

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 15.04.2025

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной
физики

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

« 20 » 02 (ЮЗГУ) 2025 г.



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ (ОСНОВЫ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ)

Методические указания к выполнению практических работ
для студентов направления подготовки
18.03.01 «Химическая технология» и
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Курск 2025 г.

УДК 53.05

Составители: И. А. Шабанова, А. М. Стороженко, Е. В. Шельдешова

Рецензент

Кандидат физико-математических наук, доцент *А.Е. Кузько*

Материаловедение (основы, композиционные и наноструктурированные материалы): методические указания к выполнению практических работ для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И. А. Шабанова, А. М. Стороженко, Е. В. Шельдешова. - Курск, 2025. с.67.: Библиогр.: с.66.

Изложены основные требования к организации практической работы. Представлены правила и цель их выполнения, краткие теоретические сведения, задания.

Методические указания соответствуют требованиям Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования и учебного плана направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) – бакалавр. Материал предназначен для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *20.08.25* Формат 60 x 84 1/16.
Усл. печ. л. 3,89. Уч.-изд. л. 3,53. Тираж 50 экз. Заказ *140* Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Практическое задание №1

Структура кристалла. Пространственная решетка.

Задание

1. Изобразите схему элементарной ячейки ОЦК и рассчитайте ее базис.
2. Какие металлы имеют кристаллическую решетку ОЦК? При решении используйте данные таблицы 1.
3. Изобразите схему элементарной ячейки ГЦК и рассчитайте ее базис.
4. Какие металлы имеют кристаллическую решетку ГЦК? При решении используйте данные таблицы 1.

Пояснение

Металлические материалы являются основными производственными материалами для машино- и приборостроения. Из 110 известных химических элементов (2000 г.) металлами являются более 80 элементов. По объему применения можно составить следующий ряд металлов (в порядке убывания): Fe (90%), Al (4%), Mg (1,5%), Cu (1%), Zn (1%) и остальные металлы в сумме $\approx 2,5\%$. В чистом виде в технике нашли применение алюминий и медь. Остальные металлы применяются в виде сплавов двух и более компонентов. Компонентами сплавов могут быть как металлы, так и неметаллы.

Таблица 1- Типы кристаллических решеток некоторых металлов

Название, хим. символ	A_r^1 (№ в ПС ² ; атомный радиус, пм)	Кристаллические модификации ³ (параметры элемент. ячейки, пм)	Температура существования кристаллической модификации, °С
Алюминий, Al	27 (13;143,1)	К12 (a=404,959)	до 660
Барий, Ba	137 (56;217,3)	К8 (a=502,5)	до 729
Бериллий, Be	9 (4;113,3)	Г12 (a=228,55; c=358,32)	до 1250
		К8 (a=255,15)	1250...1278

Ванадий, V	51 (23;132,1)	K8 (a=302,40)	до 1887
Висмут, Bi	209 (83;155)	Ромб. (a=454,95; c=1186,22)	до 271
Вольфрам, W	184 (74;137,0)	K8 (a=316,522)	до 3410
Железо, Fe	56 (26; Fe _a →124,1)	K8(a=286,645)	До 911
		K12(a=364,68)	911...1392
		K8(a=293,22)	1392...1539
Кадмий, Cd	112 (48;148,9)	Г12(a=297,94; c=561,86)	до 321
Кальций, Ca	40 (20;197,3)	K8(a=558,84)	до 300
		K8(a=448,0)	300...450
		Г12(a=397; c=649)	450...839
Кобальт, Co	59 (27;125,3)	K12(a=354,41)	до 477
		Г12 (a=250,7; c=406,9)	477...1430
Магний, Mg	24 (12;160)	Г12 (a=320,94; c=521,03)	до 651
Марганец, Mn	25 (55;124)	K8(a=891,39)	до 700
		K8(a=631,45)	700...1079
		K12(a=386,3)	1140...1079
		K8(a=308,1)	1140...1244
Медь, Cu	64 (29;127,8)	K12(a=361,47)	до 1083
Молибден, Mo	96 (42;136,2)	K8(a=314,7)	до 2617
Никель, Ni	59 (28;142,6)	K12(a=352,38)	до 1453
Ниобий, Nb	93 (41;142,9)	K8(a=329,86)	до 2450
Олово, Sn	119 (50;140,5)	Sn _a → Алмазн. (a=648,92)	до 13
		Sn _β → ОЦТ (a=583,16; c=468,43)	13-232
Свинец, Pb	207 (82;175)	K12(a=495)	до 327
Сурьма, Sb	122 (51;182)	Г12(a=336,9; c=533)	
Титан, Ti	48 (22;144,8)	Г12(a=295,11; c=468,43)	до 882
		K8(a=330,65)	882...1660
Хром, Cr	52 (24;124,9)	K8(a=288,46)	до 1850

Цинк, Zn	66 (30;133,2)	Г6(a=266,47; c=494,69)	до 419
Цирконий, Zr	91 (40;160)	Г12 (a=323,21; c=514,77)	до 862
		К8 (a=361,6)	862...1852
<p>Примечания; 1 A_r - относительная атомная масса; 2 ПС - периодическая система элементов Д. И. Менделеева; 3 - наименование и характеристика кристаллических модификаций металла; К12 - кубическая гранецентрированная (число атомов на ячейку (базис) $n=4$; коэффициент компактности $\eta=74\%$; координационное число $k=12$); К8 - кубическая объемноцентрированная ($n=2$, $\eta=68\%$; $k=8$); Ромб. - ромбоэдрическая; Г12 - гексогональная плотноупакованная ($n=6$, $\eta=74\%$; $k=12$; коэффициент тетрагональности $c/a=1,663$); Алмазн. - алмазная; ОЦТ - объемноцентрированная; Г6 - гексагональная ($n=6$; $k=6$; $c/a=1,663$). Параметры элементарной ячейки указаны в пикометрах $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$.</p>			

5. Рассчитайте коэффициент самодиффузии по уравнению Аррениуса для железа при рабочей температуре 20 и 500 °С. Прокомментируйте полученный результат. При решении используйте данные таблиц 2, 3.

Таблица 2 - Дефекты кристаллического строения металлов

Наименование дефекта	Проявление дефекта
Вакансии	Реализация явления диффузии
Дислокации	Явление упрочнения
Границы зерен	Зернистость структуры влияет на прочность металла
Количественные соотношения, связанные с проявлением дефектов	
<p>Закон Фика. Количество вещества, диффундирующего через единицу площади поверхности раздела в единицу времени, прямо пропорционально градиенту концентрации</p> $m = -D(dc/dx) \quad (1)$ <p>здесь D [$\text{м}^2/\text{с}$] - коэффициент самодиффузии.</p>	

Формула Аррениуса для определения коэффициента самодиффузии

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (2)$$

D_0 [м²/с] - предэкспоненциальный множитель; Q [Дж/моль] - энергия активации; $R=8,31$ Дж/(моль*град) - универсальная газовая постоянная; T [К] - температура.

Плотность дислокаций ρ [см⁻²] характеризует суммарную длину дислокаций в единице объема металла

$$\rho = 1/V.$$

Влияние ρ в кристаллической решётке сплавов на их прочность характеризует диаграмма И.А. Одингга. Увеличения прочности металла можно добиться уменьшением плотности дислокаций менее 10^6 см⁻² (бездислокационные кристаллы) или увеличением ρ более 10^8 см⁻² (сплавы, упрочнённые легированием, термообработкой и др.)

Закон Холла-Петча характеризует влияние зернистости микроструктуры металла на его прочность

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (3)$$

здесь σ_T - предел текучести металла, σ_0 - постоянное слагаемое, k - размерный множитель, d - размер зерна микроструктуры.

Таблица 3 - Значение параметров самодиффузии для некоторых металлов

Металл (символ)	$T_{пл}$, К	D_0 , м ² /с	Q , кДж/моль
Вошльфрам (W)	3653	$5,4 \cdot 10^{-5}$	504,5
Тантал (Ta)	3273	$2,0 \cdot 10^{-4}$	460,5
Молибден (Mo)	2873	$5,0 \cdot 10^{-5}$	405,7
Хром (Cr)	2148	$2,0 \cdot 10^{-5}$	308,6
Железо (Fe)	1812	$2,0 \cdot 10^{-4}$	251,2

Примечания: $T_{пл}$ - температура плавления, D_0 - предэкспоненциальный множитель в уравнении для коэффициента диффузии (см формулу для определения коэффициента самодиффузии в табл. 2), Q - энергия активации

Практическое задание №2
Кристаллографическое индцирование.
Обратная решетка и формулы структурной кристаллографии

Символы узлов

Для аналитического описания геометрических элементов кристалла: точек, прямых (направлений) и плоскостей применяется специальная символика (кристаллографическое индцирование), одинаковая для большинства кристаллографических систем, кроме гексагональной и тригональной.

Если один из узлов пространственной решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел решетки определяется радиусом-вектором

$$\mathbf{R} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}, \quad (1)$$

где m_1, m_2, m_3 — три числа, которые называют *индексами* данного узла; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ - параметры элементарной ячейки заданной пространственной решетки.

Совокупность чисел m_1, m_2, m_3 , записанная в двойных квадратных скобках $[[m_1m_2m_3]]$, называется *символом узла*. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой. Например, $[[1\bar{3}0]]$ читается «один, три, ноль», $[[0\bar{2}3]]$ — «ноль, минус два, три».

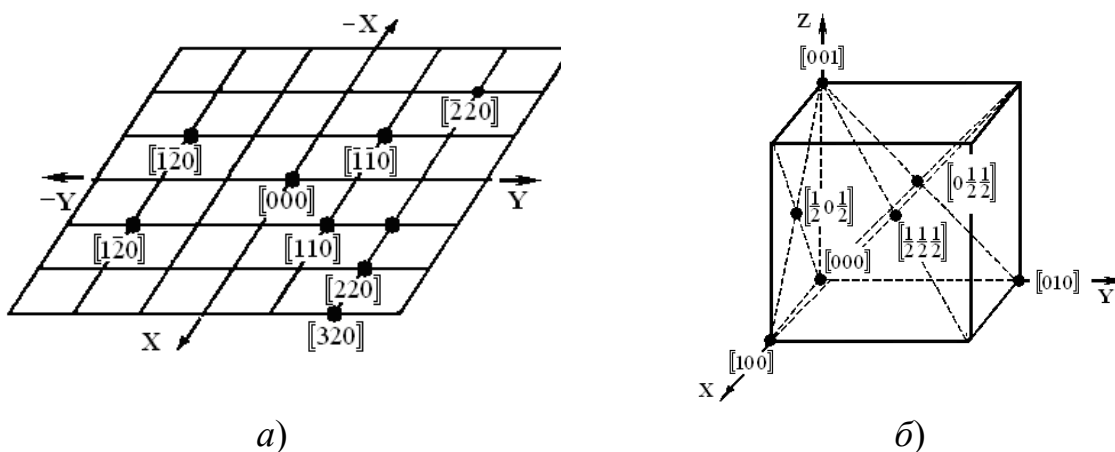


Рис. 1. Символы узлов в плоской сетке (а) и вершин, центра и центров граней куба (б)

На рис. 1, а показаны символы нескольких узлов в косоугольной плоской сетке (индекс по третьей оси равен нулю), а на рис. 1, б — символы

вершин, центров граней и центра элементарной ячейки, если одна из вершин ячейки принята за начало координат¹.

В сложных решетках для всех узлов, не лежащих в вершинах элементарных ячеек, числа m_1, m_2, m_3 будут дробными. Например, узел, находящийся в центре объема ячейки и ближайший к началу координат, имеет символы $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$, а узел в центре одной из граней – $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$.

Символы плоскостей (граней)

Пространственная решетка может быть представлена семейством параллельных узловых плоскостей. Пусть одна из таких плоскостей семейства отсекает на осях координат отрезки A, B, C . Уравнение такой плоскости в отрезках можно записать в виде

$$(x/A) + (y/B) + (z/C) = 1. \quad (2)$$

Переменные x, y, z в этом уравнении являются координатами узлов пространственной решетки, лежащих в данной плоскости, поэтому они равны целому числу m_1, m_2, m_3 трансляций по каждой из осей:

$$x = m_1 a; y = m_2 b; z = m_3 c. \quad (3)$$

Подставляя значения координат в уравнение (2.2), получаем

$$\frac{m_1}{A/a} + \frac{m_2}{B/b} + \frac{m_3}{C/c} = 1. \quad (4)$$

Отношения $A/a, B/b, C/c$ представляют собой длины отрезков, отсекаемые плоскостью на осях координат, выраженные в соответствующих длинах трансляций, т.е. являются рациональными числами, которые можно представить в виде дроби m/n , где m и n целые числа).

Серию отношений рациональных чисел $\frac{A}{a} : \frac{B}{b} : \frac{C}{c}$ для всех параллельных плоскостей можно представить как отношение целых взаимно простых чисел $p : q : r$, называемых *параметрами Вейса*.

В случае непересечения плоскостью координатной оси параметр Вейса становится равным ∞ , что не совсем удобно. Ради удобства (ноль вместо бесконечности) пользуются отношением обратных, также целочисленных величин, h, k, l – *индексов Миллера*:

$$1/(A/a) : 1/(B/b) : 1/(C/c) = 1/p : 1/q : 1/r = h : k : l. \quad (5)$$

Индексы, заключенные в круглые скобки, называют *кристаллографическим символом плоскости (hkl)*. Учитывая

¹ В символах узлов могут применяться и дробные индексы; для символов направлений и плоскостей (ребер и граней) используются только целочисленные индексы.

пропорциональность индексов $h = g \cdot (a / A)$, $k = g \cdot (b / B)$, $l = g \cdot (c / C)$ и подставляя их в уравнение плоскости (2.4), получаем

$$hm_1 + km_2 + lm_3 = g, \quad (6)$$

где g – целое число. Для плоскости, проходящей через начало координат, $g = 0$; для плоскости, ближайшей к началу координат, $g = 1$, причем эта плоскость отсекает на осях координат отрезки

$$A = a/h, \quad B = b/k, \quad C = c/l. \quad (7)$$

На рис. 2 показано расположение различных кристаллографических плоскостей в кубической элементарной ячейке.

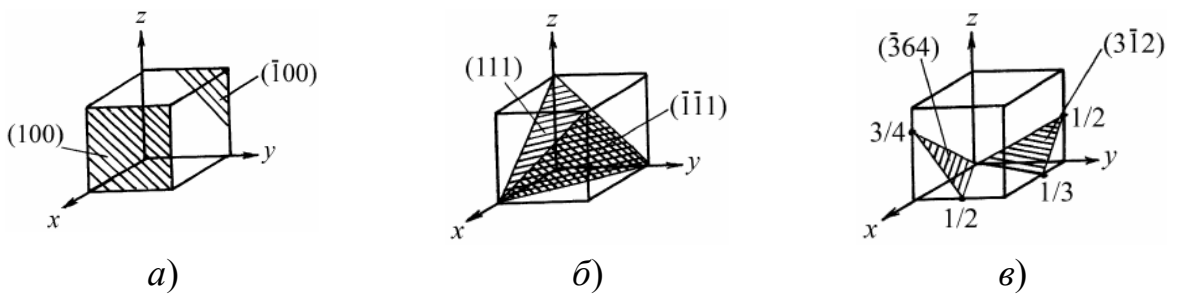


Рис.2. Расположение различных плоскостей в кубической элементарной ячейке

В гексагональной системе вводят четвертую координатную ось U , т.е. три оси (X, Y, U) пересекаются под углами 120° (рис.3).

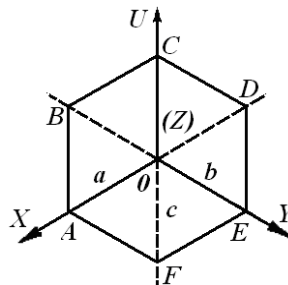


Рис. 3. Индицирование граней гексагональных кристаллов в четырехосной системе координат

Перпендикулярно им проходит четвертая (вертикальная) ось Z . Она совмещается с осями 6-го или 3-го порядков. Для обозначения символов граней в кристаллах гексагональной и тригональной сингониях используются *индексы Бравэ* – $(hkil)$. Индекс i не является независимым, $i = -(h+k)$, он определяется значениями h и k . Индексом i часто пренебрегают и ставят на третьем месте в символе плоскости точку $(hk.l)$.

Символы рядов (ребер)

Ряд, или узловая прямая, а также ребро кристаллического многогранника характеризуются наклоном в выбранной системе координат. Если ряд не проходит через начало координат, то можно сдвинуть его параллельно самому себе так, чтобы он прошел через начало координат, потому что все параллельные направления в кристалле равнозначны. Тогда направление ряда определится двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за символ ряда и пишут в квадратных скобках $[rst]$. Очевидно, этот символ характеризует семейство параллельных рядов, а также и параллельные ребра кристаллического многогранника.

Для обозначения направления (ребра) в кристаллах обратные величины, как при определении индексов граней, здесь не берутся, так как удобными оказываются индексы Вейса. Переходить к индексам Миллера нет необходимости, так как индекс, равный бесконечности в данном случае не возникает.

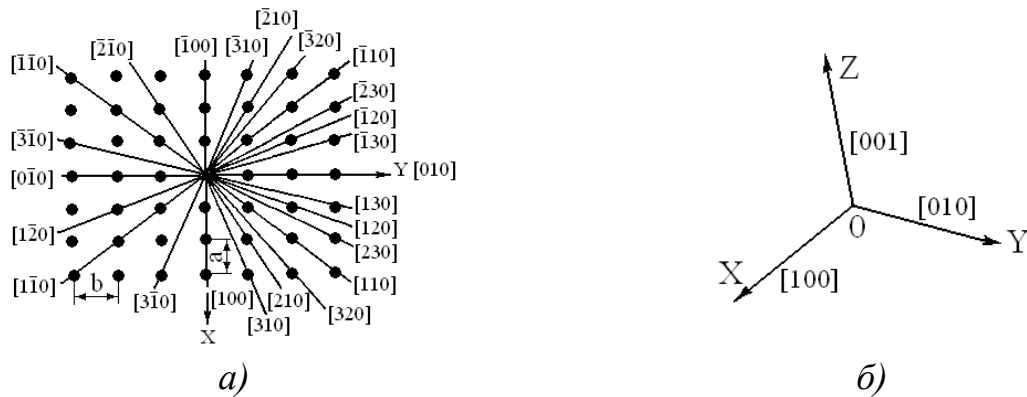


Рис. 4. Символы некоторых направлений в плоской сетке

Символы некоторых направлений в плоской сетке показаны на рис. 2.4, а. Из рис. 1 и 4 следует, что, например, ряд $[110]$ можно характеризовать и символом $[220]$, $[330]$ и т. п., но для определения символа ряда принято выбирать узел, ближайший к началу координат. Если индексы в символе ряда кратные, их можно сокращать на целое положительное число.

Оси координат OX , OY , OZ имеют соответственно символы $[100]$, $[010]$, $[001]$ (рис. 4, б). Здесь видно одно из основных преимуществ кристаллографической символики: символы осей координат не зависят от углов между осями координат и от осевых отрезков, они одинаковы в любой системе координат.

Для обозначения ребер гексагональных кристаллов, так же как и для граней, обычно используют четырехзначные символы $[rswt]$. Однако при переходе от четырехиндексных символов ребер к трехиндексным, необходимо пользоваться формулами преобразования. Изъять лишний

индекс w можно лишь в том случае, если он будет равен нулю. Для этого величину, обращающую его в ноль, следует добавить ко всем трем первым индексам символа:

$$[rswt] = [r-w \ s-w \ w-w \ t] = [r-w \ s-w \ . \ t] = [r's'.t']. \quad (8)$$

Добавление одной и той же величины ($-w$) к трем координатам точки по осям X , Y и Z оставляет точку на месте.

Грани кристалла, пересекающиеся по параллельным ребрам, образуют *пояс*, или *зону*, а общее направление этих ребер называется *осью зоны*. Символ $[rst]$ характеризует ось зоны. Для нахождения символа оси зоны необходимо установить связь между символами двух пересекающихся граней (плоскостей) и символом лежащего в плоскостях этих граней ребра (направления), по которому они пересекаются.

Уравнение плоскости, проходящей через центр координат, с учетом индексов Миллера имеет следующий вид:

$$hx + ky + lz = 0. \quad (9)$$

Поскольку символом ребра служат относительные координаты любой его точки, а само ребро кристалла лежит в плоскости, то координаты любой точки этого ребра должны удовлетворять уравнению данной плоскости. В этом случае текущие координаты x , y , z в уравнении плоскости оказываются не чем иным, как индексами символа ребра, лежащего в данной плоскости (или параллельного ей), т.е. $x:y:z = r:s:t$. Поэтому уравнение (9) в кристаллографической системе координат примет вид:

$$hr + ks + lt = 0. \quad (10)$$

Это фундаментальное уравнение, выведенное Вейсом (*закон зон* или *закон Вейса*), связывает символы грани и ребра кристалла, параллельного этой грани, или, что то же самое, символы грани и оси зоны, включающей эту грань.

Пользуясь уравнением (10) и зная символы двух граней $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, можно определить символ ребра $[rst]$, по которому они пересекаются. В этом случае необходимо решить систему уравнений, составленных для каждой из пересекающихся плоскостей:

$$\left. \begin{aligned} h_1r + k_1s + l_1t = 0 \\ h_2r + k_2s + l_2t = 0 \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Такие системы решаются способом перекрестного умножения:

$$h_1 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ & \times & \times \\ & & \times \end{array} \right| l_1$$

$$h_2 \left| \begin{array}{ccc} k_2 & l_2 & h_2 \\ & \times & \times \\ & & \times \end{array} \right| l_2$$

Откуда

$$r : s : t = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (h_2 l_1 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - h_2 k_1). \quad (12)$$

Таким же образом можно вычислить и символ грани (hkl) , в плоскости которой лежат два пересекающихся ребра $[r_1 s_1 t_1]$ и $[r_2 s_2 t_2]$:

$$\left. \begin{aligned} hr_1 + ks_1 + lt_1 &= 0 \\ hr_2 + ks_2 + lt_2 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (13)$$

Решаем систему методом перекрестного умножения:

$$\begin{array}{r} r_1 \\ r_2 \end{array} \left| \begin{array}{ccc} s_1 & t_1 & r_1 \\ & \times & \times \\ s_2 & t_2 & r_2 \end{array} \right| \begin{array}{l} s_1 \\ t_1 \\ s_2 \\ t_2 \end{array}$$

Откуда

$$h : k : l = (r_1 t_2 - s_2 t_1) : (r_2 t_1 - r_1 t_2) : (r_1 s_2 - r_2 s_1). \quad (14)$$

Таким образом, две грани определяют ребро (ось зоны), два ребра (две зоны) - грань кристалла. Отсюда ясно, что возможные грани и ребра кристалла легко получить по четырем с известными символами граням, три из которых не пересекаются по параллельным ребрам (т. е. не принадлежат одной зоне), или по четырем ребрам, три из которых не лежат в одной плоскости.

Обратная решетка и формулы структурной кристаллографии

Обратная решетка. При исследовании и описании кристаллических структур часто приходится иметь дело не только с межатомными расстояниями (периодами идентичности), но и с межплоскостными расстояниями. Под *межплоскостным расстоянием* понимают кратчайшее расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями данного семейства параллельных плоскостей. Для нахождения этих расстояний вводится понятие *обратной решетки*, которая определенным образом связана с прямой решеткой.

Обратная решетка была впервые предложена Эвальдом и была использована Лауэ для описания взаимосвязи между кристаллической структурой и дифракционной картиной. Обратная решетка не является решеткой в том обычном смысле, который мы вкладываем при определении пространственной решетки кристалла.

По Эвальду базисные вектора обратной решетки определяются соотношениями:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{V}, \quad (15)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – базисные вектора прямой решетки; $V = \mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ – объем элементарной ячейки прямой решетки.

Угловые параметры прямой и обратной решетки связаны соотношениями

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \quad (16)$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \quad (17)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \quad (18)$$

Скалярные произведения базисных векторов прямой и обратной решеток равны

$$(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}) = 1, \quad (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}) = 0. \quad (19)$$

Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: кристаллическая (прямая) решетка и обратная решетка. Они связаны между собой соотношениями (15) – (19). Векторы кристаллической решетки имеют размерность длины, а размерность векторов обратной решетки [длина]⁻¹.

Узлы прямой и обратной решеток определяются векторами

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}, \quad (20)$$

$$\mathbf{G} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*, \quad (21)$$

где h, k, l и $H=nh, K=nk, L=nl$ – целые числа; n – общий множитель.

Вектор обратной решетки $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки, а длина этого вектора равна обратной величине расстояния d между плоскостями $\{hkl\}$ прямой решетки, т.е.

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| = (d_{hkl})^{-1}. \quad (2.22)$$

Объем V^* элементарной ячейки обратной решетки равен обратной величине объема V элементарной ячейки прямой решетки (и обратно):

$$V^* = V^{-1}. \quad (2.23)$$

На рис. 5 представлен порядок построения обратной решетки. Из узла прямой решетки, выбранного как начало координат, проводится перпендикуляр к каждой плоскости с индексами (hkl) . На линии перпендикуляра ставится точка на расстоянии $1/d_{hkl}$ от начала координат. Таким образом, кристаллографические плоскости задаются как набор точек в обратном пространстве: каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает в обратной решетке узел $[[hkl]]^*$. Бесконечному семейству параллельных

плоскостей $\{hkl\}$ в пространстве прямой решетки соответствует в пространстве обратной решетки бесконечное семейство точек $[[hkl]]^*$ вдоль направления, нормального к этим плоскостям. Расстояния этих точек от точки 0 , принятой за начало координат в обратном пространстве, равны $1/d$, $2/d$, $3/d, \dots$, где $d = d_{hkl}$ - расстояние между плоскостями $\{hkl\}$ в прямой решетке.

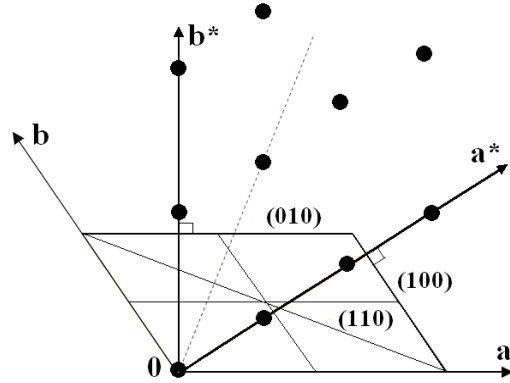


Рис.5. Построение обратной решетки

Межплоскостное расстояние. Между индексами (hkl) семейства параллельных плоскостей, его межплоскостным расстоянием и периодами решетки существует математическая связь. Формула, показывающая зависимость между этими величинами, получила название *квадратичной формы*.

Межплоскостное расстояние для решетки с произвольной сингонией

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\xi^2} \left\{ \frac{h^2}{\left(\frac{a}{\sin \alpha}\right)^2} + \frac{k^2}{\left(\frac{b}{\sin \beta}\right)^2} + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{\sin \gamma}\right)^2} \right\} +$$

$$+ 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{hl}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) +$$

$$+ 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha), \quad (24)$$

где параметр ξ определяется из формулы:

$$\xi^2 = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma. \quad (25)$$

В частном случае формулы для межплоскостного расстояния имеют вид:

кубическая сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (26)$$

тетрагональная сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (27)$$

ромбическая сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (28)$$

Из формул видно, что чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей.

Семейства плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием образуют *совокупность плоскостей*, обозначаемую фигурными скобками $\{hkl\}$. Так, для кубической сингонии совокупность плоскостей куба $\{100\}$ содержит шесть кристаллографически идентичных семейств плоскостей: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$, связанных между собой преобразованиями симметрии. Если с помощью различных операций симметрии повернуть решетку так, что на месте плоскостей (100) разместятся плоскости (001) или любые из остальных четырех семейств плоскостей, то новое положение решетки совпадет с исходным. В этом и заключается кристаллографическая идентичность.

Количество кристаллографически идентичных плоскостей равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, без изменения величины межплоскостного расстояния. Кристаллографически идентичные плоскости симметрично расположены в пространстве.

Количество плоскостей в совокупности принято обозначать буквой P . Так, в кубической сингонии для $\{100\}$ $P = 6$; для $\{110\}$ $P = 12$; $\{111\}$ $P = 8$; $\{123\}$ $P = 24$.

Угол между двумя направлениями. Нахождение угла ϕ между двумя направлениями $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$ сводится к определению угла между векторами: $\vec{R}_1 = r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c}$ и $\vec{R}_2 = r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c}$.

Составив скалярное произведение векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2

$$(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = |\vec{R}_1| \cdot |\vec{R}_2| \cdot \cos(\vec{R}_1 \vec{R}_2) \quad (29)$$

и вычислив величину этого скалярного произведения, найдем

$$\cos \phi = \cos(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = \frac{(\vec{R}_1 \vec{R}_2)}{|\vec{R}_1| |\vec{R}_2|}. \quad (30)$$

Скалярное произведение векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2 равно:

$$(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = a^2 r_1 r_2 + b^2 s_1 s_2 + c^2 t_1 t_2 + \\ + bc(r_1 t_2 + r_2 t_1) \cos \alpha + ac(t_1 r_2 + t_2 r_1) \cos \beta + ab(r_1 s_2 + r_2 s_1) \cos \gamma .$$

Модули векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2 равны:

$$\left| \vec{R}_1 \right|^2 = (r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c})(r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c}) = r_1^2 a^2 + s_1^2 b^2 + t_1^2 c^2 + \\ + 2s_1 t_1 bc \cos \alpha + 2t_1 r_1 ca \cos \beta + 2r_1 s_1 ca \cos \gamma , \\ \left| \vec{R}_2 \right|^2 = (r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c})(r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c}) = r_2^2 a^2 + s_2^2 b^2 + t_2^2 c^2 + \\ + 2s_2 t_2 bc \cos \alpha + 2t_2 r_2 ca \cos \beta + 2r_2 s_2 ca \cos \gamma .$$

В общем виде формула (2.30) для нахождения угла ϕ между двумя направлениями, выраженная через индексы направлений, является слишком громоздкой, поэтому ограничимся рядом частных случаев:

кубическая сингония

$$\cos \phi = \frac{r_1 r_2 + s_1 s_2 + t_1 t_2}{\sqrt{r_1^2 + s_1^2 + t_1^2} \cdot \sqrt{r_2^2 + s_2^2 + t_2^2}} ; \quad (31)$$

тетрагональная сингония

$$\cos \phi = \frac{r_1 r_2 + s_1 s_2 + t_1 t_2 \left(\frac{c}{a} \right)^2}{\sqrt{r_1^2 + s_1^2 + t_1^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2} \cdot \sqrt{r_2^2 + s_2^2 + t_2^2 \left(\frac{c}{a} \right)^2}} ; \quad (32)$$

Угол между плоскостями. Угол ϕ между плоскостями с индексами $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$

кубическая сингония

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} ; \quad (33)$$

тетрагональная сингония

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 \left(\frac{a}{c} \right)^2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2}} ; \quad (34)$$

Объем элементарной ячейки. Если известны параметры ячейки (длины ребер и углы), можно определить ее объем по формуле:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma} , \quad (35)$$

где V – объем; a, b, c – параметры ячейки; α, β, γ – углы.

Примеры решения задач

Задача 1. Найти индексы узловой плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки $[[110]]$, $[[101]]$, $[[011]]$.

Решение

Уравнение узловой плоскости имеет вид $hu + kv + lw = p$. Подставляя в это уравнение поочередно значения индексов узлов, заданных условием задачи, получим систему уравнений

$$\begin{cases} h + k = p, \\ h + l = p, \\ k + l = p, \end{cases}$$

целочисленные решения которой $h = k = l = 1$, $p = 2$. Таким образом, индексы плоскости (111), и это будет вторая плоскость, считая от начала координат.

Полагая $p = 1$ и решая ту же систему уравнений, можно убедиться, что ближайшая к началу координат плоскость проходит через узлы $[[100]]$, $[[010]]$, $[[001]]$.

Задача 2. Принадлежат ли плоскости (221), (111), (113) и (123) к одной зоне плоскостей? Найти индексы оси зоны для трех плоскостей, которые образуют зону.

Решение

В общем случае для трех плоскостей с индексами $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_3k_3l_3)$ условие нахождения оси зоны $[rst]$ приводится к системе из 3 линейных однородных уравнений:

$$\begin{cases} h_1r + k_1s + l_1t = 0 \\ h_2r + k_2s + l_2t = 0. \\ h_3r + k_3s + l_3t = 0 \end{cases}$$

Данная система имеет решение, если детерминант

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Составим комбинации из трех плоскостей и найдем их детерминанты:

$$\det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix} = 0; \quad \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = 2;$$

$$\det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = -1; \quad \det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} = -5.$$

Следовательно, зону образуют плоскости (221), (111) и (113). Для определения оси зоны $[rst]$ возьмем любые 2 плоскости, например, (221) и (111), из 3 плоскостей, образующих зону и воспользуемся выражением (2.12):

$$r : s : t = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (h_2 l_1 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

$$\text{Откуда } r : s : t = (2 \times 1 - 1 \times 1) : (1 \times 1 - 2 \times 1) : (2 \times 1 - 1 \times 2) = 1 : \bar{1} : 0.$$

Таким образом, индексы оси зоны $(\bar{1}10)$.

Задача 3. В тетрагональном кристалле задан угол ϕ между гранями (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Вычислить отношение параметров a/c .

Решение

Воспользуемся выражением (2.34):

$$\cos \phi = \frac{1 \cdot \bar{1} + 1 \cdot \bar{1} + 1 \cdot 1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}{\sqrt{1+1+1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2} \cdot \sqrt{1+1+1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}} = \frac{(a/c)^2 - 2}{2 + (a/c)^2}.$$

Откуда:

$$(a/c) = \sqrt{\frac{2(\cos \phi + 1)}{1 - \cos \phi}} = \sqrt{\frac{4 \cos^2(\phi/2)}{2 \sin^2(\phi/2)}} = \sqrt{2} \operatorname{ctg}(\phi/2)$$

Задачи и упражнения

Задача 1. Найти индексы узлового ряда, проходящего через узлы $[[231]]$ и $[[0\bar{1}1]]$.

Задача 2. Задан узловой ряд $[110]$. Записать индексы нескольких узлов, лежащих на параллельном узловом ряду, проходящем через узел $[[100]]$.

Задача 3. Найти индексы плоскостей, отсекающих на координатных осях отрезки $2; 3; 4; \bar{3}; 3; 2$.

Задача 4. Для кубической сингонии найти индексы плоскости (hkl) , в которой находятся направления $[011]$ и $[102]$.

Задача 5. Найти индексы плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки $[[0\bar{1}1]]$, $[[3\bar{2}0]]$, $[[30\bar{2}]]$.

Задача 6. Узловая плоскость отсекает по координатным осям отрезки, равные $3a, 3b, c$. Каковы ее индексы?

Задача 7. Определите кристаллографические индексы направления $[rst]$, по которому пересекаются плоскости (123) , (456) .

Задача 8. Найдите индексы плоскостей, образующих зону с плоскостями (123), (456).

Задача 9. Вычислить период идентичности (расстояние между ближайшими узлами) вдоль узлового ряда [111] кубического кристалла, параметр элементарной ячейки которого равен a .

Задача 10. Вычислить межплоскостное расстояние семейства плоскостей (111) в кубическом кристалле с параметром элементарной ячейки, равным a .

Задача 11. Рассмотреть условия, при которых в тетрагональном кристалле плоскость (101) составляет равные углы с трансляциями \mathbf{a} и \mathbf{c} .

Задача 12. Найти параметры и объем ячейки обратной решетки и объем ячейки кристалла при следующих параметрах решетки: $a = 10 \text{ \AA}$, $b = 17 \text{ \AA}$, $c = 2 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 110^\circ$.

Задача 13. Получить формулу для нахождения угла φ между двумя направлениями $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$ для ромбической решетки.

Задача 14. Получить формулу для нахождения угла φ между двумя плоскостями с индексами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ для ромбической решетки.

Задача 15. Чему равны расстояния между плоскостями (100), (110) и (111) в кубической решетке с параметром a ?

Контрольные вопросы

1. Понятие о межплоскостном расстоянии и квадратичной форме.
2. Квадратичная форма для разных сингоний.
3. Понятие о совокупности идентичных плоскостей.
4. Как найти индексы всех плоскостей, принадлежащих к одной совокупности?
5. Определение угла между направлениями, между плоскостями, между направлением и плоскостью.
6. Условие перпендикулярности двух направлений, двух плоскостей в кубической сингонии.
7. Условие перпендикулярности направления и плоскости в кубической сингонии.
8. Условие параллельности направления и плоскости в кубической сингонии.
9. Понятие с кристаллографической зоне, оси зоны, условия зональности.

Задание для выполнения

В соответствии в варианте (табл.1 - табл.3) выполнить следующие задания:

1. Изобразить элементарную ячейку заданной сингонии и показать трансляции a , b , c (масштабные осевые векторы и углы между ними α , β , γ ,
2. Определить коэффициент заполнения η одной из заданных решеток. Показать графически расположение атомов, из которого определяли связь между атомным радиусом и периодом ячейки.
3. Найти координационное число, указать решетку Бравэ и написать базис заданной элементарной ячейки.
4. Найти индексы плоскости, отсекающей на координатных осях заданные отрезки.
5. Показать плоскости с заданными индексами. Координатные оси выбрать для сингоний 1 задания.
6. Определить (в буквенной форме) межплоскостное расстояние для плоскостей в соответствии с вариантом в решетке следующих сингоний: кубической, тетрагональной, гексагональной, ромбической.
7. Изобразить в кубической сингонии плоскость с заданными индексами и направление с индексами, численно равными индексам данной плоскости.
8. Найти три плоскости, входящие в зону, для оси зоны, заданной в соответствии с вариантом.
9. Выписать индексы всех плоскостей, входящих в кубической сингонии в совокупность, заданную в варианте. Определить: число этих плоскостей p ; на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае тетрагональной, ромбической сингоний. Каковы индексы плоскостей, входящих в каждую из этих совокупностей, и каково их число.
10. Найти индексы плоскости (hkl) , в которой находятся направления, в соответствии с вариантом.
11. Найти индексы направления, проходящего через узлы в соответствии с вариантом.
12. Найти индексы направления, по которому пересекаются плоскости, в соответствии с вариантом.
13. Найти индексы плоскости, в которой расположены узлы, в соответствии с вариантом.
14. Найти угол φ между двумя направлениями для соответствующей сингонии. Индексы направлений взять из задания 10.
15. Найти угол φ между двумя плоскостями для соответствующей сингонии. Индексы плоскостей взять из задания 12.

Отчет по работе должен содержать ответы на вопросы, поставленные в задании, с необходимыми зарисовками и расчетами.

Таблица 1

№ вар	Номер задания					
	1	2	3	4	5	6
1	Кубическ.	Прим. куб.	W	1, 2, 3	(110)	(001)
2	Гексагон.	О.ц.к.	Cu	2, 1, 4	(101)	(110)
3	Тетрагон.	Г.ц.к.	Mg	1, ∞, 2	(010)	(101)
4	Ромбоэдр.	Гексагон.	NaCl	3, -1, 5	(111)	(111)
5	Ромбич.	Алмаз	CsCl	-2, 1, 3	(1 $\bar{1}$ 1)	(210)
6	Моноклин	Прим. куб.	TiO ₂	6, 0, 5	(211)	(211)
7	Триклин.	О.ц.к.	Sn	∞, 2, 1	(121)	(213)
8	Кубическ.	Г.ц.к.	W	4, 3, 7	(210)	(231)
9	Гексагон.	Гексагон.	Cu	2, 2, 3	(2 $\bar{1}$ 1)	(123)
10	Тетрагон.	Алмаз	Mg	-3, 2, 1	(2 $\bar{1}$ 1)	(345)
11	Ромбоэдр.	Прим. куб.	NaCl	2, 3, ∞	(013)	(321)
12	Ромбич.	О.ц.к.	CsCl	5, 3, 1	(023)	(354)
13	Моноклин	Г.ц.к.	TiO ₂	-3, 5, 2	(123)	(334)
14	Триклин.	Гексагон.	Sn	6, 4, 7	(133)	(441)
15	Кубическ.	Алмаз	W	2, 3, 5	(331)	(343)

Таблица 2

№ вар	Номер задания				
	7	8	9	10	11
1	(112)	[233]	{034}	[331] [243]	[[112]] [[320]]
2	(320)	[013]	{023}	[422] [024]	[[023]] [[003]]
3	(023)	[420]	{243}	[402] [434]	[[002]] [[031]]
4	(003)	[332]	{223}	[401] [433]	[[301]] [[032]]
5	(002)	[321]	{222}	[320] [304]	[[134]] [[013]]

6	(031)	[310]	{100}	[001] [321]	[[241]] [[021]]
7	(301)	[220]	{011}	[033] [012]	[[432]] [[142]]
8	(032)	[311]	{201}	[002] [132]	[[141]] [[120]]
9	(134)	[413]	{303}	[200] [040]	[[440]] [[121]]
10	(013)	[332]	{421}	[424] [004]	[[223]] [[142]]
11	(241)	[021]	{014}	[241] [113]	[[341]] [[111]]
12	(021)	[400]	{310}	[032] [124]	[[023]] [[233]]
13	(432)	[114]	{300}	[300] [203]	[[232]] [[211]]
14	(142)	[330]	{344}	[404] [104]	[[031]] [[211]]
15	(141)	[334]	{332}	[101] [440]	[[313]] [[243]]

Таблица 3

№ вар	Номер задания			
	12	13	14, 15	
1	(443) (432)	[[002]] [[112]] [[101]]		Кубическая
2	(313) (202)	[[031]] [[030]] [[014]]		Тетрагональная, $a/c=1.2$
3	(202) (230)	[[334]] [[014]] [[114]]		Ромбическая, $a=1,2 \text{ \AA}$, $b=1.4 \text{ \AA}$, $c=2.4 \text{ \AA}$.
4	(040) (321)	[[420]] [[423]] [[411]]		Кубическая
5	(333) (202)	[[114]] [[044]] [[143]]		Тетрагональная, $a/c=1.4$
6	(201) (010)	[[022]] [[442]] [[123]]		Ромбическая, $a=1,2 \text{ \AA}$, $b=1.4 \text{ \AA}$, $c=2.2 \text{ \AA}$.
7	(421) (301)	[[120]] [[440]] [[303]]		Кубическая
8	(300) (121)	[[133]] [[140]] [[204]]		Тетрагональная, $a/c=1.1$
9	(441) (121)	[[204]] [[232]] [[003]]		Ромбическая, $a=1,2 \text{ \AA}$, $b=1.3 \text{ \AA}$, $c=2.3 \text{ \AA}$.
10	(224) (103)	[[233]] [[330]] [[204]]		Кубическая
11	(324) (303)	[[203]] [[033]] [[030]]		Тетрагональная, $a/c=1.6$
12	(144) (123)	[[420]] [[310]] [[203]]		Ромбическая, $a=1,3 \text{ \AA}$, $b=1.5 \text{ \AA}$, $c=1.8 \text{ \AA}$.
13	(122) (001)	[[114]] [[304]] [[441]]		Кубическая
14	(421) (112)	[[320]] [[104]] [[243]]		Тетрагональная, $a/c=1.5$
15	(204) (133)	[[034]] [[413]] [[213]]		Ромбическая, $a=1,4 \text{ \AA}$, $b=1.5 \text{ \AA}$, $c=2.0 \text{ \AA}$.

Практическое задание №3
Кристаллографические проекции кристалла
Решение кристаллографических задач с помощью сетки Вульфа

Кристаллографический комплекс

Кроме измерения углов кристалла, одной из существенных задач является его изображение. Для этого обычно пользуются двумя методами: образным, или перспективным (ортогональные и аксонометрические проекции) (рис.1) и графическим (графические проекции). В последнем случае кристалл может проецироваться на поверхность сферы (сферическая проекция), экваториальную плоскость сферы (стереографическая и гномостереографическая проекции) и плоскость, касательную к северному (верхнему) полюсу сферы (гномоническая проекция).



Рис. 1. Проекция кристалла флюорита – CaF_2 : а – аксонометрическая проекция; б – ортогональная проекция

При построении графических проекций кристалл обычно заменяют либо *прямым*, либо *полярным кристаллографическими комплексами*.

Согласно закону постоянства углов, характерными параметрами любого кристаллического вещества являются углы между гранями кристалла (т. е. между определенными плоскими сетками в структуре). Поэтому в кристалле можно перенести все ребра и грани параллельно самим себе в одну точку пространства; угловые соотношения при этом сохраняются. Такая совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям и направлениям в кристалле и проходящих через одну точку, получила название *прямого кристаллографического комплекса*, а сама точка называется *центром комплекса*.

Однако чаще рассматривают не прямой кристаллографический комплекс, а *полярный (обратный)*. Полярный комплекс, получают из прямого путем замены плоскостей нормальными к ним. Если грань расположена так, что нормаль к ней не проходит через центр комплекса, то нормаль (или грань) следует перенести параллельно самой себе, что не нарушает угловых соотношений.

На рис. 2 показано расположение шести плоскостей куба (а), прямой кристаллографический комплекс для этих плоскостей - три плоскости, параллельные граням куба и проходящие через точку 0 (б), полярный комплекс - совокупность нормалей к этим плоскостям (в).

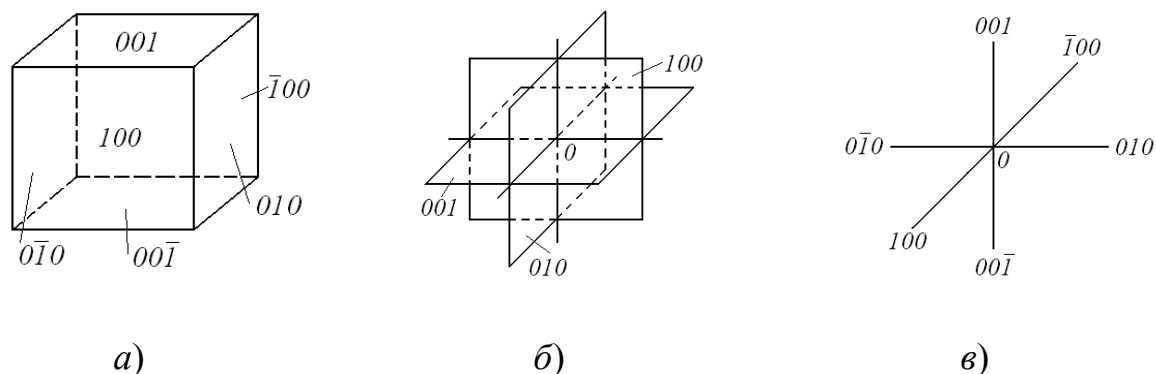


Рис. 2. Куб (а), его прямой (б) и полярный (в) кристаллографические комплексы

Сферическая, стереографическая и гномостереографическая проекции кристалла. Сетка Вульфа

Сферическая проекция. В этом случае из центра кристаллографического комплекса описывается сфера произвольного радиуса (рис. 3,а). Пересечение нормалей к граням кристалла с поверхностью сферы представляет собой сферическую проекцию этих нормалей (рис. 3, б). Каждая нормаль (как и любое другое направление) проецируется на поверхность сферы проекций в виде точки. На рис. 3, в представлена отдельно полная сферическая проекция кристалла. Каждой из точек проекции отвечает одна из граней кристалла.

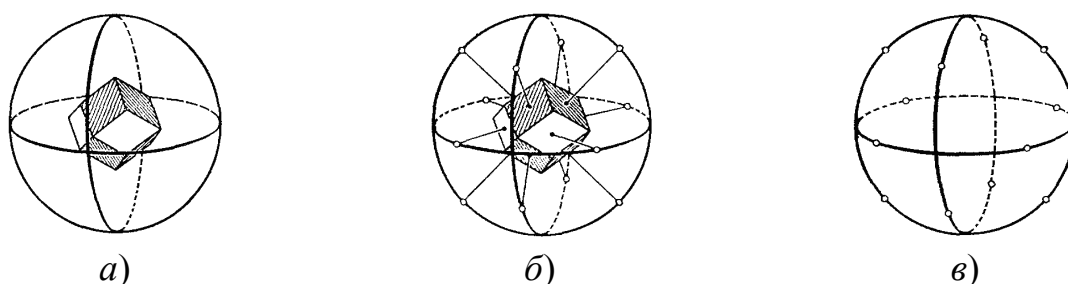


Рис. 3. Построение сферы проекций (а) и сферической проекции (б); полная сферическая проекция ромбического додекаэдра (в)

Положение любой точки на поверхности сферы проекций можно охарактеризовать двумя сферическими координатами: ρ — полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс); φ — долгота, отсчитываемая по экватору от меридиана, принятого за нулевой меридиан (рис. 2.4).

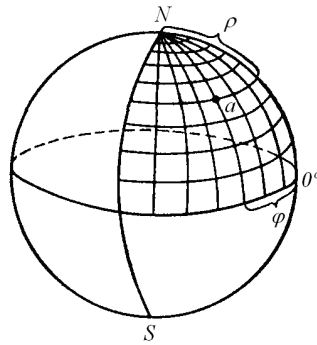


Рис. 4. Сферические координаты на поверхности сферы проекций

Сферическая проекция кристалла наглядна, но для практического применения ее следует спроецировать на плоскость и пользоваться стереографическими, гномостереографическими и гномоническими проекциями.

Стереографическая проекция. За плоскость стереографической проекции Q выбирается экваториальная плоскость, на которую сфера проецируется в виде круга проекций (рис.5). В одном из полюсов этой сферы помещается точка зрения S .

Чтобы спроецировать прямую, например OA , проводим линию AS от полюсной точки A этого направления на сфере проекций до точки зрения S . Точка a пересечения линии AS с кругом проекций есть стереографическая проекция направления OA .

Плоскость, проходящая через точку O и пересекающая сферу, проецируется на стереографическую проекцию в виде соответствующей дуги большого круга (рис.6). Чтобы не загружать чертежа, проецируют только пересечение плоскости с верхней полусферой, а нижнюю часть плоскости обычно не проецируют.

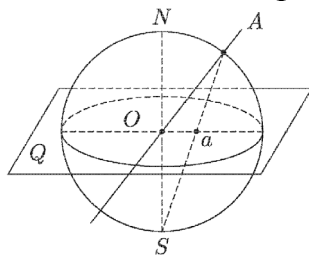


Рис. 5. Построение стереографической проекции прямой

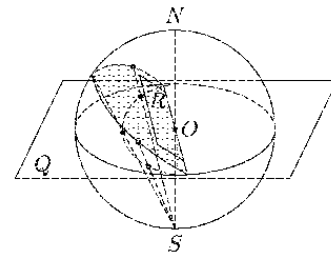


Рис. 6. Построение проекции пересечения плоскости со сферой

Стереографические проекции направлений изображаются точками внутри круга проекций (рис. 7). Очевидно, вертикальное направление проецируется как точка в центре круга проекций, горизонтальное — как две точки на экваторе.

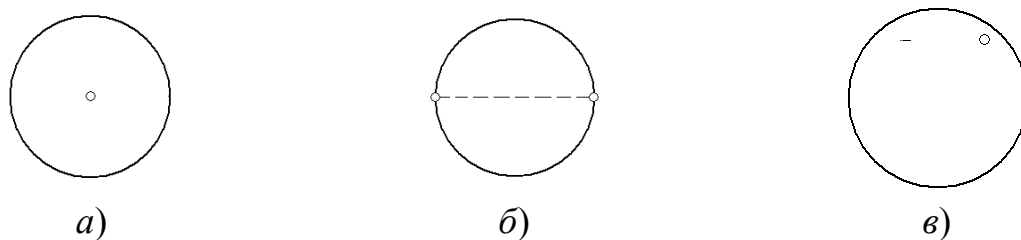


Рис. 7. Стереографические проекции направлений (или гномостереографические проекции плоскостей, расположенных относительно плоскости проекции: *a* - перпендикулярно; *б* - в самой плоскости; *в* - под косым углом к ней

Для решения большинства структурных задач можно ограничиться стереографическими проекциями точек, лежащих на одной (верхней) половине сферы. Если же в некоторых случаях этого недостаточно, то пользуются двумя точками зрения: для верхней полусферы точкой *S* и для нижней полусферы точкой *N*. В этом случае, чтобы отличить точки, относящиеся к разным полусферам, их отмечают кружком (верхняя полусфера) или крестиком (нижняя полусфера).

Стереографические проекции горизонтальных плоскостей (рис. 8) представляют собой окружности, совпадающие с границами круга проекций; проекции вертикальных плоскостей совпадают с диаметрами круга проекций, а проекции наклонных плоскостей изображаются дугами, опирающимися на концы диаметра круга проекций.

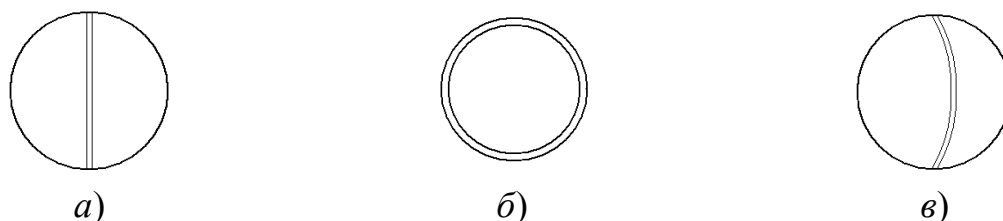


Рис. 8. Стереографические проекции плоскостей, расположенных относительно плоскости проекции: *a* - перпендикулярно; *б* - в самой плоскости; *в* - под косым углом к ней

Для построения стереографической проекции особенно важны два ее свойства:

1) любая окружность, проведенная на сфере, изображается на стереографической проекции также окружностью (в частном случае прямой линией);

2) на этой проекции не искажаются угловые соотношения: угол между полюсами граней на сфере, измеренный по дугам больших углов, равен углу между стереографическими проекциями тех же дуг.

Стереографические проекции используются главным образом для отображения симметрии кристалла.

Гномостереографическая проекция. Плоскостью гномостереографической проекции, как и стереографической, служит экваториальная плоскость сферы проекций. Гномостереографическая проекция кристалла представляет собой совокупность стереографических проекций нормалей к граням кристалла (полярный комплекс).

Чтобы получить гномостереографическую проекцию плоскости, проводят нормаль к этой плоскости до пересечения со сферой проекций и далее линию, соединяющую полученную полюсную точку с точкой зрения S (см. рис. 9).

Чтобы построить гномостереографические проекции нормалей, пересекающих шар в нижней полусфере, переносят точку зрения в северный полюс сферы N (рис. 9), иначе нормали спроецировались бы вне круга проекций.

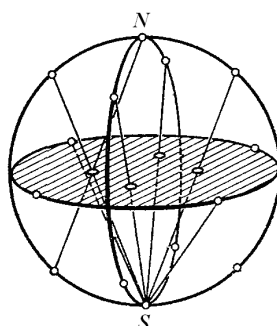


Рис. 9. Построение гномостереографической проекции

Горизонтальные грани проецируются в центре круга проекций (верхняя - кружком, нижняя - крестиком), вертикальные грани - на самом круге проекций, а косые грани - внутри него. Чем круче наклон косой грани, тем дальше от центра располагается проецирующая ее точка.

На рис. 10 приведена гномостереографическая проекция граней ромбического додекаэдра. Гномостереографические проекции направлений (ребер кристалла) изображаются так же, как и нормали к граням.



Рис. 10. Ромбический додекаэдр и гномостереографическая проекция его граней

Большой круг, центром которого является центр круга проекций, есть геометрическое место полюсов всех вертикальных граней, а нормали к ним лежат в горизонтальной плоскости (и именно в плоскости большого круга).

Сетка Вульфа. Для решения количественных задач с помощью стереографической и гномостереографической проекций пользуются обычно градусными сетками. Наиболее употребительна сетка Вульфа.

Сетка Вульфа (рис. 11) - это стереографическая проекция всей системы меридианов и параллелей, нанесенных на поверхность сферы. Плоскостью проекций является плоскость одного из меридианов. Положение любой точки на сетке Вульфа определяется ее сферическими координатами φ и ρ . Координата φ меняется от 0° до 360° , а координата ρ - от 0° до 180° .

Сетка Вульфа стандартно чертится на круге диаметром 20 см, линии параллелей и меридианов проводят через 2° . Расстояния между ними можно разделить на глаз еще на 4 части, т. е. работать с точностью до $0,5^\circ$.

С помощью сетки Вульфа можно определять угловые соотношения между плоскостями или направлениями в кристалле, изображенными стереографическими или гномостереографическими проекциями.

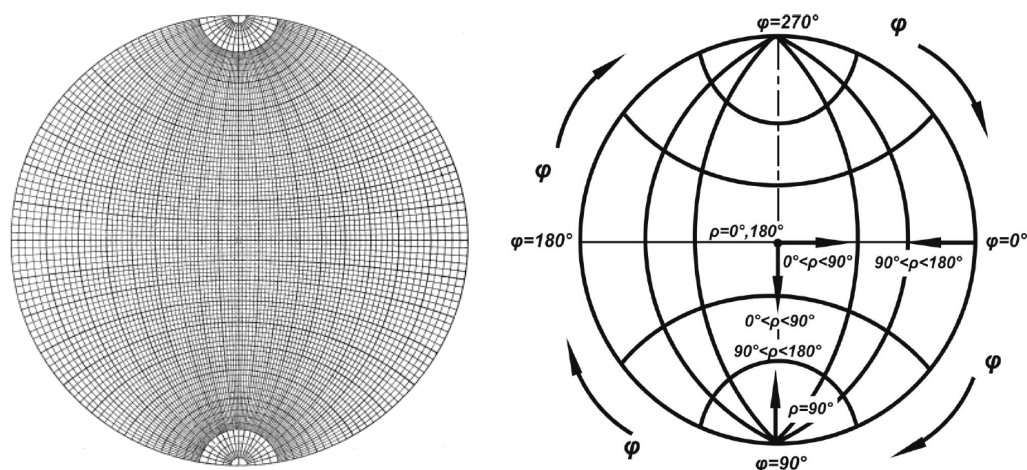


Рис. 11. Схема сетки Вульфа и отсчет углов по ней

Примеры решения задач с помощью сетки Вульфа

Задача 1. Построить на плоскости проекции точку K со сферическими координатами φ и ρ .

Решение

1) Накладываем кальку на сетку Вульфа, отмечаем крестиком центр проекции и черточкой - нулевое значение φ (рис. 12, а).

2) По часовой стрелке от нулевой точки вдоль основного круга проекций отсчитываем угол φ и ставим вспомогательную точку K_1 (рис. 12, б).

3) Путем концентрического поворота кальки относительно центра сетки выведем точку K_1 на конец одного из диаметров сетки и от центра сетки в направлении точки K_1 отсчитываем координату ρ . Полученную точку обозначаем буквой K (рис. 12, в).

4) Возвращаем кальку в исходное положение (рис. 12, *з*). Данная задача применяется при построении стереографической проекции направления или гномостереографической проекции плоскости по известным сферическим координатам.

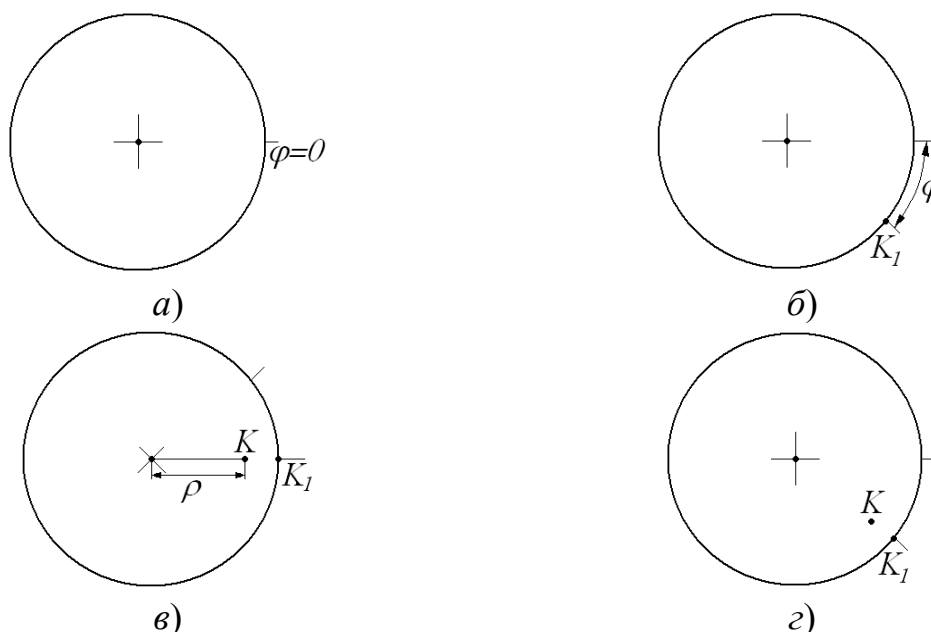


Рис. 12. Порядок построения точки K с заданными координатами φ и ρ

Задача 2 (обратная). Определить сферические координаты точки на плоскости проекций.

Решение

1) Вращением кальки приводим заданную точку на ближайший диаметр сетки. По этому диаметру от центра сетки до заданной точки измеряем сферическую координату ρ и отмечаем вспомогательной точкой на круге проекций тот конец диаметра, в направлении которого лежит заданная точка.

2) Приводим кальку в исходное положение и по основному кругу проекций отсчитываем сферическую координату φ от нулевой точки по часовой стрелке до вспомогательной точки.

Задача 3. Определить угол между двумя направлениями по их стереографической проекции (рис.13,*а*).

Решение.

Два пересекающихся направления (именно с таким мы имеем дело в кристаллическом комплексе) всегда лежат в одной плоскости. Угол между ними удобно измерить на сфере проекций как длину дуги окружности, которая опирается на центральный угол, образованный данными направлениями. В качестве окружностей на сфере проекций можно использовать меридианы. На плоскости проекций направления изображаются точками, и угловые расстояния между ними можно измерить по меридиану сетки Вульфа. Если обе точки находятся в одной

полусфере (обе изображаются кружками или обе крестиками), то, вращая кальку относительно центра, выводим обе точки на один меридиан, по которому и отсчитываем угол (точки 1 и 2 на рис. 13, б).

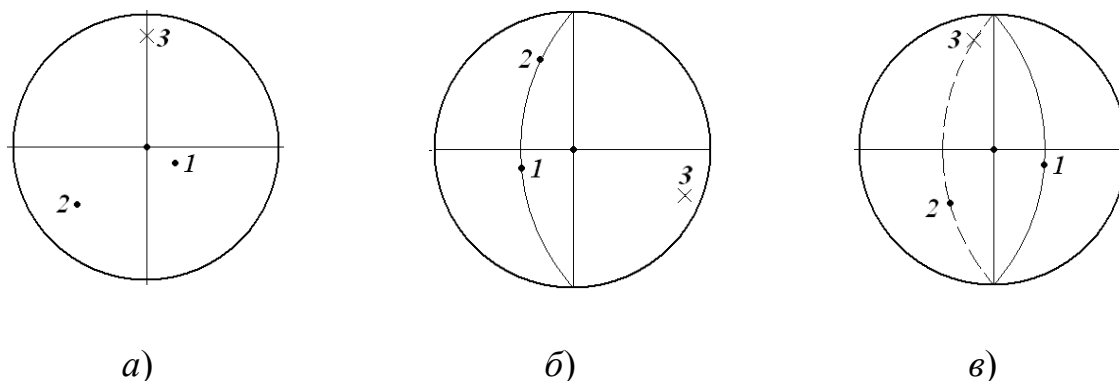


Рис.13. Порядок определения угла между двумя направлениями

Если же точки лежат в разных полусферах (кружок и крестик, например, точки 1 и 3 на рис. 13, а), то поворачивают кальку так, чтобы обе точки попали на меридианы, симметричные относительно центра сетки, и отсчитывают угол сначала по одному меридиану от точки до полюса, а затем по симметричному меридиану - от полюса до второй точки (рис.13, в). Совершенно аналогично решается задача об определении угла между двумя плоскостями по их гномостереографической проекции.

Задача 4. Построить на плоскости проекций точку, диаметрально противоположную данной.

Решение

Концентрическим поворотом кальки приводим данную точку на один из меридианов сетки и отсчитываем по нему угол 180° (рис.14).

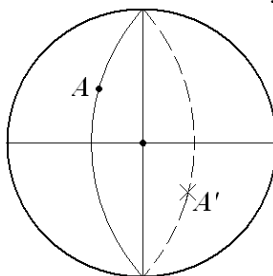


Рис.14. Построение на плоскости точки, диаметрально противоположной

Диаметрально противоположные точки A и A' находятся в разных полусферах и на плоскости проекция отмечаются разными знаками (кружок и крестик).

Задачи и упражнения

Задача 1. Построить стереографическую проекцию направления по сферическим координатам: $\varphi_1 = 120^\circ$, $\rho_1 = 30^\circ$; $\varphi_2 = 60^\circ$, $\rho_2 = 100^\circ$.

Задача 2. Определить сферические координаты диаметрально противоположной точки.

Задача 3. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам $\varphi_1 = 150^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 290^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Найти стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления. Определить угол между направлениями.

Задача 4. Построить гномостереографическую проекцию двух плоскостей по известным сферическим координатам: $\varphi_1 = 240^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 150^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Определить угол между этими плоскостями.

Контрольные вопросы

1. Что такое прямой и обратный кристаллографические комплексы?
2. Изобразить прямой кристаллографический комплекс для кристалла, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда.
3. Изобразить сферическую проекцию тригональной призмы.
4. Что такое стереографическая проекция? Изобразить стереографические проекции точки, направления, плоскости.
5. Что такое гномостереографическая проекция? Привести примеры гномостереографических проекций.
6. Что такое сетка Вульфа и для чего она применяется?

Задание для выполнения

В соответствии с вариантом (табл.6.1) выполнить следующие задания:

1. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам (φ_1, ρ_1) и (φ_2, ρ_2) . Определить сферические координаты диаметрально противоположных направлений.

2. Построить стереографические проекции направлений A и B по заданным сферическим координатам (φ_A, ρ_A) и (φ_B, ρ_B) . Определить угол между направлениями. Построить стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления.

3. Построить гномостереографические проекции плоскостей C и D по сферическим координатам (φ_C, ρ_C) и (φ_D, ρ_D) . Определить угол между этими плоскостями. Найти индексы плоскостей C и D , если сингония кристалла кубическая и с плоскостью проекции совпадает плоскость (001) . Определить положение оси зоны, к которой относятся плоскости C и D , и ее индексы.

Ва риант	Номер задания											
	1				2				3			
	l	l	2	2	A	A	B	B	C	C	D	D
1	30	120	230	30	180	110	330	90	0	45	90	90
2	120	120	280	45	240	60	150	30	90	45	0	90
3	150	45	250	100	310	120	30	150	270	90	0	45
4	180	60	50	170	120	30	160	60	90	45	0	45
5	210	30	70	90	210	100	300	140	0	90	270	45

6	240	75	90	110	30	25	320	70	45	90	0	45
7	280	100	110	10	220	110	330	150	180	45	90	90
8	45	135	330	45	45	35	320	70	180	45	270	90
9	60	100	300	40	220	90	340	120	90	45	45	90
10	75	45	190	120	60	45	230	60	270	45	0	90
11	100	60	240	135	30	110	150	150	270	45	180	90
12	80	30	270	150	140	90	350	30	180	45	270	45
13	135	70	20	160	110	120	310	150	90	45	180	45
14	160	80	310	170	40	45	160	90	270	45	0	45
15	190	110	30	80	50	30	220	70	45	55	0	90

Практическое задание №4

Плотнейшие шаровые упаковки, проекции ячеек, тип решетки

Геометрическая модель кристалла

Теория кристаллической структуры, т. е. теория ее образования из коллектива взаимодействующих атомов, основана на общих принципах термодинамики, физики твердого тела, квантовой механики. В результате этого взаимодействия атомов возникает трехмерно-периодическая структура, в элементарной ячейке которой атомы занимают фиксированные позиции, находясь на определенных расстояниях друг от друга.

Рассмотрение этой геометрической картины — безотносительно к физическим причинам, ее обуславливающим, или с привлечением некоторые относительно простых физических или химических данных, также геометризованных, дает многое для понимания закономерностей атомного строения кристаллов.

В геометрической модели кристалла рассматривается расположение структурных единиц кристалла — атомов или молекул: расстояния между ними и их взаимное окружение — координация. На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми сферами, а молекулы — твердыми телами более сложной формы и рассматривать упаковки таких сфер или тел.

Структуры многих металлических, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллов могут быть описаны, исходя из представлений о плотнейшей упаковке, т. е. такого расположения частиц вещества, при котором достигается максимальная плотность.

Плотность упаковки элементарной ячейки

Степень заполнения пространства, или плотность трехмерной упаковки q атомами или ионами определяется как отношение объема касающихся сферических атомов (ионов), приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему всей ячейки:

$$q = \frac{V_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{Z(4/3)\pi R^3}{V_{\text{яч}}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{ат}}$ - объем, занимаемый атомами (ионами) в ячейке, объемом $V_{\text{яч}}$; R - радиус сферических атомов (ионов), выполняющих упаковку; Z - число формульных единиц в ячейке.

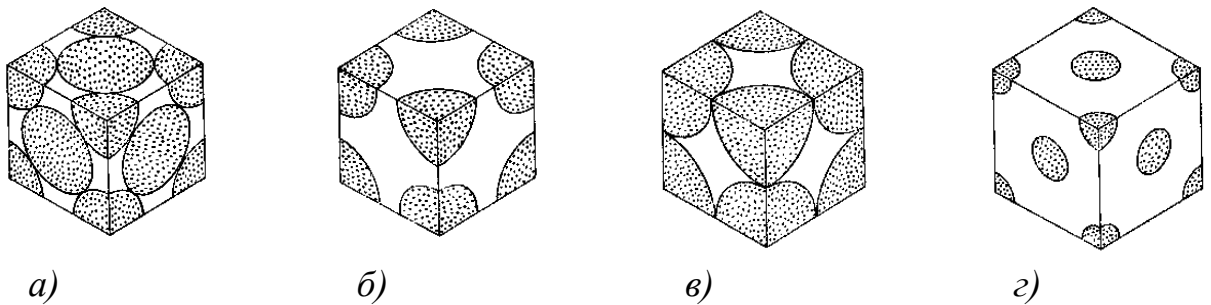


Рис.1. Заполнение объема соприкасающимися шарами одинакового размера для четырех наиболее часто встречающихся кубических структур: *a* – гцк, $q=74\%$; *б* – оцк, $q=68\%$; *в* – примитивная, $q=58\%$; *г* – алмаза, $q=34\%$

Схемы заполнения пространства для различных кубических решеток и их коэффициенты заполнения представлены на рис. 1. В зависимости от коэффициента заполнения элементарной ячейки структуры подразделяют на два вида: плотнейшие шаровые упаковки (коэффициент заполнения равен максимальному - 74%) и плотные шаровые упаковки или кладки (коэффициент заполнения меньше максимального).

Гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки

Плотная упаковка шаров одинакового размера в двух измерениях показана на рис. 2, *a*: каждый шар, например *A*, касается шести других окружающих его шаров.

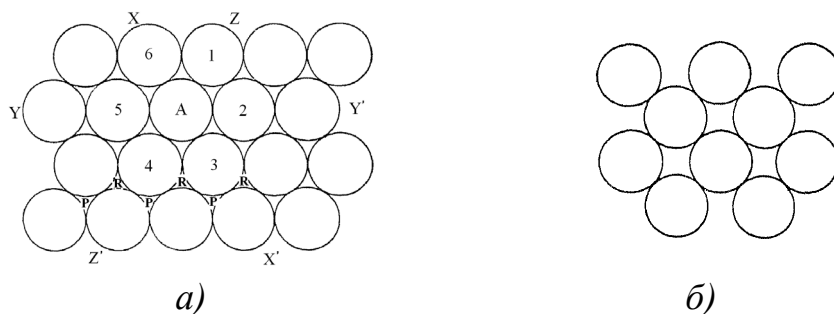


Рис.2. Плотнупакованный слой шаров одинакового размера (*a*) и неплотная упаковка шаров (*б*)

Путем регулярного повторения этого мотива образуются бесконечные плотно упакованные слои. При плоском размещении шаров одинакового размера один шар может касаться самое большее шести других, т. е. максимальное координационное число равно 6. Возможны, конечно, и меньшие значения координационных чисел (пример такой

упаковки показан на рис. 2, б), но такие слои уже не относятся к плотноупакованным. Отметим также, что в плотноупакованном слое выделяются три направления плотной упаковки (направления XX' , YY' и ZZ' на рис. 2, а), вдоль которых расположены ряды соприкасающихся шаров; шар A принадлежит одновременно всем трех рядам.

В плоском слое (рис.2,а) каждый шар, например, A , окружен шестью другими шарами и соответственно шестью треугольными лунками, а каждая такая лунка (типа P или R) окружена тремя шарами, и каждому из этих трех шаров она принадлежит на $1/3$. Отсюда следует, что на каждый шар приходится $6 \times 1/3 = 2$ лунки, одна типа P , другая – типа R . Лунки типа R обращены одной из трех вершин вверх, в то время как одна из трех вершин лунок типа P смотрит вниз.

Наиболее эффективный способ трехмерной упаковки шаров заключается в последовательной укладке друг на друга плотноупакованных слоев, что приводит к образованию структур с плотнейшей упаковкой. Возможны два простых способа упаковки слоев, соответствующие структурам с *гексагональной плотнейшей упаковкой* (ГПУ) и *кубической плотнейшей упаковкой* (КПУ).

Рассмотрим, каким образом реализуется такая упаковка. Плотнейшая структура может образоваться тогда, когда каждый шар второго слоя будет входить в лунки (на рис. 2,а они обозначены буквами P и R) между тремя попарно касающимися шарами первого слоя. Два слоя, наложенные таким образом друг на друга, показаны на рис. 3.

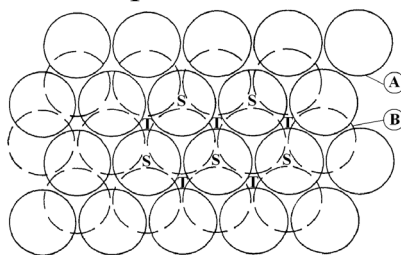


Рис. 3. Два плотноупакованных слоя A и B . Шары слоя B занимают позиции, обозначенные на рис. 2.1,а буквой P

Атомы второго слоя могут занимать позиции только одного типа — или P , или R , но не могут занимать и те и другие одновременно, а также не могут занимать частично позиции P , а частично — R . Каждый шар слоя B (штриховые окружности) касается таким образом трех шаров слоя A (сплошные окружности), а каждый шар A — трех шаров B .

Третий плотноупакованный слой может присоединяться к двум имеющимся слоям двумя способами, которые приводят к образованию гексагональной или кубической плотнейших упаковок. Представим, что на

слой A наложен слой B (рис. 3), на который в свою очередь накладывается третий слой. При этом, как и при размещении второго слоя, возникают две возможности: шары могут занимать позиции либо типа S , либо типа T , но не могут ни полностью, ни частично занимать позиции обоих типов. Шары 2-го слоя заполняют лишь половину лунок предыдущего плотноупакованного слоя. При этом образуются половина сквозных T и половина несквозных S лунок. Если шары третьего слоя помещаются в позиции S , то этот слой оказывается в точности над слоем A .

Присоединение следующих слоев по такому же принципу приводит к последовательности $...ABABAB...$, называемой гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ).

Если же шары третьего слоя располагаются в позициях T , то все три слоя оказываются смещенными друг относительно друга, и последовательность их упаковки начинает повторяться лишь с добавлением четвертого слоя, который располагается, как слой A . Обозначив положение третьего слоя символом C , получаем последовательность слоев типа $...ABCABCABC...$, называемую кубической плотнейшей упаковкой (КПУ) (рис. 4).

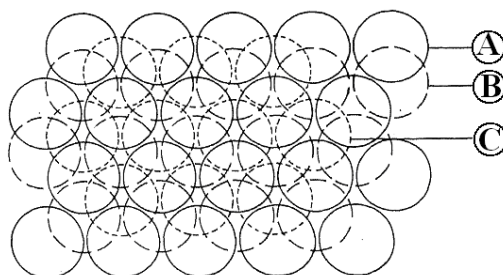


Рис.4. Три шаровых слоя, образующие кубическую плотную упаковку

В структурах с плотной упаковкой каждый шар касается 12 других шаров; это максимально возможное координационное число, которое достигается лишь для сфер одинакового диаметра. Шесть ближайших соседних шаров лежат в одной плоскости с центральным шаром (рис.2,а), а остальные шесть, как видно из рис.3 и 4, расположены в слоях выше и ниже данного слоя, по три шара в каждом слое (рис.5); в этом отношении ГПУ и КПУ различаются лишь относительной ориентацией этих троек шаров ближайшего окружения.

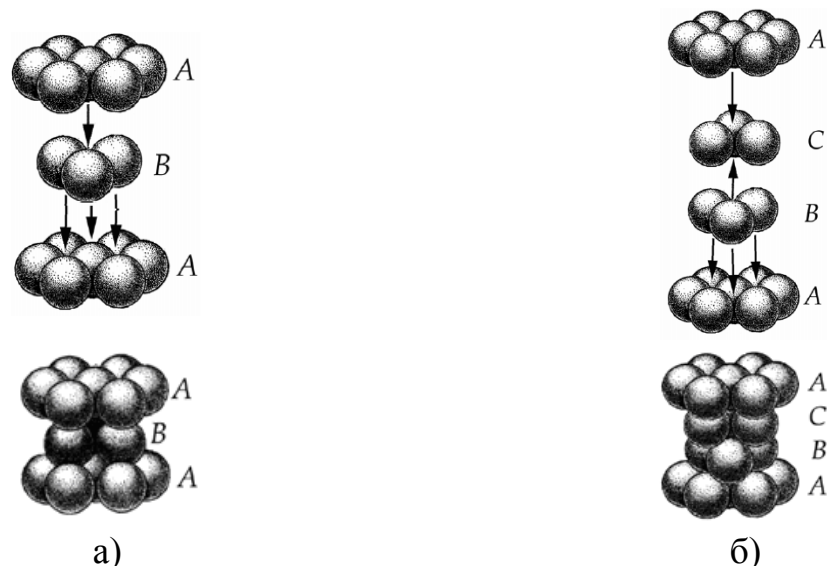


Рис.5. Координационное окружение центрального шара с КЧ 12 в структурах с ГПУ (а) и КПУ (б)

Пустоты плотнейшей упаковки

Максимальное заполнение шарами любых идеальных плотнейших упаковок пространства составляет 74%. Таким образом, более четверти всего пространства принадлежит пустотам.

Различают два вида пустот: *тетраэдрические пустоты* (окружены четырьмя шарами); *октаэдрические пустоты* (окружены шестью шарами). Названия пустот определяются тем, что центры четырех шаров, окружающих тетраэдрическую пустоту, расположены наподобие вершин тетраэдра, а центры шести шаров, окружающих октаэдрическую пустоту, соответствуют вершинам октаэдра (рис.6).

В плотнейшей упаковке число тетраэдрических пустот в два раза больше числа октаэдрических. Действительно, каждая октаэдрическая пустота окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами, поскольку при наложении верхнего слоя получаются три октаэдрические пустоты и три такие пустоты образуются между рассматриваемым слоем и слоем, лежащим ниже его. Таким образом, каждая пустота принадлежит шару на $1/6$ и, следовательно, на один шар приходится $6 \times 1/6 = 1$ октаэдрическая пустота.\

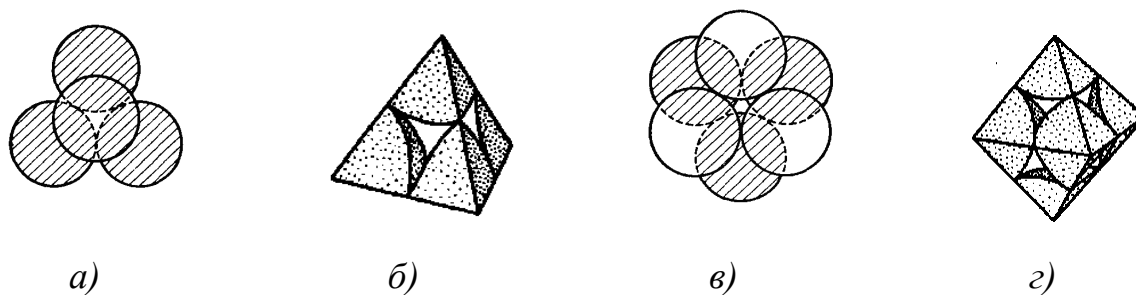


Рис.6. Типы пустот в плотнейших упаковках: *а, б* — тетраэдрическая; *в, г* — октаэдрическая

Можно показать, что каждый шар окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а каждая пустота окружена четырьмя шарами. Отсюда на каждый шар приходится $8 \times 1/4 = 2$ тетраэдрические пустоты. Если в пустоты между основными шарами радиуса R поместить шары меньшего диаметра так, чтобы они касались окружающих их основных шаров, то в тетраэдрические пустоты можно поместить шар диаметром, равным $0.45R$, а в октаэдрическую пустоту – шар диаметром, равным $0.828R$.

Существует различие во взаимном расположении указанных пустот в гексагональной и кубической плотнейших упаковках. В двухслойной упаковке гексагональной симметрии в направлении главной оси 3-го порядка тетраэдрические пустоты расположены над (под) тетраэдрическими пустотами, октаэдрические — над (под) октаэдрическими. Тетраэдрические пустоты при этом соединяются друг с другом поочередно то через общую грань тетраэдров, то через общую их вершину (рис. 7,*а*); октаэдрические же пустоты, соединяясь через общие грани соседних октаэдров, образуют колонки, вытянутые в том же направлении.

В трехслойной упаковке кубической симметрии в направлении каждой из четырех осей 3-го порядка вытянуты колонки, составленные из троек полиэдров — центрального октаэдра, две противоположные грани которого являются общими с соседними тетраэдрами; описанные тройки соединены между собой через общие вершины тетраэдров (рис. 7,*б*).

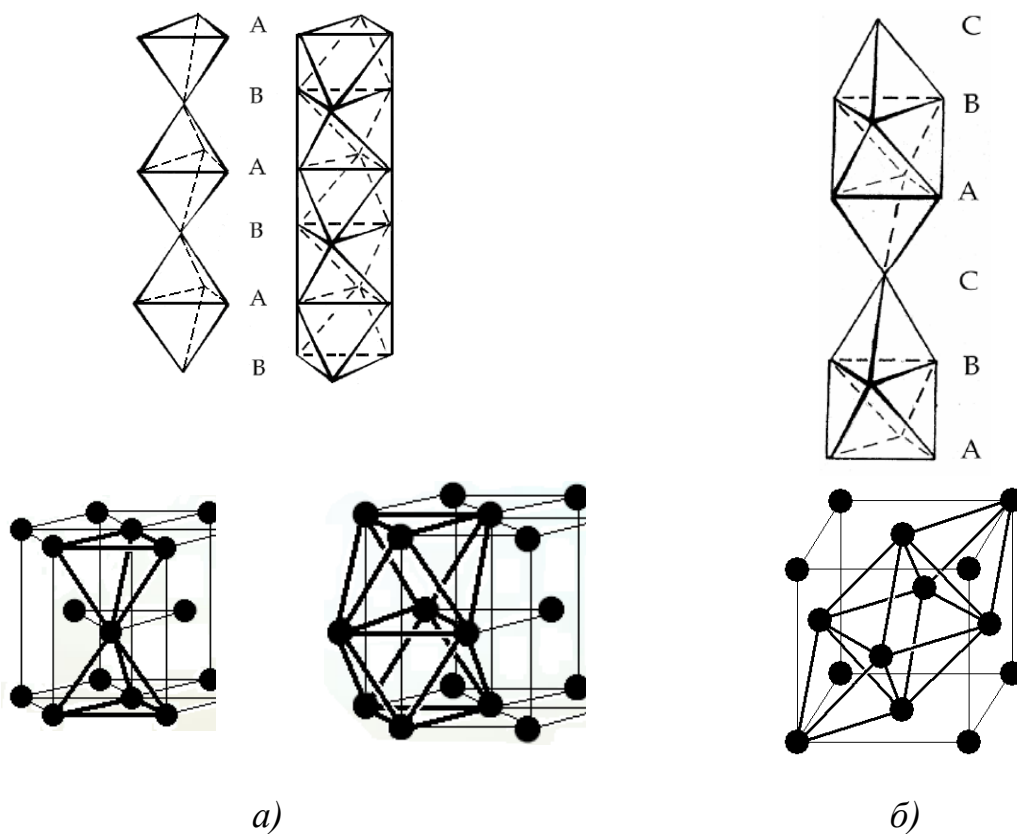


Рис.7. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

Плотнейшие упаковки составляют основу строения большинства кристаллических твердых тел. С точки зрения плотнейшей упаковки достаточно просто описываются структуры окислов, сульфидов и галогенидов, в которых основу плотнейшей упаковки составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов, а катионы, входящие в химическую формулу кристалла, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору. Отдельные кристаллы отличаются типом плотнейшей упаковки, сортностью и числом заселенных катионами пустот, узором, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами.

Способы обозначения плотнейших упаковок

Существуют упаковки четырехслойные, пятислойные и т.п. Известны структуры с многослойной упаковкой, состоящей из десятков и сотен слоев. С ростом числа слоев увеличивается и количество вариантов каждой n -слойной упаковки. Так, четырех- и пятислойных упаковок по одной, шестислойных – две, семислойных – три, восьмислойных – шесть,

десятислойных – 16, двенадцатислойных – 43. Для записи плотнейших упаковок достаточно указать последовательность букв в одном периоде. Число букв в периоде n определяет слойность упаковки (рис.8).

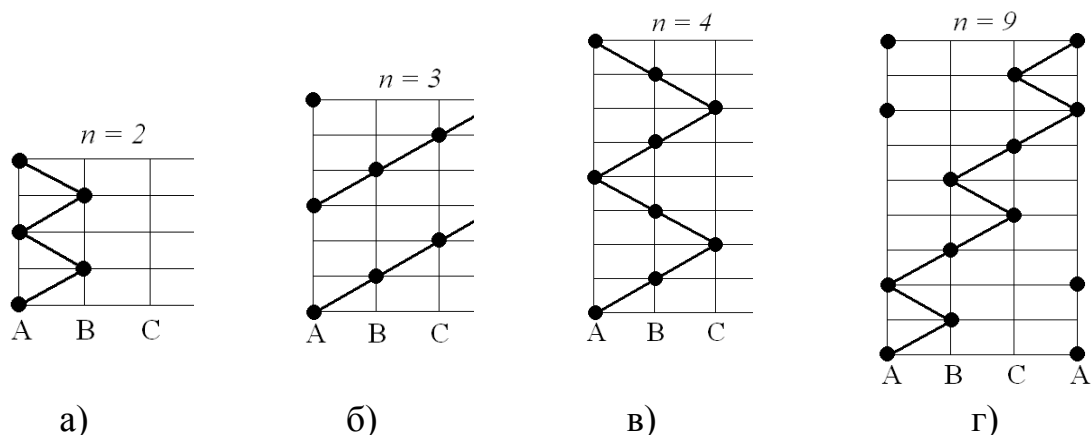


Рис. 8. Плотнейшие шаровые упаковки: *а* – двухслойная (гексагональная) - ...*АВ*АВ...(...*гг*...); *б* – трехслойная (кубическая) - ...*АВС*АВС...(...*ккк*...); *в* – четырехслойная (гексагональная) - ...*АВСВ*АВСВ...(...*гкгк*...); *г* - девятислойная (ромбоэдрическая) - ...*АВАВСВС*АС...(...*ггкггкггк*...)

Применение того или иного вида обозначения определяется задачами, стоящими перед исследователями.

1. Трехбуквенное обозначение.

$n=2$ - *АВ/АВ/* или *АС/АС/*..... или *ВС/ВС/*..... двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. $P6_3/mmc$,

$n=3$ - *АВС/АВС/*..... трехслойная кубическая плотнейшая упаковка пр. гр. $Fm\bar{3}m$,

$n=4$ - *АВАС/АВАС/*..... четырехслойная топазовая упаковка (двойная гексагональная) пр. гр. $P6_3/mmc$,

$n=5$ - *АВСАВ/АВСАВ/*..... пятислойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. $P\bar{3}m1$,

$n=6$ - *АВСАСВ/АВСАСВ/* шестислойная рамзаитовая упаковка (утроенная гексагональная или сдвоенная кубическая) пр. гр. $P6_3/mmc$,

$n=6$ - *АВАВАС/АВАВАС/* шестислойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. $P\bar{6}m2$ и т. д.

Трехбуквенное обозначение позволяет выявить период повторяемости или число слоев вдоль главной оси упаковки.

2. Двухбуквенное обозначение.

При выяснении симметрии отдельных упаковок (выраженных той или иной последовательностью букв *А, В, С*), а также при подсчете числа

всех возможных упаковок с заданным периодом n (= число слоев) идентичности по высоте очень удобен способ записи плотнейших упаковок, заключающийся в том, что в формуле из букв A, B, C каждая буква заменяется одной из двух букв k или g : k ставится взамен буквы (A, B, C), стоящей между двумя различными буквами, g - взамен буквы, стоящей между двумя одинаковыми.

Таким образом, двуслойная («обычная гексагональная») плотнейшая упаковка... $|AB|AB|...$ выразится $...|gg|gg|...$, трехслойная («кубическая») $...|ABC|ABC|...$ = $...|kkk|kkk|...$, четырехслойная («топазовая») $...|ABAC|ABAC|...$ = $...|k g k g|k g k g|...$, шестислойная («рамзаитовая») $...|ABCACB|ABCACB|...$ = $...|g k k g k k|g k k g k k|...$

Основное достоинство этого способа обозначения в том, что он позволяет сразу (без чертежа и модели) указать те элементы симметрии, которые присущи новому типу упаковки и которые, будучи добавлены к минимальному комплексу $C_{3v}^1 = P3m1$, определяют собой более высокую симметрию (соответственную пространственную группу) данной упаковки.

Простые правила, определяющие эти добавочные характерные элементы симметрии, следующие:

Горизонтальная плоскость симметрии проходит через центры шаров соответствующего слоя, который отвечает букве g и разбивает на две симметричные части всю бесконечную (g, k) формулу упаковки.

Центры симметрии лежат либо в центрах соответствующих шаров, отвечающих буквам k и рассекающих формулу на две симметричные (зеркальные) части, либо двумя последовательными слоями kk или gg , если соответствующая пара одинаковых букв рассекает формулу на две зеркально-равные части.

Так, для одной из двенадцатислойных упаковок мы получим:

$...|A BCABC A CBACB |A...$
 $...|g k k k k k g k k k k k|g...$
 $... || \times || \times || ...$

($|$ - границы периода; $||$ - зеркальные плоскости симметрии; \times - центры симметрии).

Легко видеть (на основании элементарных теорем геометрической кристаллографии), что если к основному комплексу $C_{3v}^1 = P3m1$ добавить горизонтальные зеркальные плоскости и не совпадающие с ними центры симметрии, то мы придем к пространственной группе $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$. Добавочные центры симметрии (и автоматически возникающие одновременно с этими центрами горизонтальные двойные оси) без

горизонтальных плоскостей симметрии определяют группу $D_{3d}^3 = P-3m1$.
 Добавочные плоскости симметрии (но без центров) приводят к группе $D_{3h}^1 = P-6m2$.

3. Обозначение Рамсдела.

Различные плотнейшие упаковки состоят из идентичных слоев атомов, наложенных один на другой с постоянным интервалом, и отличаются по типу решетки и числу слоев в элементарной ячейке. Так, символ nH по Рамсделу соответствует структуре с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и примитивной гексагональной решеткой, в то время как символ mR характеризует структуру с m -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и решеткой, примитивная элементарная ячейка которой является ромбоэдрической.

Например, $\dots|ABCBCACBACB|A\dots$, $n=15$, $15R$, $гкзкк\dots$;
 $\dots|ABCABCACBACB|A\dots$, $n=12$, $12R$, $гкккк\dots$; $\dots|ABCACB|A\dots$, $n=12$, $6H$, $гкк\dots$

Примеры решения задач

Задача 1. Найдите отношение c/a для идеальной ГПУ структуры.

Решение.

Если c - высота гексагональной элементарной ячейки (параметр гексагональной ячейки), n - слойность, то $c=nh$. Любая сфера в плотнейшей упаковке соприкасается с тремя сферами нижележащего слоя, центры этих четырех сфер лежат в вершинах правильного тетраэдра (Рис. 9). Высота тетраэдра представляет собой расстояние h между соседними слоями структуры, а сторона равна параметру решетки a гексагональной элементарной ячейки ($a=2R$, R - радиус сферы).

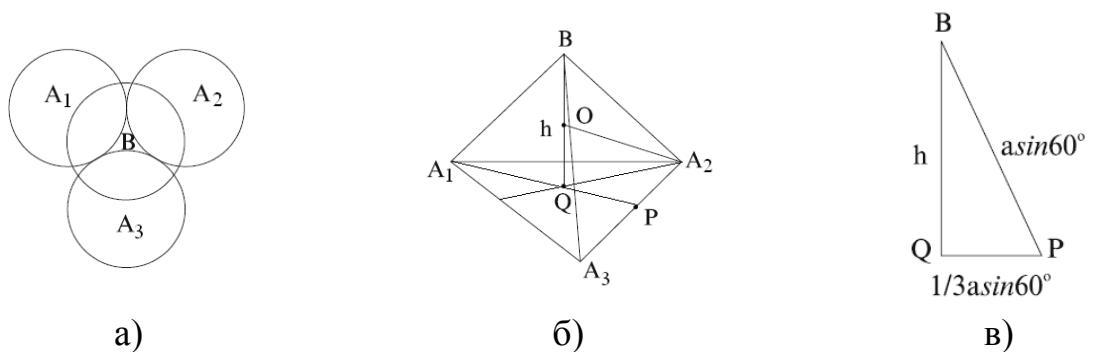


Рис. 9. К задаче 1: а – расположение сфер в соседних слоях; б – правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся центры сфер; в – соотношения сторон для прямоугольного треугольника BPQ

Рассмотрим соотношения в правильном тетраэдре (Рис. 9,б). В треугольнике BPQ : Q - центральная точка основания, P - средняя точка стороны основания:

$$PQ = \frac{1}{3} A_1P = \frac{1}{3} a \cdot \sin 60^\circ, \quad BP^2 = BQ^2 + QP^2,$$

$$a^2 \sin^2 60^\circ = h^2 + \frac{a^2}{9} \sin^2 60^\circ, \quad a^2 \frac{3}{4} = h^2 + a^2 \frac{3}{9 \cdot 4},$$

$$\frac{h^2}{a^2} = \frac{3}{4} \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \frac{2}{3}, \quad \frac{h}{a} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \approx 0.8165,$$

$$\frac{c}{a} = \frac{nh}{a} = 0.8165 \cdot n.$$

Откуда, для двуслойной ГПУ ... $ABAB$... отношение $c/a=1.633$.

Задача 2. Найдите коэффициенты упаковки элементарных кубических кристаллов с ячейками Бравэ: а) P -типа; б) I -типа; в) F -типа.

Решение.

Коэффициент упаковки, или компактности, (q) равен отношению объема шаров в ячейке к объему самой ячейки. Для решения задачи необходимо параметр ячейки (a) выразить через радиус шара. Коэффициент q определяется по формуле

$$q = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{[a(r)]^3},$$

где n – число шаров в ячейке.

а) P -ячейка. $n = 1, a = 2r, k = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{8r^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,524$.

б) I -ячейка. $n = 2, 3a^2 = 16r^2$, то есть $a = \frac{4r\sqrt{3}}{3}$,

$$q = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 9 \cdot \sqrt{3}}{64 \cdot 3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,680.$$

в) F -ячейка. $n = 4, a = 2 \cdot r \sqrt{2}$,

$$q = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,740.$$

Задача 3. Определите отношение числа шаров в плотнейшей упаковке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот.

Решение.

Коэффициент плотнейшей упаковки равновеликих шаров равен $q = \pi \frac{\sqrt{2}}{6}$. Если радиус шара r , то объем тетраэдра, в вершинах которого находятся центры шаров, равен $V_T = \frac{2}{3}\sqrt{2}r^3$, октаэдра – $V_O = \frac{8}{3}\sqrt{2}r^3$.

Пусть в установке из N шаров имеется T тетраэдров и O октаэдров. Так как тетраэдры и октаэдры заполняют пространство упаковки без пропусков, то

$$q = \frac{NV_{ш}}{TV_T + OV_O},$$

то есть

$$\frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{T \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2} \cdot r^3 + O \cdot \frac{8}{3} \sqrt{2} \cdot r^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6}.$$

Отсюда

$$\frac{T}{N} + 4 \frac{O}{N} = 6.$$

Единственным положительным, ненулевым и целочисленным решением этого уравнения являются значения

$$\frac{T}{N} = 2, \quad \frac{O}{N} = 1.$$

Следовательно, число октаэдрических пустот равно числу шаров в их плотнейшей упаковке, а число тетраэдрических пустот вдвое больше числа шаров.

Задача 4. Определите радиусы атомов, которые могут быть размещены в октаэдрических и тетраэдрических пустотах при плотных упаковках равновеликих шаров.

Решение.

Рассмотрим тетраэдрическую пустоту (Рис. 10, а), окруженную четырьмя шарами радиуса R (шары раздвинуты).

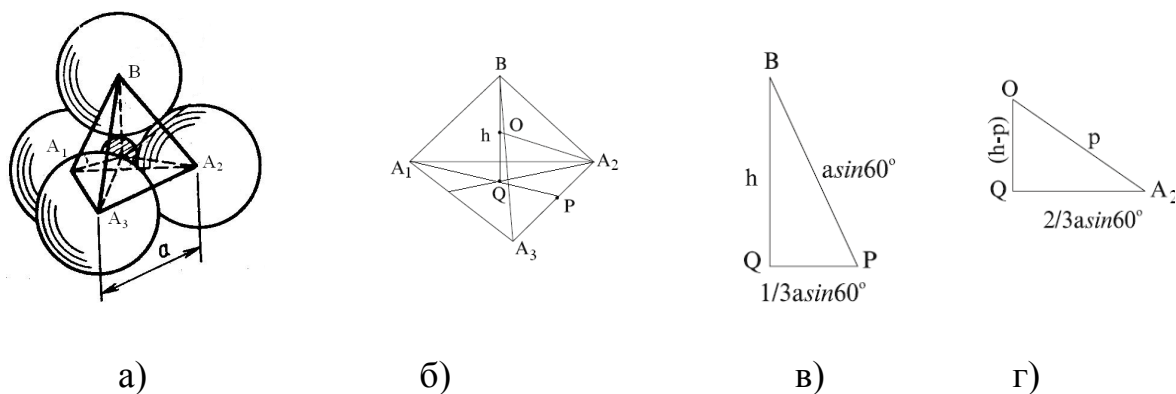


Рис. 10. К задаче 4: а – расположение сфер в соседних слоях; б – правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся центры сфер; в – соотношения сторон для прямоугольного треугольника BPQ ; соотношения сторон для прямоугольного треугольника OPQ

Центры сфер лежат в вершинах правильного тетраэдра с ребром $a=2R$. Обозначим через r радиус сферы, которая точно уместается в этой пустоте. Ее центр O должен быть равноудален от всех вершин тетраэдра, а длина связи $p = r + R$ ($p=A_1O=A_2O=A_3O=BO$). Высота $BQ = h$ связана с величиной ребра a следующим уравнением: $h = a\sqrt{2} / \sqrt{3}$. Из прямоугольного треугольника OPQ получаем:

$$OQ = BQ - BO = h - p, \quad OA_2 = p, \quad QA_2 = 2a \sin 60^\circ / 3 = h / \sqrt{2},$$

$$p^2 = (h - p)^2 + h^2 / 2, \quad p = 3h / 4.$$

Таким образом, длины связей для атома, помещенного в тетраэдрическую пустоту плотнейшей упаковки, равны трем четвертям толщины слоя. Подставляя r и R в выражения для p и h , получим

$$p = r + R = 3h / 4 = \frac{3}{4} \cdot \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{3R\sqrt{2}}{2\sqrt{3}}, \quad r = R(\sqrt{6} - 2) / 2 \approx 0,225R.$$

Это выражение определяет радиус сферы, характеризующей размеры тетраэдрической пустоты.

В октаэдрической пустоте (Рис. 11,а) сфера, точно в ней уместающаяся, должна касаться шести шаров: трех из нижележащего и трех вышележащего слоя (шары раздвинуты). Точка O представляет собой центр сферы, заключенной внутри пустоты (рис.11, б).



Рис.11. К задаче 4: *a* – расположение сфер в соседних слоях; *б* - правильный октаэдр в проекции на плоскость чертежа (вид сверху)

Длина связей в этом случае составляет $OA_1 = OA_2 = OA_3 = OB_1 = OB_2 = OB_3 = p = r + R$. Легко видеть, что $p = a\sqrt{2}/2 = R\sqrt{2}$, $R + r = R\sqrt{2}$, $r = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0,414R$.

Задача 5. В кристалле A_2B_x атомы А образуют ОЦК решетку, а атомы В заселяют все тетрагонально-дипирамидальные пустоты. Найдите *x*.

Решение.

Центры тетрагонально-дипирамидальных пустот в ОЦК решетке находятся в центре граней (рис. 12).

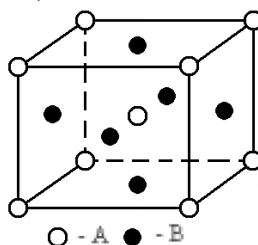


Рис.12. К задаче 5

Так как в них размещены атомы В, а число этих точек, принадлежащих данной ячейке, равно 3, то $x = 3$, а формула кристалла имеет вид A_2B_3 .

Задача 6. Определить слойность упаковки *гкгкгк...*

Решение.

Обозначим два первых слоя разными буквами, например, А и В (напомним, что в соседних слоях шары не могут лежать один над другим), тогда для третьего слоя придется использовать букву С – ведь первый слой, будучи слоем «к» должен иметь разных соседей. Рассуждая дальше подобным образом, получим последовательность букв $ABCBAVCB...$,

которая убеждает нас в том, что в пакете 4 слоя – упаковка четырехслойная.

Задачи и упражнения

Задача 1. Найдите наибольший радиус сферического катиона, который может разместиться в упаковке сферических анионов, если анионы образуют решетки: а) простая кубическая, б) кубическая объемноцентрированная, в) кубическая гранецентрированная, г) гексагональная плотная упаковка.

Задача 2. Найдите коэффициент упаковки шаров в алмазоподобной ячейке.

Задача 3. В кристалле $A_xB_yC_9$ атомы С образуют плотнейшую шаровую упаковку. Атомы А занимают $2/3$ тетраэдрических пустот, атомы В – $5/9$ октаэдрических пустот. Найдите x и y .

Задача 4. В кристалле $A_xB_2C_y$ атомы С образуют плотнейшую шаровую упаковку. Атомы А занимают $1/4$ тетраэдрических пустот, атомы В – все октаэдрические пустоты. Найдите x и y .

Задача 5. Найдите коэффициенты компактности для структур типа NaCl и CsCl (атомы считать шарами).

Задача 6. Какие из следующих шестислойных плотнейших шаровых упаковок эквивалентны друг другу?

1) ... (ABABAG) ... 3) ... (ABACBC) ...

2) ... (ABCACB) ... 4) ... (ABABCB) ...

Задача 7. Используя двухбуквенный способ обозначения (g , k), показать, сколько различных упаковок приведено ниже: ...ABABABC..., ...ABCACAB..., ...ABCACBC..., ...ABABCSAB..., ...ABCABCSB...

Задача 8. Определить отношение a/c в упаковке ...gk...

Задача 9. Показать, что слойность двух упаковок - ...ggkk... и ...gggkkk... - одинаковы. Чему она равна?

Контрольные вопросы

1. Что такое плотнейшая упаковка?
2. Запишите формулу для определения плотности упаковки.
3. Чем отличаются плотнейшие шаровые и плотные шаровые упаковки?
4. Как реализуется гексагональная плотнейшая упаковка?
5. Как реализуется кубическая плотнейшая упаковка?
6. Какие виды пустот наблюдаются в плотнейших упаковках?

7. Изобразите схему расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной плотнейшей упаковке.
8. Изобразите схему расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке.
9. Что такое структуры с многослойной плотнейшей упаковкой?
10. Способы обозначения многослойных плотнейших упаковок.

Задание для выполнения

1. Определить коэффициент заполнения и изобразить проекции следующих кристаллических структур:

Вариант	Кристаллическая структура	Вариант	Кристаллическая структура
1.	α -Po	8.	CsCl
2.	α -Fe	9.	NaCl
3.	Fe ₃ Al	10.	CaF ₂
4.	Cu	11.	Сфалерит - ZnS
5.	Cu ₃ Au	12.	Cu ₂ O
6.	CuAu	13.	ReO ₃
7.	Mg	14.	A1B ₂

2. Определить слойность (число слоев в периоде) и представить в трехбуквенном обозначении следующие плотнейшие шаровые упаковки:

Вариант	Упаковка	Вариант	Упаковка
1.	...кг...	8.	...кгкгк...
2.	...кгг...	9.	...ггк...
3.	...ккг...	10.	...гггк...
4.	...ккгг...	11.	...ггкгг...
5.	...кггг...	12.	...ккгкк...
6.	...кккг...	13.	...гкгкк...
7.	...кккгг...	14.	...гккг...

Описание некоторых простых кристаллических структур

1. α -Полоний (α -Po). Атомы располагаются в вершинах кубической ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

2. α -Железо (α -Fe). Атомы - в вершинах и в центре кубической ячейки. Пространственная группа $Im\bar{3}m$.

3. Fe_3Al . Атомы Al - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы Fe - в серединах всех ребер ячейки, в ее центре, а также в центрах восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

4. Медь (Cu). Атомы - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

5. Cu_3Au . Атомы Au - в вершинах кубической ячейки; атомы Cu - в центрах всех граней ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

6. $CuAu$. Атомы Cu - в вершинах тетрагональной ячейки, атом Au - в ее центре. Отношение параметров $c/a=1,41$. Пространственная группа $P4/mmm$.

7. Магний (Mg). Атомы - в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a=1,62$. Пространственная группа $P6_3/mmc$.

8. Хлорид цезия ($CsCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки; атом Cs - в ее центре. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

9. Хлорид натрия (поваренная соль, $NaCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Na - в центре ячейки и в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

10. Фторид кальция (флюорит, CaF_2). Атомы Ca - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы F занимают центры всех восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

11. Алмаз. Атомы C - в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$.

12. Сфалерит (ZnS). Атомы S - в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $F\bar{4}3m$.

13. Cu₂O. Атомы O - в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $P\bar{4}3m$.

14. ReO₃. Атомы Re - в вершинах кубической ячейки, атомы O - в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $R\bar{3}m$.

15. Перовскит (CaTiO₃). Атомы Ti - в вершинах кубической ячейки, атом Ca - в ее центре; атомы O - в серединах всех ребер ячейки. Пространственная группа $R\bar{3}m$.

16. A₁B₂. Атомы A₁ - в вершинах гексагональной ячейки, атомы B — в центрах обеих тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,08$. Пространственная группа $P6/mmm$.

Примечание. Октантами здесь и ниже называются восемь малых кубов, на которые кубическая ячейка делится плоскостями, проходящими через ее центр параллельно граням.

Практическое задание №5
Дифракция рентгеновских лучей. Уравнение Брэгга - Вульфа.
Индексы узловых сеток. Межплоскостные расстояния.

Дифракцией рентгеновских лучей называют явление рассеяния этих лучей при помощи кристаллов или молекул газов и жидкостей, при котором появляются вторичные отклоненные пучки, имеющие равные с первоначальным длины волн.

Вторичные пучки возникают в результате взаимодействия рентгеновских лучей с электронами среды. Строение рассеивающего объекта определяет направления и интенсивности полученных пучков. Пучки, полученные в результате дифракции, являются частью всего рентгеновского излучения, которое рассеяло вещество.

Впервые дифракцию рентгеновских лучей наблюдали в 1913 г. Лауэр, Фридрих и Книппинг. Они рассматривали дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах. В кристаллах выполняется условие, при котором период дифракционной решетки больше длины рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновских лучей от кристаллов используется для изучения состава спектра рентгеновского излучения (рентгеновская спектроскопия) и при исследовании кристаллических структур (рентгеноструктурный анализ).

Находя направления максимумов, которые получаются при дифракции рассматриваемого рентгеновского излучения от кристаллов, структура которых известна, находят длины волн. Проще всего для нахождения длин волн использовать кристаллы кубической системы. Межплоскостные расстояния при этом находят из плотности и относительной молекулярной массы кристалла.

Ю.В. Вульф, У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг показали, что расчет картины дифракции от кристаллической решетки можно реализовать следующим способом. Провести через узлы кристаллической решетки параллельные равноотстоящие плоскости (их еще называют атомными слоями). Если падающая на кристалл волна является плоской, то огибающая вторичных волн, порождаемых атомами в атомном слое, является плоскостью. Результирующее действие атомов, которые находятся в одном слое — это плоская волна. Она отразилась от поверхности, которая усеяна атомами, в соответствии с законом отражения.

Плоские вторичные волны, отражающиеся от разных атомных слоев, будут когерентными и способны интерферировать, как волны, которые посылали бы в данном направлении щели дифракционной решетки. Вторичные волны будут практически полностью гасить друг друга во всех

направлениях, кроме тех, для которых разность хода соседних волн кратна длине волны(λ). Направления, в которых возникают максимумы дифракции, определяет формула Вульфа – Брэгга:

$$2d\sin\theta = \pm m\lambda, m=1,2, \quad (1)$$

где d – период идентичности кристалла в направлении перпендикулярном рассматриваемым слоям; θ — угол дополнительный к углу падения (угол скольжения) падающих лучей.

Атомные слои в кристалле можно провести множеством способов. Любая система слоев даст максимум дифракции, если для нее выполнено условие (1). Но следует отметить, что существенную интенсивность дают только максимумы, которые получены за счет отражений от слоев, густо заполненных атомами.

Задание 1. Узкий параллельный пучок рентгеновского излучения, имеющего одну длину волны, падает на грань кристалла. Расстояние между атомными слоями равно d . Какова длина волны излучения, если под углом θ к плоскости грани наблюдают дифракционный максимум первого порядка (рис. 1).

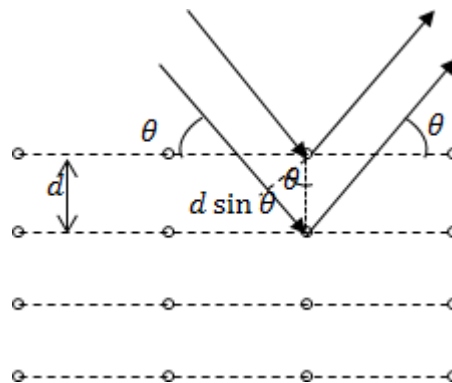


Рис. 1

Задание 2. Узкий пучок рентгеновского излучения, имеющий длину волны (λ), падает под некоторым углом на естественную грань кристалла NaCl, его молярная масса равна μ , плотность ρ . Каков угол скольжения, если при зеркальном отражении от данной грани наблюдают максимум второго порядка?

Практическое задание №6

Определение дисперсности и удельной поверхности дисперсной фазы

Основными специфическими особенностями дисперсных систем являются: **гетерогенность** (многофазность) – качественная характеристика дисперсных систем и **дисперсность** (раздробленность) – количественная характеристика дисперсных систем.

Мерой раздробленности дисперсной системы может служить:

поперечный размер частицы (a) – диаметр (d) для сферических частиц, длина ребра (l) для кубических частиц;

дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы:

$$D = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1} \quad (1)$$

удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф.}}{\sum V_{\partial.ф.}}, \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} = \text{м}^{-1} \quad (2)$$

Объем дисперсной фазы $V_{\partial.ф.}$ часто не известен, поэтому вместо него используют массу дисперсной фазы $m_{\partial.ф.}$. При этом:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф.}}{m_{\partial.ф.}}, \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \quad (3)$$

Удельную поверхность дисперсной фазы не трудно вычислить, если известны размер и форма частиц. Например:

для сферических частиц: $S_{шара} = 4\pi r^2$; $V_{шара} = 4/3\pi r^3$, тогда

$$S_{y\partial} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D \quad (4)$$

для кубических частиц: $S_{куб} = 6l^2$; $V_{куб} = l^3$, тогда

$$S_{y\partial} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D \quad (5)$$

В общем случае:

$$S_{y\partial} = k \frac{1}{a} = kD \quad (6)$$

где: k – коэффициент, зависящий от формы частицы.

Таким образом, удельная поверхность прямо пропорциональна дисперсности, и обратно пропорциональна поперечному размеру частицы.

Число сферических частиц (n) в 1 м^3 дисперсной системы равно отношению объема (1 м^3) системы к объему одной сферической частицы:

$$n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3} \quad (7)$$

Площадь удельной поверхности сферических частиц в 1 м^3 дисперсной системы будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n \cdot S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3\pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D \quad (8)$$

Число сферических частиц (n) в 1 кг дисперсной системы равно отношению массы (1 кг) к массе одной частицы. Масса одного шарика золя равна произведению объема шарика на плотность (ρ , $\text{кг} / \text{м}^3$):

$$m_{\text{шара}} = V_{\text{шара}} \cdot \rho = 4/3\pi r^3 \cdot \rho \quad (9)$$

Тогда, число частиц в 1 кг золя для сферических частиц:

$$n = \frac{m_{\text{общ}}}{m_{\text{шара}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3 \cdot \rho} \quad (10)$$

Тогда площадь удельной поверхности в 1 кг золя будет равна произведению числа частиц на площадь каждой частицы:

$$S_{\text{уд}} = n \cdot S_{\text{шара}} = \frac{1}{4/3\pi r^3 \cdot \rho} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho} \quad (11)$$

Поверхностная энергия

Дисперсные системы, имеющие сильно развитую поверхность, обладают избыточной поверхностной энергией, которая является мерой гетерогенности дисперсной системы.

Свободная поверхностная энергия $\text{Дж}/\text{м}^2$ определяется суммарной поверхностью частиц S и величиной поверхностного натяжения σ , которую можно рассматривать как величину удельной поверхностной энергии:

$$G_S = \sigma \cdot S$$

Примеры решения задач

Пример 1

Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность $S_{\text{общ}}$ они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение:

Поскольку $S_{\text{уд}} = \frac{S}{V}$ то общая поверхность частиц коллоидного золота равна: $S = S_{\text{уд}} V$

Удельная поверхность кубических частиц: $S_{\text{уд}} = 6D$.

Объем золь золота связан с массой золь: $V = \frac{m}{\rho}$ Тогда:

$$S = \frac{6 \cdot D \cdot m}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 30,61 \text{ м}^2$$

Пример 2

Коллоидные частицы золота имеют дисперсность $D = 10^8 \text{ м}^{-1}$. Какой длины (L) будет нить, если 1 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота составляет $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение: Длина нити золота равна произведению количества кубиков золота (n) на длину ребра одного кубика: $L = n \cdot l$

Длина ребра кубика обратно пропорциональна дисперсности: $l = 1 / D$

Число частиц золь равно общему объему золь $V_{\text{общ}}$, деленному на объем одного кубика золота $V_{\text{куб}}$: $n = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}}$

Общий объем золь равен: $V_{\text{общ}} = \frac{m}{\rho}$

Объем одного кубика золота равен: $V_{\text{куб}} = l^3$

Тогда длина нити золота будет равна:

$$L = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{куб}}} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^3} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^2} = \frac{m}{\rho} \cdot D^2$$
$$L = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} \cdot (10^8)^2 \text{ м}^{-2} = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км}$$

Пример 3

Определите энергию Гиббса G_S поверхности капель водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение:

Энергия Гиббса поверхности определяется по уравнению: $G_S = \sigma \cdot S$

Полная поверхность капель тумана равна произведению удельной поверхности на общий объем капель: $S_{y\delta} = \frac{S}{V}$

Для сферических частиц: $S_{y\delta} = 6D$

С другой стороны: $V = \frac{m}{\rho}$

Тогда: $S = S_{y\delta} \cdot V = 6D \frac{m}{\rho}$

Энергия Гиббса поверхности равна: $G_S = \sigma \cdot S = \sigma \cdot 6D \cdot \frac{m}{\rho}$

$$G_S = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж / м}^2 \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{0,998 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3} = 87,47 \text{ Дж}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Приняв, что в золе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $l = 4 \cdot 10^{-8}$ м, определите, сколько коллоидных частиц может получиться из $1 \cdot 10^{-4}$ кг серебра. Вычислите суммарную поверхность полученных частиц и рассчитайте поверхность одного кубика серебра с массой $1 \cdot 10^{-4}$ кг. Плотность серебра равна $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

2. Золя ртути состоит из шариков диаметром $1 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 1 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Вычислите удельную поверхность гидрозоль сульфида мышьяка As_2S_3 средний диаметр частиц, которого равен $1,2 \cdot 10^{-7}$ м, а плотность равна $3,43 \cdot 10^3$ кг/м³. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

4. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина плотностью $2,5 \cdot 10^3$ кг/м³, состоящей из шарообразных частиц со средним диаметром $0,5 \cdot 10^{-6}$ м. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м⁻¹ и в м²/кг.

5. Найдите удельную поверхность угля, применяемого в современных топках для пылевидного топлива, если известно, что

угольная пыль предварительно просеивается через сито с отверстиями $7,5 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля $1,8 \text{ кг/м}^3$. Систему считайте монодисперсной. Ответ дайте в м^{-1} и в $\text{м}^2/\text{кг}$.

6. Удельная поверхность суспензии селена составляет $5 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$. Найдите общую поверхность частиц 3 г суспензии. Плотность селена равна $4,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$

7. Вычислите удельную поверхность 1 кг угольной пыли с диаметром частиц, равным $8 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8 \text{ кг/м}^3$.

8. Вычислите суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра $1 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность платины равна $21,4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

9. Вычислите суммарную площадь поверхности 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $5 \cdot 10^{-9}$ м. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

10. Золь ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-8}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $0,5 \text{ см}^3$ ртути?

11. Допуская, что в коллоидном растворе золота каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м, рассчитайте:

а) число частиц в 1 г золя золота;

б) общую площадь поверхности частиц золота.

Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

12. Дисперсность золя ртути составляет $1,6 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Рассчитайте: а) суммарную поверхность частиц 1 г ртути;

б) общее число частиц в растворе при дроблении $0,1 \text{ г}$ ртути. Примите, что частицы золя ртути имеют сферическую форму. Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

13. Дисперсность частиц 2 г коллоидного золота составляет $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. Принимая форму частиц в виде кубиков, определите, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

14. Золь ртути состоит из сферических частиц диаметром $d = 6 \cdot 10^{-6}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из $2,5 \text{ см}^3$ ртути?

15. Вычислите суммарную поверхность 250 г угольной пыли с диаметром частиц, равным $6 \cdot 10^{-5}$ м. Плотность угля равна $1,8 \text{ кг/м}^3$.

16. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность равна $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), если шарообразные частицы суспензии имеют дисперсность $2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$. Суспензию считайте монодисперсной. Ответ дайте в м^{-1} и в $\text{м}^2/\text{кг}$.

17. Золь ртути состоит из шариков радиусом $3 \cdot 10^{-7}$ м. Чему равна суммарная поверхность частиц золя, образующихся из 300 г ртути? Плотность ртути равна $13,56 \cdot 10^3$ кг/м³.

18. При изготовлении эмульсии масла в воде диаметр капель при машинном перемешивании составляет $4 \cdot 10^{-6}$ м, а при ручном взбалтывании $2 \cdot 10^{-5}$ м. Найдите, во сколько раз удельная площадь поверхности эмульсии масла при машинном перемешивании больше, чем при ручном взбалтывании. Плотность масла равна $1,1 \cdot 10^3$ кг/м³.

19. Какой длины будет нить золота, если 50 г кубиков золота расположить друг за другом. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3$ кг/м³. Длина ребра кубика золота составляет $4 \cdot 10^{-7}$ м.

20. Рассчитайте средний диаметр частиц силикагеля, если его удельная поверхность равна $8,3 \cdot 10^3$ м²/кг, а плотность $\rho = 2200$ кг/м³.

21. Какова общая поверхность 5 кг угля, если средний радиус частиц равен $2,4 \cdot 10^{-5}$ м? Плотность угля составляет 1800 кг/м³.

22. Определите энергию Гиббса G_S поверхности 5г тумана воды, если поверхностное натяжение воды $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², плотность воды $\rho = 0,997 \cdot 10^3$ кг/м³, дисперсность частиц тумана $D = 60$ мкм⁻¹.

23. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли, объемом $3,5$ см³. Определите свободную поверхностную энергию аэрозоля, если дисперсность составляла 10 мкм⁻¹. Поверхностное натяжение ртути равно $0,475$ Дж/м².

24. Сколько нужно затратить энергии, чтобы диспергировать $1 \cdot 10^{-5}$ м³ масла в виде тумана с дисперсностью частиц $1 \cdot 10^5$ м⁻¹. Поверхностное натяжение масла $40,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

25. Определите свободную поверхностную энергию G_S 1 г тумана, если поверхностное натяжение равно $73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсность частиц составляет $4 \cdot 10^7$ м⁻¹. Плотность воды равна $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

26. Чему равна избыточная поверхностная энергия капли ртути диаметром 1,2 мм, если поверхностное натяжение на границе ртуть – воздух равно $473,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

27. Во сколько раз увеличится свободная поверхностная энергия системы при пептизации геля $Fe(OH)_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м.

28. Во сколько раз уменьшится свободная поверхностная энергия водяного тумана, если при этом радиус его капель увеличится от $1 \cdot 10^{-6}$ м до $1,2 \cdot 10^{-3}$ м.

Практическое задание №7

Пористые вещества, процессы перколяции, диффузии и роста фрактального нанокластера

Эволюция представлений капиллярно-пористых структур на регулярной исходной решетке привела к идеям применения современных алгоритмических методов для моделирования стохастических систем капилляров с заданными свойствами, получившим распространение в задачах перколяции или протекания.

В наиболее общей постановке в задачах перколяции рассматривается динамика распространения фронта одной жидкости в пористой среде, насыщенной другой жидкостью или газом. Таким образом, в задачах перколяции рассматривается начальная фаза процесса фильтрации жидкостей и/или газов в пористой среде. Характерной особенностью процесса перколяции является чрезвычайно неустойчивый характер, оказывающий существенное влияние на дальнейшее развитие всего процесса фильтрации.

Простейший вариант синтеза капиллярной перколяционной модели состоит из следующих этапов.

Алгоритм 1

1. Определяется геометрия моделируемой области, ее макроскопические характеристики и граничные условия. Затем в области формируется регулярная (как правило, прямоугольная) решетка узлов.

2. Выбирается начальное приближение значения геометрической пористости и формируется множество узлов, содержащих поры.

3. Начинается процесс инъекции жидкости в соответствии с установленными граничными условиями. Заметим, что распространение жидкости возможно только по узлам решетки, непосредственно связанным с источником. По завершении роста перколяционных кластеров полученная структура фиксируется в качестве капиллярной модели пористой среды.

4. С учетом связности определяются характеристики полученной структуры.

Рассмотрим основные эмпирические характеристики пористой среды. Одним из важнейших показателей является объемная пористость:

$$\Pi_{VO} = \frac{V_P}{V_P + V_M} = \frac{V_P}{V_O} \quad (1)$$

где V_P – полный объем порового пространства, V_M – объем структурной матрицы, V_O – общая величина элементарного репрезентативного объема пористой среды.

При определении пористости следует различать полную Π_{VO} и эффективную Π_{VS} пористость. Понятие эффективной пористости базируется на представлении о связности некоторой части пор между собой. В результате в поровом пространстве формируется единая система пор, связанная с поверхностью пористого тела и пронизываемая для внешней среды.

Различие между полной и эффективной пористостью можно охарактеризовать коэффициентом объемной связности

$$k_{VS} = \frac{\Pi_{VS}}{\Pi_{VO}}, \quad (2)$$

принимаящим значения от $k_{VS} = 0$ при полностью изолированной до $k_{VS} = 1$ при полностью открытой структуре порового пространства.

Примеры капиллярных пористых структур, построенные с помощью вышеописанной перколяционной модели на регулярной квадратной решетке размером 22×20 узлов при начальных значениях геометрической пористости 0,475; 0,575 и 0,675 приведены на рис. 1.

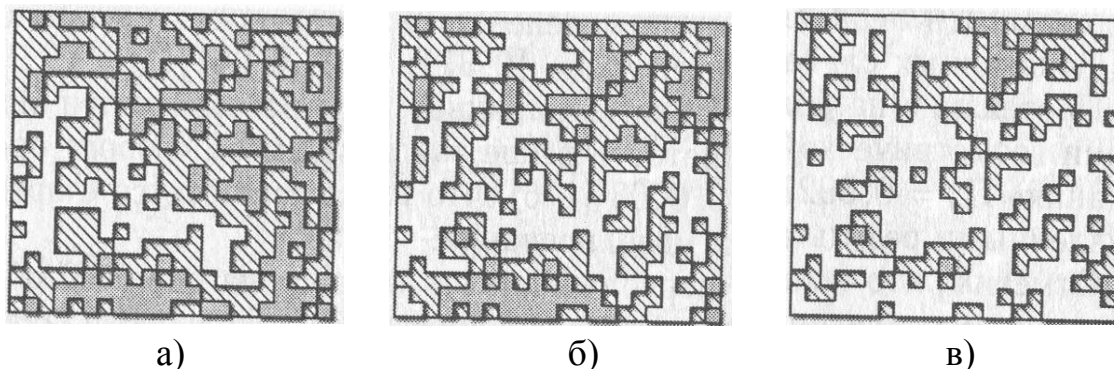


Рис. 1. Стохастические модели пористой среды. Перколяционная система капилляров на регулярной решетке: а) геометрическая пористость

$\Pi_{VO} = 0,477$, эффективная пористость $\Pi_{VS} = 0,177$;

б) $\Pi_{VO} = 0,561$, $\Pi_{VS} = 0,389$; в) $\Pi_{VO} = 0,666$, $\Pi_{VS} = 0,627$

Как следует из определения, эффективная пористость решетки в перколяционных моделях не превышает геометрической и стремится к последней по мере роста ее значений. Очевидно, что коэффициент связности перколяционных моделей также не превышает единицы и в показанных случаях равен 0,371; 0,693 и 0,941.

Протекание на большей части граничных узлов наступает при значении геометрической пористости выше так называемого «порога протекания» $\Pi_g = 0,59275 \pm 0,0003$, что вполне согласуется с представленными результатами моделирования.

Отметим, что при выборе других начальных условий общий вид и эффективные характеристики перколяционных кластеров могут отличаться от приведенных выше.

Одной из первоначальных задач, возникающих при моделировании перколяционного процесса, является задача выделения подмножества узлов, непрерывным образом связанных с заданным узлом (или некоторой их совокупностью). Вопрос об оценке вероятности возникновения пути, связывающего две противоположные стороны ограниченной четырехсвязной решетки, является частным случаем этой задачи.

Среди множества алгоритмов для решения поставленной задачи наибольшей эффективностью по мнению ряда авторов отличается алгоритм, предложенный в различные годы П.Лисом, Дж.Хаммерсли и З.Александровицем.

Основная идея алгоритма состоит в следующем. Среди свободных достижимых узлов формируется некоторое начальное множество. Для каждого из начальных узлов строится множество соседних (периметр множества) и те из узлов, которые являются достижимыми и не принадлежат к какому-либо другому множеству, присоединяются к начальному. Затем выполняется построение периметра для нового «начального множества» и процесс повторяется до исчерпания свободных узлов или достижения какой-либо заданной точки.

Таким образом, построение перколяционного кластера из произвольной точки квадратной четырехсвязной решетки может быть осуществлено следующим образом.

Алгоритм 2

1. Все недостижимые узлы перколяционной решетки помечаются цифровой меткой «0» и исключаются из дальнейшего рассмотрения.
2. Все потенциально достижимые узлы помечаются меткой «1».
3. Все узлы, принадлежащие формируемому кластеру, помечаются меткой «2».
4. Далее, формируется периметр множества «2» и все «1» из этого периметра помечаются меткой «3».
5. По завершении проверки все «3» присоединяются к формируемому кластеру, то есть подвергаются повторной маркировке цифровой меткой «2».

Примеры построения перколяционных кластеров на четырехсвязной решетке размером 50×50 при различной доле достижимых узлов p показаны на рис. 2. Черным цветом обозначены достижимые узлы, принадлежащие перколяционному кластеру; светло-серым цветом – достижимые узлы, оставшиеся незанятыми, а белым цветом – недостижимые узлы.

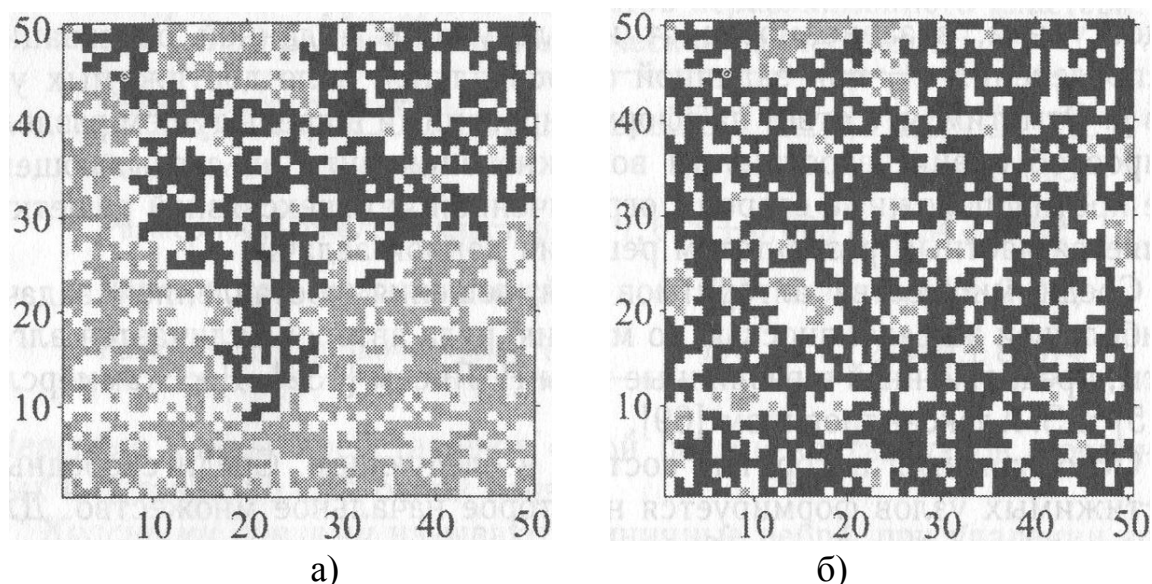


Рис. 2. Перколяционные кластеры на четырехсвязной решетке размером 50×50 : а) $p = 0,595$; б) $p = 0,605$

Вообще говоря, использование цифровых меток не является обязательным, но алгоритм, реализованный с их применением, получается менее требовательным к объему оперативной памяти. У ряда авторов встречаются предложения о более радикальном способе экономии памяти, предусматривающем отказ от единовременной генерации и хранения крупного массива псевдослучайных чисел. Идея основана на том факте, что при фиксации начального элемента современные алгоритмы всегда генерируют одну и ту же последовательность псевдослучайных чисел. Исходя из этого, предлагается при проверке очередного элемента массива сохранять лишь его индекс и генерировать всю псевдослучайную последовательность от начала до текущей точки заново.

Заметим, однако, что необходимость в сохранении индексов элементов формируемого кластера все же остается, следовательно, существенный выигрыш этот подход сможет принести лишь при достаточно «разреженной» структуре перколяционного кластера.

Хорошим примером перколяции служит явление электрического пробоя в двумерной квадратной решетке, состоящей из узлов, которые могут быть проводящими или непроводящими. В начальный момент времени все узлы сетки являются непроводящими. Постепенно под влиянием внешнего источника число проводящих узлов увеличивается за счет уменьшения непроводящих узлов сетки. При этом узлы замещаются случайным образом, то есть выбор любого из узлов для замещения является равновероятным для всей поверхности решетки. Рост проводящих узлов в момент достижения порога перколяции обеспечит протекание тока через решетку по пути,

образованному непрерывной цепочкой проводящих узлов, что и приведет далее к пробую (рис. 3).

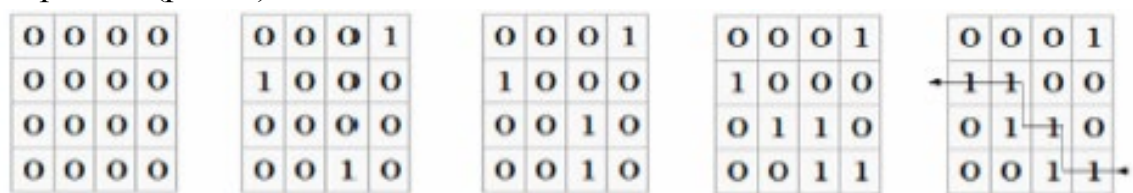


Рис. 3. Иллюстрация явления перколяции с порогом 6/16

Среди методов моделирования перколяционных кластеров наиболее распространенным является метод Монте–Карло.

Моделирование перколяционного процесса оккупации средой дискретной прямоугольной решетки выполняется с применением генератора случайных чисел. Сущность алгоритма перколяции состоит в следующем.

Алгоритм 3. Оккупация ячеек средой.

- задать фиксированное число p в интервале от 0 до 1 (вероятность оккупации ячейки средой);
- последовательно, для каждой i -й ячейки прямоугольной решетки, сгенерировать случайное число a в интервале от 0 до 1, которое сравнить с p ;
- если $a < p$, то i -й ячейке решетки присвоить статус «оккупирована средой» (в приводимом далее примере ячейка просто закрашивается в черный цвет), в противном случае ячейка оставляется свободной (не закрашивается).

Если вероятность p мала, то можно ожидать, что среда оккупирует лишь малые изолированные участки решетки (кластеры). В противном случае, то есть когда $p \approx 1$, – большинство оккупированных средой ячеек образуют один большой кластер, который протянется от одной стороны решетки до другой. Говорят что такой соединяющий кластер «перекидывается» через решетку. При таком подходе к моделированию перколяционного процесса порог перколяции, о котором речь выше, может быть определен экспериментально по следующему алгоритму.

Алгоритм 4. Вычисление порога перколяции

- организовать внешний цикл дискретного увеличения p с шагом Δ ;
- выполнить все шаги Алгоритма 1 для каждого $p_i = \Delta \cdot i$: на некотором k -м шаге величина вероятности p_k достигнет «порогового» значения, при котором:
 - для $p \geq p_k$ существует один соединяющий кластер, или путь;
 - для $p < p_k$ нет ни одного соединяющего кластера;
- вывести на печать в качестве результатов номер шага достижения порога перколяции (k) и собственно найденную величину порога p_k .

Величину p_k и называют порогом перколяции. Качественное изменение свойств среды при достижении некоторым непрерывно изменяемым параметром среды (p) конкретного значения (порога перколяции p_k), переводя ее из состояния, не содержащего соединяющий кластер, в состояние с одним соединяющим кластером в литературе называется фазовым переходом.

Контрольные вопросы

1. Изложите сущность алгоритма оккупации ячеек стохастической модели средой.
2. Изложите суть алгоритма вычисления порога перколяции.
3. Что называется порогом перколяции?
4. Приведите примеры процессов перколяции.
5. Поясните принцип работы программы, приведенной в настоящей работе.

Практическое задание №8

Нанодисперсные магнитные жидкости

Задание 1. Методы измерения магнитных параметров микро-нанодисперсных систем.

1. Привести описание магнитогранулометрического метода.

2. Рассчитать значения «максимального» и «минимального» магнитного момента, а также соответствующих значений диаметра наночастицы магнетита по начальному и конечному участкам кривых намагничивания (рис. 1-4):

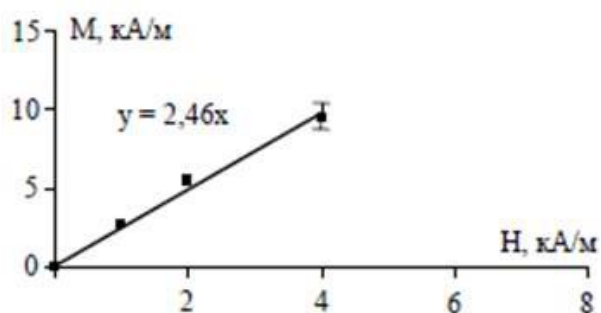


Рис.1 - Начальный участок кривой намагничивания для образца МЖ-5

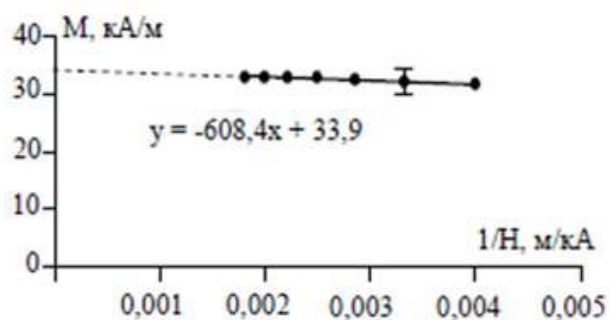


Рис.2 - Конечный участок кривой намагничивания для образца МЖ-5

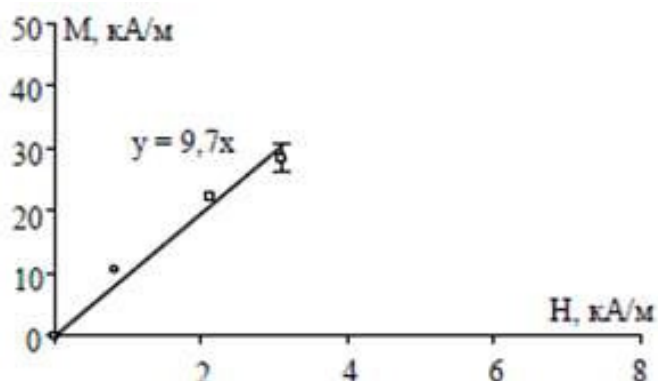


Рис.3 - Начальный участок кривой намагничивания для образца МЖ-3

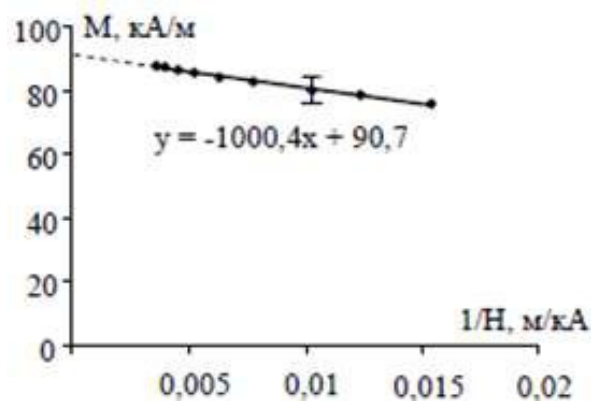


Рис.4 - Конечный участок кривой намагничивания для образца МЖ-3
 Максимальные и минимальные магнитные моменты частиц m_{*max} , m_{*min} , полученные на основе магнитогранулометрического метода, в соответствии с теорией суперпарамагнетизма рассчитываются по формулам:

$$m_{*max} = \frac{3k_0T\chi}{\mu_0M_S}, \quad (1)$$

$$m_{*min} = \frac{k_0T}{\mu_0M_S} \cdot (M/H^{-1})^{-1}, \quad (2)$$

где M/H^{-1} - тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой $M(H^{-1})$ при $H \rightarrow \infty$.

Размер частиц (диаметр – в предположении их сферической формы) определяется из выражения:

$$d = \sqrt[3]{6m_* / \pi M_{S0}} = 0,016 \sqrt[3]{m_*}, \quad (3)$$

где M_{S0} - намагниченность насыщения дисперсной фазы ($M_{S0} = 477,7$ кА/м для магнетита).

Библиографический список

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. - М.: Высшая школа, 1982. - 375 с.
2. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев - М.: Металлургия, 1982 - 631 с.
3. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия/Г. Б. Бокий. - М.: Наука, 1971. - 400 с.
4. Попов, Г. М. Кристаллография/ Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. - М.: Высшая школа, 1972 - 352 с.
5. Основы кристаллографии: учебник для вузов/ Е.В.Чупрунов, А.Ф.Хохлов, М.А.Фаддеев. - М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004.-500 с.
6. Буланов, В. А. Решение кристаллографических задач с помощью стереографических проекций: учеб. пособие / В. А. Буланов, М. А. Юденко. – Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2006. – 175 с.
7. Елисеев, Андрей Анатольевич. Функциональные наноматериалы: учебное пособие / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 452 с.
8. Наноинженерия химических компонентов систем очистки и регенерации воздуха: учебное пособие / Н. Ф. Гладышев [и др.] ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет». – Тамбов : Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 116 с. // Режим доступа – <http://biblioclub.ru/>
9. Материаловедение и технология конструкционных материалов : учебник / под ред. В. Б. Арзамасова, А. А. Черепяхина. – 3-е изд., стер. – М.: «Академия», 2011. – 448 с.