

L u l i thông tin c n thi t:

1. a ch t i:



2. Di n àn trao i: www.myyagy.com/mientay

3. Liên h v i ng i qu n lí trang web:

Yahoo: thanhlam1910_2006@yahoo.com

Gmail: frbwrthes@gmail.com

ĐẠI CƯƠNG VỀ KHOA HỌC VẬT LIỆU

Biên soạn: Ths. VŨ THỊ PHÁT MINH

PHẦN I: MỞ ĐẦU

CHƯƠNG I: NHỮNG KHÁI NIỆM SƠ BỘ

§1. CÁC TRẠNG THÁI CƠ BẢN CỦA VẬT CHẤT

1. Các trạng thái cơ bản của vật chất trong tự nhiên

Trong tự nhiên vật chất tồn tại dưới 3 trạng thái cơ bản (còn gọi là các trạng thái ngưng tụ của vật chất):

Rắn (Tinh thể), lỏng và khí.

Giữa 3 trạng thái này tồn tại các trạng thái trung gian:

Tinh thể lý tưởng → tinh thể thực → tinh thể lỏng → lỏng thực → lỏng lý tưởng → khí thực → khí lý tưởng.

Việc phân chia như vậy dựa vào cấu trúc của vật chất và giữa chúng không có một ranh giới rõ rệt:

- **Tinh thể lý tưởng:** là 1 tập hợp các phân tử hay ion được sắp xếp theo một trật tự nhất định mà ta có thể mô tả bằng những mạng không gian.
- **Tinh thể thực:** có cấu trúc mạng tinh thể trong đó chứa những sai hỏng nhiều loại khác nhau, với những mật độ khác nhau, những bao thể chứa không khí, nước... được tạo ra bên trong tinh thể do các điều kiện sinh thành của tinh thể.
Trong thực tế, tinh thể lý tưởng là không có, nhưng người ta vẫn dùng mô hình tinh thể lý tưởng để tìm ra các qui luật một cách gián tiếp cho tinh thể thực.
Bản thân trạng thái tinh thể của một chất cũng có những dạng cấu trúc khác nhau, người ta gọi là các pha tinh thể $\alpha, \beta, \gamma \dots$
- **Tinh thể lỏng:** là trạng thái trung gian giữa tinh thể và chất lỏng. Đặc trưng của tinh thể là tính dị hướng. Đặc trưng của chất lỏng là tính đẳng hướng và không có hình dạng cố định (chảy lỏng). Tinh thể lỏng có tính dị hướng của tinh thể và tính chảy lỏng của chất lỏng. Trong cấu trúc của tinh thể lỏng, các phân tử vật chất phân bố lung tung trong không gian nhưng bao giờ cũng tập hợp thành từng lớp song song với một phương nhất định làm cho tinh thể có tính dị hướng. Mặt khác, các lớp này có thể di chuyển hay trượt trên nhau một cách dễ dàng, làm cho chúng có tính chảy lỏng.
- **Thể lỏng:** có cấu trúc gần với cấu trúc tinh thể hơn thể khí. Trong thể lỏng, các phân tử vật chất chuyển động tự do hơn trong tinh thể, nhưng lực tương tác giữa chúng vẫn rất mạnh.
- **Khí lý tưởng:** Các phân tử vật chất chuyển động hoàn toàn tự do, giữa chúng không có lực tương tác.
- **Khí thực:** Các phân tử vật chất chuyển động tương đối tự do, giữa chúng còn có lực tương tác yếu.

Trong tự nhiên, trạng thái của một vật chất luôn thay đổi. Có hai khuynh hướng cơ bản:

- **Khuynh hướng thứ nhất:** đi đến độ trật tự cao về vị trí sắp xếp các hạt theo một qui luật xác định, nhờ các lực tương tác giữa chúng và tạo nên thể rắn (tinh thể). Vật chất sẽ có trạng thái này trong điều kiện nhiệt độ đủ thấp và áp suất đủ cao.
- **Khuynh hướng thứ hai:** ngược lại, đi đến phá vỡ trật tự và giảm sự tương tác giữa các hạt, giới hạn cuối cùng của nó là khí lý tưởng. Ở trạng thái này, không còn lực tương tác giữa các hạt nữa. Vật chất sẽ có trạng thái này trong điều kiện nhiệt độ đủ cao và áp suất đủ thấp.

2. Ví dụ minh họa cho quá trình chuyển trạng thái của hệ 2 hạt theo nhiệt độ và áp suất:

Xét 1 hệ 2 hạt (1,2). Hạt (1) đứng yên ở vị trí gốc tọa độ O. Hạt (2) chuyển động dọc theo trục Ox cách hạt (1) một khoảng x.

Năng lượng chung của hệ :

$$\text{Cơ năng} = \text{Động năng} + \text{Thế năng}$$

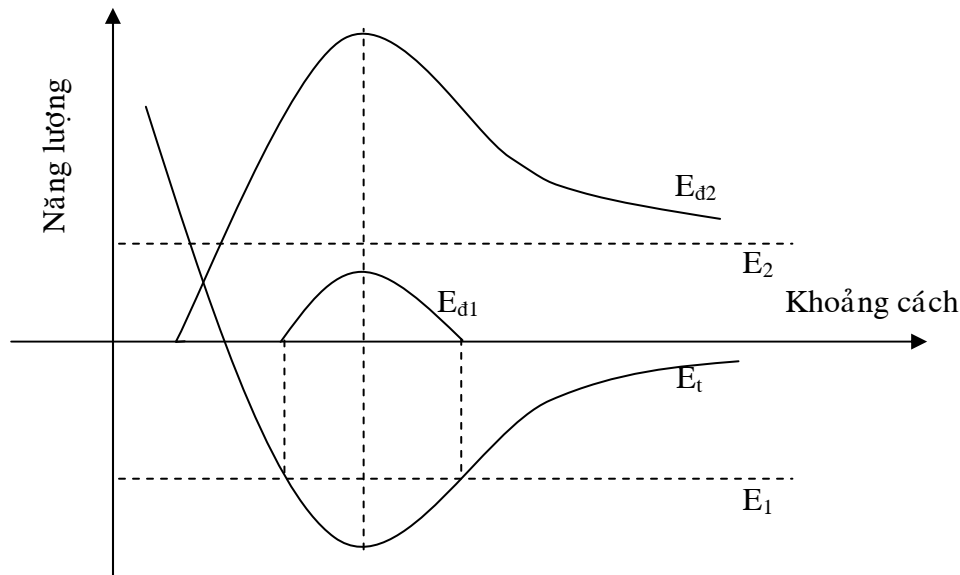
$$E = E_d + E_t$$

Giải thích :

Dạng của đường cong biểu diễn thế năng :

. Khi hạt 2 ở vị trí x_0 : lực tương tác giữa các phân tử tích điện cùng dấu cân bằng nhau → thế năng hệ đạt giá trị cực tiểu.

.Đưa hạt 2 ra xa vô hạn: thế năng của hệ tăng do lực hút và đạt giá trị cuối cùng bằng 0.



Nếu đưa hệ về gần gốc tọa độ : thế năng tăng và tăng rất nhanh do lực đẩy giữa hai vỏ e^- của hai hạt.

Nếu hệ hai hạt là cô lập. Ta có :

$$E_d = E - E_t = \frac{mv^2}{2} \geq 0$$

. Ở trạng thái $E = E_1$: $E_{d1} = E_1 - E_t$: hạt thứ hai chỉ dao động trong khoảng x_1, x_2 : *trạng thái tinh thể*.

. Ở trạng thái $E = E_2 \gg E_1$: $E_{d2} = E_2 - E_t$: hai hạt có thể chạy xa nhau đến vô tận: *trạng thái khí*.

. Nếu giảm nhiệt độ → giảm cơ năng E; Tăng áp suất → tăng mật độ hạt, khoảng cách giữa các hạt gần nhau → dòn về hố thế ⇒ vật chất chuyển từ trạng thái khí → lỏng → rắn.

. Nếu tăng nhiệt độ \rightarrow tăng cơ năng E; Giảm áp suất \rightarrow hạt xa hố thế \Rightarrow vật chất chuyển từ trạng thái rắn \rightarrow lỏng \rightarrow khí.

3. Cấu trúc :

- Tinh thể : cấu trúc có độ trật tự cao nhất.
- Khí : cấu trúc hoàn toàn mất trật tự.
- Lỏng: phân tích cấu trúc bằng tia X, tia e^- và nơtron với phương pháp chủ yếu của Debye và Laue \Rightarrow cấu trúc lỏng gần với tinh thể hơn khí.

* Ở trạng thái tinh thể : các hạt nằm ở các vị trí nút mạng và dao động nhiệt quanh các vị trí đó. Vị trí nút mạng là vị trí để các hạt có năng lượng tương tác chung là cực tiểu.

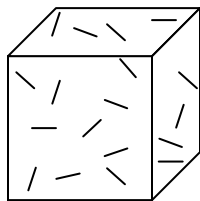
+ Động năng trung bình của các hạt dao động quanh vị trí cân bằng xác định nhiệt độ của hệ. Động năng của mỗi hạt có thể năng giảm so với giá trị trung bình. Do hiện tượng thăng giáng năng lượng này, bất chợt những hạt nào có động năng lớn hơn có thể vượt ra khỏi hố thế rời khỏi vị trí cân bằng (nút mạng) để lại đó một nút trống và di chuyển tới một vị trí nút trống khác hoặc một vị trí không “chính qui” xen kẽ giữa các nút.

+ Tăng nhiệt độ hệ \Rightarrow tăng động năng dao động của hạt \Rightarrow tăng thông số mạng (trạng thái dẫn nở) và tăng xác suất những hạt có động năng lớn có thể vượt qua hố thế \Rightarrow số nút trống và số hạt lệch khỏi vị trí ngày càng tăng : *cấu trúc tinh thể chuyển sang thể lỏng.*

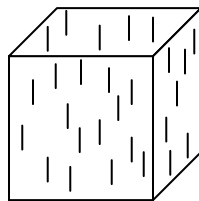
* Trong thể lỏng có rất nhiều nút trống \Rightarrow tạo điều kiện cho các đám hạt di chuyển dễ dàng đối với nhau và dưới tác dụng của trọng lực : hệ trở thành có tính chảy lỏng. Độ mất trật tự của hạt khiến thể lỏng có tính đẳng hướng.

* Tóm lại: Sơ đồ trạng thái được sắp theo mức độ giảm dần của độ trật tự và lực tương tác giữa các hạt như sau :

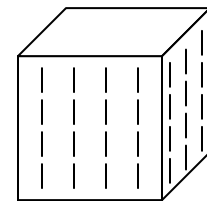
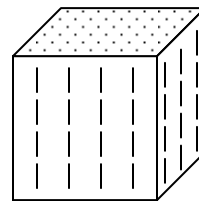
tinh thể lý tưởng \rightarrow tinh thể thực \rightarrow tinh thể lỏng \rightarrow lỏng thực \rightarrow lỏng lý tưởng \rightarrow khí thực \rightarrow khí lý tưởng.



a. Lỏng hay vô định hình



b. và c. Tinh thể lỏng



d. Tinh thể

- Khí lý tưởng : Các hạt không còn tương tác lực với nhau.
 - Tinh thể lý tưởng : cấu trúc hoàn hảo, không có khuyết tật.
- } Hai trạng thái không có thực.

• Tinh thể lỏng : có độ trật tự cao hơn thể lỏng nhưng thấp hơn cấu trúc tinh thể. Các phân tử của tinh thể lỏng thường có dạng hình que : một số hợp chất hữu cơ.

Tính chất của tinh thể lỏng : - Có tính chảy lỏng.
- Dị hướng.

- Vô định hình :

+ thể rắn có cấu trúc của trạng thái lỏng tức có tính chất : mất trật tự (giống lỏng) và các hạt khó di chuyển với nhau (giống trạng thái tinh thể).

+ nguyên nhân : do sự đông đặc đột ngột, tính linh động của hạt bị giảm mạnh, độ nhớt tăng nhanh. Trạng thái vô định hình là trạng thái giả bền. Có khuynh hướng chuyển về trạng thái tinh thể có năng lượng thấp hơn.

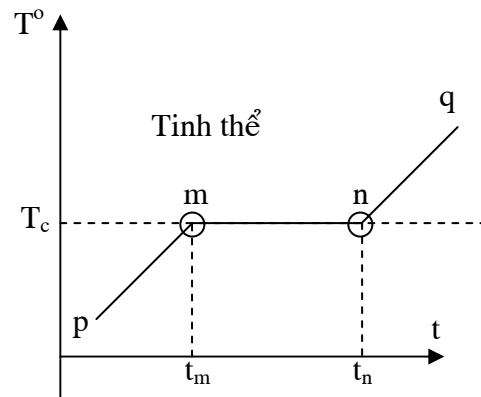
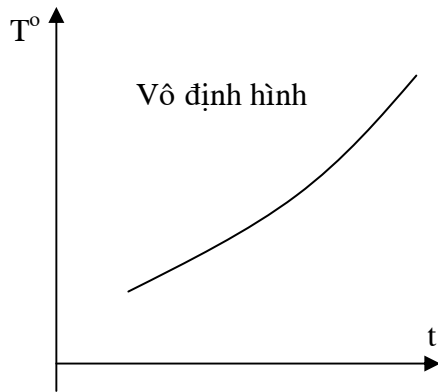
* Phân biệt một vật rắn là tinh thể hay là vô định hình :

Vô định hình

- Có tính đẳng hướng.
- Đường nóng chảy liên tục, không có điểm nóng chảy.

Tinh thể

- Có tính dị hướng.
- Đường nóng chảy có điểm gãy, có điểm nóng chảy.

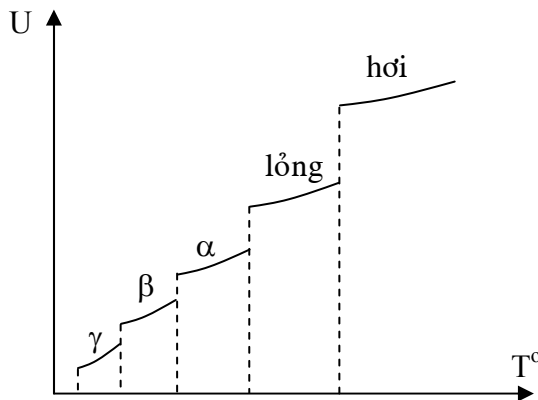


* Về mặt nhiệt động học : các trạng thái → được mô tả bằng các “pha” : pha tinh thể, pha lỏng, pha khí.

Mỗi chất ở thể rắn có thể tồn tại dưới một số pha tinh thể khác nhau (các biến thể $\alpha, \beta, \gamma...$) : các pha tinh thể khác nhau có cấu trúc khác nhau \Rightarrow tính chất khác nhau.

Ví dụ : kim cương và graphit : cấu tạo cùng từ nguyên tố C, nhưng do điều kiện kết tinh khác nhau (nhiệt độ, áp suất ...) \rightarrow cấu trúc khác nhau \rightarrow tính chất vật lý khác nhau.

* Nội năng U : - đặc trưng quan trọng của trạng thái vật chất.
- trạng thái có độ trật tự càng cao thì nội năng càng thấp.



§ 2. TINH THỂ VÀ CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA TINH THỂ

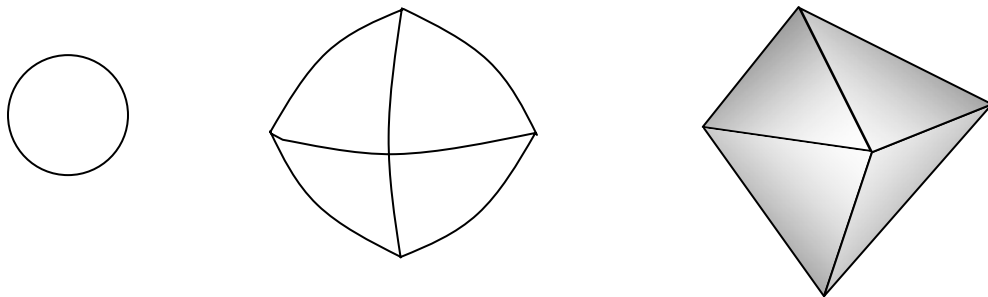
- Cấu trúc của tinh thể được mô tả bằng các “mạng không gian” trong mạng tinh thể các nguyên tử, phân tử được sắp xếp tại các nút của mạng không gian. Mạng không gian là sự chồng khít của các ô mạng giống hệt nhau có đỉnh của chúng là các *nút mạng*.
- Hai nút mạng bất kỳ xác định một chuỗi mạng. Khoảng cách giữa hai nút cạnh nhau trên một chuỗi gọi là thông số chuỗi, là một hằng số đối với mỗi chuỗi. Các chuỗi song song với nhau có cùng *thông số chuỗi*.
- 3 nút bất kỳ không nằm trên cùng một đường thẳng xác định một mạng. Tất cả những mặt mạng song song với nhau \Rightarrow họ mặt mạng. Khoảng cách giữa hai mặt mạng song song cạnh nhau là thông số mặt mạng, là một hằng số đối với cả họ mặt mạng \Rightarrow *hằng số mạng*.

* Chính sự sắp xếp của các hạt theo qui luật của mạng không gian đã tạo nên những tính chất đặc trưng cho tinh thể :

+ Tính đồng nhất : tính chất của tinh thể theo những phương song song nhau là giống nhau; đó là kết quả của tính tuần hoàn mạng.

+ Tính dị hướng : tính chất của tinh thể theo những phương khác nhau là khác nhau. Đó là hậu quả của việc phân bố các hạt theo qui luật mạng không gian : theo các phương khác nhau thì khoảng cách và lực liên kết giữa các hạt thường khác nhau.

Ví dụ : tốc độ lớn của tinh thể theo các phương khác nhau thì khác nhau. Gọt tinh thể phen thành một hình cầu nhỏ, dùng làm tinh thể giống. Trong dung dịch phen quá bão hòa, tinh thể này sẽ không lớn lên thành hình cầu to hơn mà lấy lại dạng hình học quen thuộc của tinh thể : hình tám mặt đều.



- Những tinh thể nuôi trong thiên nhiên hay trong phòng thí nghiệm dưới dạng đơn chiếc gọi là *đơn tinh thể*.
- Thường gặp *dạng tập hợp của tinh thể*, gồm nhiều những tinh thể nhỏ, sắp xếp hỗn độn \Rightarrow *đa tinh thể*.

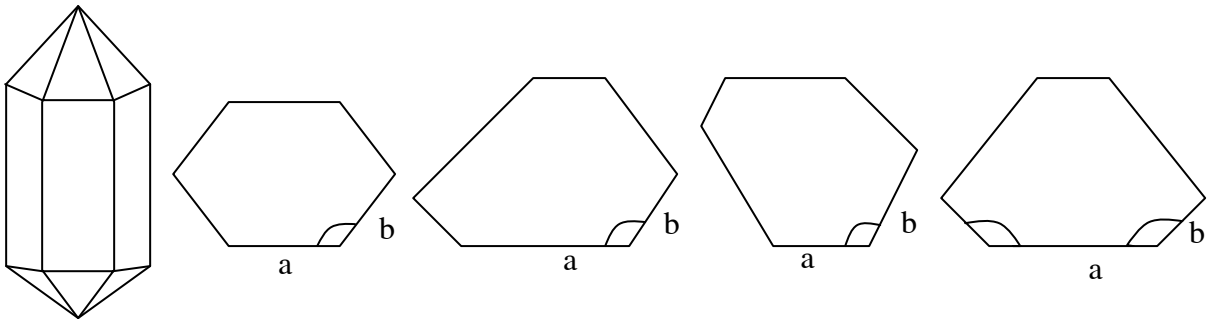
Vd : muối, đường, kim loại, đá ...

Phần II : HÌNH HỌC HÌNH THÁI CỦA TINH THỂ

Chương II: PHÉP ĐO TINH THỂ

§ 1. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN GÓC

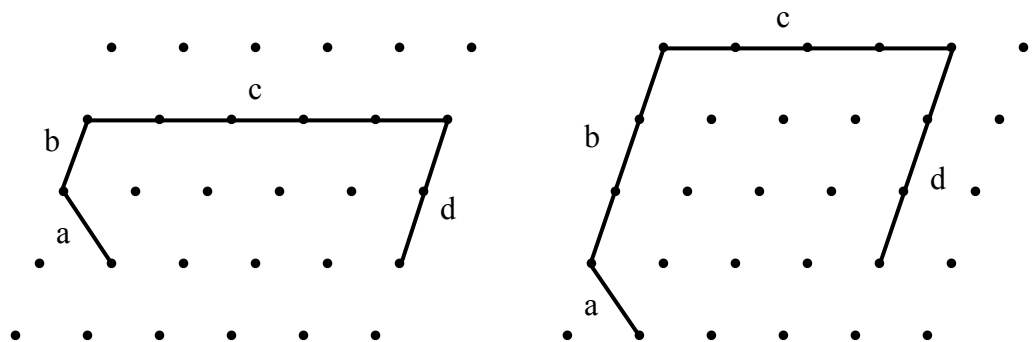
- Quan sát tinh thể thạch anh. Trong điều kiện tốt đẹp một cách lý tưởng, nó có dạng hình lăng trụ với tiết diện là hình lục giác sáu cạnh đều đặn.
- Trong thực tế, sự cung cấp vật chất của môi trường nuôi cho các mặt của tinh thể không bao giờ đồng đều \rightarrow tiết diện là hình 6 cạnh không đều.
- Ngoài ra do điều kiện hóa lý khác nhau của môi trường nuôi, tốc độ phát triển của các mặt khác nhau cũng rất khác nhau dẫn tới hình dạng tinh thể rất đa dạng.
- Tuy nhiên nếu đo góc giữa các mặt của tinh thể thì ta thấy không đổi \Rightarrow *bảo toàn góc*.



* **Định luật bảo toàn góc** : góc giữa các mặt thuộc các tinh thể của cùng một biến thể đa hình của một vật chất, tức là những tinh thể đã phát triển trong cùng điều kiện hóa lý (nhiệt độ, áp suất, thành phần tạp chất có trong môi trường nuôi ...) là không đổi.

Giải thích :

Hai tinh thể 1 và 2 thuộc cùng một biến thể đa hình \Rightarrow cấu trúc mạng giống nhau, chỉ khác nhau về hình dáng bên ngoài, do đó góc giữa các mặt không đổi.



- Theo định luật bảo toàn góc, những tinh thể của một vật chất xác định được đặc trưng bằng những góc xác định. Do đó việc đo góc có tác dụng :
 - Định tính tinh thể.
 - Nghiên cứu tính đối xứng của tinh thể.

§ 2. ĐO GÓC CỦA TINH THỂ BẰNG GIÁC KẾ

I. Giác kế phản xạ một vòng :

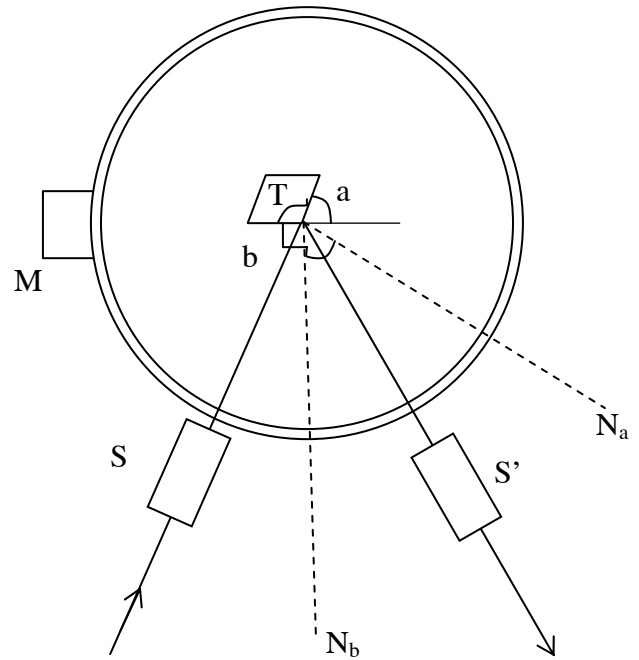
T : tinh thể ;

a,b : hai mặt tinh thể;

\widehat{ab} : góc giữa hai mặt tinh thể

* Đo góc giữa hai mặt a,b :

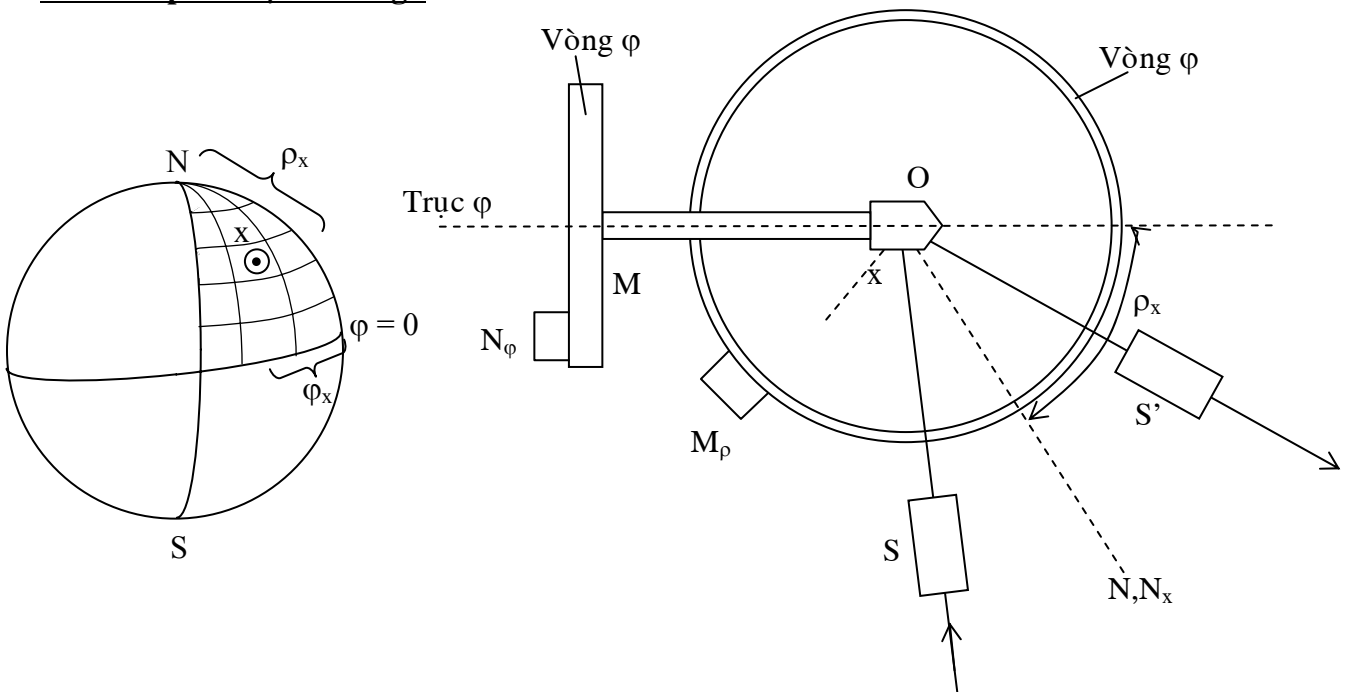
- Đặt tinh thể cho cạnh a,b trùng với trục xoay của bàn.
- Chùm tia sáng song song từ S, phản xạ trên b và được thu lại vào S'. Khi N_b trùng phân giác của SOS' ghi lại giá trị của bàn trên du xích M \Rightarrow vị trí b.
- Sau đó cố định S và S', xoay bàn đưa vị trí a tới vị trí cũ của b. Sau khi thấy tín hiệu sáng từ a phản chiếu giữa thị trường của S', ta ghi giá trị của vị trí a trên du xích M.



$$\text{Ta có : } N_a \widehat{N}_b = |a-b| \Rightarrow \boxed{ab = 180^\circ - N_a \widehat{N}_b}$$

* Nhược điểm : đòi hỏi phải gắn lại tinh thể mỗi khi muốn đo một góc mới \Rightarrow độ chính xác không cao, không phù hợp với những tinh thể có hình dạng ngoài phức tạp.

II. Giác kế phản xạ hai vòng :



Gồm hai phần : động và bất động.

* Phần động : vòng xoay φ quanh trục φ , du xích M_φ và M_ρ .

* Phần bất động : vòng ρ , S và S'.

Dùng giác kế này ta có thể xác định được tất cả các vị trí của pháp tuyến của các mặt bằng tọa độ cầu φ và ρ .

§ 3. PHÉP CHIẾU DÙNG CHO TINH THỂ. LƯỚI VULF

I. Phép chiếu dùng trong tinh thể:

- Giác kế 2 vòng cho phép ta xác định được tọa độ cầu của các pháp tuyến của các mặt tinh thể. Việc biểu diễn các tọa độ trên mặt cầu rất phức tạp \Rightarrow chuyển sang biểu diễn trong mặt phẳng. Có hai phương pháp được dùng nhiều trong tinh thể học :

. Phép chiếu Gnomôn.

. Phép chiếu nổi.

a) Phép chiếu Gnomôn:

Trong phép chiếu này người ta dùng :

. Mặt phẳng P tiếp xúc với mặt cầu ở cực bắc N làm mặt phẳng chiếu.

O : điểm nhìn.

A : điểm có tọa độ trên mặt cầu.

a : hình chiếu của A hay của OA.

r : bán kính của mặt cầu.

Ta có :

$$Na = r \operatorname{tg} \rho$$

. Khi $\rho \rightarrow 90^\circ \Rightarrow a \rightarrow \infty$.

. Các điểm A nằm trên cùng một vòng tròn lớn hay các trục OA nằm trên cùng mặt phẳng \Rightarrow các hình chiếu (a) nằm trên cùng đường thẳng.

. Nếu A' đối xứng với A qua O \Rightarrow hình chiếu của A' cũng là a. Ta nên dùng hai ký hiệu \odot chỉ hình chiếu của A, \otimes hình chiếu của A'.

* Nhược điểm : góc giữa hai vòng tròn lớn trên mặt cầu khác với góc giữa hai hình chiếu của nó \rightarrow ít được dùng hơn phép chiếu nổi. Tuy nhiên trong một số phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể bằng tia X, phép chiếu Gnomôn tỏ ra rất tiện lợi.

b) Phép chiếu nổi:

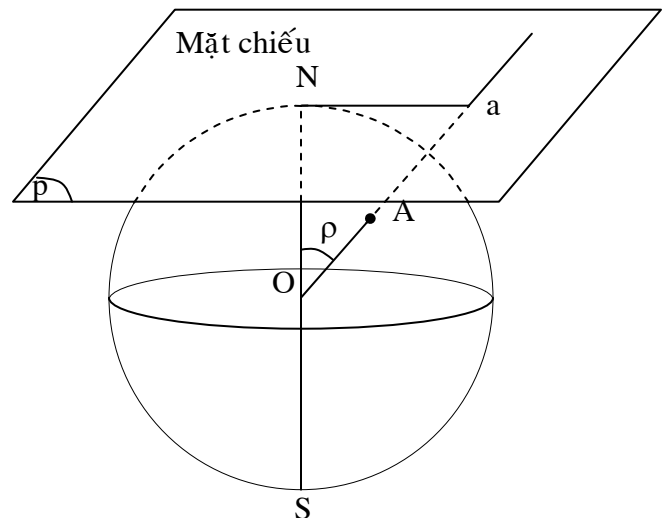
Trong phép chiếu này người ta dùng: mặt phẳng xích đạo làm mặt chiếu \rightarrow vòng xích đạo: vòng chiếu.

O : tâm chiếu.

SN : trục chiếu

S : điểm nhìn

a : hình chiếu của A hay trục OA.

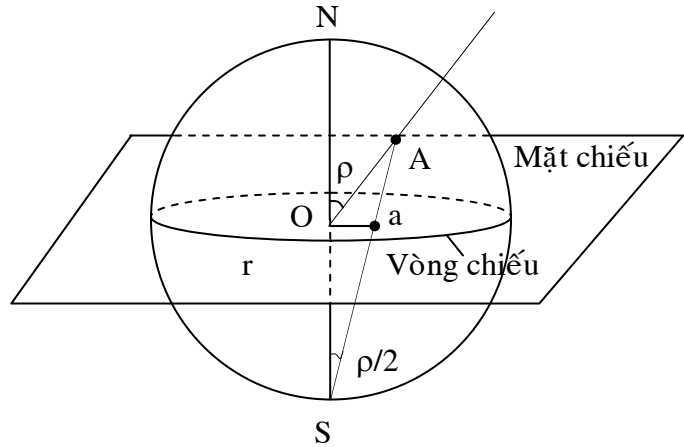


Nếu A' đối xứng A qua mặt xích đạo \Rightarrow hình chiếu trùng nhau tại a.

Ký hiệu \odot chỉ hình chiếu của A, \otimes hình chiếu của A'.

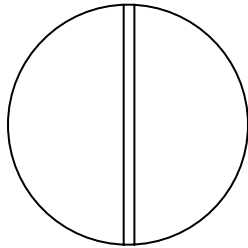
$$Oa = r \operatorname{tg}(\rho/2)$$

- Khi $OA \equiv SN$ ($\rho = 0$) : $a \equiv 0$.
- Khi OA thuộc mặt phẳng xích đạo ($\rho = \frac{\pi}{2}$) \Rightarrow a thuộc vòng chiếu.

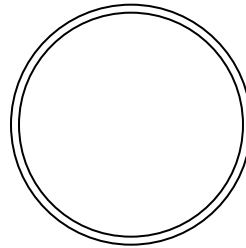


- Khi $OA : 0 < \rho < \frac{\pi}{2} \Rightarrow$ a thuộc mặt phẳng chiếu khác 0 và không thuộc vòng chiếu.
- Hình chiếu của một vòng tròn lớn là một cung tròn trên mặt phẳng chiếu.

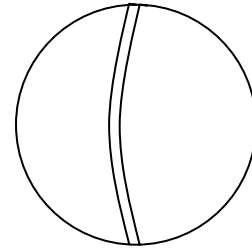
- Nếu vòng tròn lớn vuông góc mặt phẳng chiếu \Rightarrow hình chiếu là đường kính của vòng chiếu (hình a)
- Nếu vòng tròn lớn trùng mặt phẳng chiếu \Rightarrow hình chiếu trùng vòng chiếu (hình b)
- Nếu vòng tròn lớn ở vị trí xiên với mặt phẳng chiếu \Rightarrow hình chiếu là một cung tròn (hình c).



Hình a



Hình b



Hình c

* Ưu điểm của phép chiếu nổi :

- Bất kỳ vòng tròn nào trên mặt cầu cũng có hình chiếu là một vòng tròn.
- Góc giữa hai cung của hai vòng tròn lớn trên mặt cầu bằng góc giữa hai hình chiếu của chúng.

II. Lưới Vulf:

* Bán cầu Vulf : một mặt bán cầu trong suốt có kẻ sẵn các đường kinh tuyến, vĩ tuyến cách nhau (giả sử 2° một). Bán kính của bán cầu trùng bán kính của cầu chiếu. Nếu dùng bán cầu Vulf úp lên bán cầu chiếu ta có thể đo được tọa độ của các điểm nằm trên mặt cầu chiếu, nhưng rất phức tạp.

* Lưới Vulf :

- Vulf đã có sáng kiến đưa ra lưới Vulf, đó là hình chiếu nổi của bán cầu Vulf. Dùng lưới Vulf ta có thể xác định được tọa độ của các điểm, góc giữa các mặt cầu, khoảng cách giữa các điểm ... trên một mặt cầu thông qua việc xác định hình chiếu nổi của chúng, khoảng cách giữa các hình chiếu của các điểm.

- Vòng tròn ngoài cùng (vòng cơ sở) của lưới Vulf có đường kính 20 cm. Trên lưới có hình chiếu nổi của các kinh tuyến, vĩ tuyến cách nhau từng 2° một.

- Các hình chiếu của kinh tuyến, vĩ tuyến của bán cầu Vulf gọi là kinh tuyến và vĩ tuyến của lưới.

III. Những bài toán cơ bản tập sử dụng lưới Vulf :

1. Xác định hình chiếu nổi của hai điểm M_1, M_2 có tọa độ cầu cho trước:

$$\varphi_1 = 198^\circ, \rho_1 = 73^\circ \text{ và } \varphi_2 = 115^\circ, \rho_2 = 58^\circ$$

- Đặt giấy can lưới Vulf, dựa vào vòng tròn cơ sở vẽ vòng chiếu, đánh dấu tâm chiếu O. Kinh tuyến gốc $\varphi = 0$.
- Từ kinh tuyến gốc, dựa vào vòng tròn cơ sở theo chiều kim đồng hồ, đánh dấu φ_1 và φ_2 .
- Xoay giấy can quanh O, đưa điểm đánh dấu φ_1 lên đầu đường kính của lưới, đếm từ tâm ra ngoài một khoảng $\rho_1 \rightarrow$ đó là $M_1(\varphi_1, \rho_1)$.
- Tương tự cho $\rho_2 \rightarrow M_2(\varphi_2, \rho_2)$

2. Đo góc giữa hai điểm M_1, M_2 : xoay tờ giấy can quanh điểm O, đưa hai điểm M_1, M_2 lên cùng một kinh tuyến của lưới, đếm khoảng cách của chúng theo độ chia của kinh tuyến.

$$\rightarrow \alpha(M_1, M_2) = 75^\circ.$$

3. Vẽ hình chiếu của vòng tròn lớn qua M_1, M_2 ; tìm cực P của vòng này : xoay giấy can quanh O tới khi M_1, M_2 nằm trên một kinh tuyến của lưới, dựa theo kinh tuyến này vẽ cung tròn qua $M_1, M_2 \rightarrow$ hình chiếu của vòng tròn lớn qua M_1, M_2 . Từ giao điểm của đường xích đạo với kinh tuyến này lấy một điểm cách nó $90^\circ \rightarrow$ cực P.

Muốn tìm tọa độ P, làm bài toán ngược với bài 1.

4. Xác định hình chiếu của một vòng tròn lớn có cực cho trước : bài toán ngược của bài 3.

5. Xác định điểm xuyên tâm đối M_2 của một điểm cho trước $M_1(\varphi_1, \rho_1)$

Đưa M_1 lên một đường kính của lưới. Chấm điểm đối xứng M_2 với M_1 qua O.

6. Đo góc giữa hai vòng tròn lớn (1, 2), (1, 3).

- Vẽ cung tròn lớn qua hai điểm (1, 2) và vòng tròn lớn qua hai điểm (1, 3). Hai vòng tròn này cắt nhau tại 1, cho 1 là điểm cực, vẽ vòng tròn có cực là 1, vòng này sẽ cắt (1, 2) tại A và (1, 3) tại B, góc giữa A, B là α , là góc phải tìm.

7. Quanh một điểm cho trước, ví dụ điểm 1, vẽ một vòng tròn nhỏ có bán kính cầu là n° .

$$\text{Ví dụ } n = 15^\circ.$$

Xoay tờ giấy can quanh tâm O để đưa điểm 1 lên các kinh tuyến khác nhau, tại một kinh tuyến, từ 1 ta lấy những điểm cách điểm 1 một góc 15° về hai phía \Rightarrow ta được hai điểm cách điểm 1 là 15° . Cứ thế được nhiều điểm. Nối các điểm đó lại với nhau ta thu được vòng tròn cần vẽ.

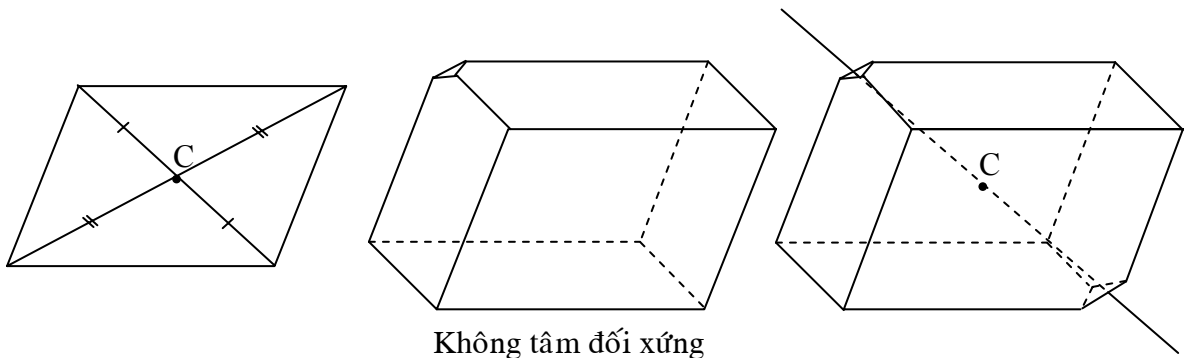
Chương III: TÍNH ĐỐI XỨNG CỦA TINH THỂ

§ 1 CÁC YẾU TỐ ĐỐI XỨNG

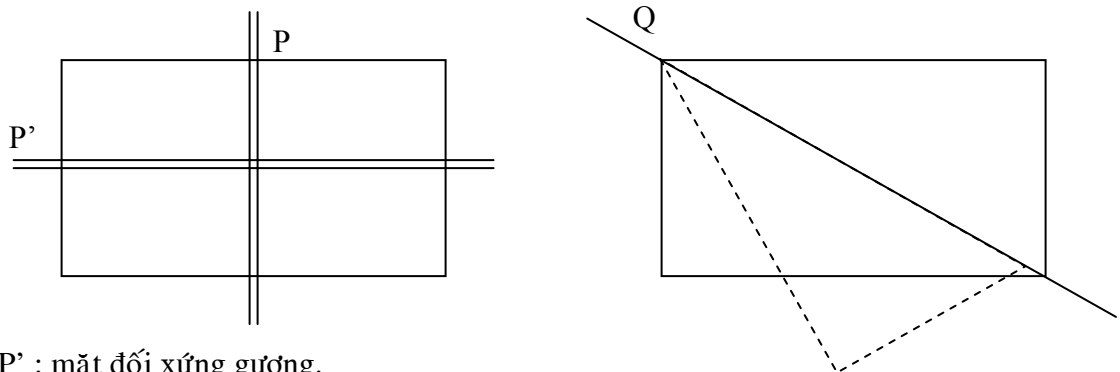
Để mô tả chính xác tính đối xứng, mức độ đối xứng của một hình hay một tinh thể nào đó người ta dùng “yếu tố đối xứng”. Có các loại yếu tố đối xứng sau :

1. Tâm nghịch đảo của C (hay tâm đối xứng) :

- Tâm đối xứng C : là một điểm nằm bên trong hình có đặc tính một đối tượng bất kỳ qua nó bao giờ cũng cắt hình ở hai điểm cách đều hai bên nó.
- Một đa diện có tâm C khi mỗi mặt bất kỳ của đa diện có một mặt tương ứng nằm ở phía xuyên tâm đối, song song, bằng nhau và trái chiều đối với nhau.



2. **Mặt đối xứng gương P:** là mặt phẳng chia hình làm hai phần bằng nhau với điều kiện phần này như ảnh của phần kia qua mặt gương đặt tại P.



P, P' : mặt đối xứng gương.

Q : không phải mặt đối xứng gương.

3. Trục đối xứng xoay L_n (với n : số nguyên):

- Trục đối xứng là một đường thẳng, quanh nó các phần bằng nhau của hình được lặp lại một cách đều đặn.
- Góc bé nhất α để hình trở lại vị trí tương tự gọi là *góc xoay cơ sở của trục*. Ta có :

$$\alpha = \frac{360^\circ}{n} ; \text{ Với } n \text{ bậc của trục.}$$

$$L_1 : \alpha = 360^\circ$$

$$L_2 : \alpha = \frac{360^\circ}{2} = 180^\circ$$

$$L_3 : \alpha = \frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$$

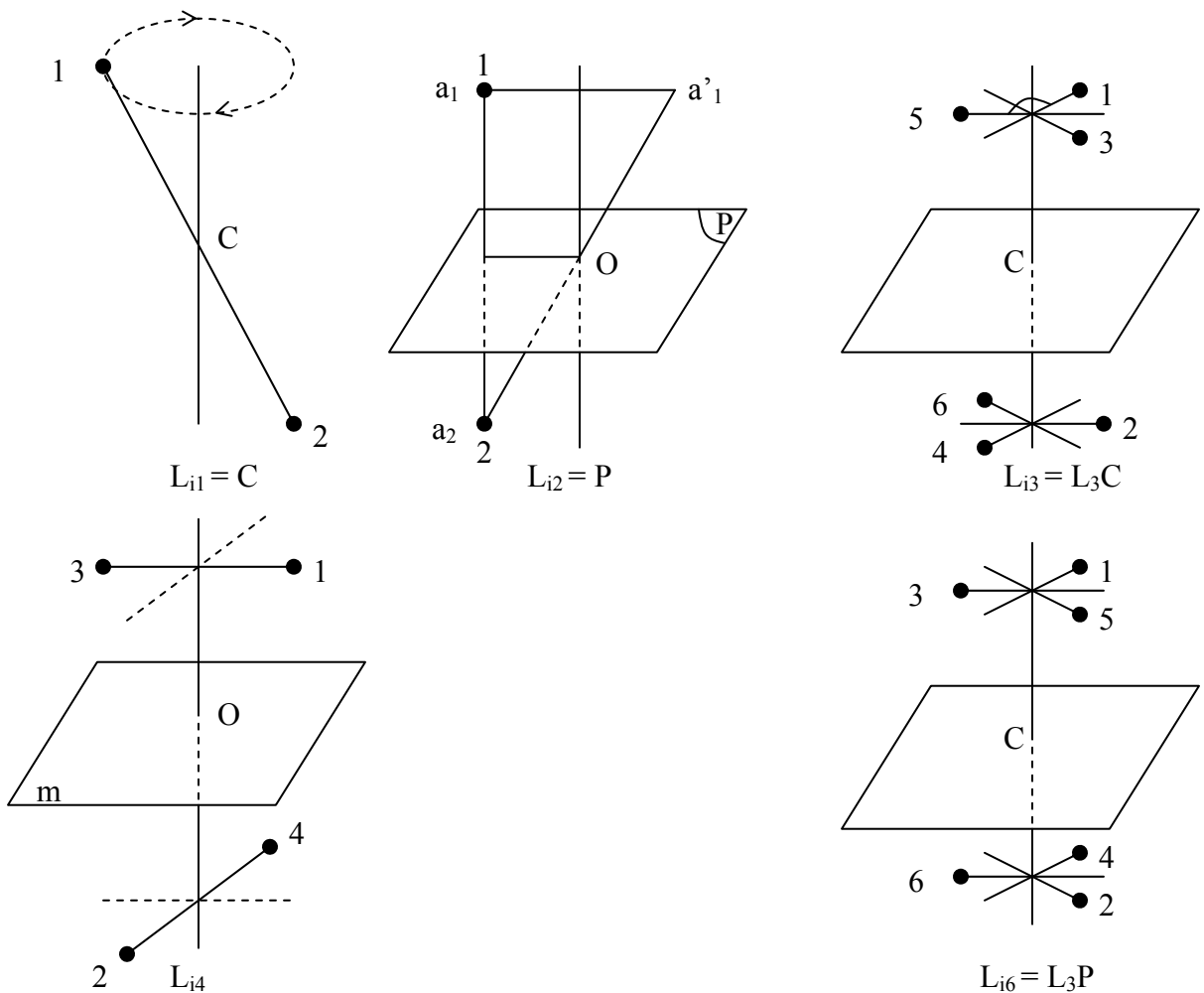
$$L_4 : \alpha = \frac{360^\circ}{4} = 90^\circ \dots$$

* **Định lý** : trong tinh thể chỉ có các trục đối xứng bậc 1, 2, 3, 4, 6 (do tính chất tịnh tiến tuần hoàn của mạng không gian)

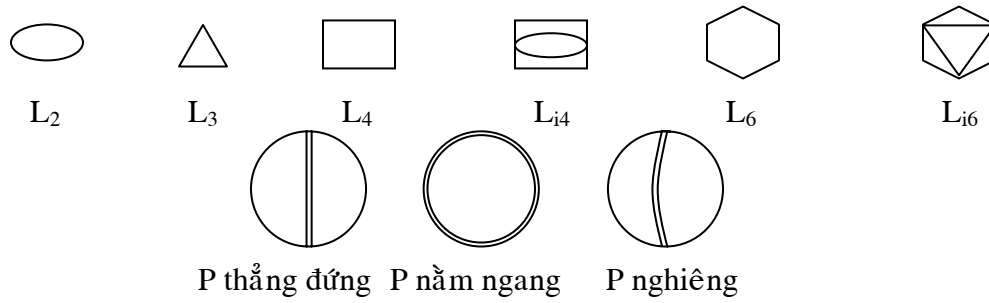
4. Trục đối xứng nghịch đảo L_{in} (n : số nguyên) :

- Trục đối xứng nghịch đảo (trục nghịch đảo) : đó là một đường thẳng mà hình sau khi quay quanh nó một góc $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$ rồi cho đối xứng qua điểm chính giữa hình (tâm đối xứng C) thì hình trở lại vị trí tương tự với vị trí ban đầu.
- Các loại trục nghịch đảo : $L_{i1} = C$, $L_{i2} = P$, $L_{i3} = L_3C$, $L_{i6} = L_3P$ và L_{i4} .

Tóm lại trong các đa diện tinh thể có thể thấy các yếu tố đối xứng sau : C, L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_6 , L_{i4} , L_{i6} và P.



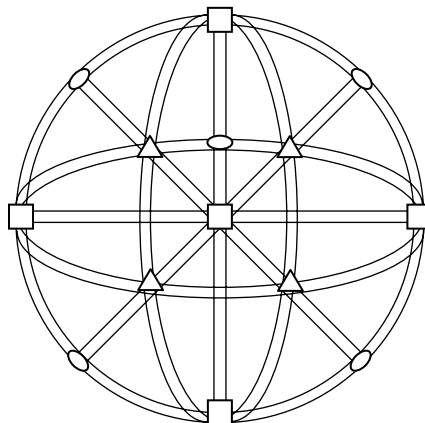
- Các ký hiệu của các trục đối xứng và mặt đối xứng của tinh thể trên hình chiếu nổi :



- Để mô tả tính đối xứng của một đa diện hình học, ta phải thống kê tất cả các yếu tố đối xứng mà nó có :

Ví dụ : hình lập phương có :

- 1 tâm C
- 4 mặt phẳng P ở vị trí thẳng đứng.
- 1 mặt phẳng P ở vị trí nằm ngang.
- 4 mặt phẳng P ở vị trí nghiêng.
- 3 trục L_4 .
- 4 trục L_3 .
- 6 trục L_2 .
- Và có hình chiếu nổi :
- Qui ước viết ký hiệu yếu tố đối xứng : trục (từ lớn đến nhỏ), mặt, tâm.
- Hình chiếu nổi cho phép ta hình dung được vị trí trong không gian của tất cả các yếu tố đối xứng và các pháp tuyến của các mặt trong tinh thể.

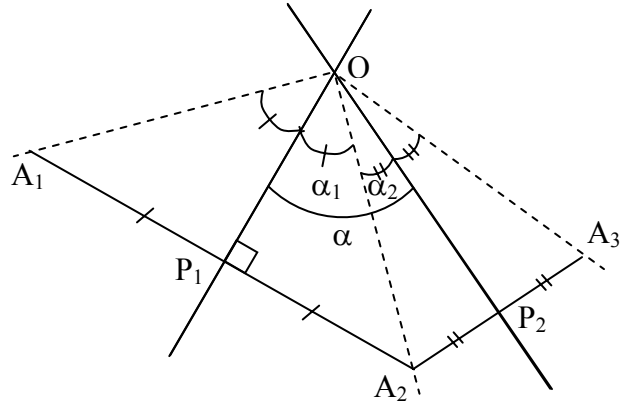


§ 2 MỘT SỐ ĐỊNH LÝ VỀ TỔ HỢP CÁC YẾU TỐ ĐỐI XỨNG

I. Định lý 1: Giao tuyến của hai mặt phẳng đối xứng bao giờ cũng là một trục đối xứng. Trục này có góc xoay cơ sở bằng hai lần góc giữa hai mặt.

$$A_1 \xrightarrow{P_1} A_2 \xrightarrow{P_2} A_3$$

$$A_1 \xrightarrow{(\text{góc quay } 2\alpha)} A_3$$



II. Định lý 2: Nếu có hai trục đối xứng cắt nhau thì bao giờ cũng có trục đối xứng thứ ba qua giao điểm của hai trục trên.

Gọi 2 trục đối xứng cắt nhau tại O là O_1, O_2 .

Theo định lý 1 :

Xoay quanh $O_1 =$ chiếu qua $P_1 +$ chiếu qua P_2

Xoay quanh $O_2 =$ chiếu qua $P_3 +$ chiếu qua P_4

Trong hai cặp mặt ($P_1 \& P_2$) hay ($P_3 \& P_4$) ta luôn luôn có thể chọn một mặt tùy ý và mặt kia phụ thuộc vào vị trí mặt đều. Do đó ta có thể chọn sao cho :

$$\left. \begin{array}{l} O_1 \subset P_1 \\ O_2 \subset P_3 \end{array} \right\} P_1 \text{trùng } P_3 \text{ (là mặt phẳng chứa } (O_1 \cap O_2 = O))$$

Vậy : chiếu qua $P_1 +$ chiếu qua $P_3 = 0$ (chiếu liên tiếp hai lần hình qua một mặt phẳng đối xứng hình sẽ trở lại vị trí đầu)

Do đó :

$$\text{Xoay quanh } O_1 + \text{xoay quanh } O_2 = \text{chiếu qua } P_2 + \text{chiếu qua } P_4 = \text{xoay quanh } O_3$$

Với O_3 là giao tuyến của hai mặt phẳng P_2 và $P_4 \Rightarrow O_3$ cũng đi qua O.

III. Định lý 3: Nếu đã có hai trong ba yếu tố sau :

- Tâm nghịch đảo C.
- Một trục bậc chẵn L_{2n} ($n=1, 2, 3$)
- Một mặt đối xứng gương $P \perp L_{2n}$

Thì sẽ có yếu tố còn lại.

Tức là :

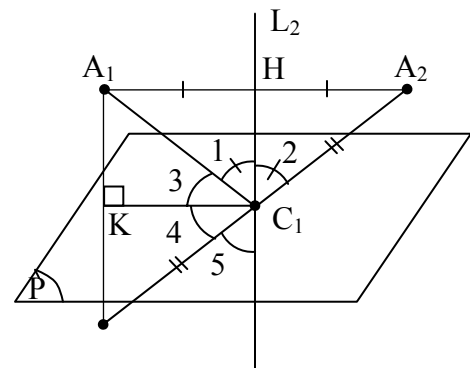
- Nếu có C và $L_{2n} \rightarrow$ phải có $P \perp L_{2n}$.
- Nếu có C và P \rightarrow phải có ít nhất trục bậc hai vuông góc P tại C.
- Nếu có $P \perp L_{2n} \rightarrow$ phải có C (giao điểm của L_{2n} với P)

CM:

Giả sử có C và L_{2n} . Ta luôn luôn có $L_2 \subset L_{2n}$

$$A_1 \xrightarrow{L_2} A_2 \xrightarrow{C} A_3$$

$$A_1 \xrightarrow{P \perp L_2} A_3$$



Ta có :

$$\begin{aligned}
 & P \perp L_2 \text{ tại } C. \\
 & \hat{C}_1 = \hat{C}_2 = \hat{C}_5 \\
 & \left. \begin{aligned} \hat{C}_1 + \hat{C}_3 &= \frac{\pi}{2} \\ \hat{C}_4 + \hat{C}_5 &= \frac{\pi}{2} \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \hat{C}_1 = \hat{C}_5 &\Rightarrow \hat{C}_3 = \hat{C}_4 \\ CA_1 &= CA_2 = CA_3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta A_1CK = \Delta A_3CK \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \Rightarrow A_1K = A_3K \Rightarrow P \text{ mặt phẳng gương}
 \end{aligned}$$

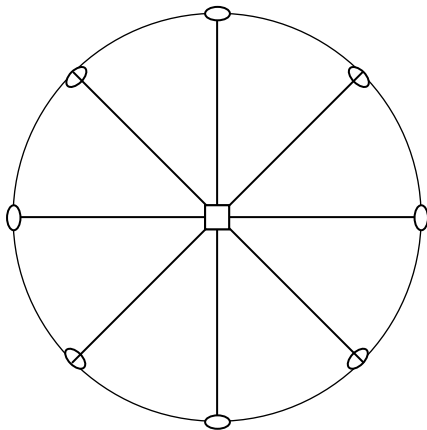
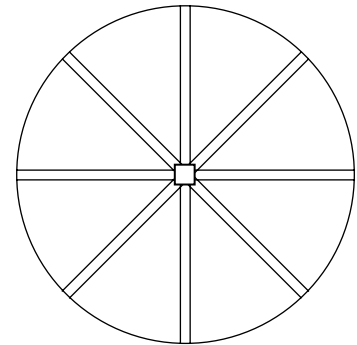
Hệ quả :

Một đa diện khi đã có tâm nghịch đảo thì tổng số mặt phẳng đối xứng phải bằng tổng số trục bậc chẵn. (mỗi mặt vuông góc một trục bậc chẵn)

IV. Định lý 4 :

Khi đã có một mặt phẳng đối xứng chứa một trục đối xứng bậc n thì phải có tất cả n mặt phẳng đối xứng trục làm giao tuyến.

Nếu có $L_4 \perp P \Rightarrow$ phải có 4 P chứa L_4 .



V. Định lý 5 :

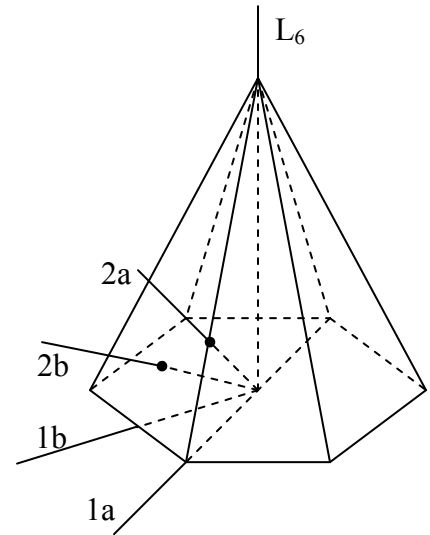
Khi đã có một trục $L_2 \perp L_n$ thì phải có tất cả n trục bậc $L_2 \perp L_n$

- Dùng các định luật về tổ hợp các yếu tố đối xứng cho phép ta từ 2, 3 yếu tố đối xứng để thấy, đã tìm được có thể suy được các yếu tố đối xứng khác.

§ 3. PHƯƠNG ĐƠN VÀ PHƯƠNG CÂN ĐỐI

I. Phương cân đối :

- Xét một hình tháp có tiết diện là lục giác đều. Lớp đối xứng của nó là L_6 . Ta nhận thấy :
 - Những phương vuông góc hoặc xiên góc với L_6 phải lặp lại một số lần quanh trục bậc 6.
- Trường hợp vuông góc với L_6 : các phương nằm trong mặt phẳng đối xứng sẽ lặp lại ba lần (1a), nằm ngoài mặt phẳng đối xứng sẽ lặp lại 6 lần (1b)
- Trường hợp xiên góc với L_6 : những phương nằm trong mặt phẳng đối xứng thì lặp lại sáu lần (2a), những phương nằm ngoài mặt phẳng đối xứng thì lặp lại 12 lần (2b).



Những phương lặp lại một số lần trong một đa diện do tác dụng của các yếu tố đối xứng → những phương cân đối.

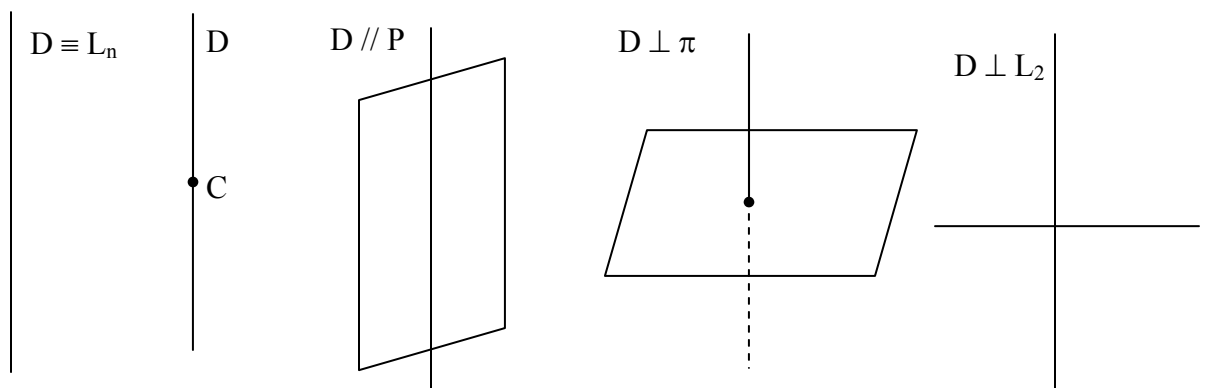
- Tất cả các phương cân đối tương đương là những phương suy được từ một phương cho trước qua tác dụng của các yếu tố đối xứng.
- Ở một tinh thể, các phương cân đối tương đương đối với nhau về cấu trúc → cùng tính chất vật lý, hoá học.

II. Phương đơn :

Một phương mà tác dụng của bất kỳ yếu tố đối xứng nào trong nhóm cũng không làm thay đổi vị trí của phương này → *phương đơn*.

Ví dụ : trục L_6 trong trường hợp trên là 1 phương đơn.

- Hình lập phương, hình cầu không có phương đơn.
- Do tính chất của phương đơn nên :
 - ❖ Phương đơn chỉ có thể trùng với một trục L_n nào đó mà không thể xiên góc hay vuông góc trừ trường hợp trục này là L_2 .
 - ❖ Phương đơn có thể qua tâm đối xứng.
 - ❖ Phương đơn có thể nằm trong một mặt phẳng đối xứng, hoặc vuông góc với mặt phẳng đối xứng chứ không thể xiên góc với mặt phẳng đối xứng.



§ 4. 32 LỚP ĐỐI XỨNG HAY 32 NHÓM ĐIỂM CỦA TINH THỂ

Giả sử có 3 yếu tố A, B, C. Hãy lập tất cả các tổ hợp của chúng sao cho 2 điều kiện sau không bị vi phạm:

+ Nếu đã có A thì không có B. (1)

+ Nếu đã có A thì phải có C. (2)

Nếu không có 2 điều kiện (1) và (2) thì ta có thể lập được 7 nhóm sau:

A, B, C, AB, AC, BC, ABC.

Do 2 điều kiện (1) và (2) ta chỉ còn 2 nhóm: B, AC.

Ta đã biết có các yếu tố đối xứng nguyên thủy C, L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_6 , L_{i4} , L_{i6} và P (thuộc 3 loại yếu tố đối xứng: tâm C, mặt phẳng đối xứng P và trục đối xứng L_n). Dùng định lý tổ hợp các yếu tố đối xứng đã biết và tính chất của phương đơn tương ứng với 2 điều kiện (1) và (2):

(1) Vị trí của các yếu tố đối xứng đối với phương đơn.

(2) Định lý tổ hợp các yếu tố đối xứng.

Ta có thể suy ra được các lớp đối xứng như sau:

1. Các dạng đối xứng có chứa phương đơn :

- **Tổ hợp thỏa mãn phương đơn trùng với trục đối xứng L_n :**

L_1 , L_2 ; L_3 , L_4 ; L_6 ; L_{i4} và L_{i6} .

- **Tổ hợp thỏa mãn đồng thời phương đơn trùng với trục đối xứng L_n và qua tâm C:**

$L_1C \rightarrow C$; $L_2C \rightarrow L_2PC$; L_3C ; $L_4C \rightarrow L_4PC$; $L_{i4}C \rightarrow L_{i4}PC$; $L_6C \rightarrow L_6PC$.

- **Tổ hợp thỏa mãn đồng thời phương đơn trùng với trục đối xứng L_n và nằm trong mặt đối xứng P:**

$L_1P \rightarrow P$; $L_2P \rightarrow L_22P$; $L_3P \rightarrow L_33P$; $L_4P \rightarrow L_44P$; $L_{i4}P \rightarrow L_{i4}2L_22P$.

$L_6P \rightarrow L_66P$; $L_{i6}P \rightarrow L_{i6}3L_23P$.

- **Tổ hợp thỏa mãn đồng thời phương đơn trùng với trục đối xứng L_n và vuông góc với mặt đối xứng π :**

$L_1\pi \rightarrow \pi$; $L_2\pi \rightarrow L_2C\pi$; $L_3\pi$; $L_4\pi \rightarrow L_4C\pi$; $L_{i4}\pi \rightarrow L_{i4}C\pi$; $L_6\pi \rightarrow L_6C\pi$.

- **Tổ hợp thỏa mãn đồng thời phương đơn trùng với trục đối xứng L_n và vuông góc với trục L_2 :**

$L_1L_2 \rightarrow L_2$; $L_2L_2 \rightarrow 3L_2$; $L_3L_2 \rightarrow L_33L_2$; $L_4L_2 \rightarrow L_44L_2$; $L_{i4}L_2 \rightarrow L_{i4}2L_22P$; $L_6L_2 \rightarrow L_66L_2$.

- **Tổ hợp thỏa mãn đồng thời phương đơn trùng với trục đối xứng L_n , mặt phẳng đối xứng và tâm C:**

L_2PC ; $3L_23PC$; L_33L_23PC ; L_44L_245PC ; L_66L_27PC .

Như vậy có 27 nhóm đối xứng chứa phương đơn được xếp thành các dạng sau:

- Dạng nguyên thủy: L_1 , L_3 , L_4 ; L_6 .

- Dạng nguyên thủy nghịch đảo: L_{i4} và L_{i6} .

- Dạng tâm: C; L_3C ; L_4PC ; L_6PC .

- Dạng mặt: P; L_22P ; L_33P ; L_44P ; $L_{i4}2L_22P$; L_66P ; $L_{i6}3L_23P$

- Dạng trục: L_2 ; $3L_2$; L_33L_2 ; L_44L_2 ; L_66L_2 .

- Dạng mặt trục: L_2PC ; $3L_23PC$; L_33L_23PC ; L_44L_245PC ; L_66L_27PC .

2. Các dạng đối xứng không có chứa phương đơn :

Các nhóm không có phương đơn gồm các nhóm sau:

- Dạng nguyên thủy: $4L_33L_2$.
- Dạng trục: $3L_4 4L_36L_2$.
- Dạng tâm: thêm C vào nhóm $4L_33L_2$, ứng với mỗi trục bậc 2 xuất hiện 1 mặt phẳng đối xứng P vuông góc với trục đó $\rightarrow 4L_33L_23PC$.
- Dạng mặt trục: thêm C vào nhóm $3L_4 4L_36L_2$, vuông góc với mỗi trục bậc 2 xuất hiện thêm 1 mặt phẳng đối xứng P vuông góc với trục đó $\rightarrow 3L_4 4L_36L_2 9PC$.
- Dạng mặt: thêm P chứa trục bậc 3 vào các nhóm: $4L_33L_2 \rightarrow 4L_33L_26P$.
 \Rightarrow Chỉ có 5 nhóm đối xứng không có phương đơn

Tất cả các trường hợp còn lại đều trùng với 1 trong 5 nhóm trên.

Vậy : Trong thế giới tinh thể chỉ có tất cả 32 nhóm đối xứng điểm (Còn gọi là 32 lớp đối xứng).

§ 5. CÁC HỆ TINH THỂ

Người ta phân 32 lớp đối xứng thành 7 hệ :

Hệ ba nghiêng, hệ một nghiêng, hệ trục thoi, hệ bốn phương, hệ sáu phương và hệ lập phương.

Bảy hệ này được xếp thành ba hạng đối xứng : hạng thấp, trung và cao.

A. Hạng thấp:

1. Hệ ba nghiêng : gồm lớp đối xứng L_1 và C.

- Ô mạng : khối hình bình hành có : $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Mọi đường thẳng đi qua tâm của hình đều là phương đơn.

2. Hệ một nghiêng : gồm lớp đối xứng P ; L_2 và L_2PC .

- Ô mạng : $a \neq b \neq c$ và $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Có vô số phương đơn thuộc P và L_2 cũng là phương đơn.

3. Hệ trục thoi : gồm lớp đối xứng : L_22P ; $3L_2$; $3L_23PC$.

- Ô mạng hình hộp chữ nhật : $a \neq b \neq c$ và $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Có ba phương đơn trùng với $3L_2$.

B. Hạng trung:

4. Hệ ba phương : L_3 ; L_3C ; L_3P ; L_33L_2 ; L_33L_23PC .

- Trục đối xứng cao nhất là L_3 . Phương đơn duy nhất L_3
- Ô mạng : $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

5. Hệ 4 phương : L_4 ; L_4PC ; L_44P ; L_44L_2 ; L_44L_25PC ; L_4L_{i4} ; và $L_{i4}2L_22P$.

- Trục đối xứng cao nhất L_4 . Phương đơn duy nhất L_4
- Ô mạng : $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

6. Hệ sáu phương : L_6 , L_6PC ; L_66P ; L_66L_2 ; L_66L_27PC ; L_{i6} và $L_{i6}3L_24P$.

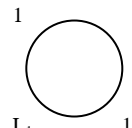
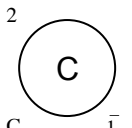
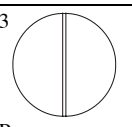
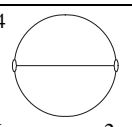
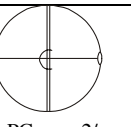
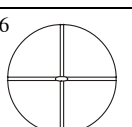
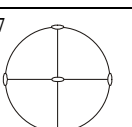
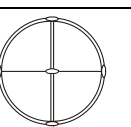
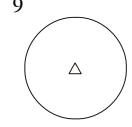
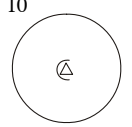
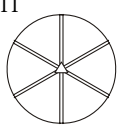
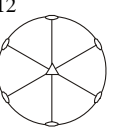
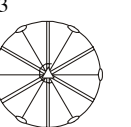
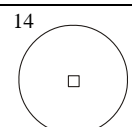
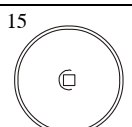
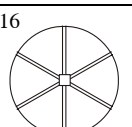
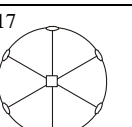
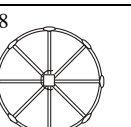
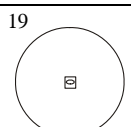
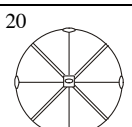
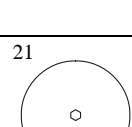
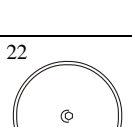

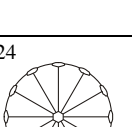
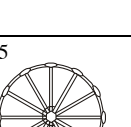
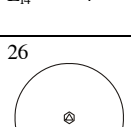
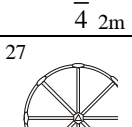
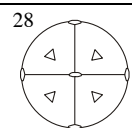
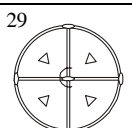
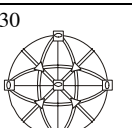
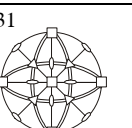
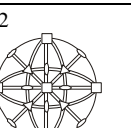
- Trục đối xứng cao nhất là L_6 . Phương đơn duy nhất L_6 .
- Ô mạng : $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

C. Hạng cao:

7 hệ lập phương : $4L_33L_2$; $4L_33L_23PC$; $4L_33L_2(3L_{i4})6P$; $3L_44L_36L_2$ và $3L_44L_36L_29PC$.

- Không có phương đơn.
- Ô mạng : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

D. Ký hiệu quốc tế của các lớp đối xứng :

Hạng	Hệ	Nguyên thủy	Tâm	Mặt	Trục	Mặt trục	Nguyên thủy nghịch đảo	Mặt nghịch đảo
THẤP	Ba nghiêng	 1 L_1 1	 2 C $\bar{1}$					
	Một nghiêng			 3 P m	 4 L_2 2	 5 L_2PC 2/m		
	Trục thoi			 6 L_2P 2m	 7 $3L_2$ 222	 8 $3L_23PC$ 2/m		
TRUNG	Ba phương	 9 L_3 3	 10 L_3C $\bar{3}$	 11 L_33P 3m	 12 L_33L_2 32	 13 L_33L_23PC $\bar{3}m$		
	Bốn phương	 14 L_4 4	 15 L_4PC 4/m	 16 L_44P 4m	 17 L_44L_2 42	 18 L_44L_25PC 4/m	 19 L_{4i} $\bar{4}$	 20 $L_{4i}2L_22P$ $\bar{4} 2m$
	Sáu phương	 21 L_6 6	 22 L_6PC 6/m	 23 L_66P 6m	 24 L_66L_2 62	 25 L_66L_26PC 6/m	 26 L_{6i} $\bar{6}$	 27 $L_{6i}3L_23P$ $\bar{6} 2m$
CAO	Lập phương	 28 $4L_33L_2$ 23	 29 $4L_33L_23PC$ $m\bar{3}$	 30 $4L_33L_2(3L_{4i})6P$ $4 3m$	 31 $3L_34L_46LL_2$ 432	 32 $3L_34L_46L_29PC$ $m\bar{3}m$		

Hình 14 : Hình chiếu nổi và ký hiệu quốc tế của 32 nhóm đối xứng điểm

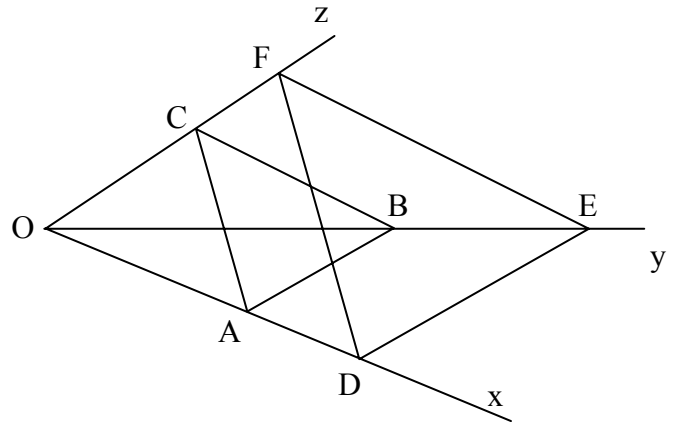
Chương IV: KÝ HIỆU TINH THỂ HỌC

§ 1. ĐỊNH LUẬT HAUY

1. Định luật: Tỷ số kép của các thông số do hai mặt bất kỳ của một tinh thể cắt trên ba cạnh gặp nhau bằng tỷ số của các số nguyên tương đối nhỏ.

2. Chứng minh:

* Các số nguyên: Giả sử có ba cạnh tinh thể cắt nhau tại O. Hai mặt tinh thể ABC và DEF cắt trên ba cạnh đó những đoạn OA, OB, OC, OD, OE, OF. Các đoạn thẳng này được gọi là những thông số.



Vì ABC và DEF là các mặt của tinh thể nên ta có :

$$OA = ra, OB = sb, OC = tc$$

$$OD = ua, OE = vb, OF = wc.$$

Với r, s, t, u, v, w là các số nguyên dương.

Lấy tỷ số kép của các thông số này, ta có :

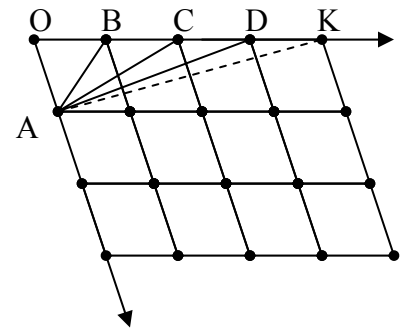
$$\frac{OA}{OD} : \frac{OB}{OE} : \frac{OC}{OF} = \frac{r}{u} : \frac{s}{v} : \frac{t}{w} = \frac{rvw}{uvw} : \frac{suw}{uvw} : \frac{tuv}{uvw}$$

⇒ rs, suw, tuv là những số nguyên

Ví dụ :

$$\frac{OD}{OA} : \frac{OE}{OB} : \frac{OF}{OC} = \frac{3}{1} : \frac{4}{2} : \frac{2}{1} = 6:4:4$$

* Các số nguyên tương đối nhỏ: Từ A ta có thể có các mặt AB, AC ... Nếu ta lấy tỷ số kép của $\frac{AK}{AB}$ thì được một số



khá lớn. Tuy nhiên AK không phải là mặt của các tinh thể thực vì các mặt của tinh thể thực bao giờ cũng ứng với những mặt mạng có mật độ nút cao, mà AF là mặt mạng có mật độ nút mạng thấp. Do đó các mặt tinh thể thực chỉ có thể là AB, AC và AD.

§ 2. KÝ HIỆU TINH THỂ

I. Ký hiệu mặt tinh thể :

1. Ký hiệu mặt: Để ký hiệu cho một mặt tinh thể, trước tiên ta chọn 3 cạnh tinh thể không song song với nhau làm trục tọa độ (Ox, Oy, Oz), nếu các cạnh này chưa gặp nhau thì ta tịnh tiến cho chúng gặp nhau tại một điểm, phép tịnh tiến này không làm thay đổi tỷ lệ giữa các thông số của mặt.

- Ta chọn một mặt tinh thể nào đó cắt ba cạnh Ox, Oy, Oz làm mặt đơn vị, ví dụ: $A_1B_1C_1$

Các đoạn OA_1, OB_1, OC_1 gọi là thông số đơn vị. Gọi mặt tinh thể ta cần xác định ký hiệu là $A_xB_xC_x$ và gọi (hkl) là ký hiệu của mặt đó thì ta có :

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{2} = \frac{4:3:6}{12} = 4:3:6$$

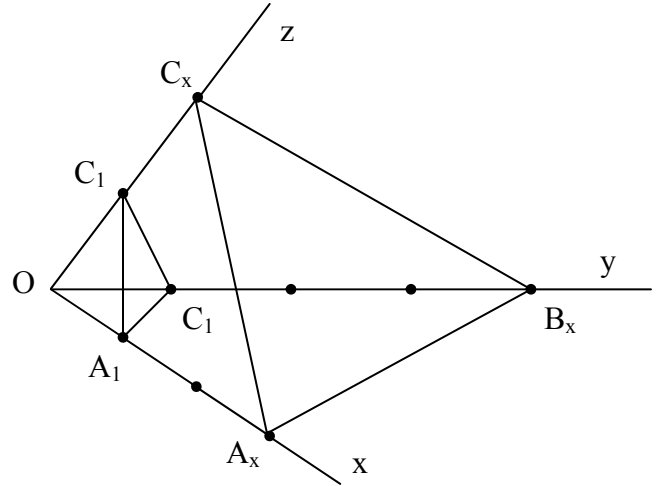
và $(hkl) = (436)$

2. Ký hiệu mặt đơn vị :

Ta có :

$$\frac{OA_1}{OA_1} : \frac{OB_1}{OB_1} : \frac{OC_1}{OC_1} = 1:1:1$$

\Rightarrow ký hiệu mặt đơn vị là (111)



3. Mặt cần tìm ký hiệu song song với một trục tọa độ bất kỳ :

Giả sử mặt $A_xB_xC_x // Ox$. Ta có :

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{OB_x} : \frac{1}{OC_x} = h:k:l$$

ký hiệu mặt này là $(0kl)$

* Tương tự đối với mặt $// Oy$, ký hiệu mặt đó là $(h0l)$

* Tương tự đối với mặt $// Oz$, ký hiệu mặt đó là $(hk0)$

Vậy : khi một mặt tinh thể song song với một trục tọa độ nào thì chỉ số ký hiệu ứng với trục đó bằng 0.

II. Ký hiệu cạnh tinh thể:

Muốn tìm ký hiệu một cạnh một cạnh (Δ) của tinh thể phải :

- Trước hết, tịnh tiến cạnh đó về gốc tọa độ O.
- Lấy một điểm M bất kỳ trên cạnh đó và xác định tọa độ (X, Y, Z) của nó trên ba trục.
- a_o, b_o, c_o là các thông số đơn vị trên ba trục tọa độ.

Khi đó : $\frac{X}{a_o} : \frac{Y}{b_o} : \frac{Z}{c_o} = r : s : t$

Và $[r s t]$: là ký hiệu cạnh của tam giác của tinh thể.

* Do đó : nếu một cạnh song song Ox :

$$\frac{X}{a_o} : \frac{Y}{b_o} : \frac{Z}{c_o} = \frac{X}{a_o} : \frac{0}{b_o} : \frac{0}{c_o} = [r 0 0]$$

Nếu chọn M trùng điểm mặt đơn vị cắt trục Ox thì M có tọa độ $(a_o, 0, 0)$

$\Rightarrow [r s t] = [1 0 0]$

§ 3. ĐỊNH TRỤC CHO TINH THỂ

Để tìm ký hiệu cho một mặt hay một cạnh tinh thể, trước hết ta phải xác định hệ trục tọa độ và mặt đơn vị. Các trục tọa độ này gọi là *trục tinh thể học*. Chúng được chọn song song với các cạnh tinh thể cắt nhau.

- Việc chọn trục tọa độ và xác định mặt đơn vị gọi là *phép định trục tinh thể*.

Ta gọi : $\alpha = (\overline{Oy}, \overline{Oz})$, $\beta = (\overline{Oz}, \overline{Ox})$, $\gamma = (\overline{Ox}, \overline{Oy})$

$$OA_1 = a_0, OB_1 = b_0, OC_1 = c_0$$

Các đại lượng α, β, γ và tỉ số kép : $\frac{a_0}{b_0} : \frac{b_0}{b_0} : \frac{c_0}{c_0} = a : 1 : c$ gọi là hằng số hình học của tinh thể.

1. Định trục cho tinh thể thuộc hệ ba nghiêng:

- Chọn ba phương song song ba cạnh cắt nhau làm trục tinh thể, trong đó trục Oz được chọn song song cạnh kéo dài nhất của tinh thể \Rightarrow ta có hệ trục tọa độ xiên góc: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ và các đoạn do mặt đơn vị cắt trên ba trục $a_0 \neq b_0 \neq c_0$.

Vậy hằng số hình học cần phải xác định sẽ là $\alpha, \beta, \gamma, a : 1 : c$.

2. Phép định trục cho các trường hợp hệ một nghiêng:

* Nhóm đối xứng : L_2, P, L_2PC .

Chọn trục L_2 hay pháp tuyến của mặt phẳng P làm Oy, còn lại Ox và Oz nằm trong mặt phẳng vuông góc L_2 hay mặt phẳng P. Do đó ta có : $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ và $a_0 \neq b_0 \neq c_0$. Hằng số hình học cần phải xác định của hệ tinh thể này là β và $a : 1 : b$.

3. Phép định trục cho tinh thể thuộc hệ trục thoi:

Nhóm đối xứng : $3L_2, 3L_23PC \dots \Rightarrow$ chọn ba phương đơn trùng với ba trục bậc hai hay trùng với pháp tuyến của các mặt phẳng đối xứng.

Do đó : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a_0 \neq b_0 \neq c_0 \Rightarrow$ hằng số hình học của hệ trục thoi là $a : 1 : c$

Nhận xét :

- Đối với tinh thể thuộc hệ hạng thấp, có thể có những cách định trục khác nhau. Cụ thể là có thể hoán vị các trục tinh thể học \rightarrow phép định trục không xác định. Muốn xác định phải xét đến cấu trúc.
- Các tinh thể thuộc hệ hạng thấp, mặt đơn vị luôn cắt các trục tinh thể ở những đoạn không bằng nhau \rightarrow thể hiện tính đối xứng thấp bắt nguồn từ cấu trúc.

4. Phép định trục cho các tinh thể thuộc hệ bốn phương:

- Hệ bốn phương luôn có những trục L_4 hay $L_{i4} \Rightarrow$ được chọn làm trục Oz; Ox và Oy được chọn trùng các trục L_2 hay pháp tuyến của các mặt phẳng chứa L_4 .

Do đó : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a_0 = b_0 \neq c_0$.

$$\Rightarrow a_0 : b_0 : c_0 = 1 : 1 : c$$

Vậy hằng số hình học chỉ còn c cần xác định.

5. Phép định trục cho các tinh thể thuộc hệ lập phương:

Luôn có hoặc : $3L_4, 3L_2, 3L_{i4} \rightarrow$ chọn làm trục tinh thể học thông số đơn vị trên ba trục này luôn bằng nhau.

Do đó : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a_0 = b_0 = c_0$.

\Rightarrow biểu thức ký hiệu mặt cho các tinh thể thuộc hệ lập phương trở nên rất đơn giản :

$$h : k : l = \frac{a_o}{OA_x} : \frac{b_o}{OB_x} : \frac{c_o}{OC_x} = \frac{a_o}{OA_x} : \frac{a_o}{OB_x} : \frac{a_o}{OC_x} = \frac{1}{OA_x} : \frac{1}{OB_x} : \frac{1}{OC_x}$$

6. Phép định trục cho các tinh thể thuộc hệ ba phương và sáu phương:

Chọn bốn trục tinh thể : Ox, Oy, Oz, Ou. Người ta chọn Oz luôn trùng bậc ba hay bậc sáu; Ox, Oy, Ou trùng với $3L_2$ hoặc ba pháp tuyến của ba mặt đối xứng.

Do đó : thông số trên ba trục Ox, Oy, Oz bằng nhau.

Mặt đơn vị : - có thể cắt cả bốn trục.

- có thể cắt ba trục và song song với một trục.

Ký hiệu mặt : (hkl)

$$h + k + l = 0, \quad l = -(h + k)$$

§ 4. CÔNG THỨC LIÊN HỆ GIỮA KÝ HIỆU MẶT VÀ KÝ HIỆU CẠNH

➤ Nếu cạnh [r s t] nằm trong mặt tinh thể (h k l) thì chúng liên hệ nhau bởi công thức :

$$hr + ks + lt = 0$$

Nếu [r s t] là giao tuyến của hai mặt phẳng đã biết, ký hiệu (abc) và (a'b'c') thì ta có thể xác định được [r s t]. Ta có :

$$ar + bs + ct = 0$$

$$a'r + b's + c't = 0$$

$$\Rightarrow r : s : t = (bc' - b'c) : (a'c - ac') : (ab' - a'b)$$

Ví dụ : tìm ký hiệu [r s t] cho một cạnh là giao tuyến của hai mặt phẳng [100] và (100).

Theo quy tắc ta có :

$$r : s : t = 0 : 0 : 1$$

$$\Rightarrow [r s t] = [001]$$

➤ Tương tự, nếu một mặt tinh thể (h k l) chưa biết mà có chứa (hay song song) hai cạnh đã biết ký hiệu [m n p] và [m' n' p']. Ta có :

$$h : k : l = (np' - n'p) : (pm' - p'm) : (mn' - m'n).$$

§ 5. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH KÝ HIỆU CÁC MẶT CHO TINH THỂ .

Sau khi dùng giác kế đo được tọa độ cầu φ và ρ cho các mặt của một tinh thể, ta có thể xác định chính xác các mặt này bằng nhiều phương pháp khác nhau. Sau đây là hai phương pháp thường dùng:

1. Phương pháp dùng công thức :

- Dùng qui tắc định trục tinh thể và mặt đơn vị theo các hệ tinh thể khác nhau.
- Giả sử có một tinh thể thuộc hệ trục thoi, ta sẽ dùng qui tắc định trục của hệ trục thoi \Rightarrow ba trục tinh thể trùng Ox, Oy, Oz. Khi đó mặt (0 0 1) là mặt nằm ngang có tọa độ cực $p_{001} = 0^\circ$; các mặt (1 0 0) và (0 1 0) nằm ở vị trí thẳng đứng và có tọa độ cực $p_{100} = 90^\circ$, $p_{010} = 90^\circ$, hai mặt này phải vuông góc với nhau, do đó nếu ta đặt kinh tuyến gốc qua mặt (010) tức $\varphi_{010} = 0$ thì $\varphi_{100} = 90^\circ$.
- Các giá trị về tọa độ cầu của tất cả các mặt đã đo được bằng giác kế ta sẽ đưa lên lưới Vulf sau khi đã hiệu chỉnh theo tọa độ của các mặt (100), (010), (001).

- Sau đó chọn mặt đơn vị là mặt cắt của cả ba trục tọa độ. Tọa độ cầu của mặt này sẽ là φ_{111} và ρ_{111}

Gọi mặt x cần xác định ký hiệu (h k l) có tọa độ cầu là φ_x, ρ_x . Ta có :

$$h : k : l = \frac{\sin \varphi_x}{\sin \varphi_{111}} : \frac{\cos \varphi_x}{\cos \varphi_{111}} : \frac{\cot g \rho_x}{\cot g \rho_{111}}$$

Trường hợp biết (h k l) của một mặt x nào đó, cần xác định φ_x, ρ_x thì ta dùng công thức :

$$\cot g \varphi_x = \frac{h}{k} \cot g \varphi_{111}; \cot g \rho_x = \frac{l}{h} \sin \varphi_x = \frac{\cot g \rho_{111}}{\sin \varphi_{111}} = \frac{1}{k} \cos \varphi_x \frac{\cot g \rho_{111}}{\cos \varphi_{111}}$$

* Đối với tinh thể hệ bốn phương :

- Dựa theo qui tắc định trục , ta chọn các mặt (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1).
- Mặt đơn vị là mặt có $\varphi_{111} = 45^\circ$.
- Ký hiệu của một mặt x bất kỳ :

$$h : k : l = \frac{\sin \varphi_x}{\sin 45^\circ} : \frac{\cos \varphi_x}{\cos 45^\circ} : \frac{\cot g \rho_x}{\cot g \rho_{111}} = \sin \varphi_x : \cos \varphi_x : \left(\frac{\text{tg} \rho_{111}}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\text{tg} \rho_x} \right)$$

- Bài toán ngược : $\text{tg} \varphi_x = \frac{h}{k}$

$$\cot g \rho_x = \frac{h}{k} \sqrt{2} \cot g \rho_{111} \cdot \sin \varphi_x = \frac{1}{k} \sqrt{2} \cot g \rho_{111} \cos \varphi_x$$

* Đối với tinh thể hệ lập phương :

- Tọa độ cầu của mặt đơn vị : $\varphi_{111} = 45^\circ, \rho_{111} = 54^\circ 44'$
 $\Rightarrow \sin \varphi_{111} = \cos \rho_{111} = \cot g \rho_{111} = 0.7$

Do đó : $h : k : l = \sin \varphi_x : \cos \varphi_x : \cot g \rho_x$

- Bài toán ngược :

$$\text{tg} \varphi_x = \frac{h}{k}, \quad \text{tg} \rho_x = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{l}$$

2. Phương pháp cosin :

- Gọi λ_o, μ_o, ψ_o là góc tạo bởi pháp tuyến của mặt đơn vị với các trục tọa độ.
- Gọi λ, μ, ψ là góc tạo bởi pháp tuyến của mặt x có ký hiệu (hkl) cần tìm với các trục tọa độ.

Ta có :

$$h : k : l = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_o} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_o} : \frac{\cos \psi}{\cos \psi_o}$$

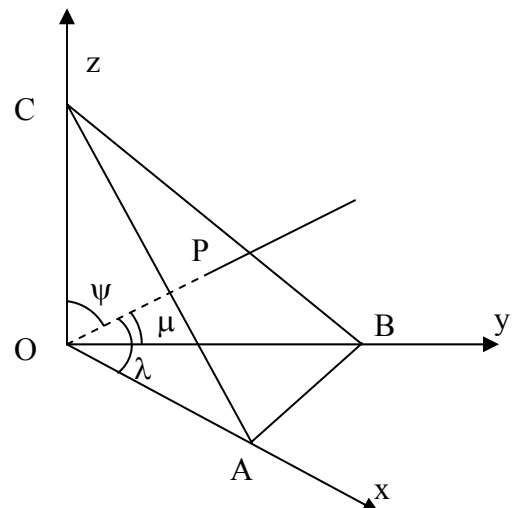
* Giả sử có một mặt tinh thể cắt ba trục tọa độ tại A, B, C.

OP là pháp tuyến của mặt này kẻ từ O; góc giữa OP với ba trục (Ox, OP) = λ , (Oy, OP) = μ , (Oz, OP) = ψ .

Ta có :

$$OA = \frac{OP}{\cos \lambda}, OB = \frac{OP}{\cos \mu}, OC = \frac{OP}{\cos \psi}$$

$$OA : OB : OC = \frac{1}{\cos \lambda} : \frac{1}{\cos \mu} : \frac{1}{\cos \psi}$$



Đối với mặt đơn vị, ta có :

$$a_o : b_o : c_o = \frac{1}{\cos \lambda} : \frac{1}{\cos \mu} : \frac{1}{\cos \psi}$$

Do đó :

$$h : k : l = \frac{a_o}{OA} : \frac{b_o}{OB} : \frac{c_o}{OC} = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_o} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_o} : \frac{\cos \psi}{\cos \psi_o}$$

Tóm lại : để xác định ký hiệu mặt cho tinh thể, ta phải tiến hành các bước sau đây :

1. Đo tọa độ cầu cho các mặt bằng giác kế.
2. Đưa các mặt lên hình chiếu nổi bằng lưới Vulf.
3. Định trục cho tinh thể, chọn trục tọa độ và mặt đơn vị, xác định hằng số hình học của tinh thể :

$$\alpha, \beta, \gamma, a : 1 : c$$

4. Đo các góc λ, μ, ψ cho các mặt (dùng hình chiếu nổi và lưới Vulf).
5. Tính (h k l) cho từng mặt theo công thức đã biết.

Chương VI: NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ HÌNH HỌC CẤU TRÚC TINH THỂ

§ 1. MẠNG KHÔNG GIAN

I. Tính tuần hoàn mạng :

Tất cả mọi nút của mạng đều suy được từ một nút gốc bằng những phép tịnh tiến :

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

với n_1, n_2, n_3 là những số nguyên nào đó.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ là 3 vectơ tịnh tiến nhưng không đồng phẳng.

Qua ba vectơ tịnh tiến đó thì tác dụng lên một nút mạng ta sẽ nhận được một hệ thống nút, chúng nằm trên đỉnh một hệ thống vô hạn những ô mạng giống nhau với ba cạnh là $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

- Các phép tịnh tiến \vec{T} là các phép tịnh tiến bảo toàn mạng \rightarrow mạng không gian là vô hạn và có tính tuần hoàn ba chiều.

II. Ký hiệu một nút, một chuỗi, một mạng :

* Ký hiệu một nút :

- Một nút bất kỳ của mạng liên hệ với gốc bằng một vectơ tịnh tiến :

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

Tọa độ của nút đó trên ba trục tọa độ là : n_1a, n_2b, n_3c . Nếu a, b, c là độ dài đơn vị trên ba trục thì tọa độ của nút là $n_1, n_2, n_3 \Rightarrow$ ký hiệu nút đó là $\{[n_1 n_2 n_3]\}$ nếu $n_i < 0 \Rightarrow$ ký hiệu \bar{n}_i

với $i = 1, 2, 3$.

* Ký hiệu một chuỗi :

Qua gốc kẻ đường thẳng song song với chuỗi nói trên. Ngoài gốc ra, nút gần gốc nhất nằm trên đường thẳng có ký hiệu $\{[u v w]\}$ thì chuỗi mạng này có ký hiệu $\{u v w\}$

* Ký hiệu một mặt mạng :

- Ký hiệu của một mặt mạng hay một họ mặt mạng song song nhau, ta chọn mặt nào đó nằm trong họ này gần gốc nhất. Giả sử mặt này cắt ba trục tọa độ theo thông số n_1a, n_2b, n_3c .

Ta lập tỉ số kép :

$$\frac{a}{n_1a} : \frac{b}{n_2b} : \frac{c}{n_3c} = \frac{1}{n_1} : \frac{1}{n_2} : \frac{1}{n_3} = \frac{n_2n_3}{n_1n_2n_3} : \frac{n_1n_3}{n_1n_2n_3} : \frac{n_1n_2}{n_1n_2n_3}$$

$$h : k : l = n_2n_3 : n_1n_3 : n_1n_2$$

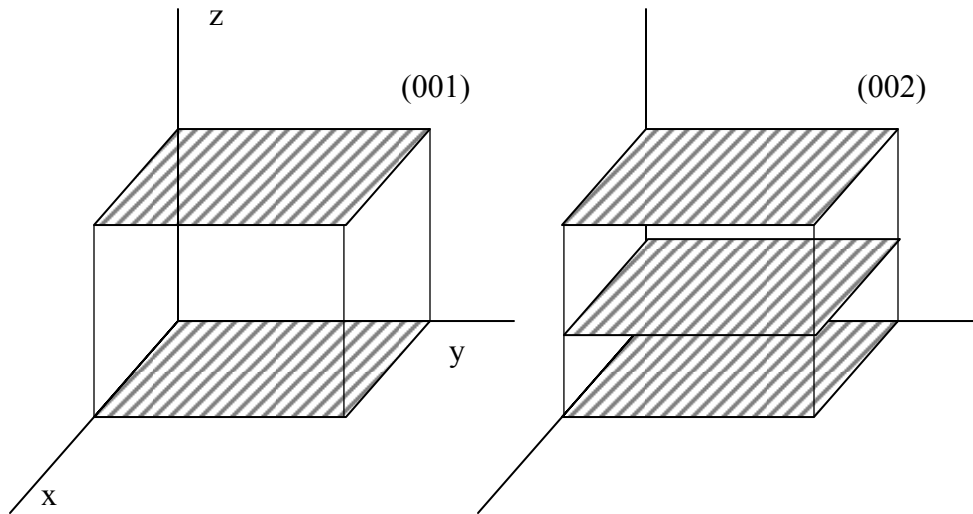
$\Rightarrow (h k l)$: chỉ số Miller (do Miller đề xuất)

- Trong một họ mặt mạng, khoảng cách giữa hai mặt lân cận nhau được gọi là thông số mặt mạng và được ký hiệu d . Họ mặt mạng có ký hiệu $(h k l)$ thì thông số mạng là d_{hkl} .

- Ký hiệu mặt mạng thể hiện :

- Vị trí tương đối của mặt mạng đối với các trục của tinh thể.

- Số mặt song song cắt trục trong phạm vi của mỗi đơn vị dài trên trục



Do đó : nếu họ mặt mạng có ký hiệu $(0\ 0\ 1)$ có thông số $d=c$ thì họ mặt mạng $(0\ 0\ 2)$ có $d = \frac{c}{2}$.

Công thức liên hệ giữa d với hkl và a, b, c :

- d_{hkl} là đại lượng quan trọng trong các phép tính toán cấu trúc.
- Xét trường hợp $Ox \perp Oy \perp Oz$; thông số của họ mặt hkl là d_{hkl} , hkl cắt ba trục tọa độ theo độ dài $a/h, b/k, c/l$ kể từ O ; a, b, c : độ dài đơn vị.

Phương trình của mặt phẳng $(h\ k\ l)$:

$$\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z = 1$$

hay $Ax + By + Cz = 1$

phương trình của đường thẳng kẻ từ $O \perp$ mặt phẳng $(h\ k\ l)$

$$\frac{x}{A} = \frac{y}{B} = \frac{z}{C} = m$$

$$\Rightarrow x = mA, y = mB, z = mC$$

$H \in \vec{On}$ và $H \in mp\ hkl \Rightarrow$ thỏa cả hai phương trình : tọa độ $H(x_H, y_H, z_H)$:

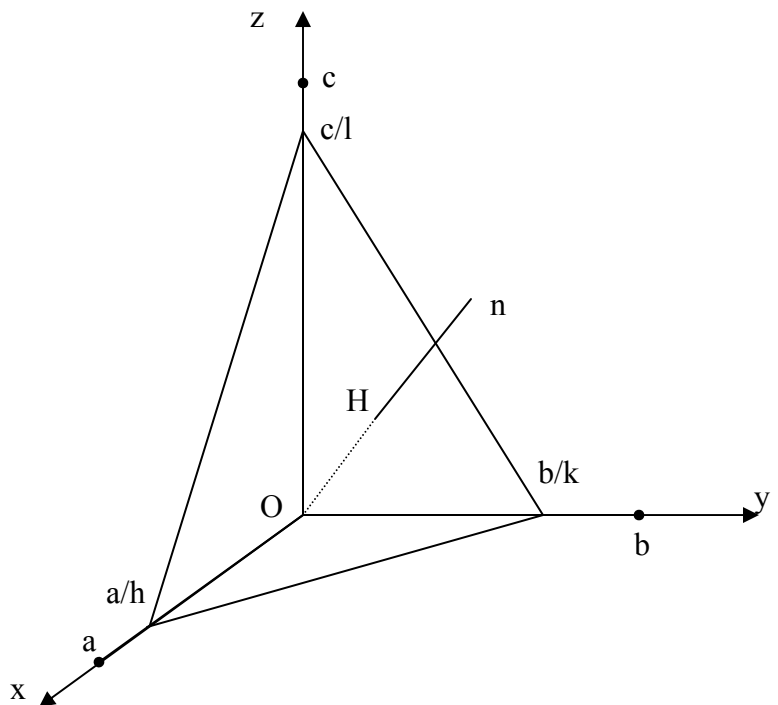
$$\Rightarrow Ax_H + By_H + Cz_H = 1$$

$$x_H = mA, y_H = mB, z_H = mC$$

$$\Rightarrow mA^2 + mB^2 + mC^2 = 1$$

$$m = \frac{1}{A^2 + B^2 + C^2}$$

$$x_H = \frac{A}{A^2 + B^2 + C^2}, y_H = \frac{B}{A^2 + B^2 + C^2}, z_H = \frac{C}{A^2 + B^2 + C^2}$$



$$d_{hkl} = OH = \sqrt{x_H^2 + y_H^2 + z_H^2} = \sqrt{\frac{A^2 + B^2 + C^2}{(A^2 + B^2 + C^2)^2}} = \frac{1}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

hệ thức này được dùng cho ô mạng tinh thể thuộc hệ trực thoi.

* Trường hợp hệ lập phương $a = b = c$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

* Trường hợp hệ bốn phương $a = b \neq c$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

* Trường hợp hệ ba phương và sáu phương : $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

§ 2. Ô MẠNG CƠ SỞ. 14 MẠNG BRAVAIS HAY 14 NHÓM TÍNH TIẾN

I. Ô mạng cơ sở :

Qua ba vectơ $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ không đồng phẳng hoàn toàn xác định một mạng, đó là một hệ thống vô hạn các nút. Chúng chiếm vị trí đỉnh của các hình hộp nhỏ xác định bởi ba cạnh a, b, c ; các hình hộp chồng khít lên nhau và kéo dài vô hạn trong không gian. Các hình hộp đó gọi là ô mạng.

- Có rất nhiều cách chọn $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \Rightarrow$ có nhiều cách chọn ô mạng khác nhau. Trong số các ô mạng này chỉ có một và chỉ một ô mạng được gọi là ô cơ sở.
- Ô cơ sở là ô mạng thỏa mãn các điều kiện :
 - . Cùng hệ với hệ của toàn mạng (tức hệ tinh thể).
 - . Số cạnh bằng nhau và số góc (giữa các cạnh) bằng nhau của ô mạng phải nhiều nhất.
 - . Nếu có góc vuông giữa các cạnh thì số góc đó phải nhiều nhất.
 - . Sau khi thỏa mãn các điều kiện trên, thì phải thỏa mãn điều kiện thể tích ô mạng là nhỏ nhất.

Khi chọn ô cơ sở phải dùng các nguyên tắc định trực tinh thể để đảm bảo tính thống nhất về cách biểu diễn hình học giữa tinh thể và mạng của nó. Do đó ô mạng phải có cạnh trùng của các trục tinh thể học và có độ dài bằng những bước tịnh tiến ngắn nhất nằm trên trục này.

Với bảy hệ tinh thể, ta có bảy dạng ô cơ sở khác nhau :

- Hệ ba nghiêng : ba cạnh ô mạng song song ba trục tinh thể, ô mạng cơ sở là hình hộp có ba cạnh đều nghiêng và không bằng nhau và có thể tích nhỏ nhất.

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma, a \neq b \neq c$$

- Hệ một nghiêng : chọn b là vectơ tịnh tiến song song L_2 (hoặc vuông góc mặt phẳng đối xứng) duy nhất. Chọn a, c là hai vectơ tịnh tiến có độ dài khác nhau và \vec{a}, \vec{c} thuộc mặt phẳng \bar{P} . Ô mạng có đặc điểm :

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta, \quad a \neq b \neq c$$

- Hệ trực thoi : ba cạnh là ba vectơ song song $3L_2$ hoặc một cạnh song song L_2 , hai cạnh kia vuông góc hai mặt phẳng đối xứng. Ô mạng có dạng hình hộp chữ nhật.

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad a \neq b \neq c$$

- Hệ ba phương : Ô cơ sở là một hình mặt thoi, có ba cạnh xiên góc với ba trục bậc ba và tương đương nhau quanh trục bậc ba này.

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, \quad a = b = c$$

- Hệ bốn phương : lấy vectơ tịnh tiến trùng L_4 hay L_{i4} làm c, lấy hai vectơ tịnh tiến dài bằng nhau, vuông góc nhau và nằm trong mặt phẳng vuông góc c làm cạnh a, b

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad a = b \neq c$$

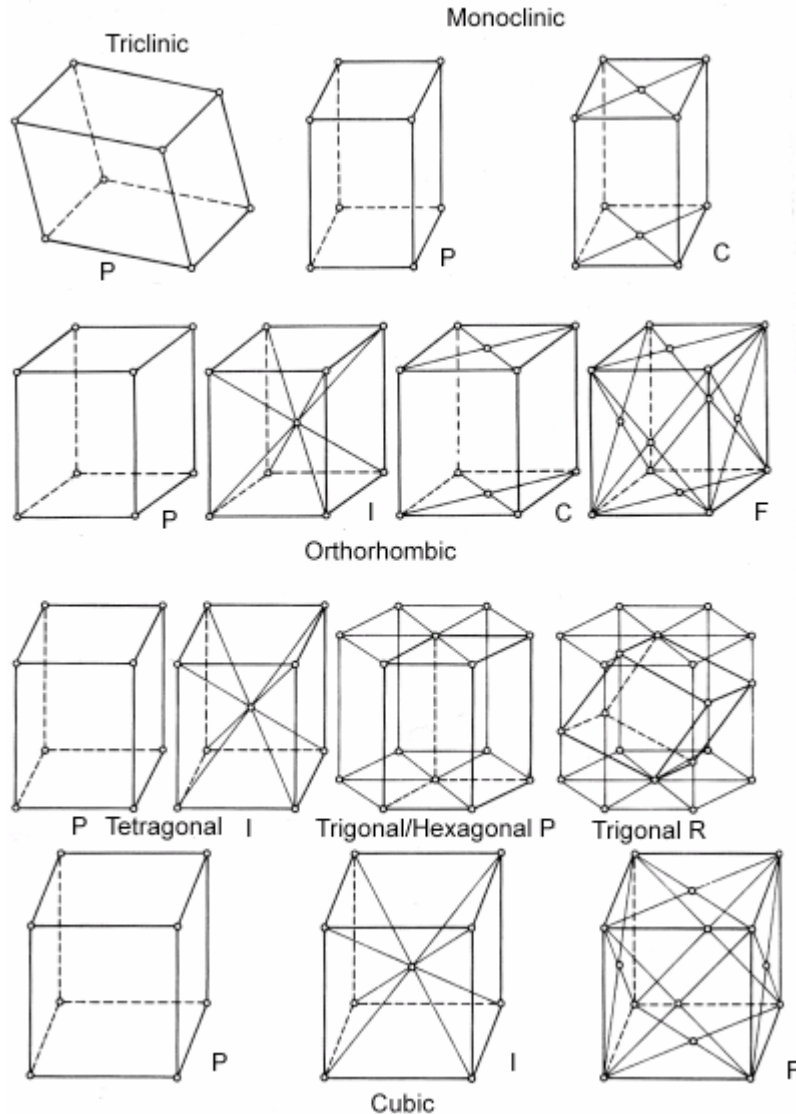
- Hệ sáu phương : chọn vectơ tịnh tiến nằm trên trục L_6 hay L_{i6} làm cạnh c, hai cạnh a, b là hai vectơ tịnh tiến vuông góc với c và tạo với nhau một góc 120° . Tuy nhiên ô mạng này chưa phải ô cơ sở vì chưa thể hiện được tính đối xứng của tinh thể (chưa có trục L_6); phải gộp ba ô này với nhau để có một ô mạng hình trụ sáu phương mới được ô mạng cơ sở.

II. 14 mạng Bravais.

- Bảy ô cơ sở ở trên là ô cơ sở của các mạng Bravais thuộc bảy hệ tinh thể khác nhau.
- Nếu các nút mạng chỉ phân bố ở đỉnh của ô mạng \rightarrow ô cơ sở của mạng Bravais loại nguyên thủy (ký hiệu P). Các vectơ tịnh tiến đặc trưng cho mạng nguyên thủy là $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ trùng cạnh ô nguyên thủy.
- Nếu ngoài vị trí đỉnh, nút mạng còn phân bố ở cả tâm của hai đáy nào đó của ô mạng \rightarrow ô cơ sở loại tâm đáy. Tùy theo hai đáy nhận trục a, b, hay c làm phương thẳng đứng của mình mà ta có A, B, hay C. Ngoài ba vectơ $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ còn có thêm một vectơ \vec{d} .
- Nếu nút mạng còn phân bố ở cả tâm của ô cơ sở ta có ô cơ sở loại tâm khối I. Các vectơ tịnh tiến $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ và \vec{i} .
- Nếu nút mạng phân bố ở tâm của các mặt \rightarrow loại tâm mặt F. Các vectơ tịnh tiến là $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ và $\vec{d}, \vec{e}, \vec{f}$.
Với $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ là ba vectơ trùng ba cạnh ô mạng.
 $\vec{d}, \vec{e}, \vec{f}$ là ba vectơ trùng ba nửa đường chéo mặt; \vec{i} : vectơ trùng nửa đường chéo khối.
- Thực ra chỉ cần ba vectơ tịnh tiến không đồng phẳng là đủ xác định một mạng không gian. Mỗi loại mạng Bravais cũng chỉ cần có ba vectơ tịnh tiến đặc trưng cơ bản, ngắn nhất. Các vectơ tịnh tiến còn lại là tổ hợp khác nhau được xây dựng trên ba vectơ cơ bản này.
- . Đối với mạng nguyên thủy, ba vectơ cơ bản là ba cạnh của ô cơ sở ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$).
- . Đối với mạng tâm đáy : là $\vec{d}, \vec{a}, \vec{c}$ hay $\vec{d}, \vec{b}, \vec{c}$.
- . Đối với mạng tâm khối : \vec{i} và hai cạnh bất kỳ trong ba cạnh.
- . Đối với tâm mặt : ba nửa chéo mặt $\vec{d}, \vec{e}, \vec{f}$.
- Số nút chứa trong một ô mạng :

- . Mạng nguyên thủy : $8 \text{ nút} \times \frac{1}{8} = 1 \text{ nút}$
- . Mạng tâm khối : $8 \text{ nút} \times \frac{1}{8} + 1 \text{ nút} = 2 \text{ nút}$
- . Tâm mặt : $8 \text{ nút} \times \frac{1}{8} + 6 \text{ nút} \times \frac{1}{2} = 4 \text{ nút}$
- . Tâm đáy : $8 \text{ nút} \times \frac{1}{8} + 2 \text{ nút} \times \frac{1}{2} = 2 \text{ nút}$
- Có tất cả 14 loại mạng Bravais :

CÁC MẠNG BRAVAIS

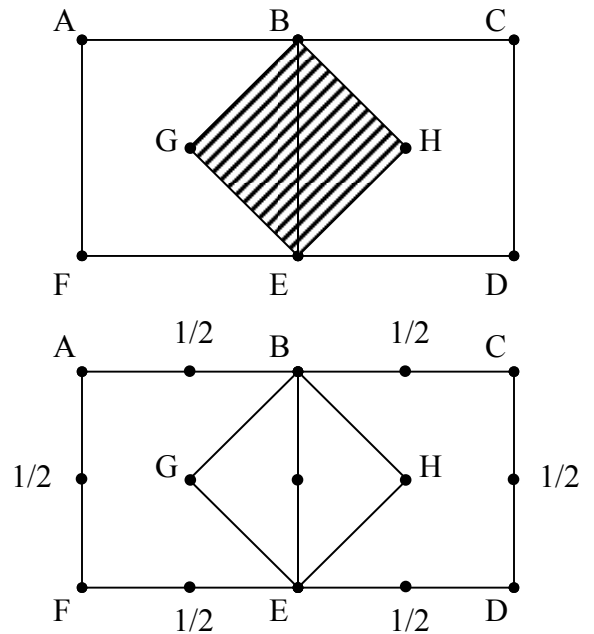


Có bảy hệ \times bốn loại ô mạng khác nhau \Rightarrow sẽ có 28 mạng Bravais khác nhau. Nhưng Bravais đã chứng minh rằng chỉ có 14 kiểu mạng Bravais, các kiểu khác đều quy về một trong 14 kiểu trên.

Ví dụ : Hệ bốn phương không có ô cơ sở Bravais tâm đáy và tâm mặt :

a) Giả sử ta có ô mạng bốn phương tâm đáy (C). Ta lấy hai ô mạng cạnh nhau và biểu diễn chúng trên mặt phẳng vuông góc L_4 . Ta thấy BHEG mới là ô cơ sở nguyên thủy vì thỏa tính chất của ô cơ sở có thể tích nhỏ nhất.

b) Tương tự giả sử có ô mạng bốn phương tâm mặt $F <$ ô cơ sở tâm khối BHGE mới là ô cơ sở.

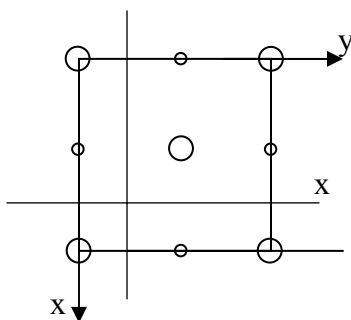


§ 3. CÁC YẾU TỐ ĐỐI XỨNG TRONG MẠNG

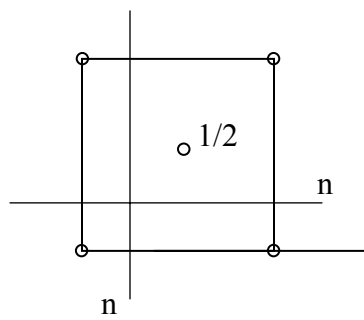
Trong hình học tinh thể vĩ mô, các yếu tố đối xứng của tinh thể là C, mặt phẳng P, $L_1, L_{i1}, L_2, L_3, L_4, L_{i4}, L_6, L_{i6}$. Trong hình học tinh thể vi mô, ngoài các yếu tố đối xứng này, nhờ có tính chất tuần hoàn mạng, mạng còn có thêm các yếu tố đối xứng mới : mặt ảnh trượt và trục xoắn.

1. Mặt ảnh trượt (m): là một tập hợp gồm một mặt đối xứng gương P và một phép tịnh tiến song song P và tác dụng đồng thời. Có năm loại ảnh trượt :

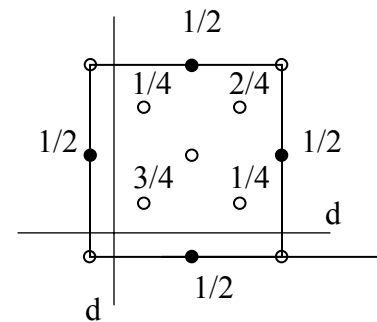
- Các mặt ảnh trượt a, b, c : chứa phép tịnh tiến song song các trục tinh thể Ox, Oy, Oz tương ứng và có bước tịnh tiến bằng $\frac{1}{2} a, \frac{1}{2} b, \frac{1}{2} c$.



NaCl



α -Fe



Kim cương

- Mặt n : chứa phép tịnh tiến song song đường chéo mặt của ô mạng và có bước tịnh tiến bằng $\frac{1}{2}$ chéo mặt tức là $\frac{1}{2} (b+c)$ hay $\frac{1}{2} (a+b)$ hay $\frac{1}{2} (a+c)$. Mặt d : chứa phép tịnh tiến

song song đường chéo mặt của ô mạng và có bước tịnh tiến bằng $\frac{1}{4}(a+b)$ hay $\frac{1}{4}(b+c)$ hay $\frac{1}{4}(a+c)$.

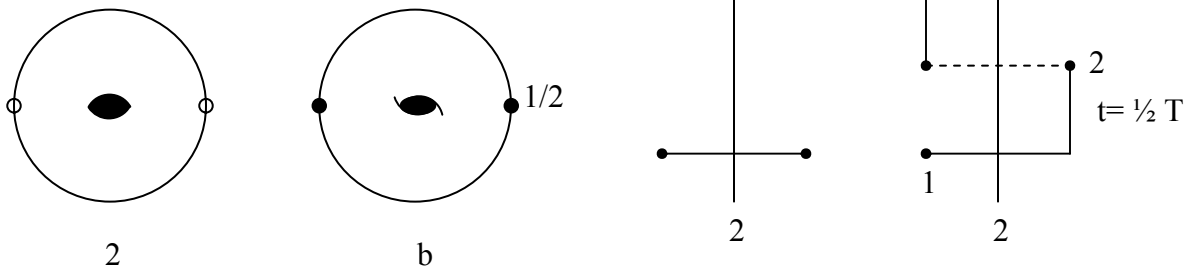
2. Trục xoắn :

- Là một tập hợp gồm một trục đối xứng xoay thông thường và một phép tịnh tiến song song với trục tác dụng đồng thời.

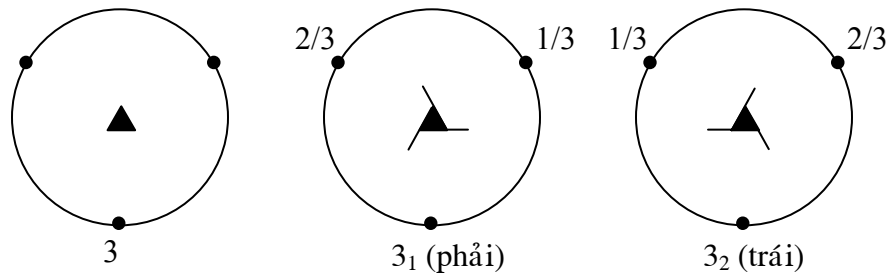
- Có hai trục xoắn sau : $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

Các trục xoắn này khác nhau về bậc (ví dụ : $2_1, 3_1, 3_2, \dots$) về chiều xoay phải (ví dụ : $3_1, 4_1, 6_1, 6_2, \dots$) xoay trái (ví dụ : $3_2, 4_3, 6_4, 6_5$) và về độ dài bước tịnh tiến.

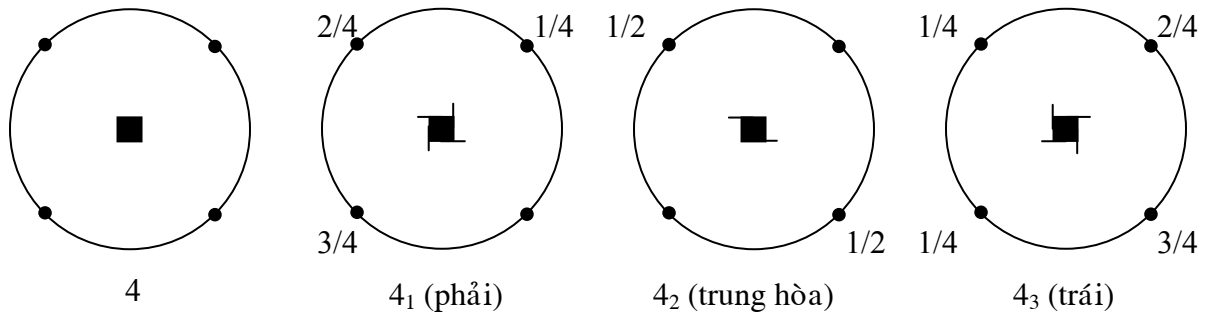
• $2_1 = 2 + \frac{1}{2} T$



• $3_1 = 3 + \frac{1}{3} T$ (quay phải) ; $3_2 = 3 + \frac{2}{3} T$ (quay trái)



• $4_1 = 4 + \frac{1}{4} T$ (phải) ; $4_2 = 4 + \frac{1}{2} T$ (trung hòa)



$$4_3 = 4 + \frac{1}{4} T \text{ (trái)}$$

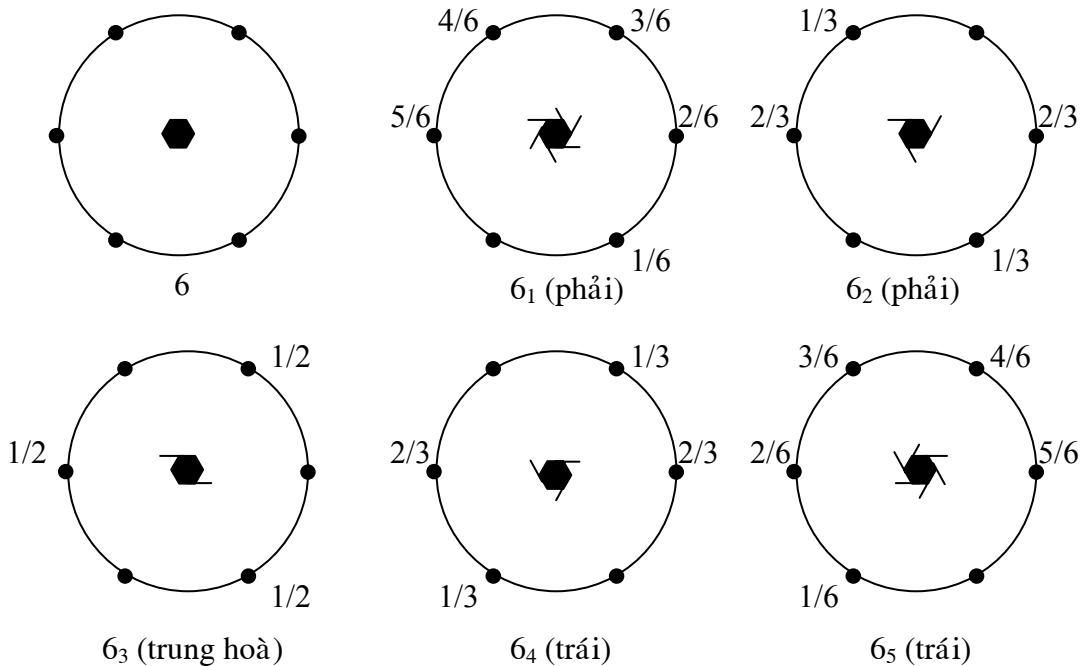
$$6_1 = 6 + \frac{1}{6} T \text{ (phải)}$$

$$6_2 = 6 + \frac{1}{3} T \text{ (phải)}$$

$$6_3 = 6 + \frac{1}{2} T \text{ (trung hòa)}$$

$$6_4 = 6 + \frac{1}{3} T \text{ (trái)}$$

$$6_5 = 6 + \frac{1}{6} T \text{ (trái)}$$



Các bước trượt của trục xoắn và của mặt ảnh trượt rất nhỏ, cỡ Å, do đó có thể bỏ qua trong quan sát vĩ mô. Đó là lý do trong hình học tinh thể vĩ mô, tất cả các trục xoắn, mặt ảnh trượt đều thể hiện như các trục và mặt phẳng đối xứng thông thường.

§ 4. MẠNG NGƯỢC

Cho một mặt thuận có ba vectơ cơ sở $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Ta biểu diễn họ mặt mạng song song mặt (\vec{b}, \vec{c}) tức họ mặt (100) bằng một vectơ \vec{a}^* vuông góc mặt phẳng (\vec{b}, \vec{c}) và $a^* = \frac{1}{d_{100}}$. Gọi Oa_1 là hình chiếu của \vec{a} trên pháp tuyến của mặt (1 0 0) tức $Oa_1 = d_{100}$, ta có :

$$\vec{a}^* \cdot \overline{Oa_1} = 1$$

chọn chiều \vec{a}^* sao cho $\vec{a}^*, \vec{b}, \vec{c}$ lập thành tam diện thuận.

Tất cả các điều kiện trên cho phép ta có

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1; \quad \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0; \quad \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$$

Tương tự ta thành lập các vectơ \vec{b}^* và \vec{c}^* sao cho :

$$\begin{aligned} \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \quad ; & \quad \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 & \quad ; & \quad \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 & \quad ; & \quad \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 & \quad ; & \quad \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \end{aligned}$$

Mạng được xây dựng trên ba vectơ $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ được gọi là *mạng ngược* của mạng thuận $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ đã cho.

Gọi V là thể tích của ô mạng thuận, ta có :

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = |\vec{a}| |\vec{b} \wedge \vec{c}| \cos\theta$$

$$\text{Do đó } \overline{Oa_1} = \frac{V}{|\vec{b} \wedge \vec{c}|} = \frac{V}{\text{diện tích}(\vec{b}, \vec{c})}$$

$$\Rightarrow \vec{a}^* = \frac{1}{\overline{Oa_1}} = \frac{|\vec{b} \wedge \vec{c}|}{V}$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}$$

$$\text{tương tự : } \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

* Nếu $\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$ thì $\vec{a}^* \perp \vec{b}^* \perp \vec{c}^*$ và : $\vec{a}^* // \vec{a}; \vec{b}^* // \vec{b}; \vec{c}^* // \vec{c}$

$$\text{và : } V = abc \quad \vec{b} \wedge \vec{c} = bc$$

$$\Rightarrow \vec{a}^* = \frac{bc}{abc} = \frac{1}{a}; \vec{b}^* = \frac{1}{b}; \vec{c}^* = \frac{1}{c}$$

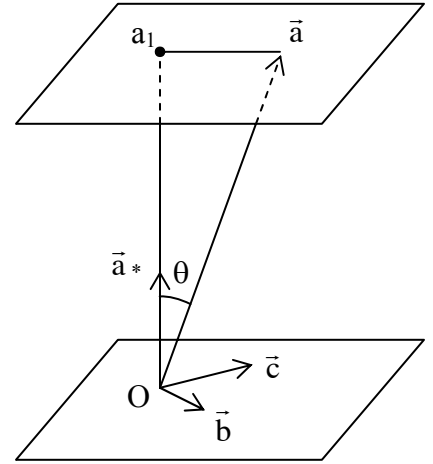
$$\Rightarrow V = \frac{1}{V^*}; \quad V^* = \vec{a}^* \vec{b}^* \vec{c}^* = \frac{1}{abc} = \frac{1}{V}$$

$$\text{hay } V \cdot V^* = 1$$

Hệ này đúng với mọi trường hợp kể cả khi mạng thuận không vuông góc.

* Ích lợi của mạng ngược : nếu nối gốc tọa độ với một nút (h k l) của mạng ngược được biểu diễn bằng vectơ \vec{r}_{hkl} tức là :

$$\vec{r}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$



thì \vec{r}_{hkl} phải vuông góc mặt mạng (h k l) của mạng thuận và có độ dài :

$$r_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

⇒ có thể biểu diễn một họ mạng thuận bằng một nút của mạng ngược.

⇒ mỗi nút của mạng ngược có thể biểu diễn cho một họ mạng thuận (tức mạng tinh thể) về hướng và thông số mặt mạng.

Ví dụ : nút [312] của mạng ngược biểu diễn họ mặt mạng (312) của mạng thuận. Họ (312) có hướng vuông góc với \vec{r}_{312} là hướng của vectơ nối từ gốc O đến nút [312] của mạng ngược và

có thông số $d_{312} = \frac{1}{d_{312}}$.

Chứng minh :

Để đơn giản ta chứng minh trường hợp $\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$ thì $\vec{a}^* \perp \vec{b}^* \perp \vec{c}^*$ và : $\vec{a}^* // \vec{a}$; $\vec{b}^* // \vec{b}$; $\vec{c}^* // \vec{c}$

Theo qui ước chỉ số Miller ta có mặt mạng (h k l) cắt các trục mạng thuận ở tọa độ

$\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ và thỏa phương trình :

$$\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z = 1$$

. Theo định nghĩa ký hiệu một nút mạng ta có tọa độ của nút (h k l) của mạng ngược là :

$\frac{h}{a}, \frac{k}{b}, \frac{l}{c}$. Do đó thỏa điều kiện phương trình của đường thẳng vuông góc mặt phẳng (h k l) :

. Ta có :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

mà : $r_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$

$$d_{hkl} = \frac{1}{r_{hkl}}$$

* Nhận xét :

- 1) Mạng ngược của một mạng ngược là mạng thuận.
- 2) Nút của mạng ngược mà ký hiệu là [nh, nk, nl] tương đương với một họ mạng thuận (nh, nk, nl) và có thông số n lần nhỏ hơn thông số của họ (h k l) :

$$d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

Ví dụ : nút [1 1 1] biểu diễn họ mạng (1 1 1) có thông số d_{111} . Nút [2 2 2] biểu diễn họ mạng (2 2 2) có thông số $d_{222} = \frac{d_{111}}{2}$.

PHẦN III

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC TINH THỂ BẰNG NHIỀU XẠ RÖNTGEN (TIA X)

CHƯƠNG I: LÝ THUYẾT PHÂN TÍCH CẤU TRÚC BẰNG NHIỀU XẠ TIA RÖNTGEN

§1. ĐIỀU KIỆN NHIỀU XẠ CỦA VULF – BRAGG

Vulf và hai cha con Bragg đã độc lập nhau nghiên cứu và giải thích một cách đơn giản, dễ hiểu hiện tượng nhiễu xạ tia X khi chúng lan truyền qua tinh thể như sau:

Chiếu một chùm tia X song song và đơn sắc (có λ xác định) lên một tinh thể dưới góc trượt θ đối với một họ mặt mạng nào đó. Chùm tia X sẽ phản xạ trên các mặt thuộc cùng họ đó dưới cùng góc θ . Ta có:

- Các tia phản xạ từ cùng 1 mặt mạng (tia I, II) có hiệu đường đi $\delta = AG - FE = 0 \Rightarrow$ Các tia phản xạ trên cùng 1 mặt mạng cùng pha nhau.
- Gọi δ là hiệu đường đi của các tia phản xạ từ các mặt lân cận nhau ta có:

$$\delta = AB - AC$$

mà :

$$AB = \frac{d}{\sin\theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin\theta} \cdot 2\sin^2\theta = 2d\sin\theta$$

- Trong quang học, điều kiện để các tia sóng có cùng bước sóng có cực đại giao thoa là $\Delta\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2n\pi \Rightarrow \delta = n\lambda, n \in \mathbb{Z}$.

$$\Rightarrow \boxed{2d\sin\theta = n\lambda} : \text{điều kiện nhiễu xạ của Vulf – Bragg.}$$

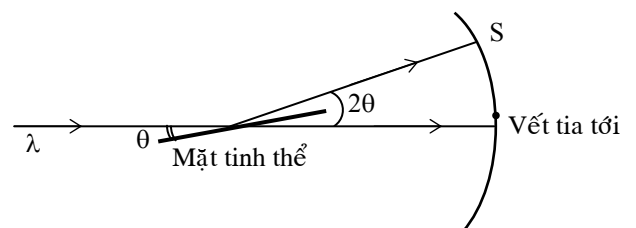
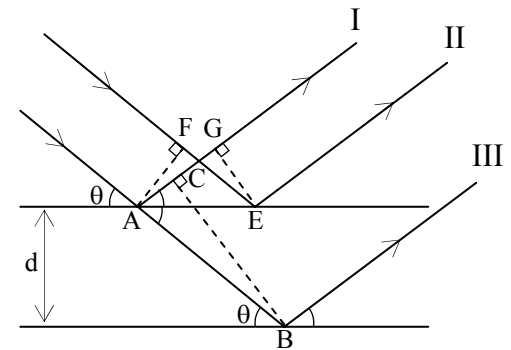
Thực nghiệm chứng tỏ công thức Vulf – Bragg có độ chính xác rất cao. Mặc dù công thức này suy ra từ một điểm xuất phát rõ ràng không đúng về mặt vật lí, đó là sự phản xạ tia X trên những mặt nguyên tử tưởng tượng. Chỉ những phép đo thật chính xác mới phát hiện được những sai lệch của công thức, những sai lệch đó liên quan tới hiện tượng khúc xạ của tia X trong tinh thể.

Nhận xét:

$$1/ \sin\theta \leq 1 \Rightarrow \frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta \leq 1 \Rightarrow n\lambda \leq 2d.$$

$$\text{với } n = 1 \Rightarrow \boxed{\lambda \leq 2d}$$

$d_{\max} \sim \text{Å} \Rightarrow$ điều kiện cho nhiễu xạ là $\lambda \leq 2d \Rightarrow \lambda \sim \text{Å}$, với bước sóng này thì chỉ sóng tia X trở xuống tới sóng tia γ mới thỏa. Nhưng tia γ có λ quá nhỏ $\Rightarrow \sin\theta$ nhỏ \Rightarrow tia nhiễu xạ trùng với vết của tia tới \Rightarrow Khai thác ảnh nhiễu xạ khó chính xác.



$$2/ \frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow n \leq \frac{2d}{\lambda}$$

$$d_{\max} \sim \overset{0}{A} \Rightarrow n \leq 2$$

$$\text{VD: } \left. \begin{array}{l} d_{100} \approx 2 \overset{0}{A} \\ \lambda = 1,6 \overset{0}{A} \end{array} \right\} n \leq \frac{2d}{\lambda} \Rightarrow n = 1, 2$$

$$n = 1 : 2d \sin \theta_1 = \lambda$$

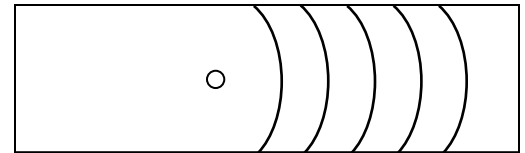
$$n = 2 : 2d \sin \theta_2 = 2\lambda$$

⇒ đo được θ_1, θ_2 và cường độ tia nhiễu xạ từ thực nghiệm, từ đó suy được d .

$$\boxed{\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_n}}$$

Các vạch nhiễu xạ trên cùng một họ mặt mạng nhưng với bậc nhiễu xạ khác nhau tạo nên một tỉ số nguyên:

$\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \dots = 1 : 2 : 3 \dots$ dùng để xác định các vết nhiễu xạ có nhiễu xạ từ cùng một họ mặt mạng hay không.



111 222 333 ...

3/ Giả sử có một họ mặt mạng (hkl), giả thiết dùng tia nhiễu xạ bậc 2 ($n = 2$) thì ta có được một góc nhiễu xạ θ :

$$\sin \theta = \frac{2\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$$

Với họ ($2h2k2l$) thì $d_{2h2k2l} = \frac{d_{hkl}}{2}$, tia nhiễu xạ bậc 1 ($n = 1$) thì:

$$\sin \theta' = \frac{\lambda}{2d_{2h2k2l}} = \frac{\lambda}{2 \frac{d_{hkl}}{2}} = \frac{\lambda}{d_{hkl}} = \sin \theta$$

⇒ Tia nhiễu xạ bậc 2 của họ (hkl) trùng với tia nhiễu xạ bậc 1 của họ ($2h2k2l$).

❖ Tổng quát: tia nhiễu xạ bậc n của họ mặt mạng hkl sẽ trùng với tia nhiễu xạ bậc 1 của họ mặt mạng nhkn.

$$4/ 2d \sin \theta = n\lambda \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \geq \frac{n\lambda}{2}$$

Chỉ những họ mặt mạng có d đủ lớn mới cho tia nhiễu xạ.

5/ Một chùm tia tới S rơi trên một họ mặt mạng θ với một góc α bất kì nói chung không cho tia nhiễu xạ S' vì điều kiện Vulf – Bragg chưa thỏa. Muốn thu được chùm tia nhiễu xạ người ta dùng một trong hai cách sau:

- Giữ $\lambda = \text{const}$, vị trí tia tới cố định, xoay tinh thể để góc α thay đổi từ $0 \rightarrow 90^\circ$ sẽ có một vị trí phù hợp điều kiện Vulf – Bragg ⇒ thu được tia nhiễu xạ: phương pháp bột, phương pháp đơn tinh thể xoay.
- Giữ cố định tinh thể và tia tới, thay đổi λ của chùm tia tới ⇒ dùng tia trắng: phương pháp Lauer.

6/ Ta có: $2d\sin\theta = n\lambda$

- Trong phân tích cấu trúc: biết λ , đo θ bằng thực nghiệm (ảnh nhiễu xạ) \Rightarrow Xác định được d .
- Mỗi tinh thể của một loại vật chất có d đặc trưng riêng cho mình không lẫn với các chất khác dù các tinh thể khác loại có cùng cấu trúc.
- Mỗi ống Ronghen dùng đối âm cực bằng nguyên tố xác định thì cho bước sóng λ_k xác định.

§2. DẠNG TỔNG QUÁT CỦA ĐIỀU KIỆN VULF – BRAGG

Giả sử có một mạng đơn giản, nguyên tử chỉ chiếm vị trí nút mạng. Một chùm tia sáng đơn sắc song song có bước sóng λ được biểu diễn bằng vectơ đơn vị \vec{S}_0 .

Gọi \vec{S} là vectơ đơn vị biểu diễn chùm tia nhiễu xạ.

Gọi δ là hiệu đường đi từ hai sóng tới và sóng phản xạ trên hai nút (000) và (uvw). Ta có:

$$\delta = m\vec{M} + Mn, \quad \text{mà} \quad m\vec{M} = \vec{S}_0 \cdot \overline{\vec{OM}}$$

$$m\vec{M} = -\vec{S} \cdot \overline{\vec{OM}}$$

$$\delta = -\overline{\vec{OM}} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

Điều kiện nhiễu xạ (giao thoa): $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2k\pi$

mà $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = -\frac{2\pi}{\lambda} \overline{\vec{OM}} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$

Ta có thể viết (trong mạng thuận):

$$\overline{\vec{OM}} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Mặt khác: đặt $\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ trong mạng ngược.

$$\Rightarrow \vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$\Rightarrow \varphi = -2\pi(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

$$= -2\pi(uh + vk + wl) = 2k\pi$$

$$\Rightarrow (uh + vk + wl) = k, \quad k \text{ nguyên}$$

Mà u, v, w nguyên, nếu hkl cũng nguyên thì k sẽ nguyên \Rightarrow nếu góc của \vec{s} là góc mạng ngược thì ngọn s biểu diễn nút của mạng ngược.

Đây là dạng tổng quát của điều kiện Vulf – Bragg.

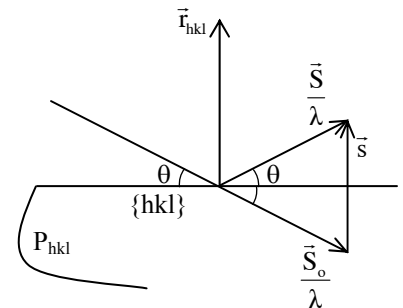
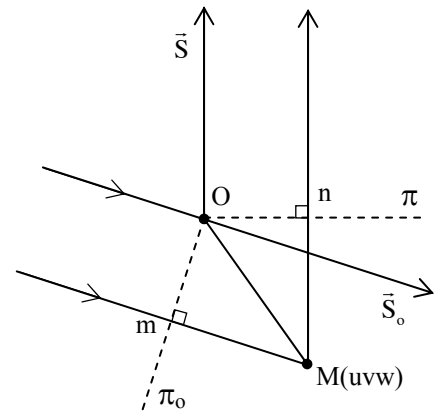
Thật vậy:

$$\text{Vì } \frac{\vec{S}}{\lambda} = \frac{\vec{S}_0}{\lambda} \Rightarrow \vec{s} \perp \text{mặt phẳng } P_{hkl} \Rightarrow \vec{s} // \vec{r}_{hkl} \Rightarrow n\vec{r}_{hkl} = \vec{s}$$

$$|\vec{s}| = \left| \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2|\vec{S}_0|}{\lambda} \sin\theta = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

$$\Rightarrow nr_{hkl} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

$$\boxed{2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda}$$



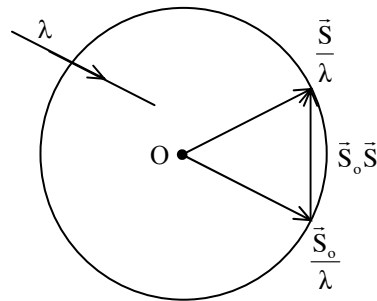
$$r_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

Ta thấy lại điều kiện của Vulf – Bragg.

§3. CẦU PHẢN XẠ CỦA EWALD.

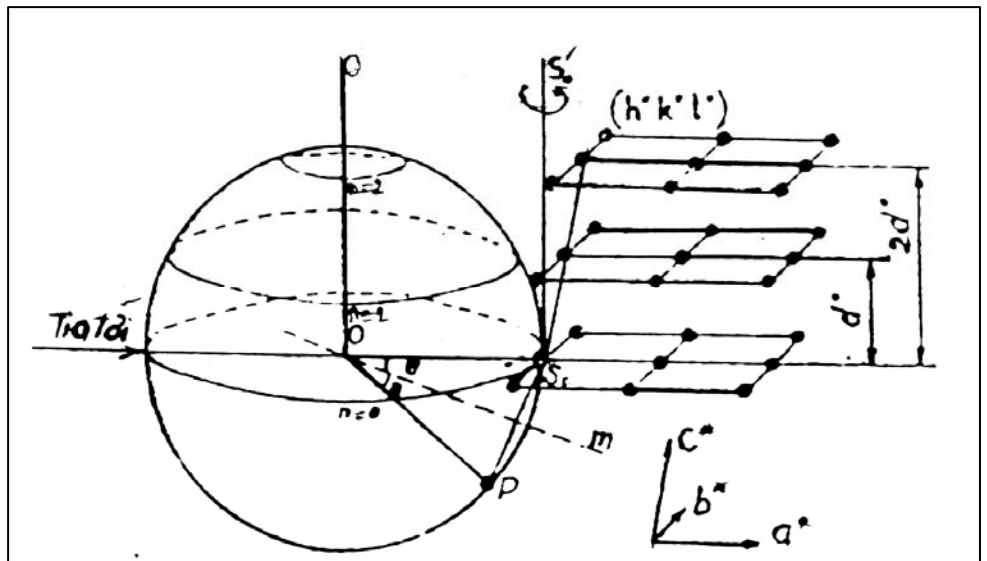
Việc dựng cầu phản xạ Ewald là ứng dụng kết quả của điều kiện tổng quát của Vulf – Bragg vào bài toán cơ bản sau: Cho một chùm tia tới bước sóng λ rơi trên một tinh thể đặt ở một hướng cho trước. Hỏi có tia phản xạ nào không? Hướng của nó như thế nào?

Ewald vạch vectơ $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$ từ một góc O song song hướng của tia tới và độ lớn $\frac{1}{\lambda}$. Từ O vẽ thêm $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ có hướng bất kì, độ dài $\frac{1}{\lambda}$ cho $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ quay quanh O \Rightarrow Đây chính là mặt cầu phản xạ Ewald.



Nếu đặt tinh thể tại vị trí ngọn vectơ $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$ và dựng mạng ngược cho tinh thể gốc là $S_0 \Rightarrow$ Vectơ $\vec{S}_0\vec{S}$ biểu diễn vectơ $\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}$. Điều kiện \vec{OS} là một phương phản xạ là S phải là một nút R_{hkl} của mạng ngược.
 \Rightarrow Tia phản xạ sẽ ứng với những nút nào của mạng ngược nằm trên mặt cầu Ewald.

Nếu không có nút nào trên mặt cầu, tức không có tia nhiễu xạ. Nhưng nếu quay tinh thể quanh S_0 , lúc đó mạng ngược quay theo, vì vậy bao giờ cũng có thể đưa một nút bất kì R_{hkl} lên mặt cầu nếu $R_{hkl} \leq \frac{2}{\lambda}$ (đường kính cầu) $\Rightarrow \frac{1}{d_{hkl}} \leq \frac{2}{\lambda}$



Kết quả tương tự nếu ta giữ tinh thể cố định và thay đổi vị trí tia tới.
 \Rightarrow Dựng cầu Ewald cho phép tìm bằng hình học những tia nhiễu xạ gây bởi một tia tới cho trước trên một tinh thể. Đây là phương pháp đại cương khai thác của ảnh nhiễu xạ.

§4. LÝ THUYẾT TÁN XẠ CỦA TIA X QUA MẠNG TINH THỂ – THỪA SỐ CẤU TRÚC.

Dựng cầu Ewald ta thấy mạng ngược thể hiện được hướng của các tia phản xạ nếu biết hướng và bước sóng tia tới. Bức tranh mạng ngược sẽ đầy đủ hơn nếu nó có thể thể hiện được cả cường độ của tia phản xạ. Muốn vậy phải gắn vào mỗi nút của mạng ngược một con số tỉ lệ với biên độ của tia phản xạ, gọi là *thừa số cấu trúc*, kí hiệu F. Đây là thừa số quan trọng nhất trong phân tích cấu trúc tinh thể bằng tia X.

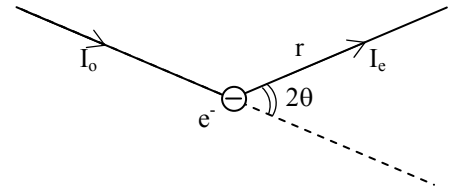
- ❖ Để xác định thừa số cấu trúc ta phải dựa vào lý thuyết tán xạ của tia trên một electron:
 - Cường độ tia tán xạ từ một electron theo phương hợp với tia tới một góc 2θ :

$$I_e = \frac{I_0 e^4}{r^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Cường độ tia tán xạ từ một nguyên tử có Z electron (giả thiết kích thước nguyên tử rất nhỏ so với bước sóng).

$$I_a = a_a^2 \quad \text{với} \quad a_a = Z a_e, \quad I_e = a_e^2$$

$$\Rightarrow I_a = Z^2 a_e^2 = \frac{(Ze)^4 I_0}{r^2 (Zm)^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$



- Thực tế, nguyên tử có kích thước đáng kể nên phải tính đến hiệu pha giữa các sóng tán xạ từ các electron khác nhau trong nguyên tử. Đối với các góc nhiễu xạ nhỏ ($2\theta \approx 0$) thì có thể coi: $a_a = Z a_e$.

Nhưng với các góc lớn: $a_a < Z a_e$.

Đặt $a_a = f \cdot a_e$, $f < Z$:

$$\Rightarrow I_a = a_a^2 = f^2 a_e^2 = f^2 \cdot I_e$$

$$\Rightarrow f^2 = \frac{I_a}{I_e} \quad : \text{ thừa số cấu trúc.}$$

- o f^2 phụ thuộc vào $\begin{matrix} \rightarrow \lambda \\ \rightarrow 2\theta \end{matrix}$

- o Nếu $\lambda = \text{const}$ thì f giảm khi 2θ tăng.

❖ Sự tán xạ tia X từ một ô mạng:

Giả sử ô mạng có n nguyên tử: A_1, A_2, \dots, A_n . Vị trí của nguyên tử A_r được xác định bởi:

$$A_r = x_r \bar{a} + y_r \bar{b} + z_r \bar{c}$$

với x_r, y_r, z_r có giá trị từ $0 \rightarrow 1$.

Tia tới \vec{S}_0 cho tia phản xạ \vec{S} trên mặt (hkl) (đã thỏa điều kiện Vulf – Bragg) nên có thể viết:

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$$

Độ lệch pha của sóng tán xạ tại nguyên tử A_r so với nguyên tử tại gốc là:

$$\varphi_r = -2\pi(hx_r + ky_r + lz_r)$$

\Rightarrow Sóng phản xạ tại nguyên tử A_r có dạng:

$$a_a \exp(i\varphi_r) = \underbrace{f_r a_e}_{\mathbf{a}_a} \exp\left[-2\pi i \underbrace{(hx_r + ky_r + lz_r)}_{\varphi_r}\right]$$

⇒ Sóng tán xạ từ một ô mạng:

$$a_e \underbrace{\sum_{i=1}^n f_r \exp[-2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)]}_{F_{hkl}}$$

⇒ Sóng tán xạ từ tinh thể có N ô mạng:

$$Na_e F_{hkl} = Na_e |F_{hkl}| \cdot \exp i\varphi = A \exp i\varphi$$

với $F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_r \exp[-2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)] = |F| \exp i\varphi$, F_{hkl} là thừa số cấu trúc phản xạ từ mặt (hkl).

§5. LUẬT TẮT HỆ THỐNG.

Mỗi kiểu mạng Bravais và mỗi yếu tố đối xứng có chứa các bước tịnh tiến (mặt ảnh trượt hay trục xoắn) đều có tác dụng chi phối các chỉ số nhiễu xạ hkl bị tắt ⇒ *Luật tắt hệ thống*.

Nếu một họ mặt mạng (hkl) cho vết nhiễu xạ trên phim thì ta có một chỉ số nhiễu xạ hkl. Nắm được luật tắt hệ thống ta có thể suy được nhóm Bravais và các yếu tố đối xứng có chứa bước tịnh tiến của mạng tinh thể cần nghiên cứu ⇒ Xác định được nhóm không gian.

1. Luật tắt chịu ảnh hưởng của nhóm Bravais:

Ta xác định điều kiện để $|F| = 0$ đối với các nhóm Bravais.

a/ Mạng lập phương nguyên thủy P:

Cơ sở của ô mạng là nguyên tử [000].

Ta có:

$$F_{hkl} = \sum_r f_r \exp[-2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)]$$

$$\Rightarrow F_{000} = \sum_r f_r \underbrace{\exp[-2\pi i(h.0 + k.0 + l.0)]}_{= 1} = f_r \neq 0$$

⇒ $F_{000} \neq 0$: ở mạng P không có chỉ số nào bị tắt.

b/ Mạng tâm khối:

Cơ sở của ô mạng là nguyên tử [000] và $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_1 \exp[-2\pi i(h.0 + k.0 + l.0)] + f_2 \exp[-2\pi i \cdot \frac{1}{2}(h + k + l)] \\ &= f(1 + e^{-\pi i(h+k+l)}) \quad (\text{vì } f_1 = f_2 = f \text{ nguyên tử cùng loại}) \\ &= f(1 + \cos\pi(h+k+l) + i \sin\pi(h+k+l)) \quad \text{vì } (h+k+l) \text{ nguyên} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |F|^2 = f^2 [(1 + \cos\pi(h+k+l))]^2$$

• Khi $h+k+l = \text{số chẵn}$: $\cos\pi(h+k+l) = 1$

$$\Rightarrow |F|^2 = 4f^2 \neq 0$$

• Khi $h+k+l = \text{số lẻ}$: $\cos\pi(h+k+l) = -1$

$\Rightarrow |F|^2 = 0$: các chỉ số tán xạ ứng với $h + k + l =$ lẻ đều bị tắt.

- Nếu mạng I có hai nguyên tử khác loại thì:

$$|F|^2 = [f_1 + f_2 \cos(\pi(h + k + l))]^2$$

- Khi $h + k + l =$ chẵn : $|F|^2 = (f_1 + f_2)^2$

- Khi $h + k + l =$ lẻ : $|F|^2 = (f_1 - f_2)^2$

Nếu hai loại nguyên tử đó có số thứ tự càng gần nhau thì vết nhiễu xạ có cường độ càng yếu.

c/ Mạng tâm mặt F:

Cơ sở mạng gồm bốn nguyên tử: $[000], \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right], \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right], \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$

$$|F|^2 = f^2 [1 + \cos\pi(h + k) + \cos\pi(h + l) + \cos\pi(k + l)]^2 + f^2 [\sin\pi(h + k) + \sin\pi(h + l) + \sin\pi(k + l)]^2$$

- Với hkl bất kì, các số hạng sin đều bằng 0.
- Với hkl đều chẵn, hoặc đều lẻ các cos đều bằng 1.

$$\Rightarrow |F|^2 = 16f^2 \neq 0$$

- Với hkl chứa những số chẵn và lẻ lẫn lộn có hai trường hợp:
 - Hai số chẵn, một số lẻ
 - Hai số lẻ, một số chẵn
 } Dùng tổ hợp chập 2

\Rightarrow Các cos bao giờ cũng có một số hạng bằng 1 và hai số hạng bằng -1.

$\Rightarrow |F|^2 = f^2(1 + 1 - 1 - 1) = 0$: các chỉ số nhiễu xạ đều bị tắt.

Đặt $Q = h^2 + k^2 + l^2$

P				I				F			
h	k	l	Q	h	k	l	Q	h	k	l	Q
0	0	1	1								
0	1	1	2	0	1	1	2				
1	1	1	3					1	1	1	3
0	0	2	4	0	0	2	λ	0	0	2	4
0	1	2	5								
1	1	2	6	1	1	2	6				
0	2	2	8	0	2	2	8	0	2	2	8
1	2	2	9								
0	0	3	9								
0	1	3	10	0	1	3	10				
1	1	3	11					1	1	3	11
2	2	2	10	2	2	2	12	2	2	2	12
...						4	0	0	16
								3	3	1	19
								4	2	0	20
								5	1	1	27

2. Luật tắt này gây bởi các yếu tố đối xứng có chứa bước tịnh tiến:

Giả sử tinh thể có yếu tố đối xứng A. Một nguyên tử (ion, phân tử, ...) a bất kì qua A cho một nguyên tử tương đương a' $\Rightarrow (a, a')$ hình thành một cặp ràng buộc nhau qua A.

Nếu tinh thể có N nguyên tử \Rightarrow có N tâm tán xạ nhưng cũng có thể coi có $\frac{N}{2}$ tâm tán xạ (a, a').

Theo một phương S bất kì, sóng tổng hợp phản xạ từ tinh thể sẽ tắt nếu sóng phản xạ từ a và a' ngược pha nhau.

$$\Delta\varphi = \pm(2n + 1)\pi$$

VD: Trong mạng có mặt ảnh trượt a ở vị trí (001) có bước tịnh tiến song song trục Ox .

Dời gốc tọa độ lên hạt $A \Rightarrow A$ có tọa độ (000).

$$\Rightarrow A' \text{ có tọa độ } \left[\frac{1}{2}, 0, 2 \right]$$

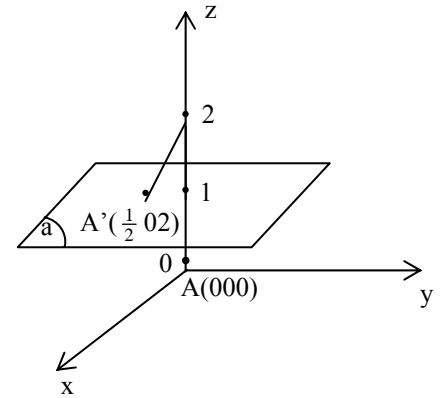
Hiệu pha của hai sóng tán xạ tại A và A' là:

$$\Delta\varphi = -2\pi \left(\frac{1}{2}h + 0k + 2l \right) = -\pi(h + 4l)$$

Điều kiện triệt tiêu:

$$\Delta\varphi = \pm(2n + 1)\pi \Rightarrow h + 4l = 2n + 1$$

- Với $l = 0$: $h = 2n + 1 \Rightarrow$ Các nút $[h k 0]$ với h là số lẻ đều bị tắt.
- Ngược lại, nếu trên ảnh nhiễu xạ các vết $hk0$ đều bị tắt ứng với h số lẻ thì trong mạng có một mặt ảnh trượt trùng hoặc song song mặt (001).



CHƯƠNG II: KỸ THUẬT PHÂN TÍCH CẤU TRÚC BẰNG NHIỄU XẠ TIA RÖNTGEN

Trước khi xác định các thông tin về mẫu bằng kỹ thuật nhiễu xạ Röntgen (tia X) chúng ta cũng nên biết sơ qua về kỹ thuật Röntgen.

I. Nguyên lý cấu tạo của thiết bị phân tích cấu trúc bằng tia X

Phân tích cấu trúc bằng tia Röntgen được tiến hành bằng cách chiếu lên mẫu nghiên cứu chùm tia Röntgen với bước sóng cỡ từ vài phần trăm đến vài chục angstrom (\AA thông thường từ 0,2 đến 0,3 \AA) sau đó bằng những phương pháp khác nhau ghi nhận và phân tích ảnh nhiễu xạ từ mẫu. Các bộ phận chính của thiết bị phân tích cấu trúc bằng tia Röntgen bao gồm:

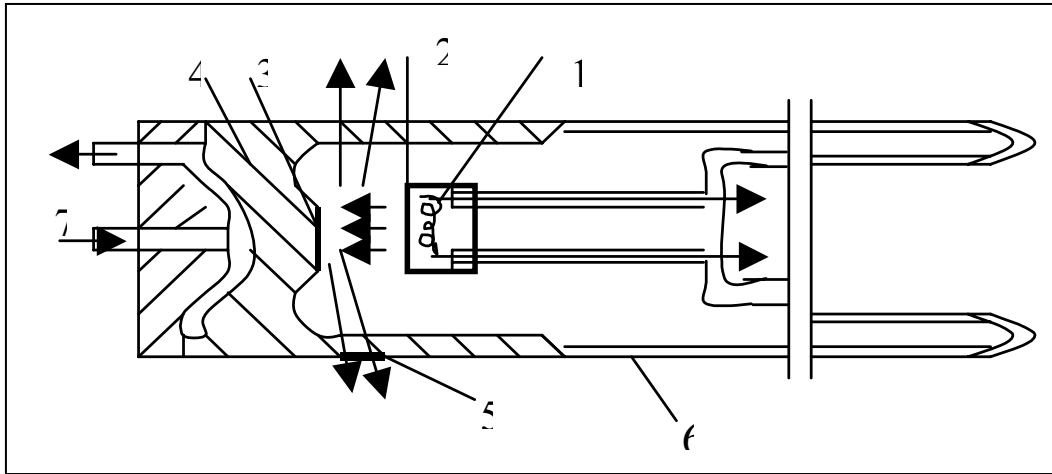
- Bộ nguồn có nhiệm vụ tạo điện áp cao một chiều cỡ hàng chục kilovon và tạo dòng nung catot cho ống phát tia;
- Ống phát tia có nhiệm vụ tạo chùm tia Röntgen để chiếu lên mẫu;
- Giá đặt mẫu để gắn mẫu và bảo đảm các chuyển động cần thiết cho mẫu;
- Bộ phận ghi nhận ảnh nhiễu xạ.

Theo phương pháp ghi nhận, người ta phân biệt các thiết bị phân tích cấu trúc theo phương pháp chụp ảnh và theo phương pháp ghi đo xung. Loại thứ hai còn gọi là nhiễu xạ kế (diffractometer). Thiết bị phân tích cấu trúc theo phương pháp chụp ảnh có cấu tạo gồm bộ nguồn, ống phát tia và buồng chụp.

❖ **Ống phát tia:**

Phân loại ống phát tia. Ống phát tia là dụng cụ chân không để tạo chùm tia Röntgen bằng cách hãm đột ngột chùm điện tử có động năng lớn trên đối âm cực (Anti-catot). Như vậy trong ống phát phải xảy ra các quá trình sau:

- Tạo các điện tử tự do trên catot;
- Tạo động năng lớn cỡ hàng nghìn đến hàng triệu electronvôn cho điện tử tự do bằng cách đặt giữa anot và catot hiệu thế cỡ hàng chục kilovon;
- Hãm nhanh chùm điện tử trên anti-catot; kết quả tương tác giữa chùm điện tử có động năng lớn với các nguyên tử của vật liệu anot cho ta tia Röntgen.



Sơ đồ cấu tạo ống phát 5CB-2 của Liên Xô

Cấu tạo của ống phát tia Röntgen kiểu điện tử hàn kín. Ống phát gồm catot 1, bộ phận định hướng 2, anot 3, cốc bảo vệ 4, cửa sổ phát tia 5, bầu thủy tinh bọc kín 6 và bộ phận làm nguội anot 7. Để bảo đảm chùm điện tử chuyển động tự do từ catot đến anot, bảo đảm không phóng điện giữa hai cực do ion hoá và bảo đảm cách nhiệt tốt, độ chân không trong ống phát phải đạt trị số $10^{-5} - 10^{-7}$ mmHg.

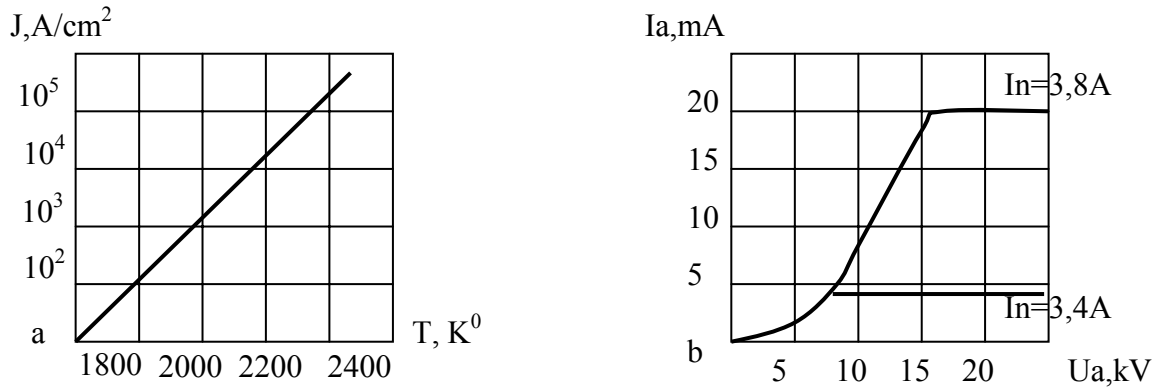
Đặc tuyến của ống phát tia kiểu điện tử :

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{b}{T}\right), \quad mA/cm^2$$

Trong đó A, b là các hằng số; T là nhiệt độ tuyệt đối của bề mặt kim loại.

Đối với catot là vonfram, biểu thức Richardson trên có dạng:

$$j = 72T^2 \exp(-52.400/T)$$



Quan hệ phụ thuộc của mật độ điện tử phát xạ vào nhiệt độ sợi anốt bằng $W(a)$ và đặc tuyến tiêu biểu của ống phát tia điện tử. I_n - dòng nung katot; I_a và U_a - dòng và điện áp anốt

Khi cung cấp ống phát tia cho người tiêu dùng, nhà máy sản xuất luôn luôn phát kèm theo bảng đặc trưng kỹ thuật cho từng ống. Ví dụ đối với ống phát dùng trong phân tích cấu trúc, đặc trưng kỹ thuật gồm: công suất tối đa, điện áp anốt tối đa, dòng anốt tối đa, hình dạng và kích thước tiêu điểm, số lượng cửa phát tia, kích thước tiết diện chùm tia.

II. CHUẨN BỊ MẪU, CHỌN BỨC XẠ VÀ CHẾ ĐỘ THỰC NGHIỆM

1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

Chế tạo mẫu trụ: mẫu trụ thường có đường kính 0,3 – 1,0 mm. Chế tạo mẫu trụ từ vật liệu bột có thể tiến hành theo ba phương pháp sau:

- Dính bột lên sợi thủy tinh hoặc sợi kim loại bằng những chất dính vô định hình.
- Ép đùn bột qua ống mao quản.
- Dồn bột vào ống mao quản tường mỏng.

Ngoài ra người ta còn có thể chế tạo mẫu phẳng và mẫu mỏng.

2. Chọn loại bức xạ và chế độ vận hành ống phát

Chọn loại bức xạ: xuất phát từ bản chất của mẫu nghiên cứu hoặc nhiệm vụ nghiên cứu.

Chọn chế độ vận hành ống phát: có vai trò rất quan trọng trong việc nhận được ảnh nhiễu xạ hoặc biểu đồ nhiễu xạ có chất lượng cao.

3. Lọc bức xạ để tạo chùm tia đơn sắc:

- Lọc bằng tinh thể đơn sắc.
- Lọc bằng tấm lọc.

III. An toàn tia Röntgen

a. Tác dụng của tia Röntgen trên cơ thể người

Để đánh giá mức độ bị chiếu tia Röntgen, người ta dùng các đại lượng và đơn vị đo sau đây:

- Liều lượng ion hoá.
- Liều lượng năng lượng.

3. Do bản chất khác nhau nên sự tác hại của các loại tia khác nhau (tia Röntgen, tia neutron, tia α ...) đối với cơ thể con người là khác nhau.

b. Các biện pháp bảo vệ tránh tia Röntgen

- Thiết bị cần có các hệ thống tấm chắn để bảo vệ người vận hành.
- Người vận hành cố gắng tránh tối đa để tránh đứng đối diện trực tiếp với chùm tia phát ra từ ống phát.

B. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐA TINH THỂ (PHƯƠNG PHÁP BỘT)

§1. PHƯƠNG PHÁP CHỤP PHIM

I. NGUYÊN LÝ CHUNG:

Tia Röntgen tác dụng lên phim ảnh giống như ánh sáng thường. Ở những chỗ trên phim có tia chiếu vào, sau khi hiện phim xuất hiện vết đen. Như vậy bằng cách đặt phim trong không gian chung quanh mẫu nghiên cứu trong một thời gian xác định, sau khi hiện phim sẽ nhận được ảnh nhiễu xạ tương ứng. Từ các số liệu đo trên ảnh nhiễu xạ ta xác định được các đặc trưng cấu trúc cần thiết.

Nguyên lý tác dụng của tia Röntgen lên phim giống như đối với ánh sáng thường: khi có các lượng tử Röntgen chiếu lên phim, một số ion Br^- và Ag^+ trong các tinh thể AgBr (có trong lớp nhũ tương tráng lên phim) trở thành các nguyên tử Ag và Br . Các cụm nguyên tử Ag chính là những trung tâm tạo hình trong quá trình hiện phim trong thuốc hiện. Độ đen của phim sau khi hiện phụ thuộc vào cường độ và thời gian chiếu tia.

Chất lượng của phim được đánh giá qua độ nhạy, nó nói lên khả năng tạo độ đen trên phim sau khi chiếu tia.

1. Phương pháp chụp phim Debye – Sherrer:

Phương pháp chụp phim Debye (gọi tắt là phương pháp Debye) là phương pháp chụp ảnh nhiễu xạ trong buồng hình trụ (buồng Debye) các mẫu đa tinh thể dạng bột hoặc một số lớn các mảnh tinh thể nhỏ cỡ $1/100 - 1/1000$ mm phân bố hỗn độn được nén thành khối, thông thường có dạng mẫu trụ, đường kính 5 – 8 mm. Ngoài ra có thể dùng mẫu phẳng. Đây là phương pháp thông dụng và thuận lợi để nghiên cứu cấu trúc vật thể.

Khi chiếu một chùm tia X vào mẫu với bước sóng λ , bao giờ cũng có những mảnh tinh thể ngẫu nhiên nằm theo hướng sao cho mặt mạng d của chúng thỏa điều kiện Vulf – Bragg \Rightarrow Khi đó nó sẽ cho tia nhiễu xạ. Các tia này nằm trên đường sinh của một nón tròn xoay có đỉnh là mẫu trực là tia tới với nửa góc ở đỉnh là 2θ .

Ứng với những họ mặt mạng d khác của tinh thể ta có các mặt nón tia nhiễu xạ khác nhau với điều kiện $d \geq \frac{\lambda}{2}$ (để $\sin\theta \leq 1$).

\Rightarrow Phương pháp bột cho phép xác định được góc θ của tia nhiễu xạ bởi các họ mặt mạng khác nhau \Rightarrow tính được d qua điều kiện Vulf – Bragg.

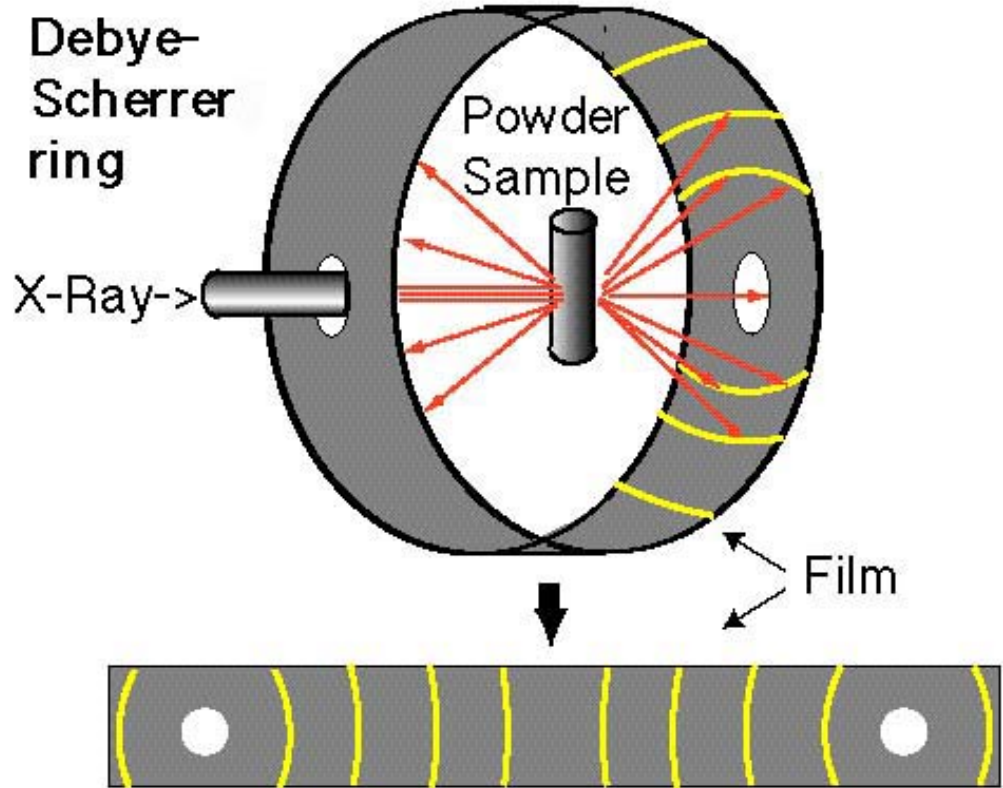
Buồng chụp bằng kim loại có một diaphragm xuyên qua thành để có một chùm tia X song song mảnh từ ngoài rơi vào cột mẫu. Đối diện với diaphragm là một màn huỳnh quang nhỏ để điều chỉnh buồng chụp cho tia X rơi vuông góc mẫu.

Phim được lắp sát thành trong buồng chụp và buồng chụp được che tối hoàn toàn.

Với các họ mặt mạng d_{hkl} khác nhau của mẫu thỏa điều kiện Vulf – Bragg ta sẽ thu được trên phim các tia nhiễu xạ là các vạch hình trụ đối xứng qua vết tia tới.

Với mỗi loại tinh thể, ứng với một λ xác định ta sẽ thu được n nón nhiễu xạ ứng với các họ d_1, d_2, \dots, d_n với các góc ở đỉnh là $4\theta_1, 4\theta_2, \dots, 4\theta_n$ tương ứng.

Từ phim chụp, nếu đo khoảng cách giữa các cặp vạch nhiễu xạ, và biết đường kính buồng chụp ta tính được $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$.



Gọi D là đường kính buồng chụp. Ta có:

$2l$	4θ	θ
πD	360°	90°
$2l_x$	$\frac{2l_x \cdot 360^\circ}{\pi D}$	$\frac{2l_x \cdot 90^\circ}{\pi D}$

$$\Rightarrow \theta = \frac{180 \cdot l_x}{\pi D} = k \cdot l_x, \text{ với } k = \frac{180}{\pi D}$$

Thường người ta chế tạo buồng chụp để $k = 1 \Rightarrow D = 57,3 \text{ mm}$.

Khi đó: $\theta^\circ = l_x \text{ độ/mm}$

Dựa vào công thức: $2d \sin \theta = n\lambda$, nếu biết λ, θ ta sẽ suy được d.

Đôi khi người ta dùng buồng chụp có $D = 114,6 \text{ mm}$ để tăng độ chính xác của phép đo.

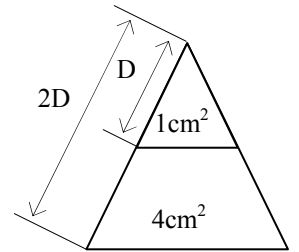
$$\Rightarrow \theta^\circ = \frac{l_x}{2}$$

Khi đó phải tăng thời gian chụp lên $2^2 = 4$ lần để đạt độ đậm của phim như đường kính $D = 57,3$ mm, vì diện tích phim tăng lên 4 lần.

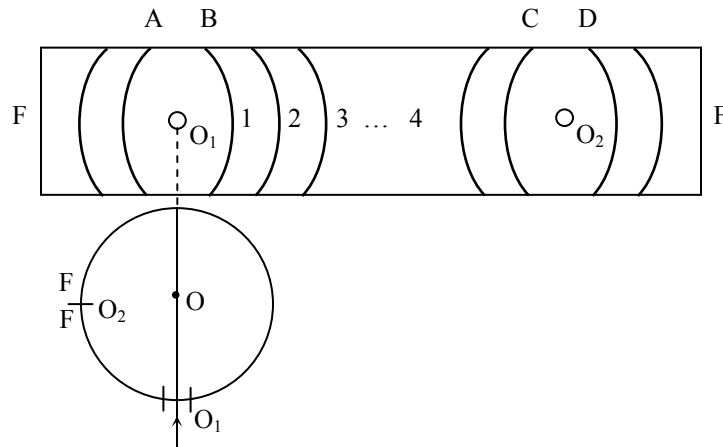
❖ Phương pháp lắp phim á đối xứng (đối xứng cục bộ):

Ta đo l_x bằng cách sau:

- Chọn một cặp vạch ở phạm vi của O_1 mảnh và rõ nét làm cặp A, B; tương ứng ở O_2 là CD.
- Chọn một vạch bên O_1 làm gốc sau đó đánh số cho các vạch từ O_1 sang O_2 .
- Trước hết hiệu chỉnh lại đường kính thực của buồng chụp muốn vậy phải đo chính xác khoảng cách O_1, O_2 :



Ta có:
$$\left. \begin{aligned} OO_1 &= \frac{1}{2}(OA + OB) \\ OO_2 &= \frac{1}{2}(OC + OD) \end{aligned} \right\} \Rightarrow O_1O_2 = OO_2 - OO_1$$



Mà: $O_1O_2 =$

$\frac{\pi D}{2} \Rightarrow D =$

$$\Rightarrow \theta = \frac{180}{\pi D} \cdot l_x = \frac{\frac{2O_1O_2}{\pi}}{2\pi \cdot O_1O_2} \cdot l_x = \frac{180}{2O_1O_2} \cdot l_x = k \cdot l_x$$

$\theta = k l_x$

$\Rightarrow k = \frac{180}{2O_1O_2} \approx 1$

- Để xác định chính xác θ ta phải đo nhiều lần.
- Để xác định độ đen của phim phải dùng microphotometer.

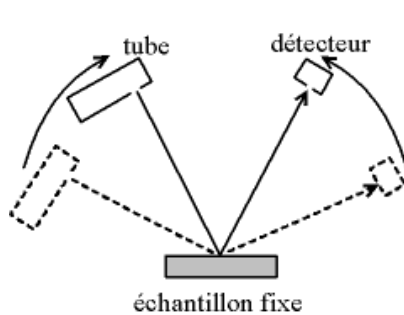
Các sai số hệ thống khi xác định góc nhiễu xạ bằng phim Debye mẫu trụ. Những yếu tố hình học hoặc vật lý trong sơ đồ chụp, quá trình chụp và gia công phim xảy ra các sai số hệ thống khi xác định góc nhiễu xạ sau đây:

1. Sự hấp thụ của mẫu
2. Độ lệch tâm
3. Độ phân kỳ đứng của chùm tia

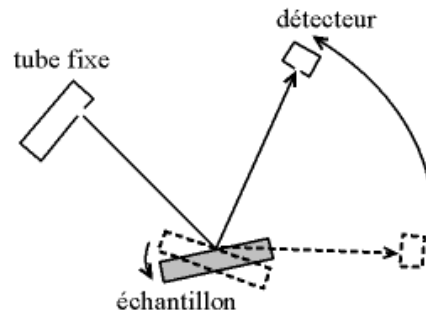
2. Một số phương pháp chụp phim khác

Chụp phim mẫu phẳng trên phim phẳng

- a) Chụp tia truyền qua
 - b) Chụp tia phản xạ (chụp ngược):
- Chụp mẫu mặt cong trong buồng trụ
 - 1) Sơ đồ chụp ngược
 - 2) Sơ đồ chụp nghiêng
 - Chụp mẫu đơn tinh thể: Trong phương pháp chụp phim đơn tinh thể, mẫu có thể đứng yên hoặc quay (lắc)



montage thê-ta-thê-ta



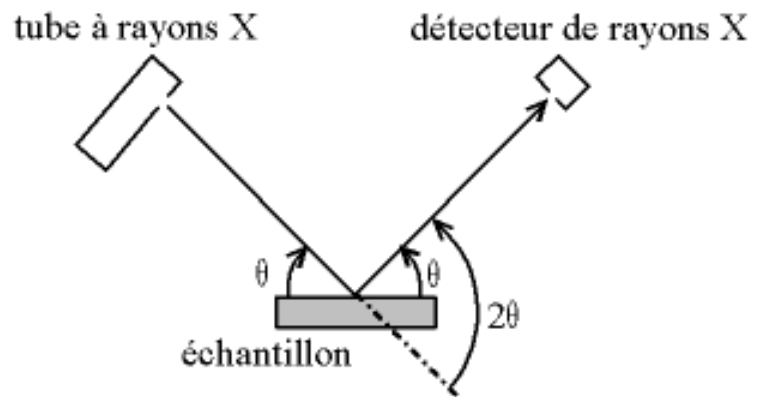
montage thê-ta-2-thê-ta

- 1) Sơ đồ chụp đơn tinh thể đứng yên
- 2) Sơ đồ chụp đơn tinh thể quay (hoặc lắc)

§2. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ KẾ (PHƯƠNG PHÁP ĐIỂM XUNG)

1. Nguyên lý của phương pháp:

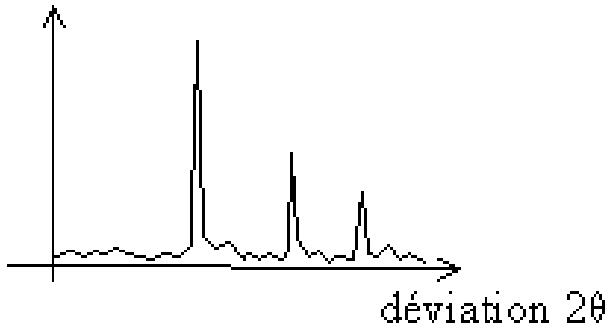
Phương pháp nhiễu xạ kế (diffractometer) là phương pháp ghi nhận ảnh nhiễu xạ Röntgen bằng cách đếm số lượng xung (hoặc tốc độ tạo xung) sinh ra trong ống đếm kiểu ion hoá hoặc kiểu nhấp nháy. Phương pháp nhiễu xạ kế có rất nhiều ưu điểm so với phương pháp chụp phim. Trước hết nó cho phép trong vòng vài chục phút ghi được toàn bộ biểu đồ nhiễu xạ của vật liệu, trong khi đó theo phương pháp chụp ảnh phải mất vài giờ hoặc lâu hơn. Quá trình phân tích, gia công số liệu thực nghiệm



cũng đơn giản, nhanh chóng và chính xác hơn.

Để dùng phương pháp này, người ta tạo mẫu có dạng đĩa phẳng tròn $\phi \sim 2$ cm, dày 1 – 2 mm khi chụp mẫu quay trong mặt phẳng quanh trục của nó.

Intensité



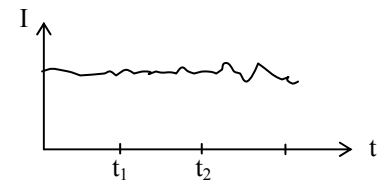
Tại vị trí nhận tia nhiễu xạ, ta đặt ống đếm. Khi chụp mặt mẫu xoay xung quanh trục O, góc θ thay đổi từ $0 \rightarrow 90^\circ$, buồng ion hóa xoay theo với tốc độ góc 2θ .

Vị trí của ống đếm có độ chính xác tới $0,01^\circ$. Vì chỉ ghi các vạch nhiễu xạ nằm ở một phía tia tới nên vị trí góc 0° phải thật chính xác (hiệu chỉnh góc 0° dựa vào mẫu chuẩn đã biết trước

Dùng nhiễu xạ kế cho phép xác định cường

độ tia nhiễu xạ của một vạch theo thời gian.

Bằng phương pháp ion hoá, dựa vào số lượng xung tạo ra trong một đơn vị thời gian có thể đánh giá được cường độ của tia Röntgen.



2. Sai số đo cường độ bằng phương pháp nhiễu xạ kế:

Trong phương pháp nhiễu xạ kế, cường độ tia Röntgen được đánh giá theo tốc độ đếm xung của ống đếm (hay còn gọi là mật độ xung):

$$n = \frac{N}{t}$$

trong đó N là số lượng xung đếm được trong thời gian t.

Sai số thống kê trong quá trình đếm:

$$\sigma(N) = \sqrt{\frac{1}{m} \sum N_i^2 - (\bar{N})^2}; \quad \varepsilon(N) = \frac{\sigma}{N}$$

Sai số do thời gian chết:

$$n_\theta = \frac{n_t}{1 - n_1 \tau_c}; \quad \varepsilon(n) = \frac{\Delta n}{n} = \frac{n_1 \tau_c}{1 - n_1 \tau_c} \approx \frac{n_d \tau_c}{1 - n_d \tau_c}$$

3. Sai số xác định vị trí đường nhiễu xạ:

Xác định vị trí góc θ của đường nhiễu xạ bằng phương pháp ghi liên tục trên giấy tự ghi hoặc ghi gián đoạn theo điểm ta nhận được profin của đường nhiễu xạ.

Các nguyên nhân gây sai số khi xác định vị trí đường nhiễu xạ:

- a) Sơ đồ tụ tiêu Bragg-Bretano có tính tương đối vì mẫu đáng ra phải có bề mặt trong với bán kính cong bằng bán kính vòng tròn tụ tiêu.
- b) Do trọng tâm của Profin bị dịch chuyển một đại lượng nào đó.
- c) Khả năng xuyên sâu của tia Röntgen làm dịch chuyển trọng tâm.

d) Độ phân kì đứng của ống phát tiêu điểm làm cho trọng tâm của profin bị dịch chuyển.

đ) Sai số do bàn đo góc.

e) Trong phương pháp ghi liên tục, quán tính của hệ thống ghi đo cũng gây ra sự dịch chuyển trọng tâm.

4. Nhận xét:

a/ Ta có:
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

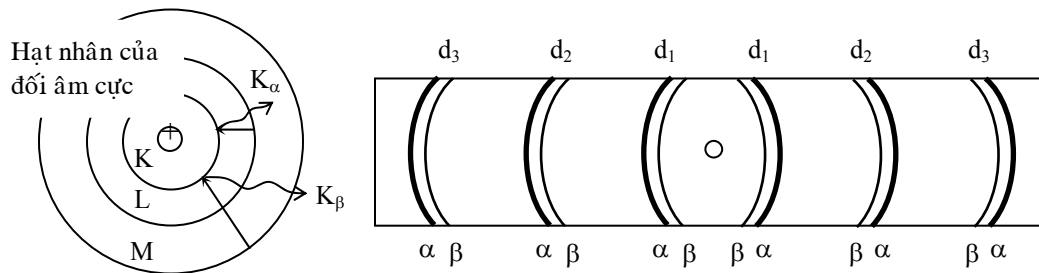
$$\Delta d = - \frac{\lambda \cos \theta \cdot \Delta \theta}{2 \sin^2 \theta} : \text{ Sai số tuyệt đối}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta d}{d} = - \frac{\cos \theta \cdot \Delta \theta}{\sin \theta} = - \cot \theta \cdot \Delta \theta : \text{ Sai số tương đối}$$

$$\Rightarrow \theta \text{ tăng } \cot \theta \text{ giảm} \Rightarrow \frac{\Delta d}{d} \text{ giảm, } \theta \text{ lớn chính xác hơn } \theta \text{ nhỏ.}$$

b/ Khi không dùng kính lọc, chùm tia X có k_α, k_β là hai tia mạnh nhất \Rightarrow cho hai hệ vạch nhiễu xạ $\lambda_\alpha > \lambda_\beta$.

Mà:
$$\frac{\sin \theta_\alpha}{\sin \theta_\beta} = \frac{\lambda_{k_\alpha}}{\lambda_{k_\beta}} = \text{const} \Rightarrow \theta_\alpha > \theta_\beta$$



Đối với một họ mặt mạng thì có vạch cho bởi α bao giờ cũng có cường độ vạch cho bởi β .

Khi khai thác ảnh nhiễu xạ cần phải phân biệt được các vạch cho bởi β và α . Trong tính toán chỉ xét với một hệ vạch mà thôi.

c/ Nếu sử dụng các ống phát tia X khác nhau thì sẽ cho các λ_α khác nhau. Với λ càng lớn góc nhiễu xạ 2θ càng lớn có nghĩa khoảng cách l_x tăng, vì vậy số vạch nhiễu xạ xuất hiện trên phim hay số peak xuất hiện trên ảnh tự ghi càng ít. Vì:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow d > \frac{n \lambda}{2}$$

Với $n = 1$: $d \geq \frac{\lambda}{2}$: chỉ những họ mặt thỏa điều kiện này mới cho ảnh nhiễu xạ \Rightarrow

những mặt mạng có d nhỏ không thỏa điều kiện Vulf – Bragg.

VD: $d_1 = 3 \text{ \AA}, d_2 = 2 \text{ \AA}, d_3 = 1,5 \text{ \AA}, d_4 = 1 \text{ \AA}.$

Nếu ống phát có $\lambda = 2 \text{ \AA} \Rightarrow$ Các vạch d_1, d_2, d_3, d_4 đều xuất hiện vết nhiễu xạ.

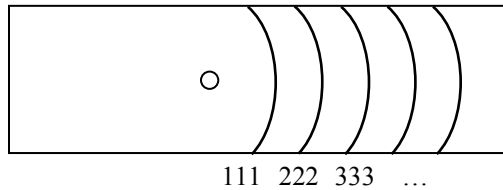
Nếu thay ống phát có $\lambda = 4 \text{ \AA} \Rightarrow$ Chỉ các vạch d_1, d_2 có vết nhiễu xạ.

Nếu muốn nghiên cứu một họ mặt mạng d_x , ta nên chọn ống phát có λ sao cho góc nhiễu xạ cho bởi họ mặt mạng đó là lớn nhất.

VD: $d_x \begin{cases} \longrightarrow \lambda_1 \text{ cho } \theta = 60^\circ \\ \searrow \lambda_2 \text{ cho } \theta = 85^\circ \text{ (chọn)} \end{cases}$

d/ Vì $d_{nhknl} = \frac{d_{hkl}}{n} \Rightarrow$ vạch nhiễu xạ ứng với họ mặt mạng d_{nhknl} ở xa tâm hơn tức có góc nhiễu xạ lớn hơn.

VD:



e/ Đối với $\lambda = \text{const}$: tinh thể phụ thuộc hệ đối xứng càng cao thì số vạch nhiễu xạ càng ít.

VD: Hệ lập phương : $d_{100} = d_{010} = d_{001}$: cho một vạch nhiễu xạ.
 Hệ bốn phương : $d_{100} = d_{010} \neq d_{001}$: cho hai vạch nhiễu xạ.
 Hệ trực thoi : $d_{100} \neq d_{010} \neq d_{001}$: cho ba vạch nhiễu xạ.

§3. XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC MẠNG TINH THỂ CỦA CHẤT MỘT PHA

Từ ảnh nhiễu xạ $\Rightarrow \theta_i$

Ta có:
$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \Rightarrow d_{hkl}$$

- Đối chiếu với bảng khoảng cách của hội kiểm tra vật liệu Mỹ ASTM: Mỗi phiếu ghi đặc điểm cấu trúc của một chất, khoảng cách mặt (d_{hkl}) và điều kiện thực nghiệm. Khi đối chiếu, đầu trên ta dùng ba đường nhiễu xạ có cường độ cao nhất, do đó trên đầu mỗi phiếu có ghi d_1, d_2, d_3 của ba đường nhiễu xạ có cường độ cao nhất. Để tiện tra cứu bản chỉ dẫn xếp theo thứ tự giảm dần của d_1, d_2, d_3 và một bản theo thứ tự A, B, C tên của các chất \Rightarrow suy nhanh chóng phiếu của chất cần tra cứu.

- Ưu và nhược điểm của phương pháp:

. Ưu điểm: đơn giản, dễ sử dụng cho bất kì loại mạng nào không phụ thuộc mạng đơn giản hay phức tạp.

. Nhược điểm: có thể gặp các pha hay chất chưa có trong tài liệu nghiên cứu.

VD: Xác định cấu trúc mạng thuộc hệ lập phương:

Ta có:
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Lập tỉ số:
$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = k$$

Với chỉ số 1 là ứng với đường thứ nhất, i là ứng với các đường còn lại.

- ⇒ K : dãy đặc trưng của một kiểu mạng.
 Dây $K_{\text{lí thuyết}}$ được tính từ công thức trên.
 Dây $K_{\text{thực nghiệm}}$ suy ra từ tỉ số $\sin\theta$ của các vạch nhiễu xạ.
 ⇒ Đối chiếu giữa $K_{\text{lí thuyết}}$ và $K_{\text{thực nghiệm}}$ và dựa vào luật tắt hệ thống ta suy ra được kiểu mạng của chất đang nghiên cứu. Từ đó suy ra a bằng công thức:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \cdot \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}$$

Số TT đường	Lập phương nguyên thủy P		Lập phương tâm khối I		Lập phương tâm mặt F		Kim cương	
	hkl	K	hkl	K	hkl	K	hkl	K
1	100	1	110	1	111	1	111	1
2	110	2	200	2	200	1,33	220	2,66
3	111	3	211	3	220	2,66	311	3,67
4	200	4	220	4	311	3,67	400	5,33
5	210	5	310	5	222	4	331	6,33
6	211	6	222	6	400	5,33	422	8
7	220	8	321	7	331	6,33	511,333	9
8	300,221	9	400	8	420	6,67	440	10,67
9	310	10	411,330	9	422	8	531	11,67
10	311	11	420	10	511,333	9	620	13,33
11	222	12	332	11	440	10,67	538	14,33
12	320	12	422	12	531	11,67	444	16
13	321	14	510,431	13	600,442	12	711,551	17

❖ **Chú ý:** Để tránh sự nhầm lẫn giữa mạng lập phương nguyên thủy P và tâm khối I vì sáu đường nhiễu xạ đầu có dãy K giống nhau phải:

- Hoặc chọn bức xạ tia X có λ nhỏ để nhận được số đường nhiễu xạ lớn hơn 6.
- Hoặc căn cứ vào cường độ của hai đường đầu tiên: cường độ nhiễu xạ tỉ lệ với thừa số lặp:

. Các đường 100 và 200 có thừa số lặp 6.

. Các đường 110 có thừa số lặp 12.

⇒ Ở mạng P đường hai phải mạnh hơn đường một.

Ở mạng I đường một phải mạnh hơn đường hai.

VD: Xác định cấu trúc mạng của kim loại chup trong buồng Debye có $\phi = 57,4$ với bức xạ Fe không có tấm lọc cho bởi bảng:

Số TT đường	Vị trí góc θ_i của đường	Cường độ	$\sin \theta_i$	Loại bức xạ	$\sin^2 \theta_i$	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$	Hkl	$a, \text{Å}$
1	25°43'	TB	0,4339	β	–	–	110	2,856
2	28°33'	Rất mạnh	0,4775	α	0,2280	1	110	2,864
3	37°50'	Rất yếu	0,6124	β	–	–	200	2,863
4	42°30'	TB	0,6756	α	0,4564	2,003	200	2,864
5	48°39'	Yếu	0,7507	β	–	–	211	2,861
6	55°48'	Rất mạnh	0,8272	α	0,6843	3,001	211	2,863
7	59°51'	Rất yếu	0,8647	β	–	–	220	2,862
8	72°49'	Rất mạnh	0,8554	α	0,9130	4,004	220	2,862
9	75°29'	TB	0,9695	β	–	–	310	2,863

- Vì không dùng tấm lọc nên trước hết phải tách những bức xạ α , β .

Từ sách tra cứu ta có
$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{K\alpha}}{\lambda_{K\beta}} \approx 1 \Rightarrow \theta_{\alpha} > \theta_{\beta}.$$

- Dựa vào vị trí đường nhiễu xạ thu được ta phân biệt được bức xạ α và β .
- Lập tỉ số $\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = K \Rightarrow$ được dãy K, từ đó thấy mạng tinh thể thuộc lập phương P hay

I.

- So sánh đường 1 và 2 của bức xạ α , thấy đường 1 có cường độ lớn hơn đường 2 \Rightarrow thuộc mạng lập phương I \Rightarrow xác định được hkl của các đường và dựa vào công thức:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \cdot \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2} \text{ suy ra được } a \approx 2,863 \text{ \AA}.$$

- Từ kiểu mạng và hằng số mạng nhận được ta kết luận mẫu trên là Fe - α .

Chương II:**PHÂN TÍCH CẤU TRÚC ĐƠN TINH THỂ**

Phân tích cấu trúc đơn tinh thể là xác định đặc trưng cấu trúc đơn tinh thể dựa theo nhiễu xạ của chúng. Thông thường người ta xác định kiểu mạng, hằng số mạng, nhóm đối xứng, cách sắp xếp nguyên tử (hoặc phân tử) trong ô cơ sở và định hướng của tinh thể. Với sự phát triển của lý thuyết nhiễu xạ và kỹ thuật Röntgen nhiệm vụ của phân tích cấu trúc đơn tinh thể ngày càng mở rộng.

Theo lý thuyết nhiễu xạ, tia nhiễu xạ thỏa điều kiện Vulf-Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Trong đó d là khoảng cách giữa các mặt tinh thể (hkl) , θ là góc nhiễu xạ, λ là chiều dài bước sóng của chùm tia.

Vì mỗi tinh thể tương ứng với một tập hợp xác định các giá trị d , nên điều kiện cần thiết để nhận được ảnh nhiễu xạ của tinh thể trên phim là:

- Nếu $\lambda = \text{const}$, tức dùng chùm tia đơn sắc (phổ đặc trưng) thì phải thay đổi liên tục góc θ bằng cách quay tinh thể để chọn các vị trí thỏa mãn điều kiện (2.1). Đó là phương pháp quay đơn tinh thể.
- Nếu $\theta = \text{const}$, tức giữ nguyên vị trí của mẫu thì phải dùng chùm tia với nhiều bước sóng (phổ liên tục), trong đó có những bước sóng thỏa mãn điều kiện (2.1). Đây là phương pháp Laue.

Trên đây cũng là hai phương pháp chính trong phân tích cấu trúc đơn tinh thể, Ngoài ra, các phương pháp khác như phương pháp chùm tia phân kỳ (đường Kossel), phương pháp tô pô Röntgen, v.v... cũng được sử dụng để nghiên cứu đơn tinh thể.

I. Phương pháp Laue:

- Dùng chùm tia X trắng chiếu qua một diaphragm rọi vào một đơn tinh thể gắn trên giá.
- Ứng với mỗi họ mặt mạng bất kỳ làm với tia tới một góc α nào đó sẽ có một bước sóng λ thích hợp để thỏa điều kiện Vulf – Bragg \Rightarrow cho ảnh nhiễu xạ.
- Qua ảnh nhiễu xạ ta có thể xác định được:
 - Tính đối xứng của tinh thể.
 - Áp dụng được cho các tinh thể có hình dạng không hoàn chỉnh.
 - Định hướng được tinh thể.
 - Nghiên cứu lệch mạng: vết nhiễu xạ dài \Rightarrow lệch mạng.

1. Nguyên lý tạo ảnh nhiễu xạ Laue

Buồng chụp Laue gồm đầu giác kế, nơi đặt đơn tinh thể với định hướng xác định so với chùm tia tới và buồng phim phẳng đặt trực giao với chùm tia tới. Nếu mẫu đủ mỏng để tia X xuyên qua, người ta chụp theo sơ đồ truyền qua và ảnh nhiễu xạ nhận được gọi là ảnh Laue truyền qua, gọi tắt là ảnh Laue. Nếu mẫu dày, chụp theo sơ đồ phản xạ và ảnh nhiễu xạ nhận được gọi là ảnh Laue ngược hay còn gọi là epigram.

Như đã nêu ở trên, trong phương pháp Laue, dùng chùm tia đa sắc, chụp với tinh thể đứng yên. Ống phát tia làm việc ở chế độ bức xạ liên tục, tức điện áp đủ bé để bức xạ đặc trưng hoặc chưa có hoặc có nhưng với cường độ thấp. Nhờ bức xạ liên tục, chùm tia đa sắc có bước sóng thay đổi từ λ_{\min} đến λ_{\max} .

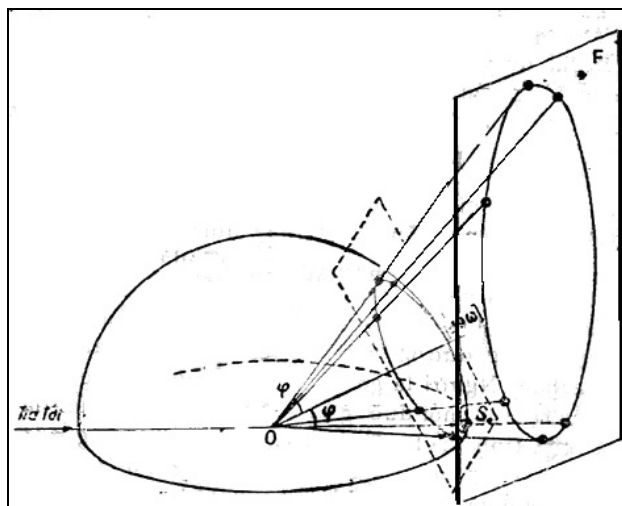
Để khảo sát ảnh nhiễu xạ chúng ta vẽ cầu Ewald trong không gian mạng nghịch như đã làm ở hình 2.1. Ở đây tinh thể đứng yên nên mạng nghịch có gốc trục tại S_0 cũng đứng yên, còn cầu Ewald có bán kính $1/\lambda$ thay đổi. Tuy nhiên cách vẽ như vậy không thuận tiện, nên người ta giữ nguyên bán kính cầu Ewald bằng $\frac{1}{\lambda} \cdot x\lambda = 1$ (tức phóng đại lên λ lần), khi đó mạng nghịch cũng cần phóng đại lên λ lần. Vì λ thay đổi trong một phạm vi nên mỗi nút mạng nghịch được kéo dài ra và điểm cắt với mặt cầu cho ta vết nhiễu xạ.

Trên ảnh Laue thường thấy các vết nhiễu xạ sắp xếp theo những đường cong xác định : elip, parabol hoặc hyperbol. Người ta gọi đó là các đường vùng vì các vết nhiễu xạ trên mỗi đường là kết quả nhiễu xạ của tia trên các mặt tinh thể thuộc một vùng. Ta biết rằng một vùng mặt phẳng gồm các mặt cắt nhau theo một giao tuyến chung gọi là trục của vùng. Mặt khác, các vectơ nối từ gốc S_0 đến nút mạng nghịch H_{hkl} phải vuông góc với mặt hkl tương ứng trong mạng thuận. Như vậy vectơ mạng nghịch H_{hkl} phải vuông góc với trục $[u \ v \ \omega]$ của vùng.

Chú ý thêm rằng chỉ có các nút mạng nghịch nằm trên mặt cầu Ewald mới cho ảnh nhiễu xạ, dễ dàng thấy rằng các nút mạng nghịch thuộc về một vùng phải nằm trên một đường tròn, là giao điểm giữa mặt cầu Ewald với mặt phẳng vẽ qua điểm S_0 vuông góc với trục vùng (hình 2.6). Khi đó các tia phản xạ từ các mặt phẳng thuộc vùng đã cho sẽ đi dọc theo đường sinh của hình nón có đường trục là trục của vùng và góc đỉnh là 2φ , φ là góc giữa trục vùng và chùm tia tới. Đường cắt giữa các mặt phẳng phim và mặt nón sẽ là dạng hình học của đường vùng trên phim.

Tùy thuộc vào góc φ , có các khả năng sau. Nếu $\varphi < 45^\circ$ đường vùng có dạng elip; trường hợp này gặp trong các ảnh Laue truyền qua. Nếu $\varphi = 45^\circ$ thì mặt phẳng phim song song với một đường sinh của nón nên đường vùng có dạng parabol. Nếu $\varphi > 45^\circ$, đường vùng có dạng hyperbol; trường hợp này gặp trong các ảnh Laue phản xạ (epigram).

Trong tinh thể học, biết rằng khi trục vùng có chỉ số $[u \ v \ \omega]$ nhỏ thì vùng đó bao gồm nhiều mặt, tương ứng ta có nhiều vết nhiễu xạ. Vì vậy trên ảnh Laue trước hết người ta chú ý đến những đường vùng, từ đó biết được định hướng của một số phương tinh thể quan trọng. Để làm công việc này người ta dựng hình xuất phát từ vị trí của các vết trên ảnh Laue.



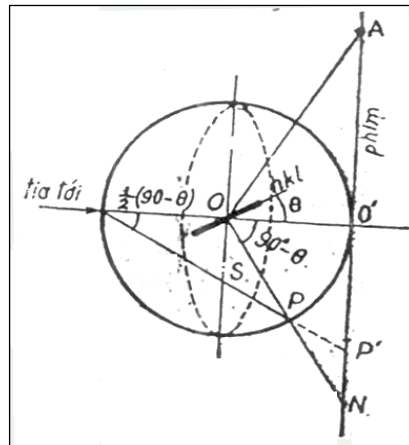
Hình 2.6 : Giải thích sự hình thành đường vùng trên ảnh Laue.

4. Dựng hình chiếu gnomon và stereocủa các vết nhiễu xạ trên ảnh Laue

Hình chiếu gnomon của vết nhiễu xạ trên màn ảnh Laue là điểm cắt giữa pháp tuyến của mặt nhiễu xạ và mặt phẳng phim.

Để thuận tiện, người ta dùng thước đo đặt biệt để dựng hình chiếu gnomon.

Khi sử dụng, đặt tâm của thước đo trùng với tâm của ảnh Laue, xong dựa vào vị trí của mỗi vết nhiễu xạ mà đánh dấu vị trí của hình chiếu gnomon tương ứng với nó về phía bên kia của thước đo.



Hình 2.7: Quan hệ giữa vết nhiễu xạ A, hình chiếu gnomon N và hình chiếu stereo S.

5. Xác định định hướng tinh thể bằng ảnh Laue

Một trong những nhiệm vụ quan trọng của phân tích đơn tinh thể là xác định định hướng của tinh thể sau khi đã biết cấu trúc của nó. Điều này có thể thực hiện bằng cách chụp ảnh Laue truyền qua hoặc epigram.

Để xác định hướng của tinh thể, khi chụp ảnh Laue phải chú ý đánh dấu định hướng của phim: thông thường phương nằm ngang của phim (trục X) song song với trục quay của giác kế, còn phương thẳng đứng của phim (trục Y) vuông góc với X và song song với tia tới.

Khi phân tích ảnh, trước hết phải quan sát tính đối xứng của ảnh nhiễu xạ vì từ đó có thể xác định nhanh định hướng của tinh thể. Tuy nhiên, thông thường tinh thể được định hướng không trùng với những trục chính như đã nêu và ảnh nhiễu xạ không có tính đối xứng bậc cao. Khi đó phải tiến hành phân tích theo trình tự sau:

a) Chọn các vết nhiễu xạ nằm rõ nét trên 2-3 hình elip; các vết cùng nằm trên một elip là thuộc một vùng mặt phẳng. Dùng thước đo đặc biệt hoặc tính toán để dựng hình chiếu stereo hoặc gnomon-stereo của các vết nhiễu xạ như đã nêu ở phần II mục 2. Các vết nhiễu xạ thuộc một vùng có hình chiếu nằm trên một kinh tuyến của lưới Vulf.

b) Tìm trục của vùng, góc giữa chúng và từ đó xác định sơ bộ chỉ số của các trục vùng. Vị trí hình chiếu của trục vùng nằm cách kinh tuyến đi qua hình chiếu các vết nhiễu xạ một góc 90° về phía trung tâm, tính theo đường kính của lưới Vulf. Góc giữa các hình chiếu của trục được tính theo lưới Vulf. So sánh trị số góc nhận được với bảng góc giữa các phương tinh thể có sẵn trong các sách tra cứu phụ lục F3, có thể xác định sơ bộ chỉ số của các trục vùng.

c) Chuyển hình chiếu của một vùng nào đó về vị trí sao cho hình chiếu của các vết nằm trên vòng tròn lớn, còn hình chiếu của trục nằm ở tâm lưới Vulf. So sánh hình chiếu

nhận được với một trong những hình chiếu chuẩn có trong các sách tra cứu. Nếu có sự trùng hợp tốt tức là chỉ số của vùng đã được khẳng định. Nếu không có sự trùng hợp thì chuyển sang hình chiếu chuẩn khác. Nếu không có hình chiếu chuẩn nào phù hợp thì phải chọn một elip khác trên ảnh Laue và lặp lại quá trình phân tích như đã nêu.

d) Đánh dấu các phương chính của tinh thể [100], [110] và [111] trên hình chiếu thực nghiệm, xong xác định góc giữa chúng với các trục định vị của ảnh Laue.

6. Xác định đối xứng của tinh thể

Vì đối xứng của các tia phản xạ phải thể hiện đối xứng của các mặt nguyên tử, nên nếu chiếu chùm tia Röntgen song song với mặt hoặc trục đối xứng của tinh thể thì các vết nhiễu xạ trên ảnh Laue phải nằm đối xứng tương ứng với những phần tử đó.

Cần lưu ý rằng tính đối xứng của ảnh nhiễu xạ Laue luôn luôn cao hơn tính đối xứng của tinh thể. Ảnh nhiễu xạ Laue luôn luôn có tâm đối xứng và từ 32 lớp đối xứng rút lại chỉ còn 11 lớp đối xứng tâm hay còn gọi là 11 lớp đối xứng Laue (bảng 2.1).

Bảng 2.1. Các lớp đối xứng Laue và đặc điểm của đối xứng ảnh khi định hướng tia theo các trục khác nhau.

Số T.T	Lớp đ.x Laue	Hệ tinh thể	Đối xứng ảnh với các định hướng				
			[001]	[100]	[010]	[110]	[111]
1	1	Ba nghiêng	1	1	1	1	1
2	2/m	Một nghiêng	m	2	m	m	1
3	mmm	Trục giao	2m	2m	2m	m	1
4	3	Ba phương	3	1	1	1	1
5	3m	Ba phương	3m	2	2	m	1
6	4	Bốn phương	4	m	m	m	1
7	4m	Bốn phương	4m	2m	2m	2m	1
8	6	Sáu phương	6	m	m	m	1
9	6m	Sáu phương	6m	2m	2m	2m	1
10	m3	Lập phương	4m	4m	4m	2m	3
11	m3m	Lập phương	4m	4m	4m	2m	3m

II. Phương pháp đơn tinh thể quay:

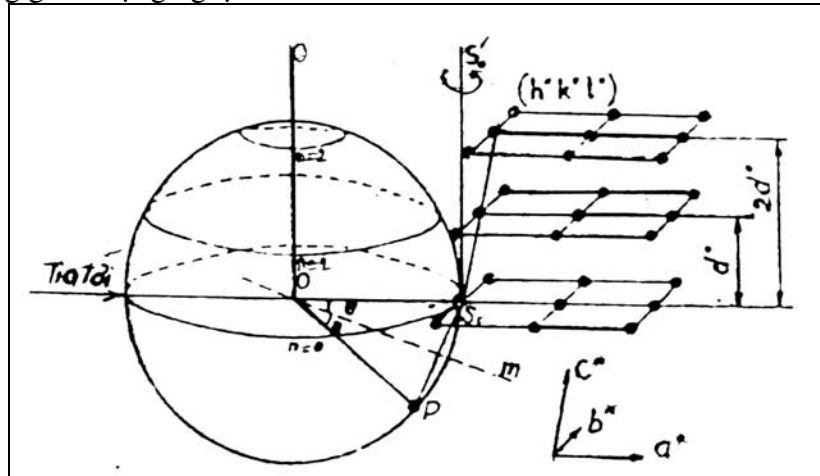
- Dùng tia X đơn sắc chiếu qua diaphragm tới tinh thể nằm ở trục của buồng chụp có bán kính 57,3.
- Tinh thể quay quanh trục với tốc độ 2 vòng/phút.
- Dùng phương pháp này để xác định thông số mạng T của chuỗi trùng với trục quay của tinh thể. Khi đó chỉ cần quay tinh thể dao động từ $\pm 5^\circ \rightarrow \pm 15^\circ$.
- Trường hợp cần chỉ số hóa các vết nhiễu xạ ta phải xoay tinh thể toàn vòng. Chú ý khi lắp tinh thể phải trùng trục quay với một trục quan trọng của tinh thể. Người ta thường chụp ba ảnh nhiễu xạ với trục quay trùng với trục [100], [010] và [001].

1. Nguyên lý tạo ảnh nhiễu xạ đơn tinh thể quay

Buồng chụp gồm đầu giác kế để đặt mẫu đơn tinh thể theo phương tùy ý trong không gian, bao quanh giác kế là buồng đặt phim hình trụ. Đầu giác kế có thể quay liên tục nhờ động cơ điện,

trục quay trùng với trục của buồng hình trụ. Khi mẫu quay, mọi mặt tinh thể (hkl) cũng quay và tại một vị trí góc θ nào đó sẽ thỏa điều kiện (2.1), trên phim nhận được vết nhiễu xạ của mặt tinh thể đó. Ảnh nhiễu xạ là một tập hợp các vết rời rạc nằm theo các đường cố định có dạng hình học xác định (đường thẳng, vòng số tám ...) phụ thuộc vào định hướng của mẫu.

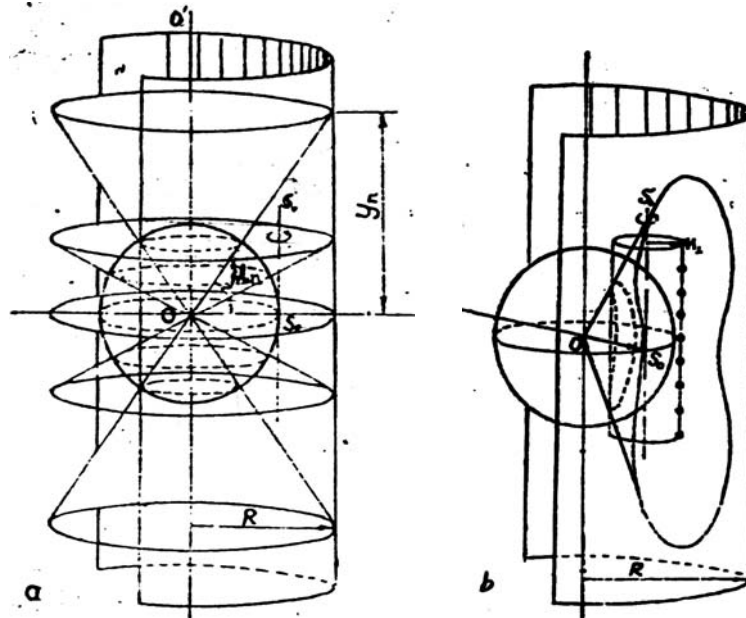
Chúng ta hãy xét kỹ hơn sự hình thành các vết nhiễu xạ trên phim dùng phương pháp cầu Ewald trong không gian mạng nghịch.



Cầu Ewald để giải thích sự xuất hiện các vết nhiễu xạ trong phương pháp quay đơn tinh thể.

Giả sử nút S_0 được chọn làm điểm gốc của mạng nghịch (Hình 2.1). Dọc theo phương của chùm tia tới đặt đoạn $OS_0 = 1/\lambda$. Cầu tâm O, bán kính OS_0 được gọi là cầu Ewald. Giả sử có một nút P nào đó của mạng nghịch nằm đúng trên mặt cầu Ewald, khi đó mặt Om vuông góc với S_0P sẽ chính là mặt phản xạ và tia phản xạ dọc theo OP và sẽ thỏa điều kiện Vulf-Bragg bởi vì góc $S_0\hat{O}P = 2\theta$ và $S_0P = 2OS_0 \sin \theta = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (S_0P là vectơ mạng nghịch H có độ dài $1/d$).

Từ đây kết luận rằng những nút mạng nghịch nào nằm trên cầu Ewald sẽ cho vết nhiễu xạ trên phim. Tuy nhiên, nếu cầu Ewald cố định ($\lambda = \text{const}$) và tinh thể đứng yên thì ngoài điểm gốc S_0 , xác suất rơi các nút mạng nghịch khác trên cầu Ewald hầu như bằng không và không có ảnh nhiễu xạ. Khi quay đơn tinh thể, tức quay mạng nghịch, thì nút mạng nghịch sẽ cắt cầu Ewald và ta có ảnh nhiễu xạ.



Hình 2.2: Sự hình thành các đường lớp loại một (a) và loại hai (b)

Giả sử mạng nghịch quay quanh trục S_0S_0' trục giao với phương tia tới, thêm vào đó S_0S_0' trùng với một trục quan trọng của tinh thể, tức trục có chỉ số $[u \ v \ w]$ nhỏ. Khi đó khoảng cách giữa các nút mạng nghịch theo chiều song song với trục quay sẽ lớn hơn khoảng cách giữa các nút mạng nghịch trên mặt phẳng trục giao với trục quay. Các mặt mạng nghịch khi quay sẽ cắt mặt cầu Ewald theo các đường tròn 0, 1, 2 ... (Hình 2.1), còn các tia nhiễu xạ tương ứng nằm dọc theo đường sinh của các hình nón có trục chung là OO' (Hình 2.2a). Phim đặt theo mặt trụ trục OO' nên khi trải phim ra, các vết nhiễu xạ nằm dọc theo các đường thẳng song song ở những độ cao y_n ($n=0,1,2,\dots$) (Hình 2.2a). Chúng được gọi là các đơn tinh thể loại một.

Nếu các nút mạng nghịch nằm sát nhau dọc theo phương song song với trục quay S_0S_0' thì khi quay, chúng tạo nên mặt hình trụ với trục S_0S_0' cắt mặt cầu theo đường cong như vẽ ở hình 2.2b. Các đường nối từ tâm O đến đường cong này cắt mặt phim hình trụ theo đường số 8 hở (Hình 2.2b). Đó là các đường lớp loại hai.

Nếu các nút mạng nghịch nằm sát nhau dọc theo phương nằm nghiêng qua S_0 thì khi quay, chúng tạo nên mặt hình nón với trục S_0S_0' và cắt mặt cầu theo đường cong số 8, cho hình chiếu lên mặt phim cũng với dạng số 8. Đó là các đường lớp loại ba.

Tóm lại tùy thuộc vào cấu trúc và định hướng của đơn tinh thể, các vết nhiễu xạ trên phim có thể nằm dọc theo các đường lớp loại một, loại hai hay loại ba.

2. Xác định chu kỳ mạng và kiểu mạng

Với phương pháp quay đơn tinh thể có thể nhanh chóng xác định chu kỳ mạng dọc theo một phương bất kỳ và từ đấy xác định được kiểu mạng.

Các đường lớp loại một là kết quả cắt giữa các mặt mạng nghịch ($h^* \ k^* \ l^*$) song song nhau với mặt cầu Ewald. Khoảng cách giữa các mặt mạng nghịch là d^* có giá trị bằng nghịch đảo chu kỳ mạng thuận T ($d^* = 1/T$) theo phương trục giao với mặt mạng nghịch. Gọi y_n là độ cao đường lớp thứ n , ta có :

$$\boxed{\operatorname{tg} \mu_n = \frac{y_n}{R}} \quad (2.2)$$

$$\sin \mu_n = \frac{nd^*}{1/\lambda} = \frac{n\lambda}{T} \quad (2.3)$$

Từ (2.2) và (2.3), biến đổi lượng giác ta suy ra được:

$$T = n\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{R}{y_n}\right)^2} \quad (2.4)$$

Như vậy biết bước sóng λ , bán kính buồng chụp R , ta có thể tính chu kỳ mạng T dựa vào độ cao của đường bất kỳ y_n .

Nếu hướng ba trục chính của tinh thể dọc theo trục quay, chúng ta xác định được ba hằng số mạng a, b, c .

Trong phép xác định chu kỳ mạng, muốn có độ chính xác cao hơn, người ta đặt phim trực giao với trục quay. Khi đó các vết nhiễu xạ nằm theo đường tròn bán kính r , chu kỳ mạng tính được :

$$T = \frac{n\lambda}{\text{arctg}(L/r)} \quad (2.5)$$

L là khoảng cách từ tâm chùm tia đến phim và $\text{tg}\mu_n(L/r)$.

Đối với các mạng không phụ thuộc hệ lập phương, cách xác định kiểu mạng như trên là không thuận tiện nên người ta thường sử dụng phương pháp khác.

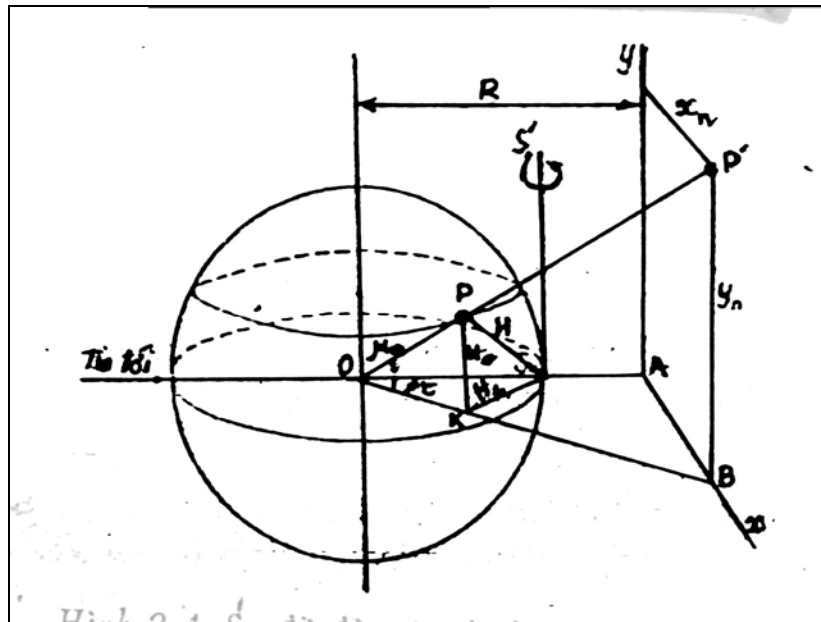
3. Xác định chỉ số của vết nhiễu xạ.

Xác định chỉ số của các vết nhiễu xạ nhận được trên phim là giai đoạn quan trọng để xác định chính xác kiểu mạng, nhóm đối xứng và nhiều đặc trưng quan trọng khác của cấu trúc tinh thể.

Mỗi nút mạng nghịch được xác định bởi vectơ mạng nghịch H :

$$H = ha^* + kb^* + lc^*$$

Trị số của vectơ H có thể xác định từ vị trí của vết nhiễu xạ trên phim, do đó nếu biết trước các thông số hình học của ô cơ sở : $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, có thể xác định được các chỉ số h, k, l .



Hình 2.3 : Sơ đồ để xác định H_{\perp} và H_{\parallel} .

Có thể xác định H_{\perp} và H_{\parallel} dựa vào hình 2.3. Trên hình 2.3 ta có cầu Ewald bán kính $1/\lambda$, S_0 là điểm gốc của mạng nghịch, S_0S_0' là trục quay, P là nút mạng nghịch trên mặt cầu Ewald cho vết nhiễu xạ P' thuộc đường lớp thứ n trên phim hình trụ bán kính $OA=R$, A là vết của chùm tia tới trên phim, đồng thời là gốc tọa độ để xác định vị trí của P' : trục $Ay_{\parallel} \parallel S_0S_0'$ trục $Ax_{\perp} \perp Ay_{\parallel}$ và nằm trên mặt phim sau khi đã duỗi thẳng (do điểm B cũng nằm trên mặt phim nên $OA = OB$), S_0P là vectơ mạng nghịch H, hai thành phần của nó là $S_0K = H_{\perp}$ và $PK = H_{\parallel}$.

Từ hình vẽ ta có $H_{\parallel} = OP \sin \mu_n$, trong đó $\mu_n = \arctg(y/R)$. Để đơn giản, đặt $y' = y / R$ và biểu thức để tìm H_{\parallel} là :

$$H_{\parallel} = \frac{y'}{\lambda \sqrt{1 + y'^2}} \quad (2.6)$$

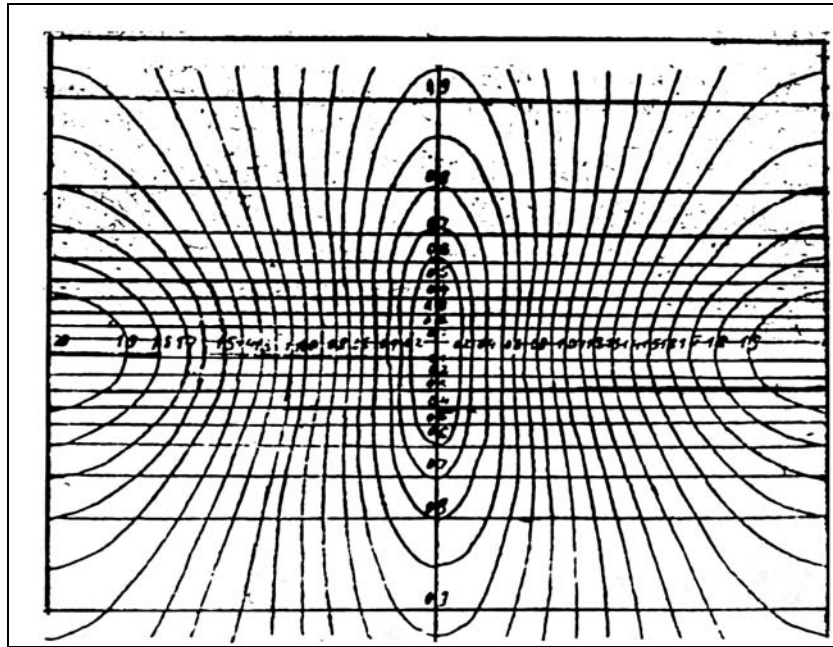
Xét tam giác OS_0K , ta có :

$$(S_0K)^2 = (OS_0)^2 + (OK)^2 - 2(OS_0)(OK)\cos \tau.$$

Chú ý rằng $(OK)^2 = (OP)^2 - (PK)^2$ và $\tau = x / R = x'$ ta có :

$$H_{\perp} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{2 + y'^2 - 2\sqrt{1 + y'^2} \cos x'}{1 + y'^2}} \quad (2.7)$$

Vì biểu thức (2.7) phức tạp nên để tìm H_{\perp} thường người ta dùng lưới Bernal (hình 2.4). Đó là hệ những đường cong dựng theo công thức (2.7), bên cạnh mỗi đường cong dọc theo trục ngang ghi giá trị λH_{\perp} (từ 0 đến 2, vì giá trị lớn nhất của H_{\perp} là đường kính của cầu Ewald, tức $2 / \lambda$). Để thuận tiện, lưới Bernal còn chứa các đường nằm ngang song song để tìm λH_{\parallel} thay đổi từ 0 đến 1 và được ghi dọc theo trục đứng. Chiều dài của lưới Bernal phải bằng chu vi $2\pi R$ của buồng chụp. Như vậy đặt phim chụp lên lưới Bernal, đọc ngay được giá trị λH_{\parallel} và λH_{\perp} của mọi vết nhiễu xạ, từ đó tính được H_{\parallel} và H_{\perp} .



Hình 2.4 : Lưới Bernal

Sau khi đã xác định trị số vectơ mạng nghịch H của vết nhiễu xạ, có thể xác định chỉ số hkl nếu ảnh được chụp khi đơn tinh thể được quay quanh các trục chính (a , b , c) hoặc quanh một dây nút quan trọng của mạng thuận.

III. PHÂN TÍCH ĐƠN TINH THỂ TRÊN NHIỄU XẠ KẾ

1. Phụ tùng đơn tinh thể của nhiễu xạ kế

Ở nhiễu xạ kế cường độ tia nhiễu xạ được ghi bằng ống đếm có độ nhạy cao và chính xác hơn nhiều so với phương pháp chụp ảnh. Tuy nhiên ở mỗi thời điểm, ống đếm chỉ ghi được cường độ theo một phương nhất định và nó chỉ quay được trong một mặt phẳng. Vì vậy, để nghiên cứu đơn tinh thể, phải phối hợp nghiêng, quay mẫu theo những quy tắc chặt chẽ với vị trí của ống đếm mới ghi nhận được các tia nhiễu xạ.

Để nghiên cứu đơn tinh thể cần lắp thêm phụ tùng đặt biệt. Phụ tùng có cấu tạo gồm một giác kế để lắp mẫu, cho phép nghiêng mẫu theo hai trục vuông góc nhau. Nó được lắp và có thể quay trên một vành tròn và cả vành tròn được lắp trên bàn quay của nhiễu xạ kế. Toàn bộ phụ tùng có thể quay quanh trục chính của bàn goniomet của nhiễu xạ kế.

Như vậy phụ tùng cho phép thực hiện các chuyển động quay sau đây :

- Quay cả phụ tùng quanh trục ω là trục quay chính của nhiễu xạ kế;
- Quay đầu giác kế theo vành tròn, tức quanh trục χ . Khi quay quanh trục ω , trục χ chuyển động trên mặt xích đạo;
- Quay quanh trục φ là trục của đầu giác kế, trục φ vuông góc với trục χ . Khi quay quanh trục χ thì trục φ chuyển động trên mặt kính tuyến vuông góc với mặt xích đạo.
- Quay ống đếm quanh trục 2θ là trục quay chính của goniomet. Phụ tùng có các bộ phận khác như thước chia độ, đèn chiếu, ống ngắm v.v... cho phép đặt một mặt, một trục nào đó của tinh thể theo phương mong muốn.

2. Đặc điểm phân tích đơn tinh thể bằng nhiễu xạ kế

Dùng nhiễu xạ kế để nghiên cứu đơn tinh thể ta có thể giải quyết được những vấn đề như xác định chính xác hằng số mạng, xác định phương của đơn tinh thể, đo cường độ tích phân của các mặt nhiễu xạ, kiểm tra mức độ hoàn thiện của đơn tinh thể, v.v...

Để giải quyết những vấn đề trên, xét về mặt hình học thì nhiễu xạ tương tự như đã nêu trong phương pháp quay đơn tinh thể. Đặc điểm cơ bản trong phương pháp này là cần xác định vị trí của mẫu và ống đếm sao cho có thể ghi được cường độ tia nhiễu xạ từ mặt (hkl) nào đó. Muốn vậy, ta phải tính được các góc φ , χ , ω và 2θ .

Giả sử ban đầu tinh thể được đặt trên đầu giác kế sao cho khi ω , φ , χ bằng không thì một trục của mạng nghịch, ví dụ trục trùng với trục chính của giác kế và trục φ nằm dọc theo tia tới. Ta cần tính φ , χ , ω để đưa mặt (hkl) về vị trí phản xạ.

Cách tính toán thực hiện thông qua việc tính các tọa độ x, y, z của nút mạng nghịch hkl trong hệ trục vuông góc. Ta biết rằng bằng một ma trận xác định có thể biến đổi hệ tọa độ này sang hệ tọa độ khác. Cụ thể trong trường hợp này ta có phép biến đổi sau :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

trong đó các phần tử a_{ij} của ma trận biến đổi tọa độ có các giá trị sau :

$$a_{11} = a^*$$

$$a_{12} = b^* \cos \gamma^*$$

$$a_{13} = c^* \cos \beta^*$$

$$a_{22} = b^* \sin \gamma^*$$

$$a_{23} = c^* \frac{\cos \alpha^* - \cos \beta^* \cos \gamma^*}{\sin \gamma^*}$$

$$a_{33} = \frac{c^*}{\sin \gamma^*} \left(1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^* \right)^{1/2}$$

Các thông số của mạng nghịch a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* có thể tính từ các thông số của mạng thuận a, b, c, α , β , γ .

Theo biểu thức (2.9) tính được x, y, z rồi từ đó xác định 2θ , ω , φ , χ theo các công thức sau :

$$\left. \begin{aligned} 2\theta &= 2 \arcsin \frac{\lambda R}{2} \\ \varphi &= \arctg \left(\frac{-x}{y} \right)^2 + \left[\frac{-R \sin \varphi}{|z| \cos \varphi} \right] \\ \chi &= \arctg \left(\frac{z}{y \cos \varphi - x \sin \varphi} \right) \\ \omega &= \theta + \arctg \left[\frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{z / \sin \chi} \right] \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

trong ñoù $R = x^2 + y^2 + z^2$

PHẦN IV

VẬT LÝ HỌC TINH THỂ

CHƯƠNG VI: TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA TINH THỂ MỐI LIÊN HỆ GIỮA TÍNH CHẤT VẬT LÝ VỚI TÍNH CHẤT ĐỐI XỨNG HOẶC CẤU TRÚC CỦA TINH THỂ

§1. Tính cát khai.

- Tinh thể của một chất dưới tác dụng của một lực cơ học có thể tách ra hoặc vỡ ra theo các mặt (mặt thực hoặc mặt có thể có của nó) \Rightarrow TÍNH CÁT KHAI.

- Tùy theo mức độ dễ tách và độ nhẵn của một cát khai người ta phân biệt: *cát khai rất hoàn toàn, cát khai hoàn toàn, cát khai rõ rệt và cát khai không rõ rệt.*

- Tinh thể một chất có thể bị tách ra theo một mặt (mica, thạch cao), theo hai mặt (amfibon, piroxen), theo ba mặt (halit, canxit), ... mức độ cát khai theo những mặt khác nhau có thể khác nhau.

VD: Tinh thể CaSO_4 (Anhydret): Cát khai hoàn toàn theo mặt (001).

Cát khai rõ rệt theo mặt (010).

Cát khai không rõ rệt theo mặt (100).

- Khả năng cát khai liên hệ chặt chẽ với đặc điểm cấu trúc tinh thể. Theo Bravais, ông giả thiết rằng mặt cát khai thường song song với các mặt mạng có mật độ hạt lớn nhất vì các họ mặt mạng này thường có d lớn nhất.

VD: Graphit cát khai theo lớp song song mặt (0001).

❖ Các đơn chất có cấu trúc thuộc sáu phương với tỉ số $c_0/a_0 \geq 1,633$ thì có tính cát khai theo mặt (0001).

VD: Zn ($c_0/a_0 = 1,86$), Cd ($c_0/a_0 = 1,89$).

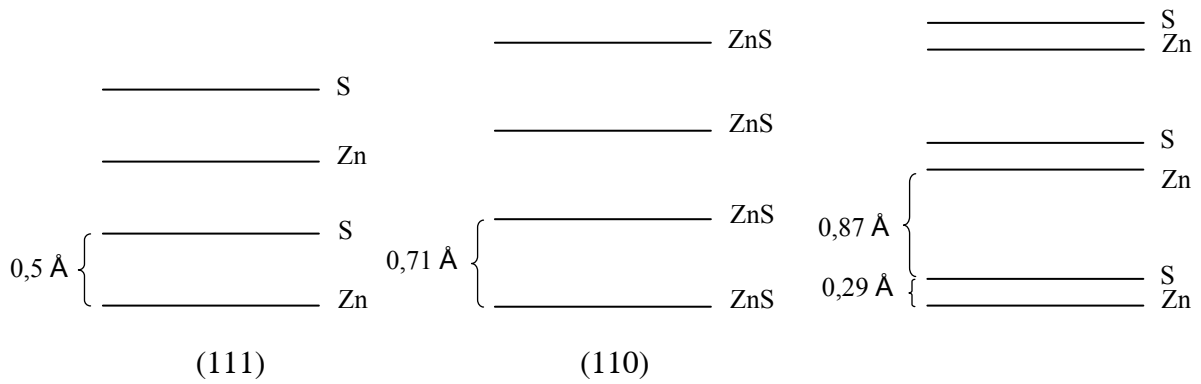
Những chất có $c_0/a_0 < 1,633$ thì không tuân theo qui luật trên.

VD: Magiê ($c_0/a_0 = 1,62$).

❖ Để cắt nghĩa tính cát khai một cách trọn vẹn, cần lưu ý các lực liên kết hóa học trong những tinh thể thực. Sự phát hiện này là do Vulf.

VD: ZnS (Sfalerít) và kim cương có cấu trúc mạng lập phương tương tự nhau. Những mặt mạng {111} của hai cấu trúc này là những mặt dày hạt nhất và có d lớn nhất, nhưng chỉ có kim cương có mặt cát khai theo {111}, còn ZnS lại có mặt cát khai theo {110} vì liên kết hóa học của ZnS và kim cương ở mặt {111} khác nhau.

❖ Đối với kim cương, liên kết giữa các mặt mạng đều là lực liên kết đồng hoá trị của các nguyên tử C \Rightarrow họ mặt mạng nào có d lớn nhất thì dễ cát khai \Rightarrow kim cương cát khai theo (111).



Liên kết tĩnh điện giữa các mặt song song (100) (lực hút điện tích trái dấu) \Rightarrow mạnh

Điện tích trung hòa trên các mặt song song (110) \Rightarrow liên kết giữa các mặt (110) yếu \Rightarrow dễ cát khai tuy $d_{110} < d_{111}$.

Lực hút giữa các mặt song song (111) là lực hút tĩnh điện trái dấu \Rightarrow tuy $d_{111} > d_{110}$ nhưng lực liên kết mạnh hơn.

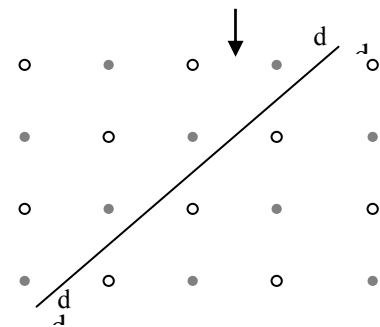
\Rightarrow Nhờ lý thuyết của Vulf và Bravais về tính cát khai, đôi khi người ta có thể rút được những kết luận nhất định về cấu trúc của tinh thể.

§2. Biến dạng trượt.

- ❖ Dưới tác dụng của một lực cơ học, tinh thể một chất bị biến dạng, có các khả năng :
 - Tinh thể bị phá vỡ.
 - Một phần tinh thể bị dịch chuyển đối với phần còn lại mà không bị tách rời \rightarrow tạo thành song tinh \rightarrow *Biến dạng trượt*.
 - Hai khối tinh thể trượt tương đối với nhau theo một mặt phẳng \rightarrow *Mặt trượt*. Mặt trượt song song những mặt mạng liên kết với nhau yếu nhất.
 - Sự trượt chỉ xảy ra theo một hướng nhất định, thường song song với những chuỗi nguyên tử liên kết nhau chặt chẽ nhất \rightarrow *Hướng trượt*.

VD: NaCl :

- Mặt trượt song song {110}: $dd // \{110\}$. Trên mặt mạng {110} có các chuỗi Na^+ tịnh tiến dọc theo chuỗi Cl^- .
- Lực hút giữa chuỗi Na^+ và Cl^- là lực hút tĩnh điện trái dấu \rightarrow ngăn cản sự phá vỡ của tinh thể \rightarrow biến dạng trượt.



❖ Kim loại dễ biến dạng trượt (tính dẻo của kim loại). Trong những điều kiện giống nhau thì kim loại có cấu trúc lập phương tâm mặt dẻo hơn kim loại có cấu trúc lập phương tâm khối và kim loại cấu trúc sáu phương.

❖ Do biến dạng trượt, tinh thể biến thành song tinh.

VD: Tinh thể Canxit, dùng dao ấn vào cạnh của tinh thể canxit \rightarrow một bộ phận tinh thể đổi hướng \rightarrow biến dạng trượt.

§3. Tính đàn hồi.

❖ Dưới tác dụng một lực cơ học thì tinh thể bị biến dạng, khi lực chưa đủ lớn mà ta ngừng tác dụng lực thì tinh thể sẽ trở lại hình dạng ban đầu → *Tinh thể có tính đàn hồi.*

❖ Định luật Hooke:

Tinh thể có độ dài l_0 , dưới tác dụng của lực P tinh thể có độ dài l_1 .

$$\Rightarrow \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \alpha \cdot P$$

với α : hệ số tỉ lệ, phụ thuộc vào $\begin{cases} \rightarrow \text{Bản chất tinh thể.} \\ \rightarrow \text{Hướng của lực tác dụng.} \end{cases}$

❖ Với một tinh thể nhất định α có giá trị xác định đối với những hướng xác định và khác nhau đối với những hướng khác nhau.

Lấy một điểm trên mặt tinh thể đã cho, đặt gốc và vẽ các giá trị khác nhau của α theo các hướng khác nhau bằng độ lớn của các vectơ, nối đầu các vectơ ta sẽ thu được đường cong thể hiện qui luật biến đổi của tính đàn hồi trên một mặt tinh thể. Tính đối xứng của đường cong có liên quan tính đối xứng của mặt tinh thể.

❖ Đặc điểm:

- Các đường cong đều chứa tâm đối xứng, có nghĩa không chứa trục L_3 .
- Số đường kính ngắn nhất hoặc dài nhất của đường cong không thể nhiều hơn hai.

❖ Nếu đặt gốc trong lòng tinh thể và vẽ các vectơ ứng với các giá trị của α theo các phương khác nhau ta sẽ dựng được một hình khối thể hiện tính đàn hồi của từng tinh thể. *Tính đối xứng của tính đàn hồi của từng tinh thể liên quan đến tính đối xứng của tinh thể và không thấp hơn tính đối xứng của tinh thể.*

§4. Độ cứng.

❖ Độ cứng của tinh thể là mức độ đề kháng của tinh thể đối với tác dụng của lực cơ học ngoài; để thắng được độ cứng, phải có một công xác định A. Công A tỉ lệ với độ cứng.

❖ Có nhiều phương pháp xác định độ cứng:

a/ Dùng thang Moorse:

So sánh độ cứng của tinh thể đó với độ cứng của một khoáng vật chuẩn thuộc thang Moorse:

Tên khoáng vật	Công thức Hóa học	Độ cứng	Kg/mm ²
Tan	Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	1	2,4
Muối ăn	NaCl	2	36
Canxit	CaCO ₃	3	109
Fluorit	CaF ₂	4	189
Apatit	Ca ₅ F(PO ₄) ₃	5	536
Octocla	K[AlSi ₃ O ₈]	6	795
Thạch anh	SiO ₂	7	1120
Tôpa	Al ₂ (FOH) ₂ [SiO ₄]	8	1427
Corindon	Al ₂ O ₃	9	2060
Kim cương	C	10	10060

Dùng các khoáng vật chuẩn vạch lên các tinh thể đã cho, khoáng vật cứng hơn sẽ để lại vết xước trên tinh thể. Từ đó ta xác định được độ cứng.

VD: Có tinh thể X, dùng thạch anh vạch lên thì có xước, dùng octola vạch lên thì không xước. Điều này chứng tỏ X có độ cứng trong khoảng giữa 6 \rightarrow 7 ($6 < H < 7$).

Phương pháp này không chính xác, nhưng giúp ta xác định được tính dị hướng về độ cứng của tinh thể.

b/ Dùng máy đo vi độ cứng (phương pháp chính xác):

Đưa mặt nhẵn của tinh thể cần xác định độ cứng vào dưới đầu mũi nhọn kim cương của máy, dưới tác dụng của một lực ép P, mũi nhọn hình tháp bốn phương sẽ để lại trên mặt tinh thể một dấu ấn, đo độ lớn d của đường chéo dấu ấn dưới kính hiển vi \rightarrow xác định độ cứng H:

$$H = 2 \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{P}{d^2}$$

Với $\alpha = 136^\circ$: góc giữa các mặt tháp của mũi kim cương.

❖ Trên một tinh thể, các hướng khác nhau có độ cứng khác nhau \Rightarrow *Tính dị hướng của độ cứng.*

❖ Các đường cong biểu diễn giá trị độ cứng theo các hướng khác nhau có tính đối xứng phù hợp tính đối xứng của tinh thể.

❖ Những mặt có mật độ nguyên tử lớn nhất có độ cứng lớn nhất và cũng là những mặt cắt khai tốt nhất của tinh thể đó.

VD: Ở kim cương, mặt có độ cứng cao nhất là $\{111\}$ và cũng là mặt dễ tách nhất (hình tám mặt) và có mật độ hạt lớn nhất.

❖ Độ cứng của tinh thể phụ thuộc vào tỉ trọng (độ chặt xít của cấu trúc nguyên tử của nó): biến thể có tỉ trọng lớn \rightarrow độ cứng cao.

VD:

Tinh thể		Tỉ trọng	Độ cứng
CaCO ₃	Canxit	2,72	3
	Aragonit	2,94	4
TiO ₂	Anata	3,84	5,7
	Brukít	3,90	6
	Rutin	4,24	6,3

❖ Các tinh thể có số phối trí cao \rightarrow độ cứng cao.

VD: NaCl và AgI : khoảng cách giữa Na⁺ và Cl⁻ và Ag⁺ và I⁻ là bằng nhau (2,81 Å).

Nhưng số phối trí của NaCl là 6, của AgI là 4 \Rightarrow độ cứng của NaCl là 2,5 và AgI là 1,0.

❖ Độ cứng là dấu hiệu quan trọng để nhận biết khoáng vật.

§5. Tính dẫn nhiệt.

❖ Lấy một tinh thể hình lập phương, phủ một lớp sáp ong lên một mặt, dùng một đầu kim nung nóng châm vào mặt đó, sáp ong xung quanh đầu kim sẽ nóng chảy tạo thành vòng tròn.

❖ Với các tinh thể thuộc hệ khác làm thí nghiệm tương tự thì ngoài vòng tròn còn nhận được vòng ellíp \Rightarrow cho tốc độ truyền nhiệt trên các mặt tinh thể theo các phương khác nhau.

❖ Giả sử một nguồn nhiệt nằm trong lòng tinh thể, từ đó nhiệt sẽ truyền ra xung quanh theo mọi hướng, biểu diễn tốc độ truyền theo các hướng bằng các vectơ có gốc là nguồn nhiệt \Rightarrow đầu các vectơ tạo thành mặt đẳng nhiệt.

❖ Tinh thể lập phương, chất vô định hình có mặt đẳng nhiệt là mặt cầu: tính dẫn nhiệt đẳng hướng.

❖ Tinh thể hạ trung: mặt đẳng nhiệt là ellipsoid tròn xoay, trục chính C trùng với L_3 cao nhất của tinh thể hạ trung.

Nếu tốc độ dẫn nhiệt của tinh thể lớn nhất theo hướng C \Rightarrow mặt đẳng nhiệt ellip dài theo hướng này.

Nếu tốc độ truyền nhiệt của tinh thể theo hướng C nhỏ nhất \Rightarrow ellip dẹt.

❖ Tinh thể hạ thấp: mặt đẳng nhiệt là ellipsoid có ba trục không bằng nhau.

❖ Trong tinh thể, những hướng có độ dẫn nhiệt lớn thường ứng với chuỗi có mật độ hạt lớn.

VD: rutin : λ_d : độ dẫn nhiệt dọc theo trục C, mật độ hạt lớn.

λ_n : độ dẫn nhiệt vuông góc trục C, mật độ hạt nhỏ.

$$\frac{\lambda_n}{\lambda_d} = 0,62$$

❖ Tính dẫn nhiệt của tinh thể phụ thuộc vào mức độ sai hỏng của cấu trúc tinh thể. Cấu trúc sai hỏng càng lớn thì dẫn nhiệt càng kém.

VD: Muối ăn thiên nhiên: $\lambda = 0,015$.

Muối ăn tổng hợp: $\lambda = 0,021$.

❖ Vật rắn ở trạng thái vô định hình dẫn nhiệt thấp hơn ở trạng thái tinh thể.

VD: Thủy tinh thạch anh: $\lambda = 0,0028$.

Tinh thể thạch anh: $\lambda_d = 0,0325$, $\lambda_n = 0,0173$.

§6. Tính áp điện và tính hỏa điện.

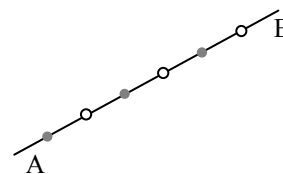
Các tinh thể có liên kết:

- Liên kết kim loại: dẫn nhiệt tốt, cấu trúc có các electron tự do.
- Liên kết ion và liên kết đồng hóa trị: cách điện. Tuy nhiên, bản chất cách điện không phải vĩnh cửu, có thể thay đổi dưới tác dụng của bức xạ hồng ngoại, tử ngoại, áp lực hoặc nhiệt độ.
 - Những tinh thể mất tính chất cách điện dưới tác dụng của một lực cơ học: *Hiệu ứng áp điện*.
 - Những tinh thể mất tính chất cách điện dưới tác dụng của một nhiệt độ: *Hiệu ứng hỏa điện*.

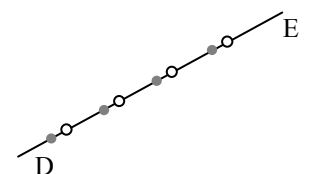
a. Tính áp điện:

Dưới tác dụng của một lực nén (hoặc căng), một tinh thể chất điện môi sẽ phát sinh các điện cực \rightarrow *Tinh thể có tính áp điện*.

Một tinh thể có khả năng tích điện thì trong cấu trúc của nó phải chứa những chuỗi nguyên tử đặc trưng của hướng phân cực.



Hướng không phân cực



Hướng phân cực

❖ Những chuỗi nguyên tử vuông góc với mặt phẳng đối xứng bậc chẵn → không phải hướng phân cực.

❖ Tinh thể thạch anh SiO_2 thuộc nhóm đối xứng L_33L_2 .

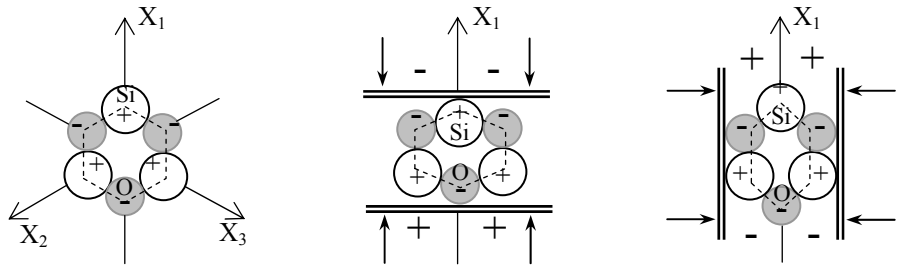
Trục L_3 không phải hướng phân cực vì có các trục $L_2 \perp L_3$; hai đầu của trục L_3 hoàn toàn giống nhau → quay trục L_3 một góc 180° thì L_3 trùng lại.

Các trục L_2 là hướng phân cực của thạch anh: quay các L_2 những góc 120° thì các L_2 trùng nhau. Nhưng hai đầu của mỗi trục L_2 không giống nhau → không trùng nhau.

⇒ Các hướng phân cực X_1, X_2, X_3 của thạch anh trùng với ba trục L_2 .

- Nếu ép thạch anh theo phương vuông góc với L_2 thì trục L_2 sẽ tích điện trái dấu ở hai đầu; nếu căng tinh thể thì điện tích hai đầu L_2 sẽ đổi dấu ⇒ *Hiệu ứng thuận*.

- Nếu đặt bản thạch anh vào một điện trường xoay chiều thì nó sẽ co giãn với tần số lớn 10^9 dao động/giây tạo thành những sóng siêu âm truyền vào môi trường xung quanh. Các sóng này có thể truyền tốt trong nước. Người ta áp dụng hiệu ứng này vào phương tiện thông tin giữa các tàu ngầm.



❖ Những tinh thể chứa tâm đối xứng không có phương phân cực thì không phải là vật liệu có tính áp điện.

Vậy: 32 nhóm điểm trừ 11 nhóm chứa tâm đối xứng và trừ nhóm 432 (tuy không chức C nhưng bất cứ hướng tinh thể nào cũng có trục bậc chẵn vuông góc) còn lại 20 nhóm điểm đặc trưng tinh thể áp điện.

Tuy vậy, hiện tượng này ít gặp trong thực tế vì còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác.

Hiện nay tuy đã khám phá được rất nhiều tinh thể có tính áp điện nhưng chỉ có một số rất ít tinh thể được áp dụng vào thực tế.

VD: Thạch anh, Tuamalin, Xennhét, KDP, ...

b. Tính hỏa điện:

Nếu nung nóng tinh thể tuamalin hình trụ thì hai đầu của nó sẽ tích điện, đầu nào mà khi bị nén tinh thể mang điện tích dương thì khi nung nóng nó sẽ mang dấu âm và ngược lại

⇒ *Hiệu ứng hỏa điện*.

Các điện cực sẽ đổi dấu nhau nếu ta làm lạnh tinh thể.

Hiệu ứng này cũng chỉ xảy ra theo những hướng phân cực trùng với phương đơn của tinh thể.

Vậy: 32 nhóm điểm trừ 11 nhóm điểm chứa phương đơn và trừ 11 nhóm điểm chứa tâm C còn 10 nhóm điểm tinh thể có tính hỏa điện.

§7. Từ tính.

- ❖ Từ tính tinh thể phụ thuộc vào:
 - Sự chuyển động của các electron trên quỹ đạo quanh hạt nhân nguyên tử.
 - Sự tự quay của chúng quanh trục riêng (spin).
 - ❖ Dựa vào độ từ thẩm μ :
 - μ lớn: tinh thể sắt từ.
 - μ nhỏ: tinh thể thuận từ.
- $$\mu = \frac{J}{H} \quad , \quad J : \text{moment từ của một đơn vị thể tích tinh thể (độ nhiễm từ).}$$

H : cường độ từ trường ngoài.

1. Tinh thể nghịch từ và tinh thể thuận từ:

- ❖ Tinh thể nghịch từ: $\mu < 1$: bị nam châm đẩy.
- ❖ Tinh thể thuận từ: $\mu > 1$: bị nam châm hút.
- ❖ Tinh thể thuộc hệ lập phương (hạng cao): đẳng hướng về từ.

VD: Muối ăn, fluorit : nghịch từ.

Pirit : thuận từ.

❖ Tinh thể thuộc hệ ba phương, bốn phương và sáu phương (hạng trung): tinh thể một hướng về từ, độ cảm ứng từ phụ thuộc hướng tinh thể và được biểu diễn bằng ellipsoid tròn xoay có trục xoay của ellip trùng với trục chính của tinh thể.

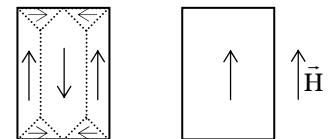
❖ Tinh thể thuộc hệ ba nghiêng, một nghiêng, trục thoi (hạng thấp): tinh thể có ba hướng về từ, độ cảm từ được biểu diễn bằng ellipsoid có ba trục khác nhau. Hướng trục của ellip được xác định bằng đặc tính đối xứng của từng hệ tinh thể.

- Ba nghiêng: ba trục ellip không có hướng xác định phụ thuộc từng tinh thể.
- Một nghiêng: chỉ có một hướng đặc biệt \rightarrow một trong ba trục ellip trùng với nó, hai trục còn lại nằm trong mặt phẳng vuông góc trục đó.
- Trục thoi: ba trục song song ba hướng đặc biệt của tinh thể.

2. Tinh thể sắt từ:

❖ Chất sắt từ:

- Khi đặt vào một từ trường ngoài tương đối yếu từ tính có thể xuất hiện khá mạnh và còn có thể được duy trì sau khi ngừng tác dụng từ trường lên tinh thể.



- Khi chưa tác dụng từ trường, vật sắt từ gồm các miền gọi là đomen nhiễm từ tự phát, có chiều từ hóa hỗn loạn \rightarrow bù trừ \rightarrow vật không nhiễm từ. Khi $\vec{H} \neq 0$: chiều từ hóa của các đomen hướng song song nhau và song song với $\vec{H} \rightarrow$ nhiễm từ.

❖ Độ từ thẩm thay đổi theo hướng:

- Vật sắt từ hệ lập phương: đẳng hướng về từ tính.
- Vật sắt từ thuộc các hệ khác: dị hướng về từ tính có hướng dễ từ hóa, có hướng khó hơn.

VD: Fe : hướng dễ từ hóa [100] } Trong mỗi đomen, chiều của độ từ hóa không
 Ni : hướng dễ từ hóa [111] } \Rightarrow tùy ý mà phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể.

❖ Từ tính của tinh thể phụ thuộc vào sai hỏng của cấu trúc tinh thể.

§7. Quang tính.

- Tính chất quang học của tinh thể liên quan tính đối xứng của cấu trúc tinh thể.
- Tính chất quang của vật rắn:
 - Chất đẳng hướng quang học: vận tốc truyền ánh sáng theo các hướng là như nhau.
 - Chất dị hướng quang học: vận tốc truyền ánh sáng theo các hướng là khác nhau và tia sáng bị tách thành hai tia truyền theo hai hướng khác nhau.
 - Đẳng hướng quang học: tinh thể hệ lập phương, vô định hình.
 - Dị hướng quang học: tinh thể thuộc các hệ còn lại.

❖ *Môi trường đẳng hướng*: tia tới và tia khúc xạ nằm trong cùng mặt phẳng.

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{12} : \text{chiết suất của môi trường hai đối với môi trường một.}$$

trường một.

Vật đẳng hướng quang học chỉ có một chiết suất.

❖ *Môi trường dị hướng*: một tia tới có hai tia khúc xạ nên có hai chiết suất khác nhau, gọi là khúc xạ kép:

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{12}$$

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2'} = n_{12}'$$

❖ Chiết suất theo các phương truyền sóng khác nhau là khác nhau

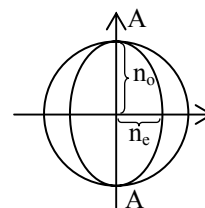
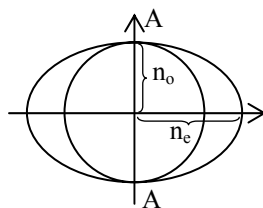
→ *Mặt chiết suất của tinh thể.*

- Mặt chiết suất của một môi trường đẳng hướng quang học: mặt cầu.
- Mặt chiết suất của một môi trường dị hướng quang học: mặt kép có hai vỏ lồng nhau.

- Tinh thể hạ trung: có mặt chiết suất là một mặt kép gồm một mặt cầu và một mặt ellip tròn xoay → theo một phương truyền bao giờ cũng có một sóng ứng với chiết suất cố định n_o , gọi là sóng thường; một sóng có chiết suất thay đổi từ $n_o \rightarrow n_e$ gọi là sóng bất thường.

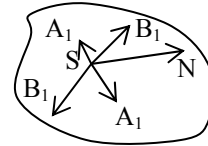
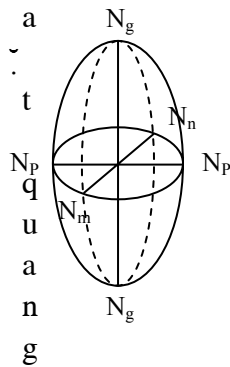
⇒ Nếu sóng truyền vào tinh thể theo phương AA không bị tách thành hai tia → *trục quang học*. Hạ trung chỉ có một trục quang trùng với trục tinh thể cao nhất.

Nếu $n_e > n_o$: tinh thể quang dương (+). Nếu $n_e < n_o$: tinh thể quang âm (-).



- Tinh thể hạ thấp: có mặt chiết suất phức tạp, dùng mô hình mặt quang suất.

o M



suất cho chiết suất và phương dao động của sóng.

o Cách dựng mặt quang suất: sóng truyền từ một nguồn S theo phương SN, có hai sóng phân cực M_1 và M_2 dao động theo hai mặt phẳng vuông góc nhau.

Qua S vẽ A_1A_1 và B_1B_1 song song phương dao động. Với A_1A_1 song song sóng M_1 , B_1B_1 song song sóng M_2 , $SA_1 = n_1$, $SB_1 = n_2$.

Từ S vẽ các phương truyền khác \Rightarrow Bốn hệ điểm khác nhau đối với mỗi phương truyền \Rightarrow Với các phương nối các điểm lại tạo thành ellip. Đây chính là mặt quang suất, được đặc trưng bởi ba bán trục vuông góc không bằng nhau n_g (grand) $>$ n_m (moyen) $>$ n_p (petit).

Ellipsoid có hai tiết diện trên đi qua Nm. Vuông góc với mỗi tiết diện này là một trục quang A_1A_1 và A_2A_2 . Khi phân giác của $A_1OA_2 \equiv N_g \rightarrow$ tinh thể quang dương; khi phân giác của $A_1OA_2 \equiv N_p \rightarrow$ tinh thể quang âm.

\Rightarrow Tinh thể hạng thấp là các tinh thể hai trục quang.

Mặt quang suất của tinh thể hạng trung có dạng ellipsoid tròn xoay đặc trưng bởi hai bán trục N_g và N_p . Khi trục quay trùng $N_g \rightarrow$ tinh thể quang dương.

Khi trục quay trùng $N_p \rightarrow$ tinh thể quang âm.

\Rightarrow Một trục quang song song L_n cao nhất.

