

О ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ ВЛИЯНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОГРАНКУ МОНОКРИСТАЛЛА

S. S. GUSKOV, E. V. CHUPRUNOV. ON THE GEOMETRICAL ASPECT OF INFLUENCE OF ATOMIC STRUCTURE ON SHAPE OF MONOCRYSTALS

*Кафедра кристаллографии и экспериментальной физики
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3;
e-mail: gss10@narod.ru*

The problem of dependence of the shape of crystals upon their atomic structure is considered. A new computational method of calculation of crystal is proposed. The atomic structure of a crystal is considered as a packing of hard spheres. The crystal face is represented as a cross-section of a crystalline fragment. Orientation of the face is determined by the Miller indic (hkl). The sum over the cross-section of the hard spheres is calculated per unit oarea and is denoted as P . It is necessary to shift the cross-section plane in the range of the interplanar d_{hkl} spacing. Maximum of P can be defined as a filling coefficient Q . The calculation of the coefficient Q allows to determine the largest faces of the shape of a crystal. The quantitative matching settlement shape with substantially apparent shape of synthetic compounds and minerals is conducted. The offered procedure is compared to the reference Bravais approach, based on calculation of a reticular density of facets. The medial hit rate settlement and real faces on sampling from 70 structures has constituted 0.66 ± 0.08 for the Bravais law and 0.85 ± 0.05 for the proposed procedure at the confidence coefficient 0.95.

ВВЕДЕНИЕ

Форма кристаллического многогранника определяется, с одной стороны, его атомной структурой, а с другой — влиянием окружающей среды. Форма зависит от концентрационных потоков в маточной среде, колебаний температуры, степени отклонения системы от равновесия, величины и ориентации зародышей, от наличия и концентрации примесей. Варианты внешних условий могут быть крайне разнообразными при однозначно определенной кристаллической структуре. Поэтому приступить к систематическому изучению влияния внешней среды можно, лишь выявив по возможности все факторы, относящиеся к влиянию на огранку внутреннего строения кристалла.

Хорошо известен эмпирический закон Бравэ (Шафрановский, 1980), базирующийся на геометрии кристаллической решетки: кристалл ограничивается плоскостями с максимальной плотностью узлов решетки (ретикулярная плотность). Правило Бравэ было уточнено Доннеем и Харкером (Чернов,

1980), но при анализе огранки кристаллов сложного состава имеется ряд существенных затруднений.

В данной работе предлагается методика расчета ожидаемой огранки монокристалла, в которой вместо ретикулярной плотности используется более детальная характеристика грани кристалла, учитывающая атомную структуру.

Для определенности отметим, что термин «огранка» понимается как совокупность граней с индексами $\{hkl\}$, которыми ограничен кристалл. Следует отличать это понятие от понятий «габитус» и «кристаллическая форма», характеризующих соотношение между площадями граней.

Надежность предлагаемой методики основана на базе статистической обработки обширного фактического материала. Для проверки достоверности выводов предлагаются принципы сравнения экспериментальных данных об огранке кристаллов с данными, основанными на расчетах огранки по атомной структуре. Собраны данные о реальной огранке семидесяти веществ, для которых проводится сравнение расчетной и экспериментально наблюдаемой огранки. На основании этой выборки сделаны заключения о надежности и областях применения двух подходов — стандартной методики Бравэ и предлагаемой методики, связанной с поиском плотноупакованных атомных плоскостей.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Согласно Бравэ, кристалл, который образуется в условиях, близких к равновесным, ограничен гранями с максимальными ретикулярными плотностями. Ретикулярная плотность R_{hkl} определяется как число узлов кристаллической решетки (решетка Бравэ), приходящееся на единицу площади грани с индексами Миллера hkl .

Предлагаемая методика основана, с одной стороны, на законе Бравэ, а с другой — на принципе плотнейших упаковок (Чупрунов и др., 2000). Грани кристаллических структур с большей плотностью упаковки атомов обладают меньшей удельной поверхностной энергией, следовательно, появление плотноупакованных граней в процессе роста наиболее вероятно. Для конкретного кристалла представим атомы, образующие его структуру, в виде твердых шаров с соответствующими кристаллохимическими радиусами (Вайнштейн, 1979). Из конечного числа элементарных ячеек составим фрагмент в форме шара радиуса R_0 , который много больше размеров элементарной ячейки. Сечение фрагмента плоскостью с индексами hkl представляет собой набор кругов разных радиусов R_i (рис. 1). Радиусы кругов-сечений зависят как от размеров шаров-атомов, так и от положения секущей плоскости.

Пусть d — расстояние от секущей плоскости до центра фрагмента. Введем функцию *атомной плотности сечения* фрагмента $P_{hkl}(d)$ как отношение суммы площадей всех кругов-сечений атомов к площади сечения фрагмента

$$P_{hkl}(d) = \frac{1}{\pi R_0^2} \sum_i \pi R_i^2. \quad (1)$$

Очевидно, что $0 \leq P_{hkl} < 1$.

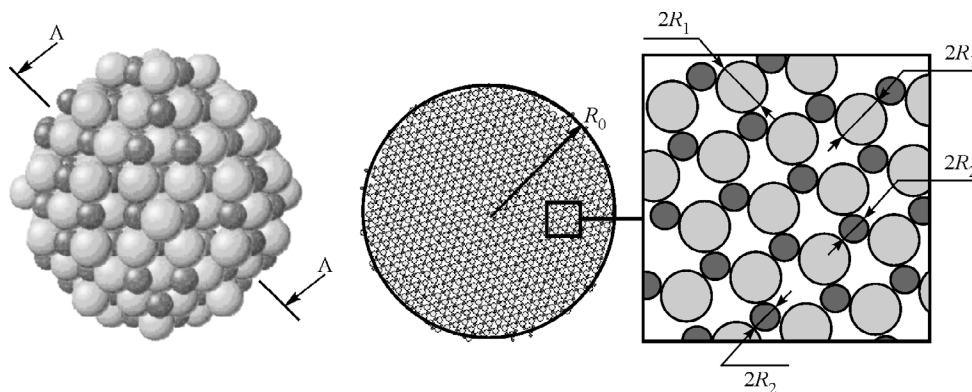


Рис. 1. Фрагмент структуры и его сечение на примере кристалла NaCl.

Fig. 1. Structure of NaCl, its fragment and the (111) section.

Функция $P_{hkl}(d)$ периодическая, ее период равен межплоскостному расстоянию d_{hkl} для данного семейства узловых плоскостей.

Грани кристалла с индексами $\{hkl\}$ будем характеризовать *атомным коэффициентом заполнения* Q_{hkl} , который определим как максимум функции $P_{hkl}(d)$ (рис. 2):

$$Q_{hkl} = \max P_{hkl}(d), \quad 0 \leq d \leq d_{hkl}. \quad (2)$$

Для любой кристаллической структуры может быть рассчитан набор коэффициентов заполнения Q_{hkl} заданного множества граней. Как правило, реальный кристаллический образец ограничивается плоскостями с малыми индексами, поэтому на практике можно ограничиться небольшим количеством гра-

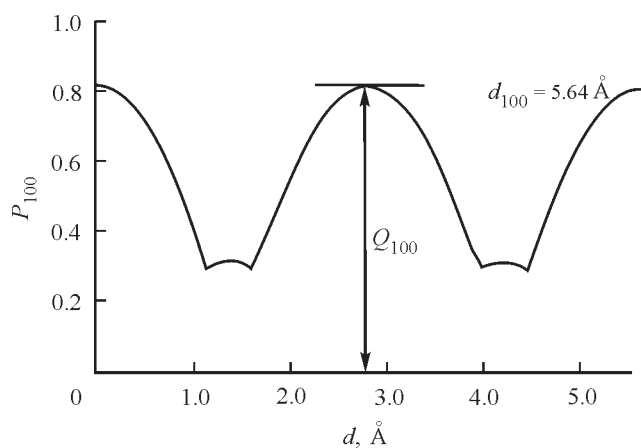


Рис. 2. Зависимость $P_{100}(d)$ и коэффициент заполнения Q_{100} кристалла NaCl.

Fig. 2. Dependence $P_{100}(d)$ and the coefficient Q_{100} for NaCl.

ней. Расположив индексы граней в порядке убывания коэффициентов заполнения Q_{hkl} , получим список, который назовем ожидаемой (расчетной) огранкой рассматриваемого кристалла. Таким образом, для кристалла с известными координатами атомов в элементарной ячейке может быть получен список индексов ожидаемых граней.

Сравнение расчетной огранки кристалла с экспериментально наблюдаемой основано на сопоставлении двух списков индексов Миллера. Первый составляется путем анализа огранки кристаллических образцов, выросших в естественных или лабораторных условиях. Этот список индексов назовем экспериментальным. В экспериментальных списках первыми располагались индексы граней, чаще наблюдавшиеся на реальных кристаллах, или индексы граней наибольшей площади, определяющих габитус. Второй список выстраивается на основе расчетов ретикулярных плотностей (по Бравэ) или коэффициентов заполнения (2) граней (далее назван расчетным). В расчетных списках индексы располагались в порядке убывания ретикулярной плотности R_{hkl} или коэффициента заполнения Q_{hkl} . Для каждой рассмотренной структуры два расчетных списка индексов граней (для краткости — списки R и Q) сравнивались с экспериментальным списком.

Предлагаемый способ сравнения списков индексов граней состоит в следующем. Пусть сравниваются два списка индексов: $A = \{A_i\}$ и $B = \{B_i\}$, с числом элементов N_A и N_B соответственно. Положим, что $N_B \geq N_A$. Для учета разной важности (приоритета) членов списков поставим в соответствии каждому элементу A_i весовой множитель W_i . Весовые множители W_i могут выбираться в зависимости от конкретной задачи, но в любом случае должно выполняться условие нормировки

$$\sum_{i=1}^{N_A} W_i = 1. \quad (3)$$

Простейшим вариантом W_i являются одинаковые весовые множители

$$W_i = \frac{1}{N_A}. \quad (4)$$

Это соответствует ситуации, когда кристалл ограничен близкими по площади гранями. Другой возможный вариант выбора весовых множителей соответствует линейной зависимости площади грани от ее номера в списке

$$W_i = (N_A + 1 - i) \left(\sum_{i=1}^{N_A} i \right)^{-1}. \quad (5)$$

Введем *степень совпадения* C двух списков. Эта величина должна лежать внутри интервала $[0, 1]$. Единица соответствует полному совпадению списков индексов, а ноль — отсутствию одинаковых элементов в сравниваемых списках. Для вычисления C будем использовать следующее выражение:

$$C = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} W_i G_{ij} \delta(A_i B_j); \quad (6)$$

здесь

$$\delta(A_j B_j) = \begin{cases} 1, & A_i = B_j \\ 0, & A_i \neq B_j \end{cases}. \quad (7)$$

Величина G_{ij} описывает наличие доминирующих граней и определяется следующим образом. Если кристалл огранен приблизительно одинаковыми по площади семействами граней, то порядок, в котором располагаются грани кристалла в экспериментальном списке, не важен. В этом случае величина G_{ij} полагается равной единице. В противном случае, когда в огранке кристалла можно уверенно выделить доминирующие грани, порядок их расположения в экспериментальном списке важен и должен учитываться при расчетах. Это соответствует значению $G_{ij} = (1 + |i - j|)^{-2}$.

Поясним выбор значения фактора G_{ij} на простом примере. Допустим, кубический кристалл имеет октаэдрический облик с подчиненными гранями куба и ромбододекаэдра. На основании этих данных мы составляем список реальной огранки из трех элементов: $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$. Расчеты коэффициентов заполнения для этой структуры приводят к следующему результату: $Q_{100} = 0.7$, $Q_{111} = 0.6$, $Q_{110} = 0.5$ и т. д. Расчетный список запишем в виде $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$. Проводим сравнение списков, согласно формуле (6), с весовыми множителями (5) и получаем следующие результаты: без учета порядка элементов в списках $C = 1$, с учетом порядка $C = 0.375$. Получается, что в первом случае расчеты полностью совпадают с реальностью, что неверно, так как предсказывают кубическую форму кристалла вместо октаэдрической. Очевидно, что при наличии доминирующих граней учет порядка элементов списков необходим. Рассмотрим другой случай. Пусть некоторый тетрагональный кристалл имеет форму комбинации призмы с пинакоидом, экспериментальный список — $\{100\}$, $\{001\}$, расчетный — $\{001\}$, $\{100\}$ и т. д. Сравнение списков, согласно формуле (6), с весовыми множителями (4) дает: без учета порядка $C = 1$, с учетом порядка $C = 0.250$. В данном случае разумный результат обеспечивает расчет без учета порядка, т. е. при $G_{ij} = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для 70 кристаллических структур мы провели расчеты огранки и сравнили результаты расчетов с наблюдавшейся огранкой (Шафрановский, 1948; Бетехтин, 1956; Хонигман, 1961) природных и синтетических кристаллов. Исследовались кристаллы кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний, отличающиеся типом связи и сложностью формульных единиц (рис. 3). Результаты расчетов огранки и значения степени совпадения (6) для некоторых кристаллов кубической сингонии представлены в таблице.

Способ определения огранки на основе расчетов коэффициентов заполнения далее для краткости будем называть Q -методом. Аналогичный способ, использующий расчет ретикулярных плотностей, назовем R -методом.

Построив распределение всех элементов выборки по интервалам величины C , получим возможность сравнить Q - и R -методы между собой и оценить их возможность предсказывать огранку кристалла. На рис. 4 видно, что

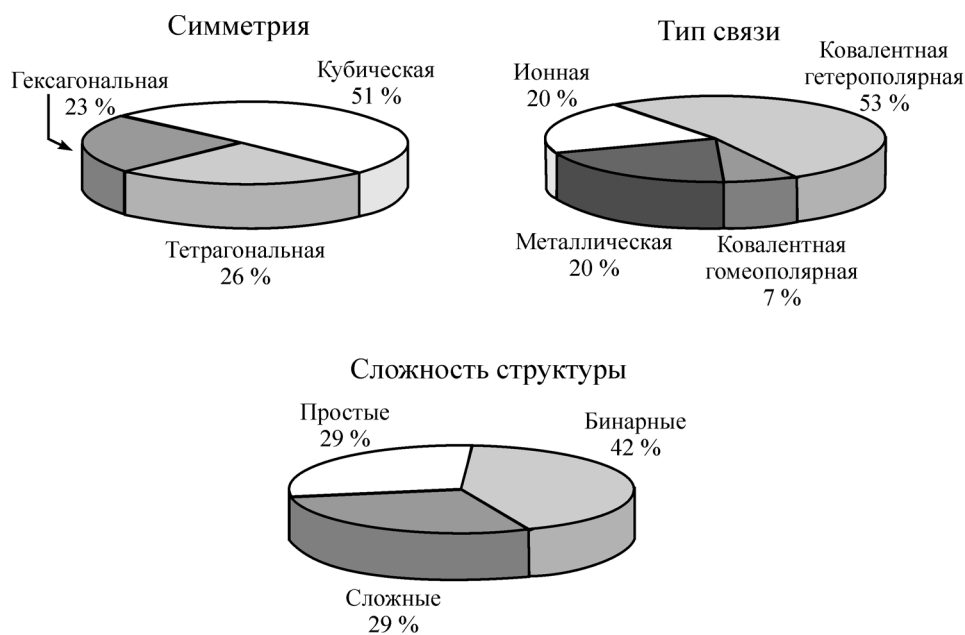


Рис. 3. Состав основной выборки и критерии составления частных.

Fig. 3. Characteristics of the data base of selected structures.

Q -метод обеспечивает совпадение с экспериментом $C \geq 0.75$ для 81% рассмотренных структур. Предсказания R -метода обеспечивают совпадение $C \geq 0.75$ в 43% случаев. Очевидны преимущества Q -метода по сравнению R -методом.

Оценка степени совпадения C расчетов с экспериментом по выборке рассмотренных структур составляет 0.66 ± 0.08 для методики Бравэ и 0.85 ± 0.05 для предлагаемой методики при доверительной вероятности 0.95.

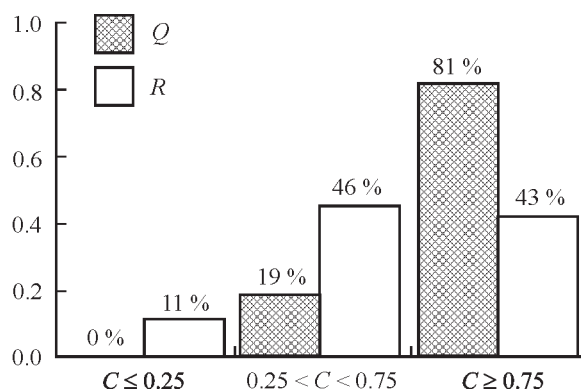


Рис. 4. Распределение исследованных структур по степени совпадения расчетной огранки с экспериментально наблюдаемой.

Fig. 4. Distribution of the selected according to the agreement between experimental and calculated crystall shape.

**Экспериментально наблюдаемая и расчетная огранка
некоторых кристаллических структур кубической сингонии**

Experimentally observed calculated faces of some cubic crystals

№ п/п	Название	Химическая формула	Группа симметрии	Наблюдаемая огранка; расчет по методике коэффициента заполнения; расчет по Бравэ	C_Q, C_R
1	Хлорид натрия	NaCl	$Fm\bar{3}m$	{100}, {111}, {110}, {210}; {100}, {111}, {311}, {331}, {321}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.700 0.375
2	То же	KCl	»	{100}, {111}, {110}; {100}, {111}, {311}, {221}, {110}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.852 0.375
3	Грайсеит	LiF	»	{100}, {111}; {100}, {111}, {311}, {110}, {331}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	1 0.250
4	Периклаз	MgO	»	{100}, {111}, {110}; {100}, {311}, {111}, {331}, {511}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.583 0.375
5	Хлорид цезия	CsCl	$Pm\bar{3}m$	{110}, {100}, {111}; {110}, {100}, {211}, {111}, {321}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	0.875 0.375
6	Хлорид аммония	NH ₄ Cl	»	{110}, {211}, {100}; {110}, {211}, {100}, {321}, {221}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	1 0.164
7	Флюорит	CaF ₂	$Fm\bar{3}m$	{111}, {100}, {110}; {111}, {100}, {110}, {211}, {331}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	1 1
8	КАИ-квасцы	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	$Pa\bar{3}$	{111}, {100}, {110}, {210}, {211}; {111}, {100}, {110}, {210}, {311}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	0.933 0.354
9	То же	KFe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	»	{111}, {100}; {111}, {110}, {100}, {210}, {310}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	0.750 0.157
10	Сфалерит	ZnS	$F\bar{4}3m$	{111}, {100}; {111}, {100}, {311}, {210}, {110}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	1 1
11	Пирит	FeS ₂	$Pa\bar{3}$	{100}, {210}, {111}; {100}, {210}, {111}, {211}, {311}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	1 0.704
12	Тетраэдрит	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	$I\bar{4}3m$	{111}, {110}, {211}; {111}, {110}, {100}, {211}, {311}; {110}, {211}, {100}, {310}, {111}	0.875 0.145
13	Магнетит	Fe ₃ O ₄	$Fd\bar{3}m$	{111}, {110}, {311}; {111}, {110}, {311}, {533}, {211}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	1 0.625
14	Галенит	PbS	$Fm\bar{3}m$	{100}, {111}, {110}; {100}, {111}, {311}, {511}, {331}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.833 0.375
15	Бромид серебра	AgBr	»	{100}, {111}, {110}; {100}, {111}, {311}, {331}, {110}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.852 0.375

№ п/п	Название	Химическая формула	Группа симметрии	Наблюдаемая огранка; расчет по методике коэффициента заполнения; расчет по Бравэ	C_Q, C_R
16	Куприт	Cu_2O	$Pn\bar{3}m$	{111}, {110}, {100}, {211}; {111}, {100}, {110}, {211}, {311}; {100}, {110}, {111}, {210}, {211}	0.625 0.392
17	Алмаз	C	$Fd\bar{3}m$	{111}, {110}, {100}, {311}; {111}, {110}, {311}, {211}, {511}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.725 0.625
18	Золото	Au	$Fm\bar{3}m$	{111}, {110}, {100}; {111}, {110}, {100}, {331}, {311}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	1 0.625
19	Арсенолит	As_2O_3	$Fd\bar{3}m$	{111}, {110}, {100}; {111}, {100}, {110}, {331}, {332}; {111}, {100}, {110}, {311}, {331}	0.625 0.625
20	Молибден	Mo	$Im\bar{3}m$	{110}, {100}, {211}; {110}, {100}, {211}, {310}, {111}; {110}, {211}, {100}, {310}, {111}	1 0.625

Путем анализа частных выборок установлено, что результаты Q -метода слабо зависят от симметрии и сложности структуры. Q -метод дает несколько лучшие результаты для структур с ненаправленными химическими связями. R -метод показывает примерно одинаковые результаты для веществ с любым типом связи; лучше работает для простых и бинарных, нежели для сложных соединений; демонстрирует лучшие результаты для кристаллов средней категории по сравнению с кристаллами высшей категории.

Рассмотрим корреляцию степени совпадения C и степени ионности I исследованных структур (рис. 5). Степень ионности I связи двух атомов А и В вводится согласно уравнению

$$I = I_{AB} = 1 - \exp[-(X_A - X_B)^2/4], \quad (8)$$

где X_A и X_B — электроотрицательности элементов А и В (Павлов, Хохлов, 1993).

Величина I принимает значения от 0 до 1, причем ноль соответствует чисто ковалентной, а значения, близкие к единице, — чисто ионной связи АВ.

Если рассматривается химическое соединение АВ...С, состоящее из атомов n разных химических элементов, то его относительную ионность I будем определять как среднее арифметическое

$$I = \frac{I}{N} \sum_{YZ} I_{YZ}, \quad (9)$$

где Y и Z — химические элементы, для которых вычисляется ионность I_{YZ} по формуле (8). Суммирование в (9) проводится по всем возможным парам атомов в формульной единице соединения АВ...С. Число таких пар

$$N = \frac{n!}{2!(n-2)!}. \quad (10)$$

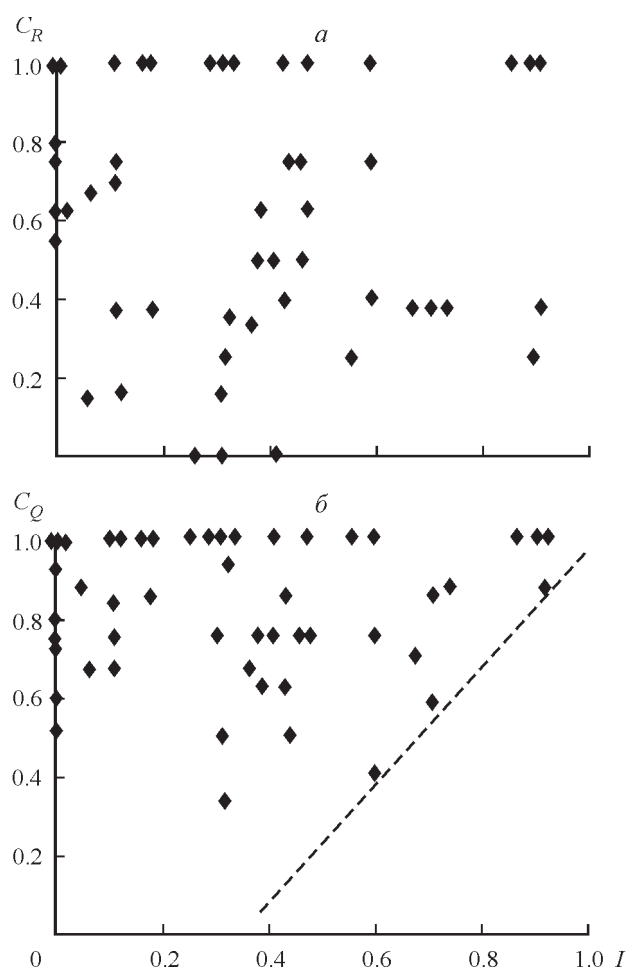


Рис. 5. Корреляция относительной ионности связи I и степени совпадения C для правила Бравэ (a) и методики коэффициентов заполнения (b).

Fig. 5. Correlation between the I and C parameters for the Bravais law (a) and the procedure proposed here (b).

На диаграмме Q -метода (рис. 5, b) имеется пустая область (справа внизу от штриховой линии). Эта область соответствует близким к единице значениям I и близким к нулю значениям C . Следовательно, Q -метод обеспечивает более надежные результаты для кристаллов с преобладающим ионным характером химической связи. В то же время результаты расчетов коэффициентов корреляции показывают, что с вероятностью 0.95 относительная ионность химической связи I и степень совпадения C являются независимыми и для Q -, и для R -метода. Следовательно, разработанная методика, как и закон Бравэ, пригодна для анализа кристаллов с любым типом химической связи.

Таким образом, правило Бравэ может использоваться для любого вещества, но не следует ждать от него высоких результатов. Его достоинством явля-

ется относительная простота расчетов. Точность методики расчетов коэффициентов заполнения растет с увеличением ионности связи. Предполагаемая методика, конечно, требует больше входной информации, но зато обеспечивает хорошую степень совпадения с экспериментом.

Не следует забывать, что обе методики являются чисто геометрическими и не учитывают значения энергий связи в атомных структурах (что весьма затруднительно), поэтому, конечно, не могут обеспечить стопроцентного совпадения результатов расчетов с экспериментальными данными. Кроме того, как уже отмечалось, на огранку влияет множество факторов, в том числе и неконтролируемых, поэтому все расчеты и эксперименты, связанные с огранкой кристаллов, являются по своей сути статистическими.

В заключение отметим, что разработанная методика поиска наиболее и наименее плотно упакованных плоскостей в произвольных (в том числе достаточно сложных) кристаллических структурах может использоваться в различных областях физики твердого тела. Например, плотноупакованными являются плоскости скольжения при пластической деформации, плоскости скола, спайности, плоскости систем скольжения в теории дислокаций и т. д.

Литература

- Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, **1956**. 559 с.
- Вайнштейн Б. К.* Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, **1979**. 369 с.
- Павлов П. В., Хохлов А. Ф.* Физика твердого тела. Н. Новгород: ННГУ, **1993**. 490 с.
- Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во ИЛ, **1961**. 208 с.
- Чернов А. А.* Современная кристаллография. Т. 3: Образование кристаллов. М.: Наука, **1980**. 408 с.
- Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А.* Кристаллография. М.: Изд-во физико-математической литературы, **2000**. 496 с.
- Шафрановский И. И.* Формы кристаллов // Труды Института кристаллографии. Вып. 4. М.: Изд-во АН СССР, **1948**. С. 13—166.
- Шафрановский И. И.* История кристаллографии. XIX век. М.; Л.: Наука, **1980**. 324 с.