



УДК 539.21

В.А. Лиопо, А.В. Сабуть, С.С. Секержицкий

ГАБИТУС ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

При создании композитов с большим содержанием наполнителя форму его частиц рассматривают как сферическую. Если эти частицы достаточно велики, т.е. их линейный размер превышает границу между нано- и макросостоянием, то форма частицы характеризуется точечной группой исходного кристалла, который использовался для получения частиц. В зависимости от точечной группы форма частицы будет иметь вид соответствующего полиэдра, систематизация которых приводится.

При создании композиционных материалов концентрация наполнителя обычно не превышает 50%. Однако если рабочее вещество – это наполнитель, то его концентрация может достигать значений близких к коэффициенту компактности плотнейшей упаковки. При этом размер частиц может быть достаточно большим, т.е. слой Бейлби перестает оказывать влияние, и форма частицы соответствует точечной группе кристалла. Указанные частицы обычно превышают предельные размеры наночастиц L_0 , которая рассчитывается по формуле

$$L_0 = \frac{h\sqrt{3}}{\sqrt{2m_e k}} \Theta_D^{-1/2}, \quad (1)$$

где h, k, m_e, Θ_D – соответственно постоянные Планка и Больцмана, масса электрона и температура Дебая [1]. Для одних веществ частицы с размером L являются просто мелкими кристаллами, а не наночастицами. Для других эти же значения L могут удовлетворять условию $L < L_0$.

Формы кристаллов одного и того же вещества могут быть достаточно различными. Однако каждая из плоских граней может быть описана индексами (hkl) параллельной этой грани кристаллографической плоскости. Если кристалл ограничен только плоскостями, связанными между собой группой точечной симметрии [2], то полиэдр, ограниченный этими плоскостями, называется правильной формой кристалла. Следовательно, для получения индексов граней правильных форм кристаллов – (h) – необходимо использовать формулу

$$|h|_j = C|h|, \quad (2)$$

где $|h|_j$ и $|h|$ – матрицы-столбцы индексов граней правильной формы и исходной грани соответственно, C – матричное представление точечной группы.

Если один или два индекса исходной грани равны нулю, или взаиморавны два или три индекса, полученная форма является частной. Индексы граней общих и частных простых форм кристаллов различных точечных групп, а также названия габитусных полиэдров приведены в таблицах 1–4. Число граней простой формы равно фактору повторяемости при поликристаллических рентгенодифракционных исследованиях. При записи индексов граней правильных форм использованы следующие сокращения. Если порядок индексов не меняется, то над ними или перед ними указаны лишь их знаки. Например, группа $2/m$ имеет форму (hkl) , $(\bar{h}\bar{k}l)$, $(hk\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$ и в краткой форме



записывается в виде $\pm \begin{pmatrix} + & - & - \\ + & + & + \\ h & k & l \end{pmatrix}$ или $\pm \begin{pmatrix} + & + & - \\ + & + & + \end{pmatrix} (hkl)$. Запись $\left(\begin{smallmatrix} \bar{h} & \bar{k} & \bar{l} \end{smallmatrix} \right)$ означает плоскости с циклической перестановкой индексов, т.е. $\left(\begin{smallmatrix} \bar{h} & \bar{k} & \bar{l} \end{smallmatrix} \right) = (hkl), (klh), (lkh)$. Запись $\{hkl\}$ означает перестановку индексов $\{hkl\} = (hkl), (hkl), (klh), (khl), (lkh), (lkh)$. Если необходимо осуществить перестановку знаков, над индексами ставится символ S . Например, группа $4mm$ имеет форму $(hkl), (\bar{h}kl), (h\bar{k}l), (\bar{h}\bar{k}l), (khl), (\bar{k}hl), (kh\bar{l}), (\bar{k}h\bar{l})$, что тождественно записи $\left(\left\{ \begin{smallmatrix} s \\ hk \end{smallmatrix} \right\} l \right)$.

Таблица 1 – Общие правильные формы кристаллов и кристаллографические индексы их граней (hkl)

№	ТГ(n)	Многогранник	$(hkl)_\Phi$
1	1(1)	моноэдр (педион)	(hkl)
2	$\bar{1}$ (2)	пинакоид	$\pm (hkl)$
3	2(2)	диэдр (осевой)	$\begin{pmatrix} - & - & + \\ + & + & + \\ h & k & l \end{pmatrix}$
4	m(2)	диэдр планальный (плакательный)	$\begin{pmatrix} + & + & - \\ + & + & + \\ h & k & l \end{pmatrix}$
5	2/m(4)	ромбическая призма	$\pm \begin{pmatrix} - & - & - \\ + & + & + \\ h & k & l \end{pmatrix}$
6	222(4)	ромботетраэдр	$\begin{matrix} + & - & - \\ - & + & + \\ - & - & + \\ + & + & + \end{matrix} (hkl)$
7	mm2(4)	ромбическая пирамида	$\left(\left(\begin{smallmatrix} s \\ hk \end{smallmatrix} \right) l \right)$
8	mmm(8)	ромбическая бипирамида	$\begin{matrix} s \\ (hk)l \end{matrix}$
9	3(3)	тригональная пирамида	R) $(\sqrt{hkl} \downarrow)$ H) $(\sqrt{hki} \downarrow l)$
10	$\bar{3}$ (6)	ромбоэдр	R) $(\pm \sqrt{hkl} \downarrow)$ H) $(\pm \sqrt{hki} \downarrow l)$
11	3m(6)	дитригональная пирамида	R) $\{hkl\}$ H) $(\pm \sqrt{hki} \downarrow l)$
12	32(6)	тригональный трапецоэдр	R) $(\pm \sqrt{hkl} \downarrow)$ H) $(\sqrt{hki} \downarrow \pm l)$
13	$\bar{3}m$ (12)	тригональный скаленоэдр	H) $\pm \{hkl\}$ H) $(\sqrt{hki} \downarrow l) u (\sqrt{hik} \downarrow \bar{l})$
14	4(4)	тетрагональная пирамида	$(\pm (hk)l) u (\pm (\bar{k}h)l)$
15	$\bar{4}$ (4)	тетрагональный тетраэдр	$(\pm (hk)l) u (\pm (k\bar{h})\bar{l})$
16	4/m(8)	тетрагональная бипирамида	$((hk) \pm l) u ((\bar{k} \bar{h}) \pm l)$



Продолжение таблицы 1

17	4mm(8)	дитетрагональная пирамида	$\{hk\}l$
18	422(8)	тетрагональный трапецоид	$(\pm(hk)l), (\pm(\bar{k}h)l)$ $(\pm(\bar{h}k)\bar{l}), (\pm(kh)\bar{l})$
19	$\bar{4}2m(8)$	тетрагональный скаленоэдр	$((hk)l)u((kh)\bar{l})$
20	4/mmm (16)	дитетрагональная бипирамида	$\left\{ \begin{matrix} \{hk\} \\ \pm 1 \end{matrix} \right\}$
21	6(6)	гексагональная пирамида	$(\pm\sqrt{hki}_l)$
22	$\bar{6}(6)$	тригональная бипирамида	$(\sqrt{hki}_l \pm 1)$
23	6/m(12)	гексагональная бипирамида	$(\pm\sqrt{hki}_l \pm 1)$
24	622(12)	гексагональный трапецоид	$(\pm\sqrt{hki}_l), (\pm\sqrt{hki}_l)$
25	6mm(12)	дигексагональная пирамида	$(\pm\sqrt{hki}_l)$
26	$\bar{6}m2(12)$	дитригональная бипирамида	$(\sqrt{hki}_l \pm 1) u (\sqrt{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}_l \pm 1)$
27	6/mmm(24)	дигексагональная бипирамида	$\{hki\} \pm 1$
28	23(12)	пентагон-тритетраэдр	- - + - + $\lceil hkl$ + - - + + +
29	m3(24)	Дидодекаэдр	(\sqrt{hkl}_l)
30	$\bar{4}3m(12)$	Гексоктаэдр	- - + - + - $\{hkl\}$ + - - + + +
31	432(24)	пентагон-триоктаэдр	$\pm \left(\begin{matrix} - - + \\ - + - \\ + - - \\ + + + \end{matrix} \right) \lceil hkl$
32	m3m(48)	гексатетраэдр	$\{hkl\}^s$

** ТГ – точечная группа в международном обозначении и ее порядок (n), которому равно число граней. Сингонии отделены друг от друга горизонтальными линиями

Для гексагональных и тригональных кристаллов в гексагональной установке (H -установке) осей вводится индекс $i = -h - k$. В этом случае, например, записи $\lceil hki$ для группы 3 и $\{hki\}l$ для группы $3m$ означают соответственно $(h, k, (-h-k), l)$, $(h, (-h-k), k, l)$, $((-h-k), k, h, l)$ и $(h, k, (-h-k), l)$, $(h, (-h-k), k, l)$, $(k, h(-k-h), l)$, $(k, (-h-k), h, l)$, $((-h-k), h, k, l)$, $((-h-k), k, h, l)$.

Если в качестве исходной грани взять плоскость (001), то для полярных кристаллов с единичным направлением вдоль оси Z простая форма – моноэдр, для неполярных – пинакоид. В этом легко убедиться, если взять индексы граней соответствующих общих форм и подставить значения $h = k = 0$.

В тригональных кристаллах при установке оси 3 параллельно (111) (R – установка) для получения пинакоида (группы $\bar{3}, 32, \bar{3}m, \bar{3}, 32, \bar{3}m$) или моноэдра (группы $3, 3m$) в качестве исходной необходимо взять плоскость (111).

Общие простые формы приведены на рисунке 1 соответствующими многогранниками и индексами граней при исходной грани с индексами (hkl) . Изображения мно-



гогранников общей правильной формы для всех 32 точечных групп приведены в таблице 2, причем эти многогранники будут сохранять свой вид для любых неравных друг другу hkl , но при этом могут меняться их геометрические размеры, например, будет увеличиваться или уменьшаться их высота для точечных групп с единичным направлением, которые относятся по всем сингониям, кроме кубической.

Таблица 2 – Многогранники общих правильных форм кристаллов

Сингонии	Многогранники						
Триклинная, моноклиная	 Моноэдр педион	 Пина- коид	 Диэдр осевой	 Диэдр безосный	 Призма		
Ромбическая			 Тетраэдр	 Пирамида	 Бипира- мида		
Тригональная	 Пирамида	 Ромбо- эдр	 Трапецо- эдр	 Дитириг. пирамида	 Скалено- эдр		
Тетрагональная	 Пирамида	 Бипи- рамида	 Трапецо- эдр	 Дитетра- гон пира- мида	 Дитетра- гон бипи- рамида	 Тетраэдр	 Скалено- эдр
Гексагональная	 Пирамида	 Бипи- рамида	 Трапецо- эдр	 Дигекса- ген пира- мида	 Дигекса- ген бипи- рамида	 Триго- нальная бипира- мида	 Дитриго- нальная бипира- мида
Кубическая	 Пентаго- тритетра- эдр	 Дидо- декаэдр	 Пентагон- триокта- эдр	 Гексатет- раэдр	 Гексокта- эдр		



Реальные кристаллы могут иметь грани, относящиеся к разным формам, когда их грани соответствуют кристаллографическим плоскостям с различными индексами, что и приводит к различным формам одних и тех же кристаллов. Кроме того, на форму кристаллов влияют не только симметрия их решетки, но и характер взаимодействия между атомами. Если, например, в кристалле атомы расположены слоями, причем в пределах слоя межатомная связь намного сильнее, чем связь между слоями, как в кристаллах графита и слюды, то, несмотря на их различные сингонии (графит относится к гексагональной, а слюда – к моноклинной сингонии), кристаллы у этих веществ имеют одинаковую форму тонких пластинок – чешуек. У этих кристаллов атомы в слоях связаны валентными силами, а межслоевое воздействие имеет Ван-дер-Ваальсову природу.

При диспергировании кристалла, когда поверхностные силы не играют существенную роль в формировании габитуса частицы, продукты диспергирования имеют форму полиэдров. Кристалл при его механическом дроблении ограничивается плоскостями с наибольшей ретикулярной плоскостью, т.е. с наибольшим числом атомов на единицу поверхности.

В таблице 3 приведены формулы симметрий каждой из 32 точечных групп кристаллов, здесь же указан их симметрический комплект, а также международное обозначение точечной группы. Так как в теоретической физике, в структурной химии и в других разделах науки до сих пор сохраняется обозначения точечных групп по Шенфлису, то на рисунке приведены эти обозначения.

Таблица 3 – Комплексы элементов симметрии 32 точечных групп и их международные обозначения

Сингония	Ступени симметричности						
	Полярная	Центральная	Аксиальная	Планиальная	Планиаксиальная	Инверсионная	Инверс-планиальн.
Моноклин-триклинная	L_1 $C_1 - 1$	C $C_i - \bar{1}$	L_2 $C_2 - 2$	P $C_s - m$	L_2, P $C_{2h} - 2/m$		
Ромбическая			$3L_2$ $D_2 - 222$	$L_2, 2P$ $C_{2v} - mmm$	$3L_2, 3PC$ $D_{2h} - mmm$		
Тригональная	L_3 $C_3 - 3$	L_3, C_3 $C_{3i}(S_6) - \bar{3}$	$L_3, 3L_2$ $D_3 - 32$	$L_3, 3P$ $C_{3v} - 3m$	$L_3, 3L_2, 3PC$ $D_{3d} - \bar{3}m$		
Тетрагональная	L_4 $C_4 - 4$	L_4, P $C_{4h} - 4/m$	$L_4, 4L_2$ $D_4 - 422$	$L_4, 4P$ $C_{4v} - 4mm$	$L_4, 4L_2$ $D_{4h} - 4/mmm$	$4PC, L_4$ $S_4 - \bar{4}$	$L_4, 2L_2, 2P$ $D_{2d} - \bar{4}2m$
Гексагональная	L_6 $C_6 - 6$	L_6, P $C_{6h} - 6/m$	$L_6, 6L_2$ $D_6 - 622$	$L_6, 6P$ $C_{6v} - 6mm$	$L_6, 6L_2, 7PC$ $D_{6h} - 6/mmm$	L_6, P $C_{3h} - \bar{6}$	$L_6, 3L_2, 4PC$ $D_{3h} - \bar{6}m2$
Кубическая	$4L_3, 3L_2, P$ $T - 23$	$4L_3, 3L_2, 3PC$ $T_h - m\bar{3}$	$3L_4, 4L_2, 6L_2$ $O - 432$	$3L_4, 4L_2, 6P$ $T_d - \bar{4}3m$	$3L_4, 4L_2, 6L_2, 9PC$ $O_h - m\bar{3}m$		

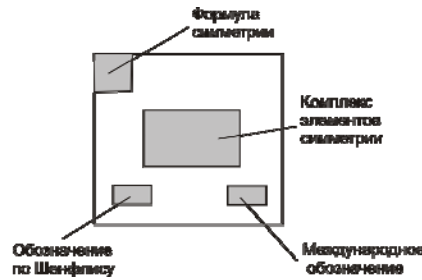

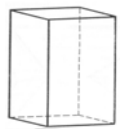
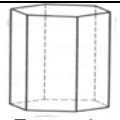


Рисунок – Пояснения к таблице 3

Если в качестве исходной плоскости для кристаллов с единичным направлением взят боковой пинакоид (плоскости $(h00)$ или $(k00)$), то наряду с рассмотренным возникают некоторые новые простые формы, которые для кристаллов с единичным направлением приведены в таблице 4. Если правильная форма встречалась ранее, то указан ее номер в предыдущей таблице.

Таблица 4 – Частные простые формы (грань $(h00)$)

№ фор-мы	Группа	Число граней	Многогранник	Индексы граней
См. № 1	1, m	1	моноэдр	$(h00)$
См. № 2	2, $\bar{1}$, 2/m, mm2, 222, mmm	2	пинакоид	$\pm (\pm h00)$
33	3	3	тригональная призма	 $(\bar{1} h0\bar{h} \mid 0)$
34	4, 4/m, 4mm, 422, 4/mmm, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$	4	тетрагональная призма	 $(\pm \sqrt{h} 0 \mid 0)$
35	6, $\bar{3}$, 6m, 3m, 6mm, 32, 622, $\bar{3}m$, 6/mmm, $\bar{6}$, $\bar{6}m2$	6	гексагональная призма	 $(\bar{1} h0\bar{h} \mid 1)$

При исходной грани $(0k0)$, когда $h \neq k$, возникают новые формы кристаллов с единичным направлением (таблица 5). Исходные грани типа $(h0l)$, $(0kl)$ или $(hh0)$ для кристаллов с единичным направлением не приводят к возникновению новых форм.

В кристаллах без единичного направления (кубическая сингония) наряду с общими простыми формами возможны частные при исходных плоскостях:

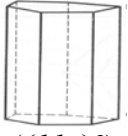


$(hhh), (h00) \equiv (0k0) \equiv (00l)$ $(hk0) \equiv (h0l) \equiv (0kl)$, $(hh0) \equiv (h0h) \equiv (0kk)$. Очевидно, что частные простые формы могут быть получены из общих простых форм кристаллов соответствующих точечных групп при подстановке индексов исходной грани частной формы.

Для тригональных кристаллов в таблицах 4 и 5 приведена только гексагональная установка осей: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $a = b, c$. Получить индексы граней чистых правильных форм тригональных кристаллов при R -установке координационных осей можно на основании таблицы 1, взяв за исходную грань (hhh) .

При исходной плоскости (hhl) в зависимости от величины индексов h и l полиэдры, изображающие простую форму кубических кристаллов имеют разный вид, хотя индексы граней формы одинаковы. Различие полиэдров при исходной плоскости (hkl) для случаев $h < l$ и $h > l$ можно доказать, анализируя грани форм, приведенных в табл. 6.

Таблица 5 – Частные простые формы кристаллов с единичным направлением (исходная грань $(hk0)$)

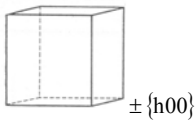
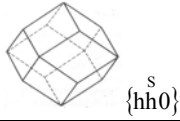
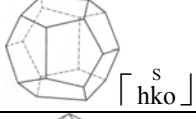
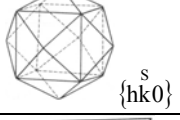
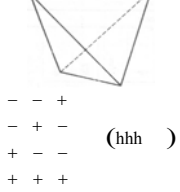
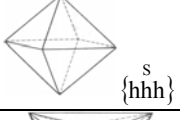
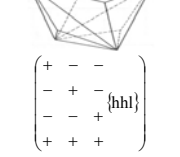
№ формы	Группа	Число граней	Многогранник	Индексы граней
См. № 1	1, m	1	моноэдр	$(hk0)$
См. № 2	2, $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $mm2$	2	пинакоид	$\pm (hk0)$
См. № 33	3, $\bar{6}$,	3	тригональная призма	$(\sqrt{3}hki/0)$
См. № 34	4, $4/m$, $\bar{4}$	4	тетрагональная призма	$(h^s k^s 0), (k^s h^s 0)$
См. № 35	6, $\bar{3}$, $6/m$	6	гексагональная призма	$(\pm \sqrt{3}hki/0)$
36	$32, 3m, \bar{6}m2$	6	Дитригональная призма	 $(\{hki\}0)$
37	$4mm, 422, 4/mmm, \bar{4}2m$	8	дитетрагональная призма	 $(\left\{ \begin{smallmatrix} s \\ hk \end{smallmatrix} \right\} 0)$
38	$6mm, 622, \bar{3}m, 6/mmm$	12	дигексагональная призма	 $(\pm \sqrt{3}hki/0)$ $u (\pm \sqrt{3}hik/0)$



Рассмотрим фигуру, полученную при сечении полиэдров, соответствующих простым формам кристаллов без единичного направления, координатной плоскостью, например, $Z=0$. Легко убедиться, что при $h < l$ в сечении лежит дитерагон, а при $h > l$ – тетрагон. Очевидно, что это может выполняться лишь при различии полиэдров для условий $h < l$ или $h > l$.




Монокристаллы с различными размерами не обязательно ограничены плоскостями одной формы. Например, для группы $m\bar{3}$, 432 , $m\bar{3}m$ возможно сочетание граней октаэдра и граней куба. Кристалл имеет форму кубоктаэдра, которая не является простой, ибо ее грани образуют два семейства симметрично связанных друг с другом плоскостей. Грани кубоктаэдра имеют индексы $\left\{ \left(\begin{smallmatrix} s \\ k k k \end{smallmatrix} \right) \right\}, \left\{ \left(\begin{smallmatrix} s \\ h 0 0 \end{smallmatrix} \right) \right\}$, где k и h принимают произвольные значения, но так, чтобы грани октаэдра и куба не пересекались.

Таблица 6 – Частные простые формы кристаллов без единичного направления

№ формы	Индексы исходной плоскости	Группа	Число граней	Многогранник	Индексы граней
39	(h00)	$23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$	6	куб	
40	(hh0)	$23, m\bar{3}, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	12	ромбододекаэдр	
41	(h00)	$23, m\bar{3}$	12	пентагондодекаэдр	
42	(hk0)	$\bar{4}3m, 432, m\bar{3}m$	24	тетрагексаэдр	
43	(hhh)	$23, \bar{4}3m$	4	тетраэдр	
44	(hhh)	$m\bar{3}, 432, m\bar{3}m$	8	октаэдр	
45	(hhl) $h < l$	$23, \bar{4}3m$	12	тригонтри-тетраэдр	



Продолжение таблицы 6

46	(hhl) $h > 1$	23, $\bar{4}3m$	12	тетрагон- тригетраэдр	 $\begin{pmatrix} + & - & - \\ - & + & - \\ - & - & + \\ + & + & + \end{pmatrix} \{hhl\}$
47	(hhl) $h < 1$	$m\bar{3}$, 432, $m\bar{3}m$	24	тригон- триоктаэдр	 $\begin{matrix} s \\ \{hhl\} \end{matrix}$
48	(hhl) $h > 1$	$m\bar{3}$, 432, $m\bar{3}m$	24	тетрагон- триоктаэдр	 $\begin{matrix} s \\ \{hhl\} \end{matrix}$

Если формирование частицы идет, например, вокруг групп из четырех атомов (тетраэдра) по правилу «жадного алгоритма», то переход к монокристаллу с большими размерами может быть затруднен. Именно этим можно объяснить получение квазикристаллов при резком охлаждении расплава, а также фуллеренов, сохраняющих элементы структуры графитовой сетки. Если считать, что влияние поверхности распространяется на глубину r_s , то отношение объема поверхностного слоя к объему всей частицы равно

$$C = \left[1 - \left(1 - \frac{r_s}{r_\rho} \right)^3 \right], \quad (3)$$

где r_ρ – радиус частицы, если ее форма близка к сферической. Область с размерами $0 < r_c \leq r_\rho - r_s$ – это ядро наночастицы, сферический слой $r_c < r \leq r_\rho$ – модифицированный поверхностный слой. При $r_c = r_\rho$ значение $C = 1$ (частица полностью подвержена воздействию поверхности), при $r_c \ll r_\rho$ – $C = 0$. В этом случае влияние поверхности отсутствует.

Пусть n – линейная атомная плотность, равная $n = d_a^{-1}$, где d_a – диаметр атома, то $r_s = Nd_a^{-1}$, где N – число атомов по направлению от границы наночастицы к ее центру, на которые распространяется влияние поверхности. Так как размеры атомов примерно одинаковые ($d_a \approx 2,0 \text{ \AA}$), то при фиксированной величине L_n получается фиксированное значение N независимо от состава наночастицы. В то же время силы связей между различными атомами различны. Значит величина L_n не может быть единой для наночастицы любой природы.

При учете уравнения (1) с граничными условиями (2) появляется возможность использовать блоховские решения уравнения Шредингера. Однако условия (2), приемлемые для больших кристаллов и являющиеся, по сути дела, условиями Борна-Кармана, для нанокристаллов непригодны, так как модель бесконечно высокого энергетического граничного барьера не приемлема, а куб периодичности выделить невозможно. Вне нанокристалла существует ненулевая волновая функция вида

$$\Psi' \sim \exp(-q \cdot r), \quad (4)$$



где волновой вектор q зависит от работы выхода электрона, которая для наночастиц может существенно отличаться от значений для крупных объектов. Следовательно,

$$\Psi(r) = \begin{cases} U(r)\exp(ikr) & \text{ïðè } |r| \leq |r_n| \\ \exp(-qr) & \text{ïðè } |r| > |r_n| \end{cases}, \quad (5)$$

где r_n – радиус наночастицы сферической формы, т.е. $r_n = 0,5L_n$. Условие (5) обуславливает появление дополнительных поверхностных уровней, но не позволяет получить количественные решения ввиду невозможности экспериментального определения требуемых параметров. В первую очередь, это связано с видом функции $U(r)$, которая при наличии ядра и модифицированной зоны может иметь очень сложный вид, а также с неопределенностью работы выхода.

На прошедшем в сентябре 2003 года в Санкт-Петербургском госуниверситете XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов обсуждался вопрос о геометрических размерах наночастиц. Наибольшее внимание было уделено возможной связи между размерами наночастиц (L_n) и областью когерентности (g). Существенным доводом против наличия такой связи является зависимость g от длины волны излучения, внешнего по отношению к наночастице.

На наш взгляд, наиболее приемлемым методом оценки предельных размеров наночастиц является использование динамических характеристик вещества наночастицы с учетом параметров этого вещества в большом объеме. При анализе наночастиц невозможно пренебречь влиянием относительно большого количества атомов с некомпенсированными связями, находящимися в поверхностных слоях наночастицы в области $r_c < r \leq r_p$. Энергия межатомных связей может принимать другие, не совпадающие с объемным значения и в ядре частицы.

Резонансная частота однородных атомных колебаний зависит от геометрических размеров образца. Если длина волны плазмона (или фонона), характеризующего колебания электронного типа, становится соизмеримой с размерами образца, то свойства частицы будут отличаться от свойств аналогичного массивного вещества. Влияние поверхностных энергетических слоев на динамические параметры, например, на величину резонансной частоты при прохождении квазиимпульса (w_R) (предположим, фонона), приведет к тому, что эта величина будет зависеть от размера квазичастицы r_p . Эту зависимость можно представить в виде

$$w_R = w_0 + A \exp(-r_p), \quad (6)$$

где A – коэффициент, зависящий от природы проходящего через частицу возбуждения, w_0 – частица в объемном веществе, когда влияние поверхности можно не учитывать. Если считать, что величина w_R измеряется с ошибкой δ_w , то размер наночастицы (L_n) определяется условием

$$L_n = \ln \frac{A}{\delta_w}. \quad (7)$$

Формула (7) носит иллюстративный характер, так как для определения численных значений L_n необходимо, наряду с величиной δ_w , знать величину параметра A , который может меняться в зависимости от формы частицы, от направления распространения возбуждения, морфологии поверхности и многих других факторов.



Для описания динамических свойств наночастиц уместно, на наш взгляд, аналогия с описанием свойств кристаллических веществ [8]. Для них существует определенное значение температуры, выше которой для кристалла применимо классическое приближение, ниже – квантовое. Эта температура (Θ_D) называется температурой Дебая. Условие

$$E_D = k\Theta_D \quad (8)$$

определяет энергию Дебая (здесь k – постоянная Больцмана).

Свойства материалов можно разделить на решеточные и электронные, причем электронные свойства носят более общий характер, и даже в «чисто» решеточных свойствах (например, в диффузионных) особенности электронного строения оказывают свое влияние. Поэтому для оценки предельного размера наночастицы (L_n) можно анализировать поведение электронов.

Рассмотрим изотропную частицу кубической формы. Если P_D – дебаевский импульс с компонентами $P_{i(i=x,y,z)} = P$, то

$$P_D = P\sqrt{3}. \quad (9)$$

Дебаевский импульс связан с дебаевской энергией условием:

$$P_D = \sqrt{2E_D \cdot m_e} = \sqrt{3P}, \quad (10)$$

где m_e – масса электрона.

Если (квази)импульс квазичастицы возбуждения равен дебаевскому, а размер частицы равен L_n , то из соотношения неопределенностей получим:

$$P \cdot L_n = h, \quad (11)$$

где h – постоянная Планка.

Из условий (9–11) следует:

$$L_n = \frac{h\sqrt{3}}{\sqrt{2m_e k}} \Theta_D^{1/2} = 22,9 \cdot 10^{-8} \Theta_D^{1/2} = \frac{230}{\sqrt{\Theta_D}} [\text{нм}]. \quad (12)$$

Характеристическая температура по определению равна:

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}, \quad (13)$$

где $\hbar\omega_D$ – дебаевский квант, $\hbar = h/2\pi$. Если энергия возбуждения $E_k > k\Theta_D$ ($T > \Theta_D$), то в кристалле начинают возбуждаться все возможные моды, если $T < \Theta_D$, то происходит «вымерзание» мод, т.е. статистика квазичастиц становится квантовой. В наночастицах влияние поверхности в формальном отношении может рассматриваться по аналогии с термическим (или иным) воздействиям. Это не означает, что при $L > L_n$ в частице «работают» только классические механизмы. Это лишь означает что, при $L > L_n$ размерные эффекты несущественны, а при $L < L_n$ они проявляют свое влияние.

Температура Дебая в основном лежит в интервале от 90 K (94,5 K у Pb) до 1900 K (1850 K у алмаза). Для алмаза – $L_n = 5 \text{ нм}$, для Pb – $L_n = 24 \text{ нм}$. Следовательно, можно считать, что «типичные» линейные размеры наночастиц находятся в интервале: $5 \text{ нм} < L < 25 \text{ нм}$. Если принять, что размер атома составляет $d \approx 2 \text{ \AA}$, то число



атомов вдоль линейного сечения наночастицы лежит в интервале от 25 до 120 атомов, а число атомов в наночастице предельного размера колеблется в зависимости от материала в интервале $10^3 < N < 4 \cdot 10^6$.

Температура Дебая, как известно, определяется условием:

$$k\Theta_D = \hbar\omega_D = \hbar\nu(6\pi^2n)^{1/3}, \quad (14)$$

где n – средняя плотность атомов (число атомов в единице объема), ν – средняя скорость звука в веществе, ω_D – предельная частота упругих колебаний.

Так как температура Дебая для нанообъектов может варьировать, то для определения L_n можно брать табличное Θ_D для массивных образцов. В этом случае для расчета величины L_n различных по составу наночастиц будет использована одна методика. Так как число атомов в наночастице может быть рассчитано, то можно найти для нее и форму, и размеры для условий шаровых упаковок, основными из которых являются гранецентрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотная упаковка (ГПУ) и упаковка по «жадному» алгоритму (ЖА). В ГЦК-решетке, характеризующейся расположением слоев ABCABCABC..., т.е. атомные слои повторяются через два на третий, координационные полиэдры соответствуют изотропному состоянию и граничная координационная сфера определяет наиболее устойчивое состояние наночастицы. Если в граничной координационной сфере находится всего один или два атома, то они будут «сорваны» при каком-либо внешнем воздействии или за счет флуктуации их теплового движения и перейдут в частицу, где есть вакансии на внешней координационной сфере. Следовательно, величины N играют для наночастицы роль своеобразных «магических чисел», причем их значения зависят от характера упаковки атомов.

Это правило должно выполняться для наночастиц любого типа, а не только для ГЦК, ГПУ ЖА-структур. В ГПУ-решетках атомы (шары) расположены по слоям типа ...ABABAB...; в структурах, сформированных по ЖА, слоистость расположения атомов отсутствует, и такие частицы устойчивы лишь до определенного размера. Естественно, форма наночастиц для веществ, включающих в составе различные атомы или молекулы, может иметь другой вид. В таких частицах значения L_n будут зависеть от направления, если частица характеризуется анизотропными динамическими свойствами, т.е. возможны случаи, когда частица может характеризоваться наносвойствами не по всем трем направлениям (xyz), а по одному (пластинчатые габитусы) или по двум (игольчатые габитусы) направлениям.

Радиус координационных сфер в ГЦК-структуре при диаметре атома (шара) $d = 1$ всегда равен

$$R = \sqrt{n}, \quad (15)$$

где n – номер координационной сферы. Для ГПУ-структур условие (15) не выполняется. Для того, чтобы R^2 было целым числом, для обеих рассматриваемых структур диаметр шара в упаковке можно принять равным $d = \sqrt{3}$.

Указанные полиэдры общих и частных правильных форм применимы только для монокристаллических частиц с размерами, превышающими размерную границу между нано- и макросостояниями. Эти размеры могут находиться в микронных диапазонах. Если частица представляет собой сросток более мелких блоков или кристаллитов, у которых



слой Бейлби начнет оказывать свое влияние, то форма частицы может отличаться своим габитусом от правильных форм, соответствующих данной точечной группе кристалла. Следовательно, композиты даже с одинаковыми размерами и концентрациями наполнителей могут иметь разные свойства в зависимости от строения частиц этих наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микросенсорика (материалы, элементная база) : сб. ст. ; под ред. В.В. Болотова. – Омск : Изд-во ОмГУ. – 2002. – С. 5–70.
2. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография : в 4 т. / Б.К. Вайнштейн. – М. : Наука. – 1979. – Т.1. – 576 с.

V.A. Liopo, A.V. Sabutz, S.S. Sekerzhitsky. Habit of Crystal Particles of Different Point Groups

While producing composites with high content of filling compound the form of its particles is considered as spherical. If these particles are sufficiently large, i.e. their linear size exceeds boundary between nano- and macrostate, the form of particle is characterized by point group of initial crystal, which is used for crystal production. Depending on point group the form of particles will be of the form of appropriate polyhedrons, systematization of which is presented.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 24.09.2010