

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

7 семестр

8 семестр

лекции – 2 часа/неделю,

лекции – 2 часа/неделю

практические занятия

практические занятия

2 час/неделю

2 час/неделю

зачет

экзамен

Жабров Геннадий Игоревич – доцент кафедры № 77

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- 1. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979 .**
- 2. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография. Учебник для вузов. М.: Издательство Физико-математической литературы, 2000.**
- 3. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1990.**
- 4. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы: В 2-х т. Пер. с англ. М.: Мир, 1990.**
- 5. Современная кристаллография. т.1-3. М.: Наука, 1979.**

Темы лекции:

- 1. Кристаллические и аморфные твердые тела.*
- 2. Определение кристалла.*
- 3. Элементарная ячейка.*
- 4. Ближний и дальний порядок.*
- 5. Монокристаллы и поликристаллы.*

Вещество может находиться в одном из четырех агрегатных состояниях:

- **твердое,**
- **жидкое,**
- **газообразное,**
- **плазменное.**

Отличительные особенности твердого состояния:

- **стабильность формы,**
- **характер тепловых движений атомов - малые колебания около положений равновесия.**

Одним из возможных принципов классификации твердых тел является разделение твердых тел на **кристаллические и аморфные**.

В физике: **кристаллическое твердое тело** – это то, у которого **микроскопические физические характеристики являются периодической функцией пространственных координат** (например, электронная плотность).

Т.к. твердые тела состоят из атомов, то для наличия подобной периодичности необходимо, чтобы и расположение атомов в кристаллическом твердом теле также являлось **трехмерной периодической функцией координат**. Кроме того, **внешняя форма кристалла всегда представляет собой один из 48 правильных многогранников**.

Определение кристалла в кристаллографии:

Кристаллическим твердым телом (кристаллом) называется твердое тело, атомы которого образуют некоторую конфигурацию, регулярно повторяющуюся в пространстве, а естественной формой кристалла является правильный симметричный многогранник.

Из этого определения → любой кристалл можно представить в виде периодически повторяющегося минимального элемента объема, в котором содержится повторяющаяся в данном кристалле конфигурация атомов. Такой элемент объема будем называть *элементарной ячейкой* (кристалла).

С помощью элементарных ячеек можно заполнить без пропусков и наложений друг на друга весь объем кристалла.

В кристаллографии периодически повторяющаяся конфигурация называется *мотивом*.

Некоторые замечания относительно данного определения.

1. В твердом теле атомы, как правило, находятся в ионизованном состоянии, но т.к. состояние атомов в кристаллографии не рассматривается, то будет использоваться термин "атом".
2. В твердом теле атомы всегда испытывают тепловые колебания относительно положений равновесия. Данным обстоятельством в кристаллографии пренебрегают и считают **атомы неподвижными**, а координаты центров тяжести атомов совпадающими с положениями равновесия (в дальнейшем будет использоваться термин "центр атома").
3. Любое реальное кристаллическое твердое тело всегда имеет некоторое количество каких-либо нарушений в периодическом повторении атомов, которые называются **дефектами**. В кристаллографии наличием дефектов обычно пренебрегают, т.е. рассматривают **идеальные кристаллы**.

Вблизи любой точки аморфного твердого тела также можно выделить некоторую характерную конфигурацию атомов, однако периодического повторения в пространстве данной конфигурации нет.

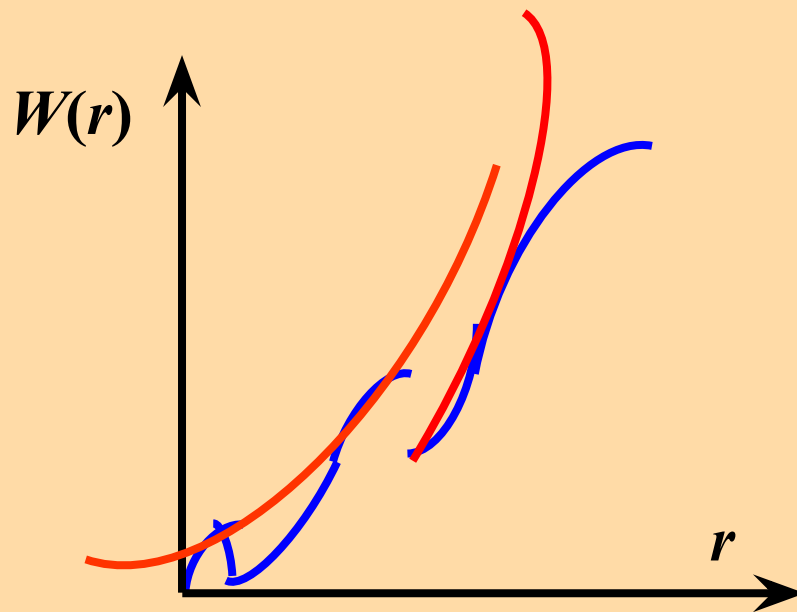
Поэтому аморфное твердое тело характеризуется наличием т.н. *ближнего порядка* (атомов), но отсутствием *дальнего порядка*, присущего кристаллам.

Наличие периодического повторения атомов обеспечивает наличие в кристаллах *дальнего порядка*, т.е., зная расположение атомов в элементарной ячейке и форму элементарной ячейки, можно всегда определить взаимное расположение любых, сколь угодно далеких друг от друга атомов.

Аморфным твердым телам присущ *статистический ближний порядок*, суть которого проще всего понять, введя в рассмотрение *функцию радиального распределения атомов $W(r)$* .

Для монокристаллического твердого тела (имеются атомы только одного элемента) $W(r)$ определяет вероятность нахождения другого атома на расстоянии r от выделенного.

Общий вид $W(r)$ для монокристаллического аморфного твердого тела показан на рисунке **сплошной линией. Максимумы $W(r)$ соответствуют наиболее часто встречающимся расстояниям и их наличие свидетельствует о существовании статистического ближнего порядка. Если бы его не было, то $W(r)$ была бы гладкой функцией вида, показанного пунктирной линией.**



Аморфные материалы в настоящее время все чаще используются в различных технических приложениях, однако в отличие от кристаллических твердых тел их теоретическое описание еще далеко от завершения. В дальнейшем строение аморфных твердых тел рассматриваться не будет.

Кристаллические твердые тела занимают доминирующее место в окружающем нас материальном мире. Это не только природные горные породы и минералы, но и все металлы, и огромное количество сплавов, которые также являются кристаллическими твердыми телами.

То, что кристалл представляет собой периодическое повторение некоторой конфигурации атомов (элементарной ячейки) впервые было экспериментально доказано в 1912 г. с помощью дифракции рентгеновского излучения.

Впоследствии, с помощью дифракции рентгеновского излучения, электронов и нейтронов были определены конкретные конфигурации атомов для всех элементов таблицы Менделеева (часть из них переходит в кристаллическое состояние при низких температурах) и огромного количества сплавов. До этого кристаллография базировалась только на визуальных исследованиях геометрических свойств больших природных кристаллов.

Результаты таких исследований позволили датскому естествоиспытателю **Николаусу Стенону** еще в 1669 г. установить **закон постоянства углов** – во всех кристаллах данного вещества при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями одинаковы (площади граней и их форма могут меняться, но взаимный наклон граней остается неизменным).

С этого момента берет начало **кристаллография** – наука о геометрическом строении кристаллических твердых тел, в которой все основные положения выводятся исключительно из соображений симметрии без привлечения каких-либо представлений об атомах, образующих кристалл.

Термин "**кристалл**" происходит от древнегреческого слова **κρυσ** – лёд. В древнем Риме этим же словом называли похожие на лед прозрачные куски кварца (горного хрусталя). В дальнейшем кристаллами стали называть любые природные ограненные камни.

Большие природные кристаллы известны человеку очень давно. Характерными примерами природных кристаллов являются многочисленные разновидности кварца (SiO_2), каменной соли (NaCl) и, безусловно, драгоценные камни, такие как рубины (Al_2O_3) и алмазы.

В данном случае, мы имеем дело с **монокристаллами** – твердыми телами, у которых элементарная ячейка непрерывно повторяется во всем объеме образца.

В XIX веке люди научились выращивать искусственные монокристаллы различных веществ. Однако при искусственном выращивании достаточно сложно получить идеальный монокристалл. Как правило, в этом случае получаются *идеально-мозаичные* кристаллы, состоящие из малых монокристаллических блоков с линейными размерами порядка 10^{-5} см, повернутые друг относительно друга на малые углы порядка десятка угловых минут.

При искусственном выращивании монокристаллов атомы из окружающей среды отлагаются на его гранях, и грани нарастают параллельно самим себе.

Большинство кристаллических твердых тел являются *поликристаллами*, у которых непрерывное повторение элементарной ячейки имеет место в объемах (блоках) много меньших размера образца, но **характерные размеры блоков много больше характерного межатомного расстояния в решетке** ($\sim 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$).

В общем случае **поликристалл можно рассматривать как большое количество монокристаллических блоков, повернутых друг относительно друга на большие углы хаотическим образом**. Именно в поликристаллическом состоянии находится подавляющее большинство используемых в нашей жизни, металлов и сплавов.

Кристаллы в таблице Менделеева

(H)	кристаллы жидкости газы															1 H	2 He
3 Li	4 Be	293 K (20 °C)										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
*Ln		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
**An		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Некоторые соотношения векторной и матричной алгебры.

Координаты вектора $\mathbf{r}$ – коэффициенты разложения вектора по векторам базиса $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$), $\mathbf{r} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 + r\mathbf{a}_3$.

Скалярное произведение двух векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ – скалярная величина, определяемая в любом базисе выражением

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos \gamma, \text{ где } \gamma - \text{угол между векторами } \mathbf{a} \text{ и } \mathbf{b}$$

Модуль (абсолютная величина, длина, норма) вектора $\mathbf{r}$ есть скалярная величина

$$|\mathbf{r}| = \sqrt{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}$$

Векторное произведение $[\mathbf{a}\mathbf{b}]$ есть вектор, модуль которого равен

$$|[\mathbf{a}\mathbf{b}]| = |\mathbf{a}||\mathbf{b}| \sin \gamma$$

Смешанное (скалярно-векторное) произведение

$$\mathbf{a} \cdot [\mathbf{bc}] \equiv [\mathbf{abc}] = [\mathbf{bca}] = [\mathbf{cab}] = -[\mathbf{bac}] = -[\mathbf{cba}] = -[\mathbf{acb}]$$

$$[\mathbf{abc}]^2 = [\mathbf{ab}] \cdot [[\mathbf{bc}][\mathbf{ca}]] =$$

$$= \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 \mathbf{c}^2 - \mathbf{a}^2 (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})^2 - \mathbf{b}^2 (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})^2 - \mathbf{c}^2 (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 + 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}) =$$

$$= \begin{vmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{vmatrix}$$

определитель Грама

Тождество Лагранжа $[\mathbf{ab}] \cdot [\mathbf{cd}] = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})$

Двойное векторное произведение: $[\mathbf{a}[\mathbf{bc}]] = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$

Решение системы уравнений относительно неизвестного вектора $\mathbf{x}$ ($[\mathbf{abc}] \neq 0$)

$$\begin{cases} \mathbf{x} \cdot \mathbf{a} = p \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{b} = q \\ \mathbf{x} \cdot \mathbf{c} = r \end{cases} \quad \mathbf{x} = \frac{p[\mathbf{b}, \mathbf{c}] + q[\mathbf{c}, \mathbf{a}] + r[\mathbf{a}, \mathbf{b}]}{[\mathbf{abc}]}$$

Элемент матрицы A (a_{ij}) – выражение, стоящее на пересечении i -ой строки и j -го столбца.

Транспонированная матрица A^T – в матрице A (a_{ij}) строки заменены столбцами, $A^T = (a_{ji})$.

В частности, *транспонированная матрица вектора-столбца – матрица вектор-строка.*

Квадратная матрица:

Диагональная – все элементы, кроме стоящих на главной диагонали, равны нулю, $a_{ij} = 0$ для всех $i \neq j$;

Единичная I (E) – все элементы главной диагонали равны единице, а все остальные элементы равны нулю, $a_{ij} = 0$ для всех $i \neq j$ и $a_{ij} = 1$ для всех $i = j$;

Вырожденная (сингулярная) – определитель $|A| = \det A = 0$, понятие определитель имеет смысл только применительно к квадратной матрице.

симметричная, если $A^T = A$.

След (шпур) ***квадратной матрицы*** – сумма ее диагональных элементов

$$\text{Tr}(A) = \sum_{i=1}^n a_{ii}, \text{ *всегда* } \text{Tr}(A) = \text{Tr}(A^T).$$

Произведение двух матриц $A \cdot B$ ***имеет смысл только тогда,***
когда количество строк матрицы A совпадает с количеством столбцов матрицы B .

В общем случае $A \cdot B \neq B \cdot A$.

Если $A \cdot B = B \cdot A$, то матрицы A и B – ***перестановочные***.

Обратная матрица для матрицы A обозначается A^{-1} , она удовлетворяет равенствам

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I.$$

Понятие обратная матрица имеет смысл только применительно к квадратной матрице.

Если обратная матрица существует, то *всегда* $|A||A^{-1}| = 1$.

Для невырожденных матриц $(A \cdot B)^{-1} = B^{-1} \cdot A^{-1}$.

Ортогональная матрица – матрица, у которой

$$|A| = \det A \neq 0 \text{ и } A^T = A^{-1}.$$

Матричное уравнение вида $A \cdot X = B$ (или вида $X \cdot A = B$), где X – неизвестная матрица *имеет решение*

$$X = A^{-1} \cdot B \quad (X = B \cdot A^{-1})$$

Свойства определителей

$$\det A = \det A^T$$

$$\det AB = \det A \det B = \det BA$$

$$\det A^{-1} = (\det A)^{-1} = 1 / \det A$$