \frac{AZ_1Z_2e^2}{r} - \frac{B}{r^n} \right)$$

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

**Водородная связь** является частным случаем межмолекулярных связей. Это диполь-дипольная связь двух постоянных диполей. Постоянный диполь создает ~~электрическое поле~~:

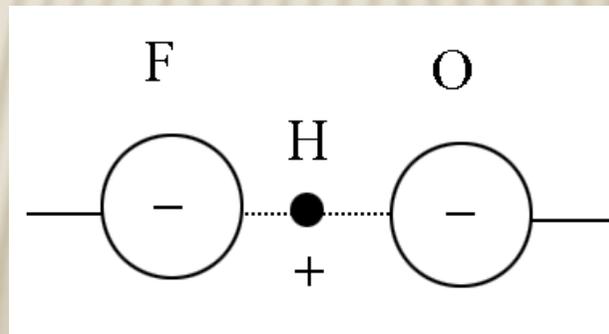
$$E \sim \frac{p_1}{r^3}$$

Энергия и сила взаимодействия диполей:

$$U \sim \frac{p_2 p_1}{r^3}$$

$$F \sim \frac{1}{r^4}$$

Для возникновения водородной связи нужно, чтобы в молекуле был один или несколько атомов водорода, связанных с электроотрицательными атомами (O, N, F). Водородные связи характерны для таких веществ как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ . Они менее прочные, чем ковалентные в 20 раз.



**Ван-дер-ваальсова связь** также является диполь-дипольной, как и водородная, но, в отличие от последней – это взаимодействие неполярных молекул, в которых дипольный момент не постоянный, а флуктуирующий.

Под действием ван-дер-ваальсовых сил образуются так называемые молекулярные кристаллы, к числу которых относят почти все кристаллы органических веществ. Эти связи гораздо слабее всех рассмотренных выше и поэтому заметно проявляют себя при отсутствии условий для возникновения ионной, ковалентной металлической или водородной связи.

У атома имеется флуктуирующий дипольный момент, определяемый положением электронов на орбитах, он создает поле:

$$E \sim \frac{p_1}{r^3}$$

которое поляризует соседний атом, в результате у него наводится дипольный момент

$$p_2 = \kappa E$$

$\kappa$  - диэлектрическая восприимчивость

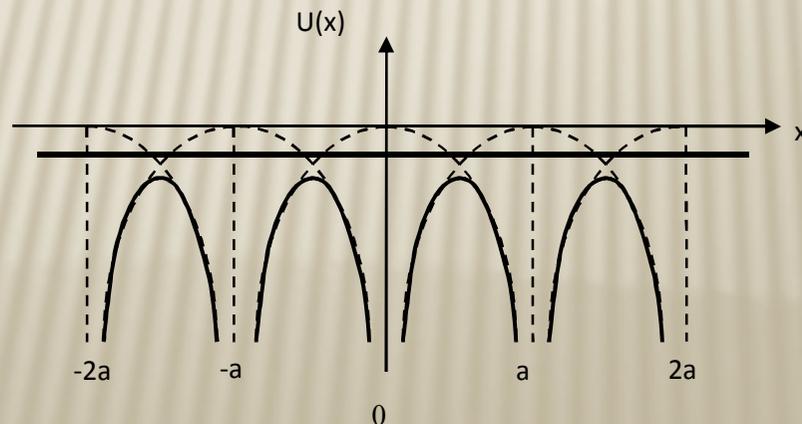
Энергия взаимодействия диполей и сила:

$$U \sim \frac{p_2 p_1}{r^3} = -\frac{\kappa p_1^2}{r^6} \quad F \sim \frac{1}{r^7}$$

Энергия связи в молекулярных кристаллах довольно мала  $\sim 0,1$  эВ на один атом. В ионных и ковалентных твердых телах энергия связи больше в 100 раз, т.е.  $\sim 10$  эВ на атом. В металлах энергия связи находится в пределах от 1 до 5 эВ на атом. Молекулярные кристаллы имеют низкую температуру плавления и возгонки. По электрическим свойствам они являются идеальными изоляторами, с высоким удельным сопротивлением и оптическими свойствами, характеризующимися низким показателем преломления и низкой диэлектрической проницаемостью.

**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. В его решетке каждый атом окружен четырьмя соседями, расположенными симметрично по углам тетраэдра относительно него. Именно так часто располагаются ковалентные связи атома углерода. Кристаллы с ковалентной связью обладают высокой твердостью и малой электропроводностью при низких температурах.

**Металлическая связь.** У атомов первых групп периодической системы элементов (левая часть таблицы) на последней оболочке заполнено электронами лишь небольшое количество мест. Волновые функции тех электронов, которые находятся на этой оболочке ( $2s$ ), гораздо сильнее “размазаны” в пространстве, чем волновые функции электронов предпоследней занятой оболочки ( $1s$ ). Таким образом,  $2s$  электроны в среднем находятся от ядра примерно в 5 раз дальше, чем  $1s$  электроны. При сильном сближении атомов (до соприкосновения  $1s$  оболочек) среднее расстояние  $2s$  электронов до “чужих” ядер становится меньшим, чем до “своего” ядра. Сближение электронов как с “чужими” ядрами, так и со “своими”, уменьшает потенциальную энергию системы, что означает возникновение сил притяжения между атомами. При таком сближении атомов потенциальные ямы поверху сливаются. Если в области слияния имеются электронные уровни, то соответствующие электроны “обобществляются” и принадлежат всему кристаллу. Так возникает металлическая связь.



Таким образом, для появления металлической связи нужно, чтобы в атоме присутствовали слабо связанные электроны. Выигрыш в энергии, получаемый при образовании металлической связи, оказывается тем заметнее, чем большее число соседей имеет атом. Предел сближению атомов кладет отталкивание заполненных оболочек, связанное с принципом Паули.

## Методы определения атомной структуры твердых тел

Для исследования кристаллической структуры твердых тел общепринято использовать дифракционные методы, когда длина волны излучения сравнима с размерами атома. При исследовании структуры кристалла дифракционными методами на кристалл направляют почти параллельный поток частиц, изучают распределение интенсивности дифракции этих частиц по разным направлениям и по дифракционной картине делают выводы о типе элементарной ячейки кристалла и строении его базиса.

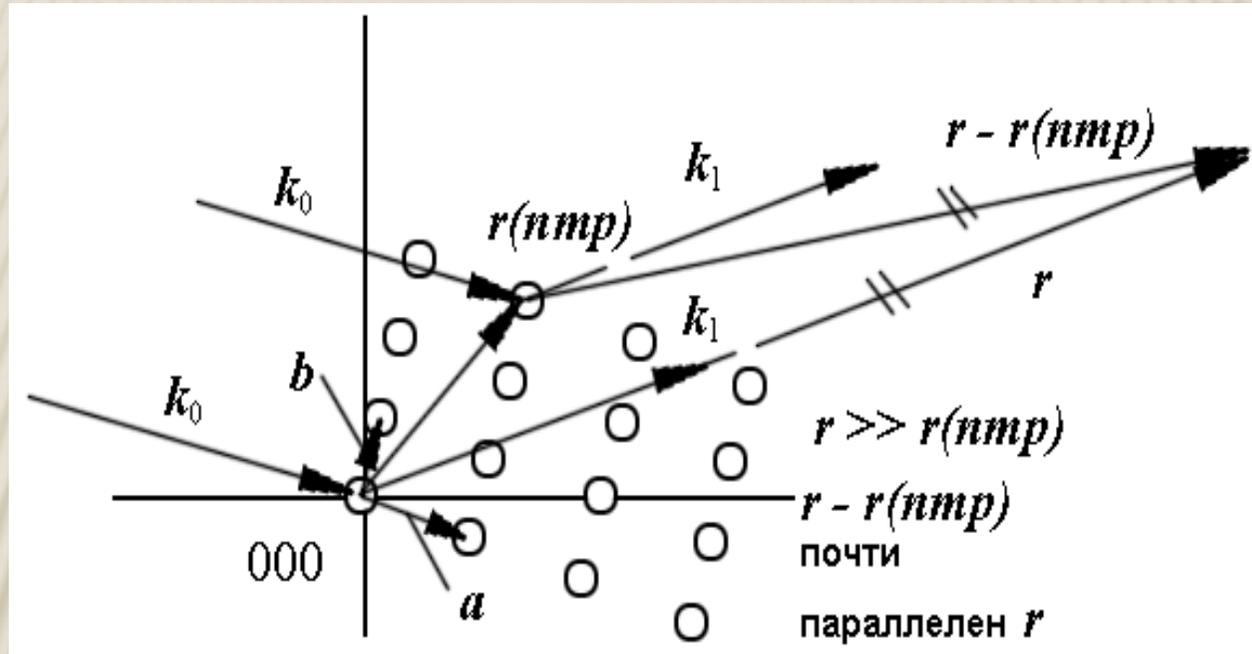
В 1912 г. Лауэ высказал предположение, что кристалл можно рассматривать как трехмерную дифракционную решетку для рентгеновских лучей, длина которых сравнима с межатомными расстояниями, и что на основании дифракционной картины можно судить о правильном расположении атомов в кристалле. Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить по длине волны:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

---

Для исследования кристаллов требуется рентгеновское излучение с энергией от 10 до 50 кэВ.

Рассчитаем интенсивность дифракции электромагнитного излучения (фотонов) на кристаллической решетке, имеющей примитивную элементарную ячейку в виде косугольного параллелепипеда с векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Пусть вдоль векторов решетка имеет соответственно по  $N$ ,  $M$ ,  $P$  узлов.



Пусть на такую решетку падает волна с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$ , и частотой  $\omega_0$ , а рассеянная волна имеет волновой вектор  $\mathbf{k}_1$ . Рассмотрим случай, когда не происходит изменения частоты у рассеянного излучения:

$$\omega_0 = \omega_1 = \omega \quad \left| \vec{k}_0 \right| = \left| \vec{k}_1 \right| = k$$

Вектор напряженности электрического поля в падающей волне в точке (0;0;0) пусть задается как

$$\vec{E}_0(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$$

В рассеянной волне вклад в вектор  $\mathbf{E}$  от узла решетки 0, 0, 0 имеет вид:

$$\vec{E}_{0,0,0}(\vec{r}, t) = \text{const} \cdot \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \cdot \exp(-i(\vec{k}_1 \vec{r})) / |\vec{r}|$$

Волна, рассеянная на узле с номерами  $n, m, p$  пройдет другое расстояние, чем волна, рассеянная на узле с номерами 0; 0; 0. Учтем малость размеров кристалла

$$|\vec{r} - \vec{r}(n; m; p)| \approx |\vec{r}|$$

Пренебрежем также поглощением волн в кристалле. Будем считать показатель преломления для рентгеновских лучей равным 1, что выполняется с большой точностью. Оптическую разность хода между лучами, рассеянными в точках  $(n, m, p)$  и  $(0, 0, 0)$  можно вычислить по формуле:

$$\Delta = |\vec{r}(n; m; p)| \cdot \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}(n; m; p)) - |\vec{r}(n; m; p)| \cdot \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}(n; m; p))$$

Разность фаз окажется равной:

$$\Delta\varphi = \Delta \cdot (2\pi/\lambda) = (\vec{k}_0 \cdot \vec{r}(n; m; p)) - (\vec{k}_1 \cdot \vec{r}(n; m; p))$$

Вклад в вектор  $\vec{E}$  от узла с номерами примет вид:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{n,m,p}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_{0,0,0}(\vec{r}, t) \exp(-i\Delta\varphi) = \\ &= \vec{E}_{0,0,0}(\vec{r}, t) \cdot \exp\left\{i\left[\left(\vec{k}_1\vec{r}(n; m; p)\right) - \left(\vec{k}_0\vec{r}(n; m; p)\right)\right]\right\} = \\ &= \vec{E}_{0,0,0}(\vec{r}, t) \cdot \exp\left\{i\left[\left(\vec{G}\vec{r}(n; m; p)\right)\right]\right\}\end{aligned}$$

$\vec{G} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$  - вектор рассеяния, показывающий, насколько изменился волновой вектор волны в результате рассеяния.

Вклад в амплитуду вектора  $\vec{E}$  от всех узлов решетки примет вид:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = const \cdot \vec{E}_0(\vec{r}, t) \exp\left\{i\left[\omega t - \left(\vec{k}_0 - \vec{k}_1\right)\vec{r}\right]\right\} \frac{1}{|\vec{r}|} \sum_{n,m,p} \exp\left\{i\left[\left(\vec{G}\vec{r}(n; m; p)\right)\right]\right\}$$

Суммирование в этой формуле ведется по всем узлам решетки.

Учитывая, что  $\vec{r}(n; m; p) = n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$

обозначив  $\vec{E}_1 = const \cdot \vec{E}_0(\vec{r}, t) \exp\left\{i\left[\omega t - \left(\vec{k}_0 - \vec{k}_1\right)\vec{r}\right]\right\} \frac{1}{|\vec{r}|}$  получим:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_1 \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{p=0}^{P-1} \exp\left(i\vec{G}(n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c})\right) = \vec{E}_1 \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(i\vec{G}\vec{a}n\right) \sum_{m=0}^{M-1} \exp\left(i\vec{G}\vec{b}m\right) \sum_{p=0}^{P-1} \exp\left(i\vec{G}\vec{c}p\right)$$

Выражение для  $\vec{E}$  представляет произведение трех сумм, первая из которых - сумма первых N членов геометрической прогрессии с первым членом 1 и знаменателем

$$\exp(i\vec{a}\vec{G})$$

Она равна:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \exp(i\vec{G}\vec{a}n) = \frac{1 - \exp(i\vec{G}\vec{a}N)}{1 - \exp(i\vec{G}\vec{a})}$$

Аналогичные выражения можно получить и для двух других сумм.

Интенсивность  $I$  равная произведению  $\vec{E}$  на комплексно сопряженную с ней величину после преобразований примет вид:

$$I = \vec{E}\vec{E}^* = \frac{\sin^2\left(\frac{(\vec{a}\vec{G}N)}{2}\right)\sin^2\left(\frac{(\vec{b}\vec{G}M)}{2}\right)\sin^2\left(\frac{(\vec{c}\vec{G}P)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{(\vec{a}\vec{G})}{2}\right)\sin^2\left(\frac{(\vec{b}\vec{G})}{2}\right)\sin^2\left(\frac{(\vec{c}\vec{G})}{2}\right)}$$

$I$  максимальна и равна  $(NMP)^2$ , если одновременно выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\vec{G}\vec{a}}{2}\right) = \pi H \quad \left(\frac{\vec{G}\vec{b}}{2}\right) = \pi K \quad \left(\frac{\vec{G}\vec{c}}{2}\right) = \pi L \quad (*)$$

где H, K, L - целые числа.

Также интенсивность заметно отличается от нуля при условии, что величины

$$\left(\vec{G}\vec{a}\right)/2 \quad \left(\vec{G}\vec{b}\right)/2 \quad \left(\vec{G}\vec{c}\right)/2$$

отличаются от целых чисел не более чем на  $\pi/N$   $\pi/M$   $\pi/P$  соответственно

Соотношения (\*) очень неудобны для анализа, между тем им можно придать очень наглядный, геометрический смысл. Для этого необходимо рассмотреть понятие обратной решетки.

**Обратная решетка.** Векторы основных трансляций обратной решетки определяются так:

$$\vec{A} = \frac{2\pi[\vec{b} \times \vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}])} \quad \vec{B} = \frac{2\pi[\vec{c} \times \vec{a}]}{(\vec{b}[\vec{c} \times \vec{a}])} \quad \vec{C} = \frac{2\pi[\vec{a} \times \vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a} \times \vec{b}])}$$

Как и в случае кристаллической решетки концы векторов всевозможных трансляций

$$\vec{T} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

построенных на трех векторах обратной решетки, образуют также пространственную решетку, называемую обратной решеткой.

Обратную решетку можно анализировать также как и кристаллическую решетку, рассматривать в ней узлы  $hkl$ , векторы с координатами  $hkl$ , важные направления, плоскости, координаты точек и т.д. Вектор обратной решетки с координатами  $hkl$ , перпендикулярен плоскости кристаллической решетки с индексами Миллера  $hkl$ , а его длина равна  $2\pi/d$ , где  $d$  - межплоскостное расстояние для этой системы плоскостей.

Так, для кристалла с ромбической элементарной ячейкой, учитывая, что углы между векторами

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  - прямые, получаем

$$\vec{A} = 2\pi\vec{a} / |\vec{a}|^2 \quad \vec{B} = 2\pi\vec{b} / |\vec{b}|^2 \quad \vec{C} = 2\pi\vec{c} / |\vec{c}|^2$$

Самой длинной стороне ромбической ячейки будет соответствовать самая короткая сторона ячейки в обратной решетке. Аналогично можно получить, что в случае примитивной кубической решетки ячейкой обратной решетки будет куб со сторонами параллельными исходной решетке и равными

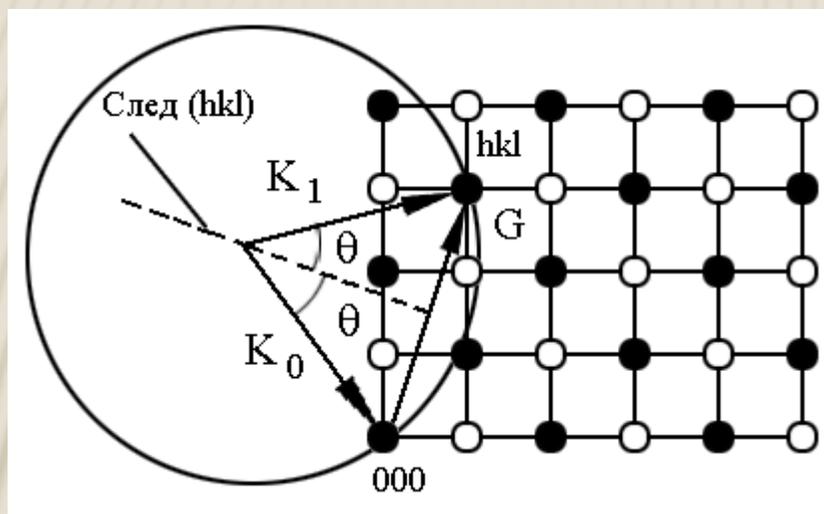
$$1/a$$

После введения обратной решетки, получаем, что вектор, удовлетворяющий условию дифракции (\*)

$$\vec{G} = \vec{T} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

т.е. совпадает с одним из векторов трансляции обратной решетки.

Можно сказать, что обратная решетка отображает дифракционную картину от трехмерной решетки. Обратная решетка жестко связана с кристаллической решеткой кристалла, при повороте кристалла вместе с ним поворачивается и обратная решетка. Для наблюдения дифракции кристалл поворачивают так, чтобы вектор рассеяния совпал бы с одним из узлов обратной решетки. Предсказать и наглядно изобразить это можно с помощью построения Эвальда.



Отложим волновой вектор  $\mathbf{k}_0$  падающей на кристалл волны, так что его конец совпадет с узлом  $0\ 0\ 0$  обратной решетки. Поскольку частота и скорость рассеянной и падающей волны совпадают, вектор рассеянной волны  $\mathbf{k}_1$  будет иметь ту же длину, что и  $\mathbf{k}_0$ , но неопределенное направление, тогда его удобно изобразить в виде сферы (сферы Эвальда) с центром в начале вектора  $\mathbf{k}_0$ .

Начало и конец вектора рассеяния тогда будет соответственно концом вектора  $\mathbf{k}_0$  и концом вектора  $\mathbf{k}_1$ . Теперь надо узнать, совпадет ли один из возможных векторов  $\mathbf{G}$  с одним из узлов обратной решетки. Для этого следует совместить начальный узел обратной решетки с началом вектора рассеяния  $\mathbf{G}$  и посмотреть, попал ли один из узлов на сферу Эвальда. Ясно, что вероятность попадания одного из точечных узлов на сферу практически равна нулю, чтобы такое попадание имело место, необходимо повернуть кристалл и связанную с ним обратную решетку. Теперь уже с помощью геометрии можно вычислить необходимые углы поворота обратной решетки (и кристалла), а затем определить, под какими углами должен быть расположен детектор излучения, регистрирующий волны с вектором  $\mathbf{k}_1$ . Современные приборы для наблюдения дифракции - дифрактометры, снабженные ЭВМ, позволяют в автоматическом режиме, по формулам, описывающим повороты обратной решетки, вычислять нужные углы поворота кристалла и детектора излучения для заранее сориентированного кристалла, а затем поворачивать кристалл и детектор.

Между длинами векторов  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{G}$  существует связь:

$$|\vec{G}| = |\vec{k}_0| \cdot 2 \sin \theta$$

где  $\theta$  - угол скольжения рентгеновских лучей. Учитывая, что  $|\vec{G}| = 2\pi / d_{hkl}$   $|\vec{k}_0| = 2\pi / \lambda$

получаем известное уравнение Вульфа-Брегга:

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