Минобрнауки России

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

**«Оренбургский государственный университет»**

Кафедра биофизики и физики конденсированного состояния

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

*«Б.1.В.ОД.3 Кристаллография»*

Уровень высшего образования

БАКАЛАВРИАТ

Направление подготовки

*03.03.02 Физика*

(код и наименование направления подготовки)

*Физика конденсированного состояния*

(наименование направленности (профиля) образовательной программы)

Тип образовательной программы

*Программа академического бакалавриата*

Квалификация

*Бакалавр*

Форма обучения

*Очная*

Оренбург

Составители \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ /\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_/.

Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании кафедры биофизики и физики конденсированного состояния \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ г. протокол № \_\_\_\_.

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Бердинский В.Л.

**Содержание**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Введение ……………………………………………………………………………. | | 4 |
| 1 | Основы структурной кристаллографии…………………………………….. | 6 |
| 1.1 | Аморфные твердые тела……………………………………………………… | 6 |
| 1.2 | Кристаллы…………………………………………………………………….. | 8 |
| 1.3 | Периодичность строения кристалла………………………………………… | 10 |
| 2 | Основы кристаллохимии…………………………………………………….. | 16 |
| 2.1 | Описание кристаллических структур………………………………………. | 17 |
| 2.2 | Структурные типы ………………………………………………………… | 21 |
| 2.3 | Полиморфизм ………………………………………………………………… | 31 |
| 2.4 | Метод 2D и 3D сеток (мозаик) в описании кристаллических структур… | 34 |
| 2.3 | Заключение…………………………………………………………………… | 41 |
| 3 | Материалы для самостоятельной работы. Описания лабораторных  работ и задания к ним………………………………………………………… |  |
|  | 43 |
| 3.1 | Лабораторная работа № 1 Элементы структурной кристаллографии…….. | 43 |
| 3.2 | Лабораторная работа № 2*.* Определение симметрии кристалла…………… | 56 |
| 3.3 | Лабораторная работа №3 Стереографические проекции …………………. | 69 |
| Список использованных источников……………………………………………… | | 84 |
| Приложение А Элементы структурной кристаллографии……………………….. | | 87 |
| Приложение Б Определение симметрии кристалла ...………………………….. | | 90 |
| Приложение В Стереографические проекции ………………………………….. | | 95 |
| Приложение Г Минералы ……………………………………………………….. | | 101 |
| Приложение Д Индивидуальные задания к лабораторным работам ……….. | | 102 |

*В техническом прогрессе участвуют три основных элемента: знание, энергия и материал*

*Дж.Дж. Томсон*

## Введение

Содержание науки о кристаллах – кристаллография - по мере развития претерпевает изменения. Знания о кристаллах появились в глубокой древности, но как современная наука *кристаллография* начала развиваться в XVIII веке. Термин

«кристаллография» впервые использовал швейцарский ученый М. А. Капеллер (M.

A. Capeller, 1719) для описания кварца [1-3].

Сегодня *кристаллография* **-** это наука о кристаллах, их образовании, морфологии, строении, симметрии и физико-химических свойствах. Кристаллография, оформившаяся в самостоятельную дисциплину во второй половине XVIII в., решает следующие задачи:

1. исследование геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов;
2. изучение процессов зарождения, роста, растворения и дефектообразования в кристаллах и их выращивание для практических целей;
3. экспериментальное определение внутреннего строения кристаллов;
4. изучение взаимосвязей между геометрией внешней формы кристаллов, их внутреннего строения и симметрии с физическими свойствами кристаллов.

Математический аппарат кристаллографии – *кристаллическая решетка*, *кристаллографическая симметрия*, термодинамика, теория групп и матричное (тензорное) исчисление. Основные экспериментальные методы кристаллографии – оптическая и электронная микроскопия, дифракционные методы, спектроскопические методы, исследования дефектов роста, полиморфных превращений, механических, оптических, акустических и др. свойств. Для современной кристаллографии характерно комплексное изучение идеальной и реальной структуры кристаллов и пленок, процессов их роста и поиск новых

свойств в целях практического применения. Кристаллографией исследуются также поликристаллы, керамики, некристаллические твердые тела (полимеры, жидкие кристаллы, квазикристаллы, стекла, жидкости и др.).

В изучении кристаллов наиболее плодотворен путь, когда их строение, образование и свойства рассматриваются как единая комплексная проблема. Эти три неразрывно связанные стороны дополняют друг друга. Такой подход к проблеме структура – свойства кристаллов, имеющий громадное количество аспектов**,** определяет особенности современной кристаллографии.

В двадцатом веке началось сближение кристаллографии с физикой, химией, микроэлектроникой, а теперь, в ХХI веке, и с развитием нанотехнологий. Связь кристаллофизики с современными научными направлениями показана на рисунок 1 [3]. Резких границ между разделами нет, это схема взаимопроникающих и

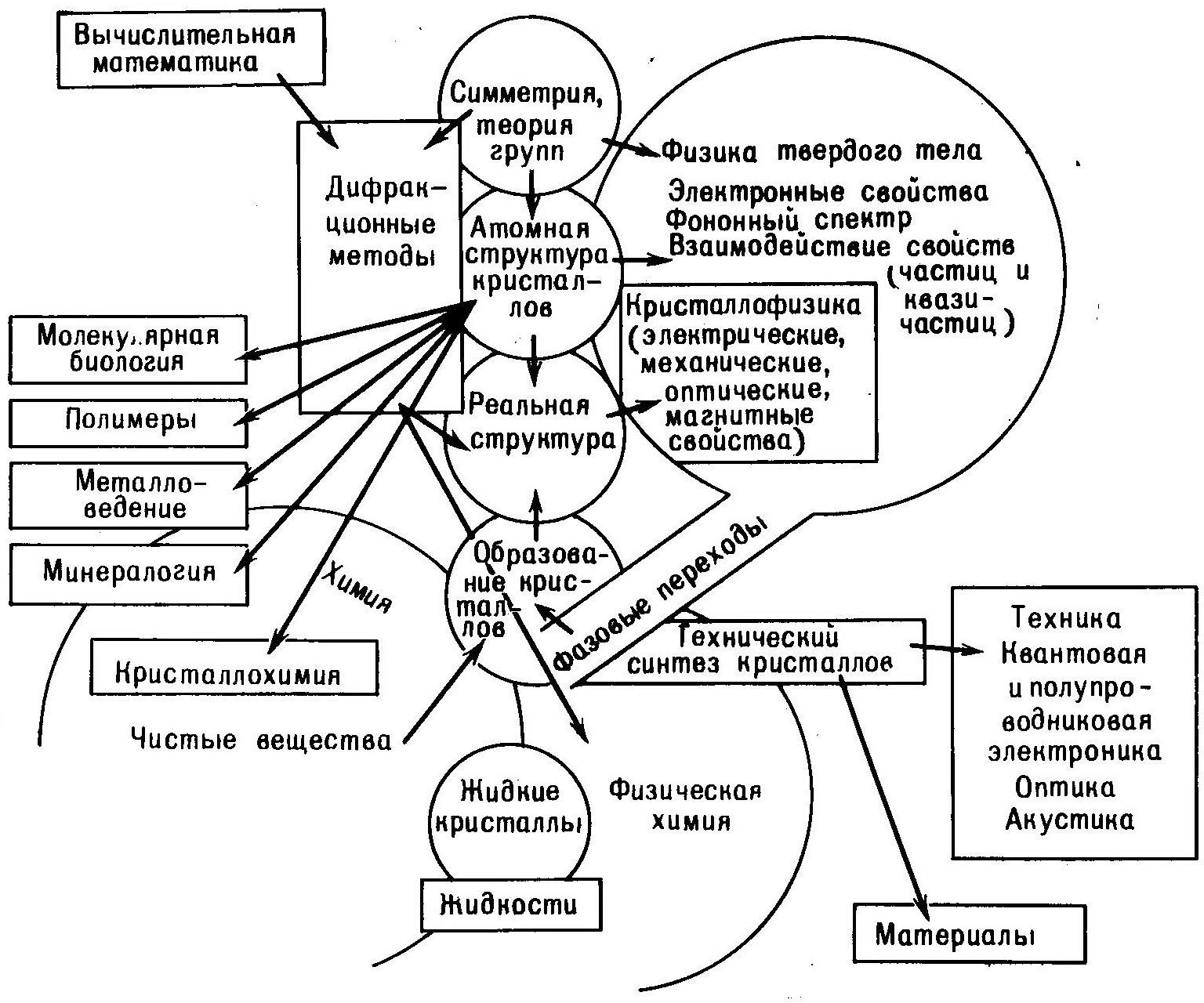


Рисунок 1 - Связь кристаллографии с другими науками [3]

влияющих друг на друга областей. Собственно кристаллография занимает центральную часть схемы. Стрелками условно показаны преимущественные направления воздействия: какая область какую обеспечивает своей деятельностью; понятно, что влияние и воздействие обоюдны.

Кристаллографические методы исследования, в первую очередь, рентгенография, проникли во все области науки и техники – физическое материаловедение, исследование органических и неорганических молекул, полимеров, новых наноматериалов, материалов для микро - и наноэлектроники. В соответствии с решаемыми задачами в области описания структуры кристаллов кристаллографию подразделяют на *геометрическую или структурную кристаллографию, кристаллофизику, кристаллохимию.*

Задача настоящего учебного пособия состоит в изложении основ структурной кристаллографии и кристаллохимии.

## Основы структурной кристаллографии [1-18]

Современная наука использует для исследования структуры и свойств кристаллов новые понятия – иерархию уровней строения материи***:*** *макро-, мезо- и микроуровни.* Последний уровень обеспечивается кристаллографией, поскольку фундаментальной характеристикой вещества является его структура. *Структура* (строение, расположение, порядок) – это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т.е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях. Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точечные конфигурации, а затем в более сложные по иерархии структуры: вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

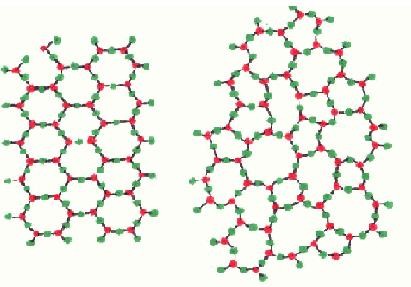
Наномир – это часть пространства, в котором из атомов путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое [1-5].

### Аморфные твердые тела

Все твердые тела делятся на аморфные и кристаллические. Аморфное состояние (amorphos – безформенный) твердых тел характеризуется изотропией свойств и отсутствием фиксированной точки плавления. Аморфные тела составляют менее 5% от общего количества твердых тел. При низких температурах со временем аморфные тела кристаллизуются, поскольку структура кристаллов более устойчива термодинамически.

При повышении температуры аморфное вещество размягчается и постепенно переходит в жидкое состояние. Эти особенности обусловлены отсутствием в аморфном теле строгой периодичности в расположении атомов или молекул (дальнего порядка). *Ближним порядком* называют регулярное по расстояниям, ориентации и окружению расположение частиц вещества (атомов, ионов, молекул) в пространстве в масштабах (1-10 Å). *Ангстрем* **–** распространенная внесистемная

единица измерения межатомных расстояний: 1 Å = 10−10 м = 10−8 см = 0,1 нм. Регулярность на



а)

б)

неограниченно больших расстояниях

называется *дальним порядком;* чем сильнее взаимодействие между частицами, тем более выражен порядок.

Рисунок 2 - Правильная кристаллическая

решетка (а) и решетка аморфного стекла (б)

Отсутствие дальнего порядка в аморфных твердых телах обусловлено искажениями структурных единиц,

например, в силикатах (оксидах на основе SiO2) - тетраэдров, состоящих из ионов кремния и кислорода (рисунок 2).

Стекла, как и другие аморфные тела, при нагреве постепенно размягчаются и переходят сначала в тягучее, а затем в жидкое состояние. При охлаждении переход в твердое состояние происходит непрерывно, без скачков, характерных для

кристаллических тел.

### Кристаллы

Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно- периодической пространственной атомной структурой (дальним порядком), имеющие фиксированную температуру плавления. Много столетий слово

«кристалл» (похожий на лед) применяли только к кварцу и другим окислам кремния.

Кристаллы растут в виде красивых, правильных многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами (*макроскопический* уровень наблюдения). Для этого уровня сформулированы основные эмпирические законы геометрической кристаллографии [3]:

- *закон плоскогранности и прямореберности (*связь внутреннего строения и внешней формы кристаллов),

* *закон постоянства двугранных углов* (углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны при данных температуре и давлении)*;*
* *закон рациональных отношений параметров* (закон Гаюи): двойные отношения параметров (отрезков), отсекаемых двумя любыми гранями кристалла на его трех пересекающихся ребрах, равны отношениям небольших целых чисел.

Большие природные кристаллы с правильной огранкой – *монокристаллы* ***-*** известны тысячи лет. Некоторые из них обладают поразительной степенью чистоты и совершенства строения, добиться которых в лаборатории ученые смогли только в последние годы. Большинство кристаллических тел являются поликристаллами, состоят из множества отдельных беспорядочно ориентированных кристаллов.

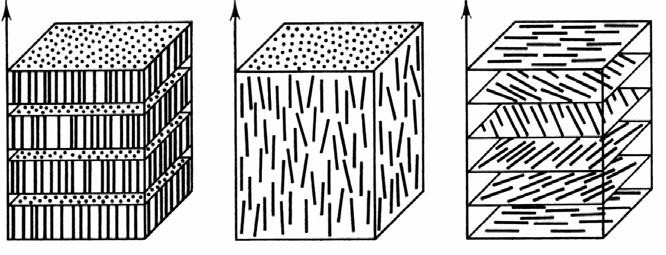
Характерной особенностью кристаллов являются *анизотропия* и *симметрия*, проявляющиеся на среднем, *мезоуровне****,*** для изучения которых требуются оптические микроскопы и несложные приборы. Примером анизотропных структур являются *жидкие кристаллы* - особое состояние некоторых органических веществ,

сочетающее присущую жидкости текучесть с анизотропией ряда свойств, характерной для кристаллов. Жидкокристаллическое состояние – промежуточное между кристаллическим и обычным жидким - может существовать в разных формах, образующихся при изменении температуры или в растворах. Причина образования жидких кристаллов – существенно анизотропная форма его молекул (цепочечная или плоская), что определяет приблизительную параллельность их укладки. Различают три основных типа жидких кристаллов: смектические, нематические, холестерические (рисунок 3) Жидкокристаллическая

упорядоченность наблюдается в *доменах* размером 10−2-10−1 мм.

Свойства кристаллов обусловлены закономерностями расположения частиц, из которых состоят кристаллы: атомов, ионов или молекул, обычно имеющих размеры менее 10 нанометров. Расстояния между частицами в большинстве случаев также составляют нанометры; на 1 мкм приходится 107 частиц. Для изучения структуры на самом высоком уровне (*микро-* или *нано-*) используют методы рентгенографии, электронной микроскопии и сложное специальное оборудование.

а)



б)

в)

а – смектические, б – нематические, в – холестерические

Рисунок 3 - Виды жидких кристаллов [1]

Физико-химические свойства кристаллов зависят, главным образом, от кристаллической структуры вещества. К ним относятся морфология кристаллов, двойникование, спайность, двулучепреломление, оптическая активность, люминесценция, пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства, ионная

проводимость и др.

### Периодичность строения кристалла

Внутреннее строение и пространственную симметрию кристаллов изучает структурная кристаллография. Наиболее сильное развитие эта область знаний получила после открытия в 1912 г. *рентгеноструктурного анализа*. Основной теоретической базой структурной кристаллографии являются *кристаллическая решетка* и *пространственные группы симметрии*, основными экспериментальными методами – *дифракционные методы* и *структурный анализ*. В построении структуры кристалла особое значение имеет *структурная единица* (*structure unit*) **-** стабильный обособленный фрагмент структуры (обычно связанный наиболее прочными связями): атом, ион, молекула, полимерная цепь, слой, каркас и т. д.

Рассмотрим принципы построения структуры кристалла, состоящего из одного сорта атомов (точек или шаров), являющихся его структурными единицами. Кратчайшее из возможных расстояний между одинаковыми точками в ряду называется *элементарной трансляцией* или *периодом идентичности а.* Одинаковые точки, связанные между собой трансляциями *а*, называются *узлами ряда.* Параллелограмм, вершинами которого являются узлы рядов *а, в, с,* а углы между узловыми рядами составляют *α, β, ,* называется *элементарной ячейкой. Кристаллическая решетка* образуется путем бесконечной трансляции элементарных ячеек в пространстве. Объем и строение элементарной ячейки являются для данной решетки величинами постоянными. Пространственную решетку можно определять тремя способами:

* как тройку элементарных некомпланарных трансляций;
* как систему эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга с помощью трех основных трансляций;
* как систему одинаковых параллелепипедов, которые плотно заполняют пространство и могут совмещаться друг с другом с помощью трех основных трансляций. В общем случае, *a ≠в≠с* и *≠ ≠≠90о.*

Нельзя смешивать понятия *«кристаллическая структура»* и

*«кристаллическая решетка».* Первый термин относится к реальной картине атомного строения кристалла, второй — к геометрическому образу, описывающему трехмерную периодичность в размещении атомов (или иных частиц) в кристаллическом пространстве. Различие между ними вытекает хотя бы из того, что существует огромное количество разнообразных кристаллических структур, которым соответствует всего лишь 14 решеток Бравэ (рисунок 4), [2,4].

Обычно используемые ячейки обозначены черным. Буквами Р, F, I и С

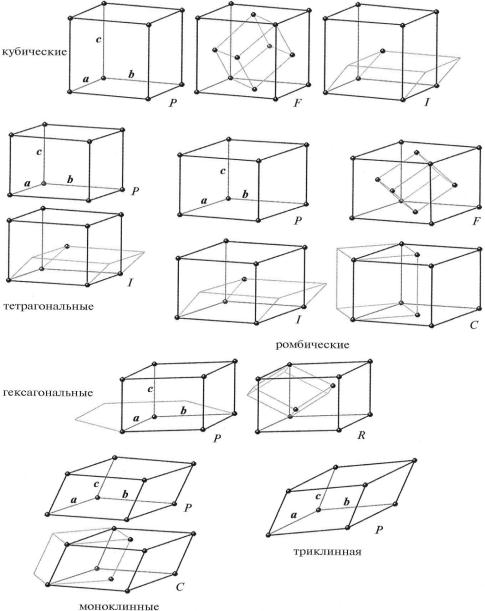


Рисунок 4 - Четырнадцать ячеек Бравэ

обозначены примитивная, гранецентрированная, объемно-центрированная и базоцентрированная ячейки, буквой R – тригональная элементарная ячейка. Примитивные ячейки, показанные серыми линиями, могут быть меньше элементарных. Решетка в евклидовом пространстве – это множество точек, положения которых определяются как *n1t1+n2t2+n3t3*, где *n1, n2, n3* – целые числа, *t1, t2* и *t3* – три линейно независимых вектора. Чтобы определить систему координат, бывает удобно выбрать три вектора решетки *а, b, c* , которые не обязательно должны быть ребрами *t1, t2, t3* примитивной ячейки.

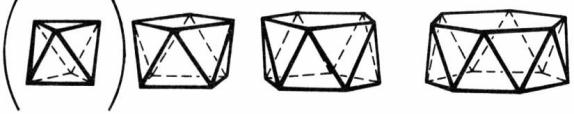
Любая структура с тройной периодичностью может иметь *симметрии* относительно фиксированной точки: повороты вокруг осей, проходящих через фиксированную точку, отражения в проходящих через нее плоскостях и различные их комбинации (инверсия, инверсионные и зеркальные повороты). Соответствующие группы симметрии называются *точечными группами*. Имеются только 32 группы точечной симметрии, совместимые с трехмерной периодичностью. Они могут быть разбиты на 7 кристаллических систем *(сингоний)* в соответствии с числом и порядком их поворотных осей. *Триклинная* (не имеет поворотной симметрии), *моноклинная* (с одной поворотной осью второго порядка), *ромбическая* (три поворотные оси второго порядка).

*Тетрагональная* точечная группа включает одну ось четвертого порядка, *гексагональная* – одну ось третьего (как и *тригональная*) или ось шестого порядка. Кубические группы имеют четыре разнонаправленных осей третьего порядка.

Точечная группа обозначается набором от одного до трех символов. Эти символы соответствуют осям и плоскостям, проходящим через фиксированную точку. Число *n* обозначает поворотную ось на углы, кратные *2π/n*, где *n= 2,3,4* или *6* (*1* означает отсутствие поворотной оси, а *5*, как известно, невозможно из-за несовместимости с решеткой). Плоскость отражения обозначается *m.* Число и *m*, разделенные косой чертой, обозначают ось и перпендикулярную ей зеркальную плоскость (например, *3/m, 4/m*). Эта комбинация рассматривается как единый символ. Местоположение символов в обозначении точечной группы указывает на относительную ориентацию осей и нормалей к плоскостям.

Кристаллическая система, которой принадлежит данная точечная группа, может быть определена из обозначения. Если второй символ в обозначении группы *3*, то имеем кубический класс. В других случаях группа триклинная, тригональная, тетрагональная или гексагональная в соответствии с первым символом *1, 3, 4* или *6* . В остальных случаях, если в обозначении группы только один символ (*2m* или *2/m*),

- это моноклинная группа, в противоположном – ромбическая. Примеры: полная группа симметрии куба – *m3m*, правильного тетраэдра – *43m*, правильной шестигранной призмы *6/mmm*, гексагональной антипризмы - *3m2*.

*Антипризмы* – это полуправильные многогранники, у которых две параллельные правильные *n*-угольные грани расположены так, что вершины одной находятся против середин сторон другой (угол поворота такой грани относительно противоположной 360о/2*n*); остальные 2*n* граней – правильные треугольники (рисунок 5).

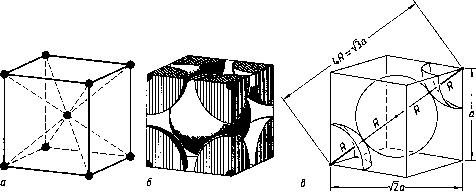
а – тригональная (октаэдр); б – тетрагональная (квадратная); в – пентагональная (пятиугольная); г – гексагональная (шестиугольная)

Рисунок 5 - Антипризмы

Если рассматривать кристалл как совокупность атомов или ионов (жестких сфер с определенными эффективными радиусами) одного сорта, то элементарные ячейки можно заполнить сферами. Межатомное расстояние представляют собой расстояние между центрами соседних атомов вдоль наиболее плотно упакованных направлений и совпадает с диаметром атома. Упаковки шаров образуют 3D- сетки, центры шаров соответствуют вершинам, а линии, соединяющие контактирующие шары, являются ребрами сетки или решетки. Примеры элементарных ячеек с заполнением сферами приведены на рисунке 6 [7].

Структуры, построенные из гексагональных плотноупакованных слоев,

которые накладываются друг на друга так, что каждый шар касается трех шаров соседнего слоя, называются плотнейшими шаровыми упаковками. Это двухслойная гексагональная и трехслойная кубическая упаковки. На рисунке 7 показаны два слоя плотнейшей упаковки шаров с тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами.



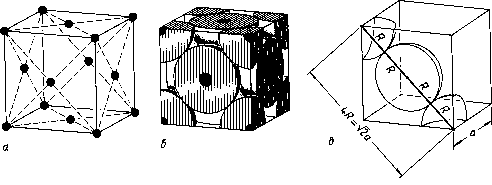
а) элементарные ячейки, б) элементарные ячейки, заполненные сферами, в) направления соприкасающихся атомов

Рисунок 6 – Объемно-центрированная (вверху) и гранецентрированная (внизу) кубические структуры

*Коэффициент упаковки k* ***-*** объем пространства, занятый частицами в ячейке,

*k=n·vч/Vяч*,

где n – число частиц в ячейке,

v и V - объемы частицы и элементарной ячейки, соответственно.

Максимальные значения k (0,7405) для одноатомных структур имеют гексагональная плотноупакованная и кубическая гранецентрированная ячейки (рисунок 8) [7]. Плоскости (111) кубической упаковки соответствуют плоскостям (0002) гексагональной упаковки. Единственное различие - в последовательности этих плоскостей.

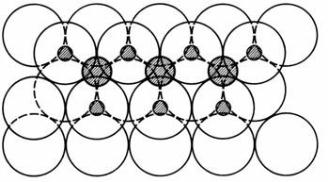


Рисунок 7 - Наложение двух слоев плотнейшей упаковки с тетраэдри- ческими и октаэдрическими пустотами (порами)

Более интересны примеры упаковок шаров, имеющих неодинаковые размеры. Например, гранецентрированная кубическая с k=π/18=0,7405, может содержать меньшие по размеру шары, которые могут «встроиться» в октаэдрические пустоты с

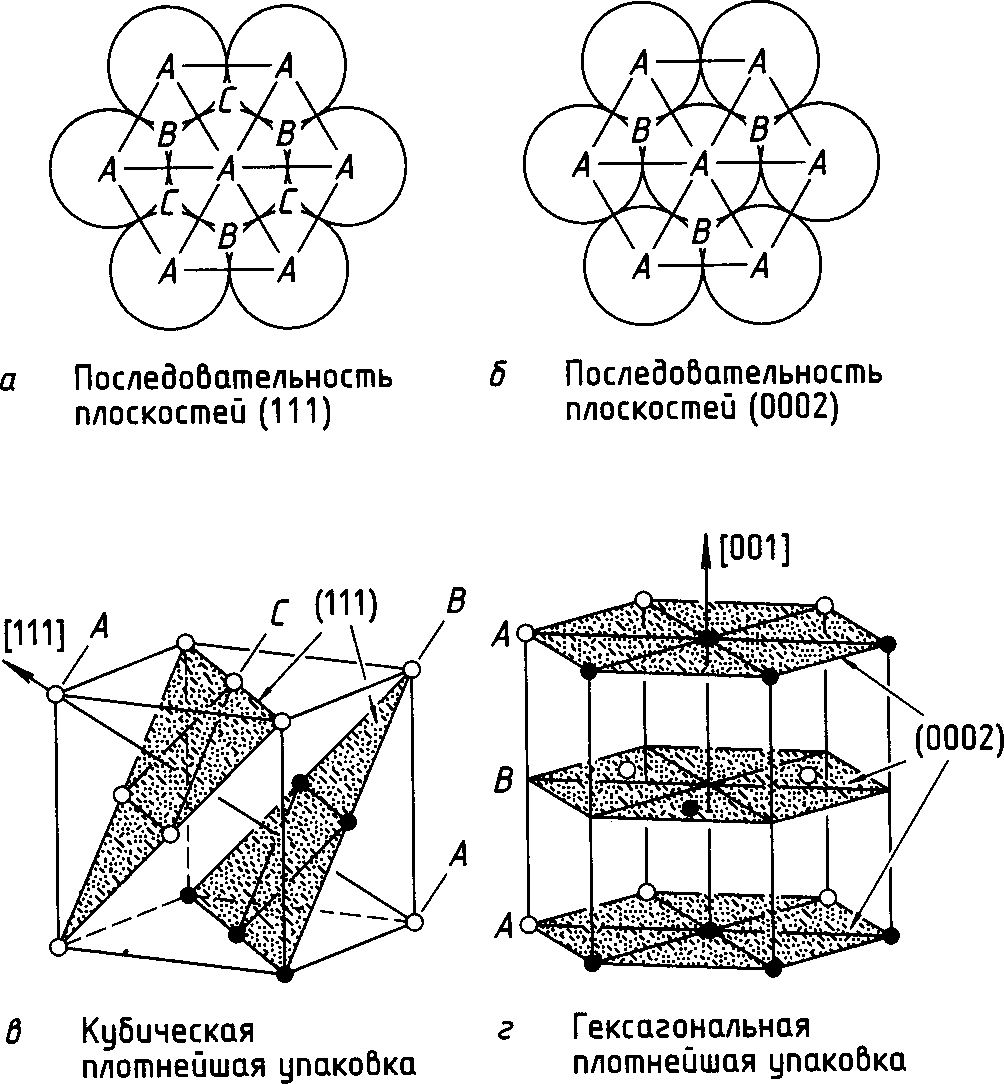
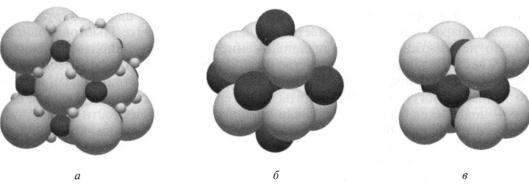


Рисунок 8 - Две плотнейшие упаковки: кубическая и гексагональная

радиусом 0,414R, где R – радиус большого шара. В этом случае коэффициент упаковки увеличивается до 0,816. В тетраэдрические пустоты могут поместиться меньшие шары размерами до 0,225R, а коэффициент упаковки увеличивается до 0,825.

В примитивной кубической решетке с k=π/6=0,524 в пустотах можно разместить шары радиусом 0,732R, увеличив коэффициент упаковки до 0,729. В пустоты объемно-центрированной кубической решетки можно включить шары радиусом 0,5774R, увеличивая коэффициент упаковки с 0,68 до 0,702 (рисунок 9) [4].



а - ГЦК-упаковка с более мелкими шарами в октаэдрических (черные) и тетраэдрических междоузлиях, б - черные шары занимают поры в примитивной кубической структуре, в - ОЦК-матрица шаров с более мелкими черными шарами, занимающими пустоты

Рисунок 9 - Плотные упаковки

Последний пример показывает, как усложняется структура кристалла, если она включает атомы или ионы разных размеров. Чрезвычайная сложность объектов современной кристаллографии требует совершенствования рентгеновской методики и техники структурных расчетов, возможности перехода к решению задачи гораздо более сложной, чем определение координат атомов: установлению характера распределения электронной плотности в кристаллах. На этой базе возникает экспериментальная квантовая химия твердого тела. Эти проблемы решаются в рамках *кристаллохимии* — одной из тех пограничных наук, которые возникли в начале ХХ века на пересечениях больших областей классического естествознания.

Она связала между собой кристаллографию, науку по существу физическую, и химию.

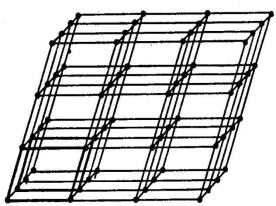
## Материалы для самостоятельной работы

### Лабораторная работа №1. Элементы структурной кристаллографии

*Цель работы:* Освоить основные понятия геометрической кристаллографии. Рекомендуемая литература: [5, 6, 9, 10, 13, 19, 21, 22].

Кристаллическим веществом называется такое, в котором материальные частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены с правильной периодичностью в трех направлениях. Под структурой кристалла понимают расположение частиц кристалла в пространстве.

В кристалле можно мысленно соединить между собой центры тяжести

одинаковых атомов (ионов, радикалов, молекул), причем получится система равных параллелепипедов, находящихся в параллельном положении, касающихся друг друга целыми гранями и целиком, без промежутков, заполняющих все пространство (рисунок 37). Такая система, называемая

*пространственной решеткой,* является

Рисунок 37 - Пространственная решетка

геометрическим образом, характеризующим расположение атомов (частиц) в кристалле.

* + 1. Элементарная ячейка

Наименьший параллелепипед, с помощью которого можно построить всю пространственную решетку параллельными переносами в трех направлениях, называется *элементарной ячейкой.*

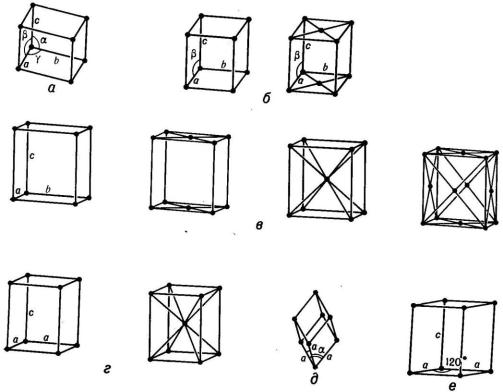
Три основных вектора, являющихся ребрами элементарной ячейки, называют

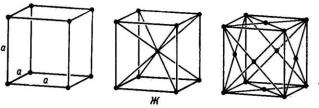
*трансляциями или осевыми единицами.* Абсолютную величину трансляций *а, b, с*

называют *периодами решетки.* Периоды решетки и три угла между ребрами ячейки

*, ß, * характеризуют элементарную ячейку.

Трансляции принято выбирать так, чтобы периоды имели наименьшее значение, а форма элементарной ячейки была возможно ближе к прямоугольному параллелепипеду, при этом элементарная ячейка должна сохранять симметрию кристалла. Все многообразие пространственных решеток разделяют на семь систем

— *сингоний* (*син - одинаковый, гонио – угол*), исходя из соотношения между осевыми единицами и углами.



а – триклинная, б – моноклинные, в – ромбические, г – тетрагональные, д – ромбоэдрическая (тригональная), е – гексагональная, ж – кубические

Рисунок 38 – Решетки Бравэ

Если все частицы в элементарной ячейке заменить центрами тяжести, то в

пространстве их можно периодически распространить (транслировать) четырнадцатью разными способами. Условия, с помощью которых из бесконечно возможного числа параллелепипедов можно выбрать определенный, характеризующий решетку в целом, сформулированы Бравэ:

1. сингония выбранного параллелепипеда должна быть такой же, как и сингония всей решетки;
2. число прямых углов между ребрами параллелепипеда и равных осевых отрезков должно быть максимальным;
3. при соблюдении первых двух условий объем его должен быть минимальным.

Таблица 1 - Сингонии кристаллов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование  сингоний | Соотношение  между периодами | Соотношение между  осевыми углами |
| Кубическая | а=b=с | **  **  **  900 |
| Гексагональная | а=b с | **  **  90;**  120 |
| Тетрагональная | а=b≠с | **  **  **  900 |
| Ромбоэдрическая | а=b=с | **  **  **  900 |
| Ромбическая | а≠b=≠c | **  **  **  900 |
| Моноклинная | a≠b≠c | **  **  90; **  90 |
| Триклинная | a≠b≠с | **  **  **  900 |

Существуют *14 трансляционных решеток Бравэ* (таблица 1, рисунок 38). Семь трансляционных решеток Бравэ примитивны, содержат трансляции только к вершинам, остальные — сложны и содержат трансляции не только к вершинам

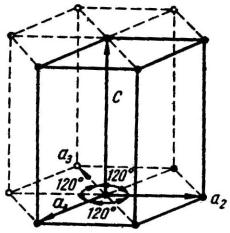


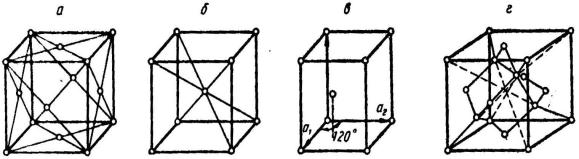
Рисунок 39 - Гексагональная решетка и ее установка в четырех осях

(узлам), но и к другим точкам. Семь примитивных решеток Бравэ однозначно определяются тремя осевыми трансляциями *a, b* и *с*. Для остальных семи, кроме осевых трансляций, задаются дополнительные – плоские или пространственные диагонали решетки, чтобы трансляционная решетка и ее элементарный параллелепипед обладали симметрией, свойственной кристаллу в целом.

Иногда ячейку для гексагональной сингонии, изображают не в виде шестигранной базоцентрированной призмы, а в виде прямой

ромбической призмы с углом 120° при вершине ромба (рисунок 39).

Наиболее распространены среди металлов *гранецентрированная кубическая (ГЦК), объемно-центрированная кубическая (ОЦК), плотноупакованная гексагональная (ГПУ)*, а среди полупроводников - кубическая ячейка *типа алмаза* (рисунок 40).



а – ГЦК, б – ОЦК, в – ГПУ, г – тип алмаза

Рисунок 40 - Распространенные типы решеток

Кроме атомов в вершинах ячейки эти решетки содержат по одному атому: в центре куба (ОЦК), в центрах каждой из шести граней куба (ГЦК), в центре одной из двух трехгранных призм образующих элементарный параллелепипед (ГПУ), в центре каждой грани и в четырех тетраэдрических порах из восьми внутри ячейки (структурный тип алмаза). В примитивной пространственной решетке *(Р)* на долю

одной элементарной ячейки приходится всего один атом.

В сложных пространственных решетках на долю одной элементарной ячейки приходится несколько атомов. Атом, расположенный внутри ячейки ОЦК, принадлежит ей целиком; на ячейку приходится 2 атома. Атом, расположенный на грани ячейки, входит одновременно в две ячейки и, следовательно, на долю одной ячейки приходится ½ атома; всего на ГЦК ячейку приходится 4 атома. Элементарная ячейка алмаза содержит 8 атомов. Сложные решетки можно рассматривать как совокупность нескольких примитивных решеток, вставленных друг в друга. Число этих примитивных решеток равно числу атомов, приходящихся на долю сложной элементарной ячейки. Сложные решетки называются решетками с базисом.

Таблица 2 - Базисы ячеек

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип решетки | Число атомов  в ячейке | Базис решетки | Коорд. число,  КЧ | Коэф. заполн.  , % |
| Р | 1 | [[000]] | 6 | 52 |
| ОЦК (I) | 2 | [[000,1/21/21/2]] | 8 | 68 |
| ГЦК (F) | 4 |  1 1 1 1 1 1   000, 0, 0 ,0    2 2 2 2 2 2 | 12 | 74 |
| Алмаз | 8 | 000, 1 1 0, 1 0 1 ,0 1 1 ,      2 2 2 2 2 2       3 1 1 , 1 3 1 , 1 1 3 , 3 3 3   4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 | 4 | 38 |
| ГПУ | 2 | 000, 2 1 1    3 3 2     | 12 | 74 |

Под базисом решетки понимают совокупность координат минимального числа частиц, выраженных в осевых единицах, трансляцией которых в трех осевых направлениях образуется данная решетка. Базис записывается в двойных квадратных скобках. В таблице 2 приведены базисы наиболее распространенных решеток, коэффициенты заполнения объема ** (отношения объема, занимаемого

атомами, к объему элементарной ячейки) и координационные числа - КЧ (число частиц одного сорта, ближайших к рассматриваемой частице в решетке).

* + 1. Кристаллографические индексы плоскостей и направлений

Через узлы пространственной решетки проходят узловые прямые и плоскости. Все узловые прямые или плоскости, одинаково ориентированные в пространстве, составляют семейства. Они кристаллографически равнозначны и обладают одинаковыми периодами идентичности или соответственно межплоскостными расстояниями. *Периодом идентичности* называется кратчайшее расстояние между ближайшими соседними атомами в заданном направлении.

Координатами атома являются три числа *x*, *y*, *z*, выраженные в долях ребер *ячейки решетки a*, *b*, *c* и определяющие положение радиуса -вектора точки *А* – центра атома: ***r****А = x****a*** *+ y****b*** *+ z****c****.*

*Индексы плоскостей****.*** Ориентировка семейства направлений и плоскостей в решетке определяется кристаллографическими индексами. *Кристаллографическими индексами плоскости* называют три взаимно простых целых числа *h k, l,* обратно пропорциональных числу осевых единиц *m, n, p,* отсекаемых любой плоскостью семейства на кристаллографических координатных осях *х, у, z*:

*h=1/m; k=1/n; l=1/p.* (1)

Совокупность индексов *(hkl)*, взятая в круглые скобки, называется символом плоскости. Чтобы найти индексы плоскости, необходимо вначале определить отрезки, отсекаемые данной плоскостью на координатных осях *х, у, z* , взять величины, обратные отрезкам *m, n, p,* привести отношения этих обратных значений к общему знаменателю и отбросить знаменатель. Оставшиеся числители и есть индексы плоскости *(h k l)*. Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом следует ставить знак

«минус».

Плоскости, параллельные какой-либо координатной оси (отсекаемый отрезок равен ), имеют соответствующий индекс, равный нулю, *(0 k l), (h k 0), (h 0 l)*. Например, плоскость, отсекающая на двух осях равное число единиц и параллельная третьей оси (например, оси *z*), имеет индексы (110). В кубической сингонии такие плоскости образуют ромбический додекаэдр, двенадцатигранник, каждая грань которого — ромб.

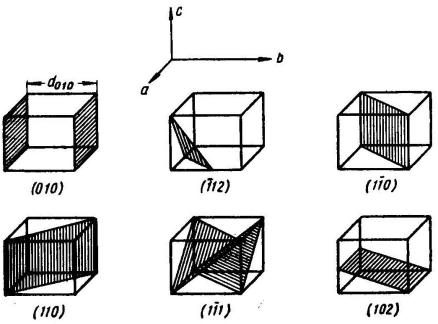
Плоскости, отсекающие на каждой оси по равному числу осевых единиц, обозначаются символом (111). В кубической решетке система подобных плоскостей, равноотстоящих от начала координат, образует октаэдр. Плоскости, пересекающие одну ось и параллельные двум другим (например, осям *у* и *z*), обозначают (100) и называют плоскостями куба, так как система подобных плоскостей образует куб. На рисунке 41 показаны важнейшие плоскости в кубической решетке и их индексы.

Рисунок 41 - Важные плоскости кубической решетки

Для гексагональной сингонии принято пользоваться системой координат из одной вертикальной оси *z* и трех горизонтальных осей *х, у* и *t,* параллельных ребрам основания и составляющих друг с другом углы в 120°. При таком выборе осей кристаллографически идентичные семейства плоскостей описываются индексами одного и того же типа *(hkil)*, стоящими в зависимости от положения плоскостей в разном порядке или под разными знаками. Из четырех индексов плоскости *(hkil)*

третий *i*, соответствующий горизонтальной оси t, определяется первыми двумя:

*i=-(h+k)*.

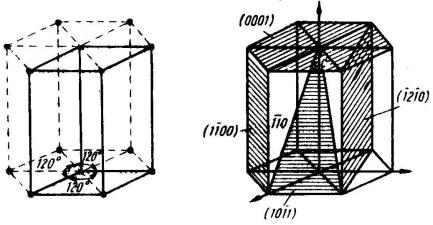
Часто им пренебрегают, так как этот индекс не является независимым. Важнейшие плоскости в гексагональной решетке и их индексы показаны на рисунке 42.

Рисунок 42 - Важные плоскости гексагональной решетки

*Индексы направлений.* Кристаллографическими индексами направления называют три целых взаимно простых числа (координаты ближайшего атома, расположенного на данном направлении), измеренные в осевых единицах.

Для установления кристаллографических индексов направления его необходимо перенести параллельно самому себе в начало координат (узел [[000]]), найти координаты ближайшего узла и записать их в квадратных скобках [*uvw*]. Это и есть кристаллографические индексы направления. Индексы важнейших направлений в кубической и гексагональной ячейках приведены на рисунке 43.

Для кубической сингонии индексы направлений *[uvw]*, перпендикулярных плоскостям *(hkl)*, численно равны индексам этих плоскостей. Так, индексы оси х равны [100], а индексы плоскости, перпендикулярной оси *х*, равны (100). Индексы направления, связывающего две частицы в решетке, равны разности координат этих узлов, приведенных к целому виду.

Индексы направления *[uvw],* по которому пересекаются две плоскости, связаны с индексами этих плоскостей *(h1k1l1) и (h2k2l2)* следующей системой уравнений:

*u=k1l2-k2l1; v=l1h2-l2h1 ; w=h1k2-h2k1* ***,*** (2)

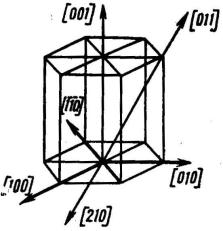
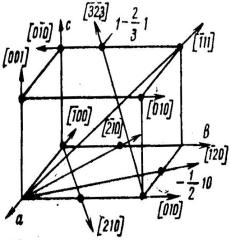
а) б)

Рисунок 43 - Индексы важных направлений в кубической (а) и гексагональной (б) решетках

Индексы плоскости *(hkl),* в которой лежат два направления *[u1v2w3]* и *[u2v2w2],*

определяются из симметричной системы:

*h=v1w2-v2w1; k=w1u2-w2u1; l=u1v2- u2v1.* (3)

Уравнения (3) позволяют определить индексы плоскости, проходящей через три узла с известным базисом. Сначала устанавливают индексы двух направлений (одну из точек принимают за начало координат, по отношению к которому выбирают направления) и заканчивают определением индексов плоскости по трем направлениям.

Угол между двумя направлениями для кубической сингонии с индексами

*[u1v1w1]* и *[u2v2w2]* может быть найден из уравнения (4):

***cos***** 

***1***

***u***

***2***

***2***

***2***

***u1u2***

* ***v1v2***

 ***w1w2*** ,

(4)

***2***  ***v 2***

***u***

***1***

***1***

 ***w 2***

***2***  ***v 2***

 ***w 2***

Угол между двумя плоскостями находят из аналогичного симметричного

уравнения. Серия семейств плоскостей, параллельных одному направлению *[uvw]*, называется кристаллографической зоной (рисунок 44, а), а само направление — осью зоны. Между индексами оси зоны *[uvw]* и индексами *(hkl)* плоскостей, входящих в данную зону, существует зависимость (условие зональности):

*hu+kv+lw=0 .* (5)

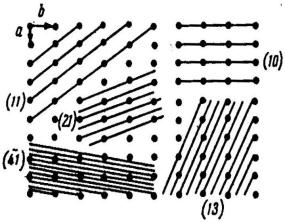
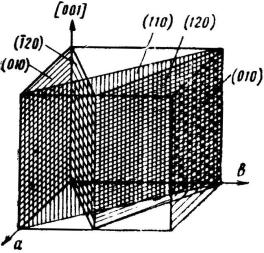
а) б)

Рисунок 44 - Кристаллографическая зона [001] (а) и семейства плоскостей (б)

*Межплоскостные расстояния.* Каждое семейство плоскостей с индексами *(hkl)* характеризуется межплоскостным расстоянием *d*, расстоянием между двумя соседними параллельными плоскостями.

В случае сложной решетки, состоящей из нескольких простых, межплоскостное расстояние равно расстоянию между соседними параллельными плоскостями, принадлежащими одной простой решетке. Так, в случае ОЦК решетки межплоскостное расстояние для плоскостей (100) равно периоду *а*, но не *а/2*. Чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние для этого семейства плоскостей (рисунок 44). Чем больше межплоскостное расстояние, тем плотнее заполнена элементами структуры соответствующая плоскость.

Между индексами *(hkl)*, величиной *d* и периодами решетки, *а, b, с* существует математическая зависимость, различная для каждой сингонии, например:

в кубической сингонии

***d 2*** 

***a2***

***h2***  ***k 2***  ***l 2***

в тетрагональной сингонии

***2***  ***a 2*** . (6)

***h2***  ***k 2***

***d***

 ***2 a 2***

***c 2***

***l***

в гексагональной сингонии

***d 2*** 

***4*** ***h2*** 

***3***

***a 2***

***k 2***  ***hk*** ***l a***

***2***

***2***

***c 2***

Все кристаллографически идентичные семейства плоскостей, имеющие одинаковые межплоскостные расстояния, образуют совокупность плоскостей, обозначаемую фигурными скобками *{hkl}*.

Так, в кубической сингонии совокупность плоскостей куба {100} содержит шесть идентичных семейств плоскостей: (100), , (010), , (001) и . Если, например, с помощью различных операций симметрии повернуть решетку так, что на месте плоскостей (100) разместятся плоскости (001) или любые из остальных четырех семейств плоскостей, то новое положение решетки совпадает с начальным. В этом и заключается кристаллографическая идентичность.

Количество идентичных плоскостей для любого семейства равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, не изменяющих величины межплоскостного расстояния.

В случае кубической сингонии, согласно формуле (6), для всех шести семейств плоскостей куба d = a и они входят в одну совокупность.

В случае тетрагональной сингонии эти шесть плоскостей разбиваются на две совокупности. В одну из них входят четыре плоскости (100), , (010) и . Для них *d = a*. Во вторую совокупность {100} входят две плоскости (001) и (001). Для них *d = c*.

Количество кристаллографически идентичных плоскостей *р* с разными индексами *(hkl)* для кристаллов кубической сингонии приведено в таблице 3.

Таблица 3 - Число идентичных плоскостей, образующих совокупности в кристаллах кубической сингонии

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Индексы | {100} | {110} | {111} | {hko} | {hkk} | {hkl} |
| Р | 6 | 12 | 8 | 24 | 24 | 48 |

* + 1. Порядок выполнения работы

В отдельной тетради для лабораторных работ с помощью линейки и цветных карандашей выполните задания согласно номеру вашего варианта:

1. Изобразите элементарную ячейку, показав трансляции *а, b, с* и углы между ними *, , *.
2. Определите коэффициент заполнения ** решетки, показав графически расположение атомов, из которого определяли связь между атомным радиусом и периодом ячейки.
3. Найдите координационное число, укажите решетку Бравэ и базис элементарной ячейки.
4. Найдите индексы плоскости, отсекающей на координатных осях отрезки, дав поясняющий рисунок.
5. Покажите плоскости с заданными индексами, координатные оси выбрать одной из следующих сингоний: ромбической, тетрагональной, кубической, гексагональной.
6. Определите в буквенной форме межплоскостное расстояние *d* для плоскостей следующих сингоний: кубической, тетрагональной, гексагональной.
7. Найдите три плоскости, входящие в данную зону, если дана одна из ее осей.
8. Выпишите индексы всех плоскостей кубической сингонии, входящих в данную совокупность, указав число этих плоскостей - *р*. Определите, на сколько частей разобьется данная совокупность в случае изменения сингонии на тетрагональную. Каковы число и индексы плоскостей, входящих в каждую из новых совокупностей?

Контрольные вопросы

1. Что изучает структурная кристаллография?
2. Как связаны понятия «сингония, элементарная ячейка, трансляция»?
3. Как пользоваться индексами Миллера?
4. Как определяются межплоскостные расстояния?
5. Как обозначают направления, узлы и плоскости в структурной кристаллографии?
6. Что называется зоной плоскостей? Осью зоны?
7. Как определяется совокупность плоскостей для данной решетки Бравэ?
8. Что называется базисом ячейки?
9. Что представляют собой тетраэдрические и октаэдрические поры?
10. Каковы индексы Миллера для гексагональной ячейки?

### Лабораторная работа №2. Определение симметрии кристалла

*Цель работы:* Освоить основные понятия и правила работы с элементами симметрии.

Рекомендуемая литература: [6, 11, 12, 13, 14, 19, 21, 22].

*Симметрия* – соразмерность, полное соответствие в расположении частей целого относительно средней линии, центра; строгая правильность в расположении элементов системы. Симметрия – фундаментальное свойство природы, с которым связаны законы сохранения энергии, количества движения, свойства элементарных частиц, строение атомов и молекул, структура кристаллов. *Симметрией кристаллов* называется свойство кристаллов совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах либо части или комбинации этих операций, возможность преобразования кристалла, совмещающего его с собой.

* + 1. Элементы симметрии

Анализ симметрии - один из главных методов определения анизотропии кристалла. Анизотропия (anisos – неравный, tropos – направление) – это зависимость механических, оптических, электрических и других свойств кристалла от направления.

Для выяснения связи между структурой и анизотропией свойств анализируют узоры (мотивы) повторения материальных частиц в пространстве. Расположение материальных частиц (точек) в пространстве может быть охарактеризовано с помощью так называемых элементов симметрии.

*Элемент симметрии* - геометрический образ, воздействие которого на периодически повторяющуюся систему точек приводит к совмещению этой системы точек со своим первоначальным положением в пространстве. Кристаллы, обладающие одинаковой совокупностью элементов симметрии, имеют одинаковые узоры пространственного расположения материальных частиц. Если для периодически повторяемой системы точек можно найти такую плоскость, которая делит эту систему на две зеркально-равные части, одна из которой является зеркальным отражением другой, то система точек имеет плоскость симметрии *т* (рисунок 45, а). Если правильная для периодической повторяемости системы точек можно найти направление, при вращении вокруг которого система совпадает со своим первоначальным положением несколько раз за один оборот, то эта система точек имеет поворотную ось симметрии (рисунок45, б). В пространстве кристалла возможны лишь оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые 1, 2, 3, 4, 6. *Порядок оси симметрии n* определяют по формуле:

*n=360o/,* (7)

где  - угол поворота кристалла до совмещения с исходным положением.

Поворот на 360° вернет в первоначальное положение любое сколь угодно сложное тело, то есть *ось первого порядка* не влияет на характеристики решетки.

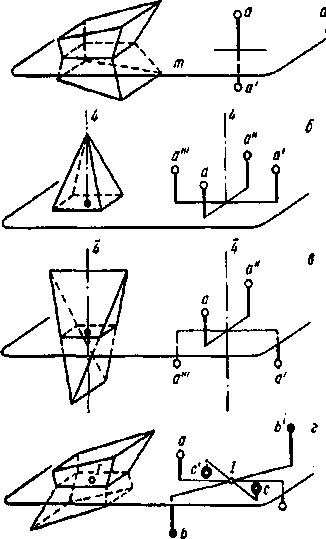


Рисунок 45 - Зеркальная плоскость (а), поворотная ось симметрии (б), инверсионная ось (в) и центр инверсии (г)

Если для правильной периодически повторяемой системы точек можно найти направление, при вращении вокруг которого система попеременно совпадает, то со своим отражением в точке, лежащей на этой оси, то со своим не отраженным первоначальным положением, то считается, что система точек имеет *инверсионную ось симметрии* (рисунок 45, в). Инверсия *(inversion)* – переворачивание, перестановка. **ИНВЕРСИЯ -** закрытая операция симметрии, преобразующая точку пространства с координатами *x*, *y*, *z* в точку с координатами -*x*, -*y*, *-z*. Особая точка этого преобразования (начало координат) называется центром инверсии или *центром симметрии.*

Каждая четная инверсионная ось есть в то же время и поворотная ось симметрии вдвое меньшего порядка. Утверждение о том, что всякая

поворотная ось есть в то же время инверсионная ось вдвое большего порядка, справедливо не всегда.

Операция симметрии, оставляющая неподвижной хотя бы одну (особую или инвариантную) точку симметричной фигуры, называется *закрытой.* К закрытым операциям симметрии I рода относятся повороты вокруг простых осей симметрии (*поворотных осей*), а закрытыми операциями симметрии II рода являются инверсия, зеркальное отражение и повороты вокруг сложных осей симметрии – инверсионных осей и зеркально-поворотных осей.

Некоторые из инверсионных осей могут быть описаны другими элементами симметрии: *; ; *, так что независимыми остаются инверсионные оси и 4.

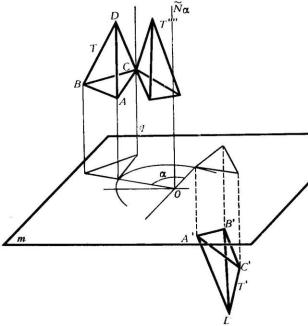
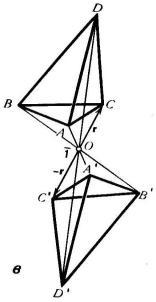
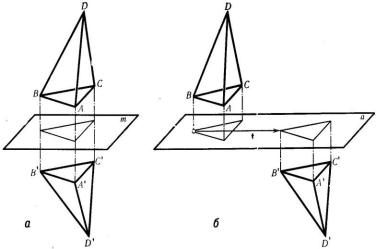
Ось 1 связана не столько с направлением в кристалле, сколько с определенной точкой, и поэтому называется центром инверсии Наличие *инверсионной оси* сказывается в появлении для каждой точки симметрично равных точек **, , .**

Перечисленные элементы симметрии совместимы с трансляцией, но сами не содержат трансляции - они могут быть обнаружены в любом сколь угодно малом объеме кристалла вплоть до окружения одного узла. Они называются закрытыми элементами симметрии или элементами симметрии континуума и определяют большинство физических свойств кристалла и его облик.

Для бесконечной пространственной решетки возможны иные проявления правильной периодичной повторяемости расположения точек за счет того, что смещение на целую трансляцию, тоже есть операция симметрии, приводящая систему точек в идентичное положение. Поэтому такие элементы симметрии должны содержать компоненту трансляции, совпадающую с ними по направлению. Если бесконечная правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после сдвига и отражения в некоторой плоскости, то система точек имеет *плоскость скользящего отражения* (рисунок 46). Величина сдвига в плоскости скользящего отражения (компонент трансляции) представляет половину осевой или диагональной трансляции (в центрированных ячейках при диагональном скольжении четверть суммы осевых трансляций).

Если бесконечная правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после поворота вокруг некоторой оси и смещения вдоль этой оси, то систему точек считают имеющей винтовую ось симметрии***.*** Винтовую ось обозначают комбинацией из двух цифр: первая, основная цифра, указывает порядок оси, вторая - индекс - указывает величину трансляции в долях периода идентичности вдоль этой оси. Например,

символ 21 означает винтовую ось, при вращении вокруг которой на 180° и последующей трансляции на 1/2 периода идентичности вдоль этой оси решетка совмещается с исходным положением (таблица 4).



а – простое отражение; б – скользящее отражение; в – инверсия (зеркальный поворот относительно центра О); г – нахождение оси зеркального (инверсионного поворота)

Рисунок 46 - Операции симметрии, содержащие отражения (операции второго рода)

Таблица 4 - Винтовые оси

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Символ оси | 21 | 31 | 32 | 41 | 42 | 43 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 |
| Величина  трансляции | *t*  2 | *t*  3 | 2*t* 3 | *t*  4 | 2*t* 4 | 3*t* 4 | *t*  6 | 2*t* 6 | 3*t* 6 | 4*t* 6 | 5*t* 6 |

Величина трансляции должна представлять долю осевой трансляции, кратную порядку оси, иначе сдвиг не будет совместим с трансляционной природой решетки. Плоскости скользящего отражения и винтовые оси носят название *открытых элементов симметрии.* Основные элементы симметрии приведены в таблице 5 и в приложениях Б, Д.

Система точек может иметь симметрию, описываемую единственным элементом симметрии, и проявлять симметрию, описываемую несколькими элементами симметрии. Положение осложняется тем, что элементы симметрии не независимы друг от друга, присутствуя в системе точек одновременно, а они порождают новые, им равнодействующие элементы симметрии.

Таблица 5 - Основные элементы симметрии

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование элемента  симметрии | Обозначения | Элементы  симметрии |
| Плоскость симметрии | *т* | закрытые |
| Поворотная ось симметрии | 1, 2, 3, 4, 6 |
| Инверсионная ось симметрии | 1, 2, 3, 4, 6 |
| Плоскость скользящего  отражения | *a, b, c, n, d* | открытые |
| Винтовая ось симметрии | 21, 31, 32, 41, 43, 61, 62, 63, 65. |

Так, можно доказать следующие теоремы сложения элементов симметрии:

1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии есть ось симметрии, чей угол поворота вдвое больше угла между плоскостями симметрии.
2. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит третья ось симметрии.
3. В точке пересечения плоскости симметрии с перпендикулярной к ней осью симметрии четного (второго, четвертого или шестого) порядка возникает центр инверсии.
4. Число осей второго порядка, перпендикулярных главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.
5. Число плоскостей симметрии, пересекающихся по главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси.

Приняв во внимание эти теоремы сложения элементов симметрии, можно строго определить независимые сочетания элементов симметрии континуума.

Сложение независимых закрытых элементов симметрии приводит к 32 точечным группам или классам симметрии (таблица 6).

Классы симметрии в соответствии с присутствующими в них осями могут быть объединены в семь сингоний. Если ограничиться плоскими точечными группами, то из 32 точечных групп (приложение Б) следует исключить те, которые несовместимы с двумерностью симметрии, т. е. имеют оси, наклонные или перпендикулярные к главной оси. Десять возможных плоских точечных групп приведены на рисунке 47.

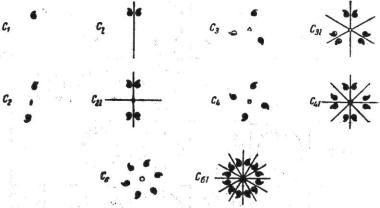
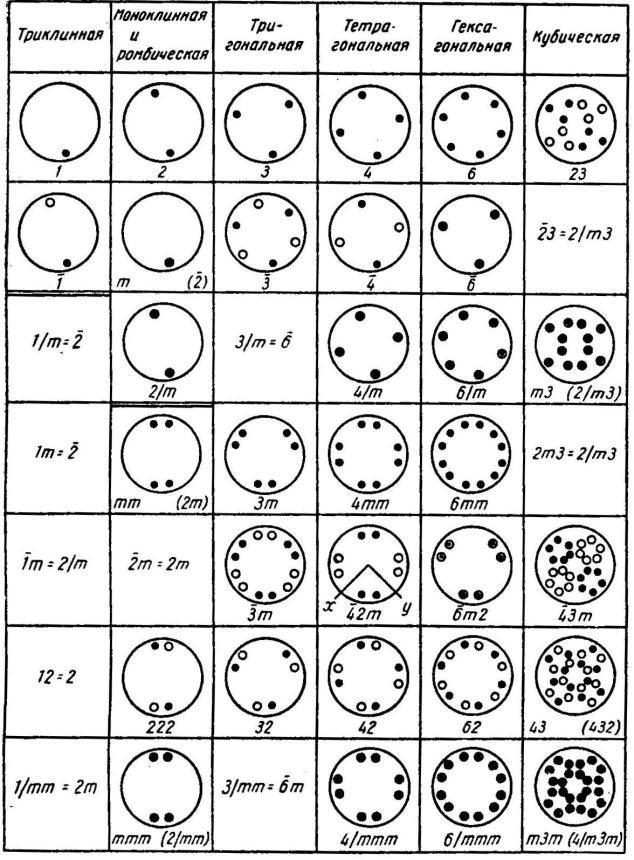


Рисунок 47 - Десять плоских точечных групп

Комбинируя элементы симметрии пространственных решеток, получают 230 систем расположения точек в пространственной трансляционной ячейке - 230 пространственных групп. *Пространственной группой* называется совокупность

элементов симметрии, действующих на одну систему трансляций (ячейку Бравэ).

Таблица 6 - Симметрия точечных групп



В приложении Б приведены элементы симметрии пространственных решеток с их символами и графическими обозначениями.

При описании пространственных групп указывают тип ячейки Бравэ и элементы симметрии, располагающиеся вдоль трансляционных направлений. Плоскость симметрии приписывают направлению, перпендикулярному ей. Главными трансляционными направлениями считают направления, которые содержат или могут содержать оси симметрии и нормали к плоскостям симметрии, поэтому для триклинной сингонии главных направлений нет.

Главными трансляционными направлениями в сингониях считаются: Моноклинная - *b*, т. е. [010];

Ромбическая - *,* т. е. [001], [010], [100];

Ромбоэдрическая - , т.е. [001], [100],

Тетрагональная - , т.е. [001], [100],

Гексагональная - , т.е. [001], [100],

Кубическая - , т.е. [001], [100],

Если в направлении трансляции располагается ось симметрии, а перпендикулярно к ней - плоскость симметрии, то символ записывают дробью, в числителе которой ставят обозначение оси, а в знаменателе - обозначение плоскости. Если в записываемом направлении не лежит никакого элемента симметрии, то в записи ставят 1. В кратком символе группы указывают основные элементы симметрии, в полном - основные и производные от них.

Все кристаллы относятся к той или иной кристаллографической категории - наиболее крупному объединению кристаллографических классов по старшим элементам симметрии. Различают высшую (четыре тройных оси), среднюю (одна ось высшего порядка) и низшую (элементы симметрии не выше второго порядка) категории. Кристаллографические категории подразделяются на сингонии: куби- ческую (высшая категория), гексагональную, тригональную, тетрагональную (средняя категория), ромбическую, моноклинную и триклинную (низшая категория) (таблица 7).

Таблица 7 - Кристаллографические классы

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Сингония | Оси симметрии ТГС  (точечной группы симметрии) | Параметры ячейки |
| Триклинная | Ось 1-го порядка | *a* ≠ *b* ≠ *c,* α ≠ β ≠ γ ≠ 90o |
| Моноклинная | Ось 2 и/или 2**┴** *b* | *a* ≠ *b* ≠ *c,* α = γ = 90o ≠ β |
| Ромбическая | Три **┴** оси 2 и/или 2|| *a*, *b*, *c* | *a* ≠ *b* ≠ *c,* α = β = γ = 90o |
| Тригональная (Ромбоэдрическая) | Ось 3 и/или 3|| *c*  (ось 3 и/или 3 по объемной диагонали ромбоэдра) | *a = b* ≠ *c,* α = β = 90o, γ = 120o (*a = b = c,* α=β=γ≠90o) |
| Тетрагональная | Ось 4 и/или 4|| *с* | *a = b* ≠ *c,* α = β = γ = 90o |
| Гексагональная | Ось 6 и/или 6|| *с* | *a* = *b* ≠ *c,* α = β = 90o, γ=120o |
| Кубическая | 4 оси 3 или 3  вдоль объемных диагоналей куба, оси 2, 4 или 4|| *a*, *b*, *c* | *a* = *b* = *c,* α = β = γ = 90o |

Пространственная группа описывает симметрические преобразования, которым должны подчиняться элементы структуры, находящиеся в данной ячейке, поэтому она зависит от положения элемента структуры в ячейке, т. е. от химической природы кристалла.

В естественных науках приняты специальные обозначения элементов и групп симметрии – символы элементов симметрии. Наиболее распространенными являются две системы обозначений:

1. Шёнфлиса (в физике и химии);
2. международная (в кристаллографии и кристаллохимии) (таблица 8).

Символика Шёнфлиса акцентирует внимание на осях высшего порядка, а международная символика на расположении элементов симметрии относительно осей координат. Графические обозначения кристаллографических элементов симметрии даны на рисунке 48.

Открытые элементы симметрии, ячейки Бравэ и пространственные группы

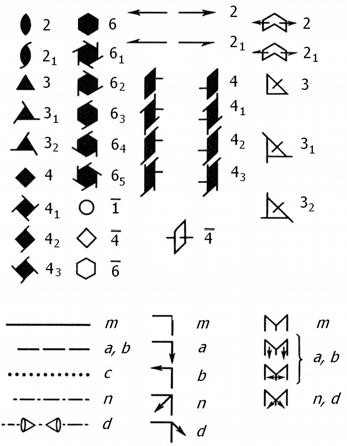
симметрии обозначают международными символами: 21, 31, 32, 41, 42, 43, 61, 62, 63, 64, 65 – винтовые оси; *a*, *b*, *c*, *n*, *d* – плоскости скользящего отражения.

Рисунок 48 - Международные обозначения кристаллографических элементов симметрии

Таблица 8 – Системы обозначений

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент симметрии | Пово- ротная ось | Инверси- онная ось | Зеркаль- ная ось | Центр инверсии | Зеркаль- ная плос-  кость |
| Шёнфлис | *Cn* | - | *Sn* | *i* | σ |
| Международная | *n* | *n* | - | 1 | *m* |

Точки в элементарной ячейке могут быть расположены различным образом относительно элементов симметрии. Они занимают общее положение, если находятся вне элементов симметрии, и частное, если лежат в каком-либо элементе

симметрии. В последнем случае элемент симметрии, с которым они совпадают, на них не действует и точка не переходит в новое положение — она многократно совпадает со своим первоначальным положением. Поэтому в ячейках различают точки по их кратности. Кратные точки заняты идентичными элементами структуры. Кратностью точки называют число положений точки, занимаемых ею в процессе реализации всех элементов симметрии, воздействующих на точку (таблица 9).

Таблица 9 - Кратности точки в системе

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Кратность  точек в системе | Координаты правильных систем  точек | Положение |
| 1 - a; b | 00Z; ½ ½ Z | На оси 4 |
| 2 - c | ½ 0Z; 0 1/2 Z | На оси 2 |
| 4 - d e  f | X1/2Z; X ½ Z; 1/2XZ; 1/2XZ | На плоскостях симметрии |
| 8 - g |  | Вне элементов симметрии |

На рисунке 49 представлены общие и частные положения точки в группе *Р4тт*. Слева показаны возможные положения точек общего положения. С каждой пространственной группой в силу определенной симметрии решетки связаны

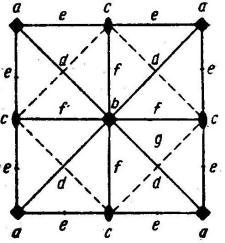
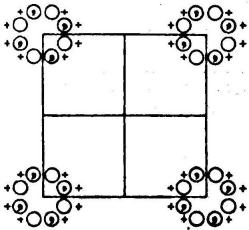


Рисунок 49 - Правильные системы точек пространственной группы *Р4mm*.

вполне определенные координаты базиса при той или иной кратности точки. Они называются правильными системами точек.

Существуют так называемые предельные группы симметрии (группы Кюри) [1]. Это *точечные группы симметрии* с поворотными осями бесконечного порядка, предельные обобщения конечных ТГС при неограниченном возрастании порядка их осей симметрии. Каждая предельная группа является надгруппой бесконечного множества ТГС. В трехмерном пространстве существуют семь групп Кюри, три из них являются *хиральными. Хиральность* - свойство фигуры существовать в двух зеркально равных и не совмещающихся между собой (правой и левой) формах. Симметрия этих групп наглядно изображается семью телами вращения (рисунок 50). Им соответствуют (даны обозначения групп по Шенфлису, в скобках – международные):

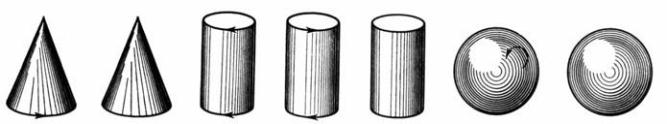
1. хиральная группа вращающегося конуса *С*∞ (∞);
2. группа неподвижного конуса *С*∞*v* (∞*m*);
3. группа вращающегося цилиндра *С*∞*h* = *S*∞ (∞/*m* =∞);
4. хиральная группа скрученного цилиндра D∞ (∞2);
5. группа неподвижного цилиндра D∞h (∞/mm =∞m);
6. хиральная группа шара с вращающимися точками поверхности K (2∞); 7) группа неподвижного шара Kh (m∞).

Рисунок 50 - Тела вращения, символизирующие группы симметрии П. Кюри (cлева направо): вращающийся конус, неподвижный конус, вращающийся цилиндр, скрученный цилиндр, неподвижный цилиндр, шар с вращающимися точками поверхности, неподвижный шар

В соответствии с группами Кюри проводят классификацию ТГС, выделяя семь

семейств точечных групп. Принцип Кюри: элементы симметрии причин проявляются в элементах симметрии следствий; при наложении нескольких явлений сохраняются лишь общие для них элементы симметрии.

* + 1. Порядок выполнения работы

В тетради для лабораторных работ с помощью линейки и цветных карандашей выполните задания согласно номеру вашей рабочей пары.

1. Укажите сингонию, трансляционную решетку Бравэ и основные элементы симметрии указанной пространственной группы.
2. Проанализируйте модель структуры, составьте полный и краткий символы пространственной группы и укажите ее кристаллический класс.
3. Рассчитайте межатомные расстояния между атомами цинка в структуре цинка, сфалерита, вюрцита.
4. Выведите все точечные группы, содержащие одну ось указанного порядка.
5. Покажите графически все элементы симметрии, действующие в указанной точечной группе.

Контрольные вопросы

1. Какие элементы симметрия наблюдаются в кристаллах?
2. Что собой представляют поворотная и инверсионная оси симметрии?
3. Что называется точечной группой симметрии?
4. Сколько существует точечных групп? Как они образуются?
5. Сколько существует пространственных групп? Как они образуются?
6. Чем различаются открытые и закрытые элементы симметрии?
7. На какие кристаллографические категории подразделяются 7 сингоний?
8. Что такое предельные группы симметрии?
9. Что называется хиральностью?
10. Какими символами изображаются элементы симметрии кристаллов?