

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



М. П. СЕМЕНЬКО

„СТРУКТУРНА КРИСТАЛОГРАФІЯ”

(вибрані лекції по кристалографії)
для студентів фізичного факультету

Київ – 2019

„Структурна кристалографія” (вибрані лекції по кристалографії) для студентів фізичного факультету

Упорядники: М.П. Семенко. – Київ. – 2019 р. – 52 с.

Рецензенти: д.ф.-м.н., доц. Боровий М.О.
д.ф.-м.н., проф. Стащук В.С.

*Затверджено Вченою радою фізичного
факультету 15 жовтня 2012 року,*

Навчальне видання
„Структурна кристалографія ”
(вибрані лекції по кристалографії)
для студентів фізичного факультету

Упорядники: Семенко Михайло Петрович

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
I. КРИСТАЛИ ТА КРИСТАЛОГРАФІЯ.	
1.1. Основні етапи становлення кристалографії, як науки, та її складові	6
1.2. Кристали та їх основні властивості.....	7
II. ПРОСТОРОВА ГРАТКА – АБСТРАКТНИЙ ОБРАЗ РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛІЧНОГО ПРОСТОРУ	
2.1. Просторова гратка.....	10
2.2. Кристалографічна система координат.....	12
2.3. Кристалографічні індекси	12
2.4. Індеси Браве.....	16
2.5. Закон постійності кутів.....	18
III. ОБЕРНЕНА ГРАТКА	
3.1. Вектори оберненої гратки.....	20
3.2. Кути між векторами оберненої гратки.....	21
3.3. Зв'язок між прямою та оберненою гратками.....	22
3.4. Квадратичні форми.....	23
3.5. Застосування векторів прямої та оберненої гратки для визначення кутів.....	24
IV. ПОНЯТТЯ ПРО ПРОЕКТИВНЕ ЗОБРАЖЕННЯ КРИСТАЛІВ	
4.1. Сферична проекція.....	26
4.2. Стереографічна проекція.....	27
4.3. Гномостереографічна проекція.....	27
4.4. Гномонічна проекція.....	28
4.5. Сітка Вульфа.....	28
V. ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІВ. ТОЧКОВІ ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ.	
5.1. Поняття про симетрію.....	29
5.2. Точкові елементи симетрії.....	29
5.2.1. Прості точкові операції симетрії.....	29
5.2.2. Складні точкові операції симетрії.....	31
5.3. Класифікація елементів симетрії, їх позначення та формула симетрії.....	32
5.4. Операції симетрії та їх зображення за допомогою матриць.....	33
5.5. Теореми про комбінації точкових елементів симетрії.....	36
5.6. Кристалографічні категорії, сингонії та системи координат.....	37
5.7. Комбінації осей симетрії.....	39
VI. ПРОСТОРОВІ ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ	
6.1. Трансляції. Гратки Браве.....	40
6.2. Площини ковзного відбивання та гвинтові осі.....	42
6.3. Теореми про комбінації просторових елементів симетрії.....	44
VII. ГРУПИ СИМЕТРІЇ В КРИСТАЛОГРАФІЇ	
7.1. Елементи теорії груп.....	46
7.2. Операції симетрії – як елементи групи.....	46
7.3. Точкові групи симетрії.....	47
7.3.1. Тридцять дві точкові групи симетрії.....	47
7.3.2. Міжнародний символ ТГС.....	48
7.3.3. Символ Шенфліса ТГС.....	49
7.4. Просторові групи симетрії.....	50

7.4.1. Двісті тридцять просторових груп симетрії.....	50
7.4.2. Міжнародний символ ПГС.....	50
7.4.3. Правильна система точок.....	51
7.4.4. Інтернаціональні таблиці по структурній кристалографії.....	52

VIII. ЕЛЕМЕНТИ КРИСТАЛОХІМІЇ

8.1. Координаційне число та координаційний багатогранник.....	53
8.2. Атомні та іонні радіуси.....	53
8.2.1. Поняття про атомні та іонні радіуси та їх визначення.....	53
8.2.2. Межі стійкості кристалічних структур з іонним зв'язком.....	55
8.3. Принцип щільності пакування.....	56
8.4. Структурні типи кристалів.....	58
8.4.1. Поняття про структурні типи.....	58
8.4.2. Характеристика основних структурних типів.....	59
8.5. Політипія, ізоморфізм та поліморфізм.....	61
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	63

ВСТУП

В наш час навряд чи знайдеться людина, яка б не знала слова „кристал”. Прозорий кварц, чорний графіт, крупинки солі або цукру – все це лише декілька представників багатогранного царства кристалів. Кристали ще зі стародавніх часів супроводжують людину в її житті. Спочатку вони використовувалися як зброя та як прикраси та дорогоцінності. Ще в палеоліті (древній кам'яний вік, до 12000 років до н.е.) людина навчилась вибирати серед кам'яних уламків найбільш тверді та гострі куски кремнію, кварцу тощо, що мали форму сокири, ножа, наконечника для стріли. Спочатку ці куски використовувалися практично без будь-якої обробки.

В мезоліті (12000-7000 років до н.е., середній кам'яний вік) широке розповсюдження одержала обробка каменю сколюванням, а в неоліті (7000-3000 років до н.е.) навчилися обробляти камінь шляхом шліфування. В цей же час людина навчилась виготовляти із глини посуд різної форми. Вважається, що до кінця мезоліту стародавня людина використовувала для своїх цілей не менше 40 мінералів та гірських порід.

Наступний перехід від кам'яних знарядь праці та побуду до металічних обумовив колосальне зростання продуктивності праці та різке покращення якості виробів. Крім того, використання металічних виробів дозволило значно розширити асортимент знарядь праці, побуту, зброї. Металічні вироби можна було ремонтувати. Першими металами, що використовувалися людиною, були самородна мідь, а пізніше стали використовувати бронзу (сплав міді та олова). В енеоліті (4000-3000 років до н.е.) кам'яні та металічні знаряддя праці використовувалися одночасно; в бронзовому віці (3000-1000 років до н.е.) працювали переважно бронзовими знаряддями праці. Біля 1000 років до н.е. почався залізний вік, який і власне і продовжується сьогодні.

Перехід від кам'яних знарядь праці до металічних спонукав людей вивчати руди металів: заліза – гематит, магнетит, сидерит, бурий залізняк; міді – халькопірит, борніт; олова – каситерит та інші. Це, в свою чергу, дало поштовх до розвитку мінералогії як науки, яка спочатку була не чим іншим, як сукупність практичних порад та рецептів, необхідних для успішного пошуку корисних копалин. В цей час розвиток мінералогії тісно зв'язаний з розвитком металургії та хімії.

З розвитком науки, особливо фізики, кристали знаходять все ширше і ширше застосування. Вони є металами, напівпровідниками, феромагнетиками, різними солями, оптичними кристалами і навіть рідкими кристалами Цей перелік можна продовжувати дуже довго, і нині відомо, що біля 95% усіх твердих тіл земної кори складають кристалічні тіла.

Хоч кристали інтересували людей з глибокої давнини, кристалографія як самостійна вітка науки почала оформлятися в XVII-XVIII ст., коли були знайдені основні закони кристалографії та відкрито двохзаломлення в них світла.

На сьогодні, в епоху інтенсивного науково-технічного розвитку, роль кристалів та кристалічних тіл аж ніяк не зменшилась, незважаючи, що на зміну їм приходять нові за структурою матеріали: полімери, пластмаси, аморфні тіла, композиційні матеріали, наноматеріали тощо. В багатьох випадках в таких матеріалах, наприклад, композиційних матеріалах, основною складовою або певним модифікуючим елементом виступає саме кристалічний матеріал. В полімерах, пластмасах та аморфних тілах розглядається основний тип впорядкування – ближнє впорядкування, що є певним спотвореним упорядкуванням, притаманним кристалічним тілам. В нанокристалічних матеріалах, упорядкування практично в більшості випадків характеризується упорядкуванням, притаманного звичайним кристалом.

Наведені приклади, це тільки частина прикладів застосування кристалічних тіл. Кристалографія, як самостійний розділ науки, має свій категоріальний та термінологічний апарат, що широко застосовується в різних областях наукового дослідження, в тому числі фізичних. І в багатьох випадках коректне його застосування дає можливість правильно розуміти процеси, що відбуваються в твердих тілах різних за внутрішньою будовою. Хоча кристалографія і має свій метод теоретичного аналізу, однак його розуміння не можливе без самого найпростішого розуміння особливостей внутрішньої будови кристалів та тих досить простих категорій та понять, що були введені в процесі становлення кристалографії як науки.

I. Кристали та кристалографія.

1.1. Основні етапи становлення кристалографії, як науки, та її складові.

Зміст науки про кристали – кристалографії – по мірі її розвитку зазнавало ряд змін. Виникнення кристалографії і її розвиток довгий час були тісно зв'язані з мінералогією, об'єктами дослідження якої були як раз кристали. Пізніше почалося зближення з хімією, оскільки виявлявся зв'язок зовнішньої форми кристалу від їх складу і ставало ясно, що пояснити таку форму можливо тільки на основі атомно-молекулярних уявлень. Виявився тісний зв'язок і фізичних властивостей кристалів з їх зовнішньою формою, що сприяло зближенню кристалографії та фізики. Почали проникати і в кристалографію математичні методи: це теорія симетрії, яка в кінці XIX ст. одержала класичне завершення в створенні теорії просторових груп, та апарат векторного та тензорного аналізу, який знайшов широке застосування в фізиці.

Основні етапи становлення кристалографії, як науки, дано в таблиці 1.1.

Саме явище дифракції рентгенівських променів дало повне експериментальне підтвердження того, що причиною геометрично правильної форми кристалів є геометрично правильна внутрішня будова – просторова ґратка. Як раз з цього моменту можна вважати завершення етапу становлення кристалографії як науки.

Таблиця 1.1.

Важливі події та відкриття, що призвели до формування кристалографії, як науки.

Роки	Подія
500 років до н.е.	Китайським вченим Сан-Хей-діном створені перші рукописи та книги по мінералогії (описані 17 мінералів)
300 років до н.е.	Учнем Аристотеля Теофасом описано 16 мінералів
751-815 рр.	Іранський алхімік Джамбір описав цілий ряд мінералів
800-879 рр.	Арабський філософ та математик Ал-Кінді описав цілий ряд мінералів
1502 р.	Венеціанський фізик в лапідарії (збірка даних про мінерали) описав 279 мінералів
1546 р.	Німецький металург Георг Бауер дав першу наукову класифікацію мінералів та ввів термін „гірська порода”
	Значну роль у розвитку мінералогії відіграли роботи німецьких вчених А. Вернера та І. Берцеліуса та американця Д.Дена, які удосконалили систематику та класифікацію мінералів
1669 р.	З цього року, як вважається, починається розвиток кристалографії, як науки. Сприяло цьому відкриття закону постійності кутів в кристалах (датський вчений Н. Стенсен) та явище подвійного заломлення світла в кристалах (датський вчений Е. Бартолін)
1783 р.	Француз Рене Жюст Гайюї (1743-1822 рр.) обґрунтував загальну теорію будови кристалів
1813 р.	Англійський фізик В. Волластон (1766-1822 рр.) ввів поняття кристалічної комірки
1866 р.	Французький вчений О. Браве (1811-1863 рр.) розвив уявлення про кристалічну комірку і довів існування лише 14 елементарних комірок в кристалах
1831 р.	Роботи І. Гесселя (1796-1872 рр.) дозволили чисто теоретично вивести 32 класи симетрії, що стало логічною основою для розробки системи класифікації кристалів
	Важливі дослідження П. Кюрі (1859-1906 рр.) в області росту та симетрії кристалів
1891 р.	Російський вчений Є.С. Федоров та, незалежно від нього, німецький математик А. Шенфліс вивели 230 можливих просторових груп симетрії в кристалічних комірках
1912 р.	Німецький фізик Макс Лауе (1879-1960 рр.) разом зі своїми учнями В. Фрідріхом та П. Кніппінгом відкрили ефект дифракції рентгенівських променів на кристалічній комірці, що стало беззаперечним експериментальним фактом ґратчатої будови кристалів

Кристалографія – це наука, яка вивчає процеси утворення, форму, структуру та фізико-хімічні властивості кристалів. Вона має свій специфічний метод – симетрію.

Сучасна кристалографія базується на трьох розділах:

1. *Геометричній кристалографії* – займається вивченням зовнішньої форми та симетрії кристалів та геометричних законів кристалографії.
2. *Кристалохімії* – вивчає внутрішню будову кристалічних речовин та їх залежність від хімічного складу.
3. *Кристалофізиці* – розглядає головним чином симетричні закономірності фізичних властивостей.

Питання для самоконтролю.

1. Назвіть кристалічні тіла навколо вас.
2. Основні етапи становлення кристалографії.
3. Дайте означення кристалографії, як науки.
4. Які основні розділи кристалографії і що вони вивчають?

1.2. Кристали та їх основні властивості.

В природі існують два різновиди твердих речовин – аморфні та кристалічні, які відрізняються між собою як по своїм властивостям, так і по чисто зовнішньому вигляду. Обумовлено це різною їх **структурою**, під якою розуміють конкретне розміщення матеріальних частинок в просторі, симетрія такого розміщення та його закони. Структуру досліджують різними методами: дифракцією рентгенівських променів, електронів та нейтронів, електронною мікроскопією та іншими методами.

Аморфний в перекладі з грецької означає „безформний”. Аморфні речовини можна розглядати як переохолоджені рідини із сильно зниженою рухливістю матеріальних частинок, що їх складають. Отже в першому наближенні, аморфними тілами називають такі, в яких розміщення частинок неупорядковане (рис.1.1,а).

Що ж характеризує кристалічний стан речовини?

Слово „кристалосс” („χρυσταλλος”) – грецького походження і в часи Гомера означало лід (кригу). В середні віки через зовнішню подібність з льодом кристалом почали називати гірський кришталь (кварц), а з XVII ст. ця назва почала розповсюджуватися на всі тіла, що мають форму багатогранника, як на ті, що знайдені в природі, так і на ті, що одержані в лабораторії. Однак, властивість приймати форму багатогранника не є визначальною для кристалів. Наявність внутрішньої періодичності в розміщенні частинок, що складають кристал (рис.1,б) – ось визначальна риса кристалів. Саме це було припущено в перших дослідженнях властивостей кристалів, і знайшло підтвердження експериментально при дифракції рентгенівських променів.

Проте в аморфних тілах, структура також має певний свій тип впорядкування – так званий ближній порядок. Так для прикладу, на рис.1,в зображена та ж само структура, що й на рис.1,а. Порівнявши її з рис.1,б – структурою кристалу – досить добре видно, що ця структура є не чим іншим, як спотворенням структури кристалу. В цьому випадку середня кількість найближчих сусідів на рис.1,б та 1,в є практично тією ж. Крім цього, середня міжатомна відстань, як показують результати експериментальних досліджень, буде досить близькою до середньої міжатомної відстані для кристалів з тих же само елементів.

Наведений приклад показує, що і опис структури аморфних тіл можна проводити з використанням підходів та моделей, з використанням термінології, що використовується до опису кристалів.

Аморфні та кристалічні тіла – це два крайні прояви твердого стану. Існують ще ряд речовин, що мають проміжну структуру між аморфними та кристалічними тілами. Серед них полімерні речовини, рідкі кристали та квазікристали.

Молекули полімерних речовин побудовані із стійких атомних угруповань – ланок, з'єднаних у ланцюжки сильними ковалентними зв'язками (рис.2,г). При взаємній упаковці ланцюжкових молекул в полімерних речовинах молекули намагаються розміщатися паралельно одна одній. Велика довжина молекул полімерів, можливість їх сплутування, скручування і т.д. утруднює упорядкування та кристалізацію полімерних речовин. Тому в полімерних речовинах поряд з рівноважними кристалічними структурами спостерігаються різні типи упорядкування. Таке упорядкування є

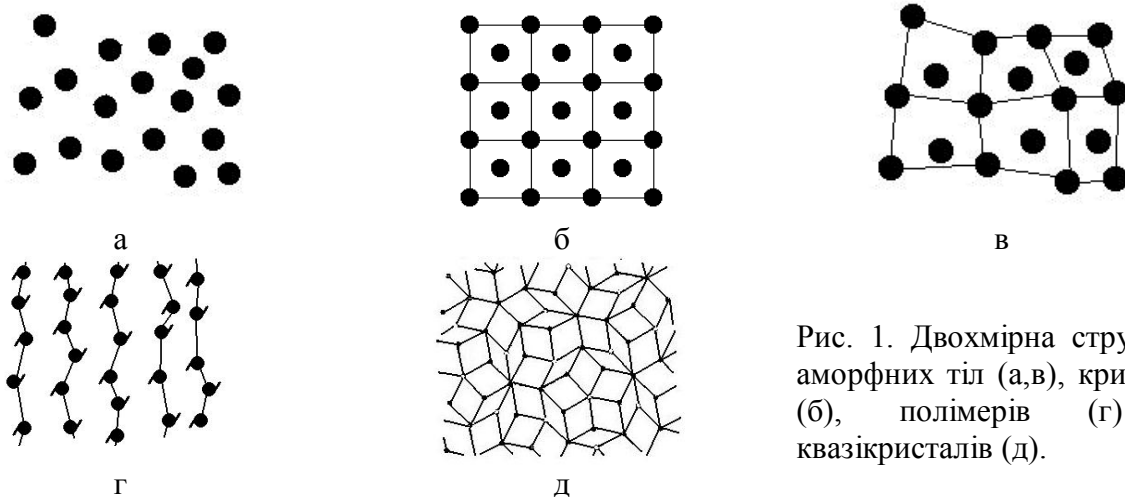


Рис. 1. Двохмірна структура аморфних тіл (а,в), кристалів (б), полімерів (г) та квазікристалів (д).

нижчим ніж в кристалічних тілах, але вище ніж в аморфних. Внаслідок паралельності упаковки молекул полімерні речовини, на відміну від аморфних, можуть бути анізотропними. Досить часто структуру полімерів характеризують таким поняттям, як степінь кристалічності.

Квазікристали – це тверді тіла, що характеризуються симетрією, забороненою в класичній кристалографії, але мають дальній порядок. На сьогодні відомо низку квазікристалів. Атомну структуру одного з них зображено на рис.2,д.

Рідкі кристали відносяться до класу речовин, що мають впорядкованість проміжну між кристалічними та рідкими станами. Рідкі кристали текучі, як звичайні рідини, але анізотропні. Вони мають певний температурний інтервал існування, вище якого „топляться” і переходять у звичайну рідину. При нижчих температурах ніж цей температурний інтервал такі речовини кристалізуються.

Всі ці приклади вказують на те, що між структурами різних за характером розміщення складових речовин мають багато спільних рис, а отже вони можуть бути описані в певній термінології, в певному наближенні, що і використовується для опису кристалів.

Дамо визначення, що ж таке кристал.

Кристалами називають однорідні, анізотропні тверді тіла, що мають здатність в певних умовах довільно огранятися, тобто приймати форму багатогранника, і мають трьохмірне періодичне розташування матеріальних частинок.

З макроскопічної точки зору кристалічна речовина характеризується трьома основними властивостями: однорідністю, анізотропністю та схильністю самоогранятися. Ці властивості обумовлені внутрішньою будовою кристалів. Саме трьохмірне періодичне розташування матеріальних частинок і є визначальною характеристикою кристалів. Воно і обумовлює здатність кристалів приймати форму багатогранника. Така періодичність є наслідком термодинамічної рівноваги різних сил міжатомної взаємодії, як протягування, так і відштовхування. Тому кристалічний стан є найбільш термодинамічно стійкий стан твердого тіла.

Однорідність – властивість фізичного тіла бути однаковим у всьому об'ємі. Вона проявляється в тому, що два однакові елементарні об'єми кристалічної речовини, що однаково орієнтовані в просторі, але вирізаних в різних точках цієї речовини, однакові по всім своїм властивостям.

Однорідність кристалів проявляється при розгляді об'ємів, що значно перевищують об'єм матеріальних частинок з яких він складається. При субмікрокристалічному розгляді кристалічного середовища його слід розглядати *дискретним*. Це цілком зрозуміло, адже якщо вибрати об'єм, порядку об'єму матеріальної частинки, то властивості цього об'єму в точках, де є така частинка і де її немає, не можуть бути однаковими. Однак для опису більшості властивостей кристалічної речовини достатньо розглянути об'єм, значно більший ніж об'єм частинки, але значно менший, ніж об'єм кристалу в цілому. В цьому і розуміється однорідність кристалу.

Анізотропність (залежність від напрямку) – особливість тіла, яка полягає в тому, що властивості тіла однакові лише в паралельних напрямках і відрізняються по непаралельним.

Гратчаста, тобто трьохмірна періодична, внутрішня будова неминує призводити до анізотропії. Дійсно, якщо розглянути паралельні напрямки, то відстань між матеріальними

частинками для всіх цих напрямків однакова, а вздовж непаралельних – відрізняється. Тому і фізичні властивості кристалів (твердість, теплопровідність, оптичні показники, електроопір і т.д.) можуть досить сильно відрізнятися вздовж різних напрямків. Така відмінність може сягати декількох разів і навіть набувати протилежної за знаком величини. Наприклад, графіт має теплопровідність вздовж шарів, з яких він складається, в чотири рази більша, ніж поперек цих напрямків. Кальцит CaCO_3 при нагрівання розширюється вздовж одного напрямку і стискується вздовж поперечного. Кристали з шаруватою структурою – слюда, гіпс, графіт – в напрямку шарів досить легко розщеплюються на тонкі пластинки, проте їх досить важко різати вздовж поперечних напрямків. Такий перелік можна продовжувати до безкінечності.

Розглянуті загальні властивості кристалічних тіл можуть маскуватися при наявності в них порушень періодичності. Окремі, цілісні кристали називають *монокристалами*. Але навіть у найбільш досконалому кристалі завжди існують різного роду дефекти. В такому випадку досить важко говорити про його абсолютну однорідність. Агрегати хаотично орієнтованих мілких кристаликів різного розміру та неправильної форми називають *полікристалами*. В полікристалічних речовинах властивості усереднюються по різних напрямкам через різну орієнтацію зерен. В такому випадку втрачається поняття анізотропії.

Ще одна із властивостей кристалів, що знаходить макроскопічний прояв, є здатність самоогранятися – властивість кристалів приймати форму багатогранника при певних умовах росту. Ця властивість притаманна лише кристалічним тілам. Кристали ростуть у формі багатогранника тому, що швидкості росту кристалів по різних напрямкам є різними. Ця властивість безпосередньо зв'язана зі структурою. Але у випадку полікристалічних тіл, коли кристали починають рости, то вони заважають один одному і не мають можливості приймати правильну форму. Такі кристали в полікристалічних тілах називаються зернами.

Задачею нашого курсу є розглянути основні закони внутрішньої будови кристалічних тіл, вивчити основні елементи симетрії, що зустрічаються в кристалах, та засвоїти категоріальний апарат, що використовується для опису кристалічного простору. В подальшому будуть розглядатися „ідеальні” кристалічні простори, тобто ми будемо абстрагуватися від існування дефектів в кристалах і розглядати нескінченні кристали. Матеріал, що буде викладений нижче, націлений, перш за все, на розгляд дифракції рентгенівських, електронних променів та нейтронів на кристалах.

Питання для самоконтролю.

1. Які типи твердих тіл вам відомі?
2. Що таке структура?
3. Дайте означення, що таке „кристал”? Яка найголовніша прикмета кристалів?
4. Які основні властивості кристалів?
5. Що таке „монокристал” та „полікристал”?

II. Просторова гратка – абстрактний образ реального кристалічного простору.

2.1. Просторова гратка

Оскільки визначальною властивістю кристалів є трьохмірне періодичне розміщення матеріальних частинок, то ідеальний кристал можна побудувати шляхом нескінченного повторювання в просторі однакових структурних одиниць. В найбільш простих кристалах, наприклад в кристалах заліза, міді, срібла та інших, структурна одиниця складається із одного атому. В кристалах більш складних речовин структурна одиниця може містити декілька сортів атомів, молекул іонів. Наприклад, кристал кухонної солі NaCl має структурну одиницю, що складається з двох протилежно заряджених іонів: Na^+ та Cl^- . Кристал H_2 містить зв'язані групи, що складаються з однакових атомів. В кристалах деяких складних неорганічних речовин структурна одиниця може складатися з сотні, а то і тисячі атомів. Наприклад, так зване інтерметалічне з'єднання NaCd_2 не зважаючи на просту хімічну формулу має кубічну комірку, утворену структурними одиницями, що містять 1192 атоми. В білкових кристалах структурна одиниця може складатися з 10^4 - 10^5 атомів.

Характерне для кристалів розміщення матеріальних частинок можна наглядно зобразити просторовою ґраткою, яка являє собою абстрактний математичний образ, що дозволяє фіксувати розміщення частинок в просторі. Для спрощення такого математичного образу структурну одиницю, яка, як було відмічено вище, може бути і досить складною, замінюють таким поняттям як вузол.

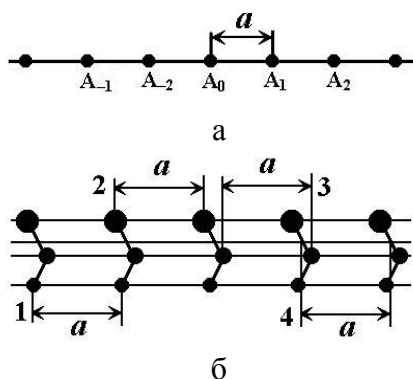


Рис.2.1. Вузловий ряд (а) та різні способи вибору вузла на складній структурній одиниці (б)

Вузол – це будь-яка точка на структурній одиниці, нескінченне повторювання якої в просторі і дасть характер розміщення структурних одиниць в просторі.

Розглянемо два найближчих вузли в кристалі A_0 та A_1 , відстань між якими рівна a . Проведемо через ці вузли пряму. Оскільки для кристалу характерне періодичне розміщення частинок, то ця пряма пройде також і через інші вузли, розміщені зліва та справа від вузлів A_0 та A_1 , та утворе нескінченний ряд $(\dots A_{-2}, A_{-1}, A_0, A_1, A_2, \dots)$ (рис.2.1,а). Утворений таким чином ряд називають вузловим рядом, а пряму, на якій розміщені вузли, називається *вузловою прямою*. В кристалах можна провести нескінченну кількість вузлових прямих. Можна стверджувати, що гомологічні точки, тобто точки однакові за властивості, в кристалах розміщуються симетричними рядами.

Відстань між найближчими точками нескінченного ряду a називається *періодом трансляції*, або параметром чи проміжком ряду. Як вже було відмічено, за вузол вибирається будь-яка точка на структурній одиниці, причому, ця точка не обов'язково повинна лежати на матеріальній частинці (атомі, іоні), а може бути вибрана і поза ними. Але в такому випадку сам ряд (тобто його напрям та період) не змінюється (рис.2.1,б).

Вибравши біля будь-якого вузлового ряду інший вузол, який лежить поза вузлової прямої і знаходиться на відстані b від найближчого вузла, що належить цій прямій, враховуючи періодичність будови ідеального кристалічного простору, ми одержимо інші вузлові ряди, які в сукупності утворюють вузлову плоску сітку (рис.2.2).

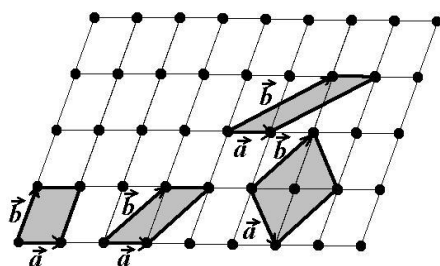


Рис.2.2. Плоска сітка та різні способи вибору трансляцій, що задають цю плоску сітку.

Двовимірну плоску сітку повністю визначається трьома вузлами, які не лежать на одній прямій, або ж двома трансляціями a та b . Паралелограми, утворені парою трансляцій a та b , вершини яких є вузли, називаються *комірками плоскої сітки*.

Будь-яка пара трансляцій, що не лежать на одній прямій, повторить гомологічні точки у вигляді плоскої сітки. Такі трансляції можна вибирати довільним чином, як показано на рис.2.3. Але прийнято вибирати як основні параметри плоскої сітки так звані *елементарні трансляції* – найкоротші, з максимальною кількістю прямих кутів і такі, що відображають симетрію плоскої сітки.

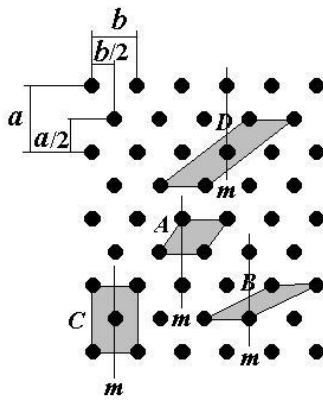


Рис.2.3. Різні способи вибору комірок.

Комірка називається *примітивною*, якщо в середині неї немає вузлів. Іншими словами, *примітивна комірка* – це комірка на яку приходить один вузол. Із зображених на рис.4 комірок, комірки *A* та *B* є примітивними: в ній немає вузлів у середині, а кожен із чотирьох вузлів у вершинах належить чотирьом сусіднім komórкам, тому кількість вузлів на комірку буде рівна $4 \cdot 1/4 = 1$. В той час як комірки *C* та *D* не є примітивними, оскільки в них є вузли в середині, тому на кожену комірку приходить більше ніж один вузол. Однак, комірки *A* та *B* не є елементарними, хоча і їх об'єм мінімальний. Обумовлено це тим, що симетрія цих комірок не відповідає симетрії кристалічної структури. Дійсно, при відбиванні структури в площині, перпендикулярній до вузлової площини, і яка проходить вздовж прямої *m* (рис.2.3) структура суміститься сама з собою. Враховуючи періодичність структури, слідує, що таких площин буде безліч (фрагменти перерізів деяких із них зображені

на рис.2.3). Кажуть, що для такої структури характерна площина симетрії. Але комірки *A*, *B* та *D* при подібному відбиванні не будуть суміщені самі з собою, тобто, їх симетрія відрізняється від симетрії структури. В той же час комірки *C*, хоча і вона не характеризується мінімальним об'ємом, при такому відбиванні суміститься сама з собою, тобто вона має такий же елемент симетрії, як і симетрія структури. Враховуючи, що комірка *C* містить максимальну кількість прямих кутів, то саме цю комірку можна вважати елементарною. Отже, елементарна комірка не завжди є примітивною.

Площа, що приходить на один вузол, для даної сітки є величиною постійною. У випадку примітивної комірки її площа і є площею, що приходить на один вузол. Число ж вузлів, що приходить на одиницю площі, називається *ретикулярною густиною*. Оскільки це обернена величина до площі, що приходить на один вузол, то і вона є постійною величиною для даної плоскості сітки.

Тепер, якщо до трьох вузлів, які належать певній вузловій площині (але не лежать на одній прямій), додати четвертий вузол, що лежить поза цією площиною, і повторюючи ці вузли за допомогою трьох трансляцій *a*, *b* та *c*, які опираються на кожен з трьох вузлів (рис. 2.4), то ми одержимо трьохмірну систему гомологічних точок, що називається *просторовою ґраткою*.

Основну трійку векторів трансляцій *a*, *b* та *c* можна вибирати багатьма способами, як і у випадку плоскості сітки, прийнято вибирати такі трансляції найкоротшими, з максимальною кількістю прямих кутів і таким чином, щоб вони найкраще відображали симетрію ґратки. Такі трансляції, як і для плоскості сітки, називаються *елементарними*.

Паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях *a*, *b* та *c*, називається елементарним паралелепіпедом або елементарною коміркою. Прийнято позначати довжини елементарних трансляцій, тобто ребра елементарної комірки, буквами *a*, *b* та *c* або a_1 , a_2 та a_3 , а кути між ними α , β та γ (кути між *b* та *c*, *a* та *c*, *a* та *b*, відповідно) або α_1 , α_2 та α_3 (кути між a_2 та a_3 , a_1 та a_3 , a_1 та a_2 , відповідно). Індексна система позначень є зручною при оперуванні з елементами просторової ґратки при аналітичних розрахунках.

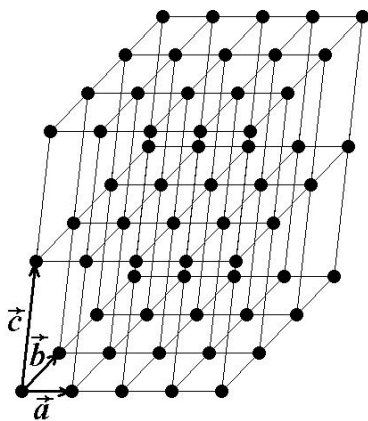


Рис.2.4. Просторова ґратка.

Взагалі, просторову ґратку можна визначити трьома способами:

- 1) як трійку елементарних некомпланарних трансляцій;
- 2) як систему еквівалентних вузлів, що перетворюються один в другий за допомогою трьох основних трансляцій;
- 3) як систему однакових паралелепіпедів, що щільно заповнюють простір і суміщаються один з іншим за допомогою трьох основних трансляцій.

Але будь-яке з трьох визначень дає одну і ту ж само схему трьохмірної періодичності розподілу структурних одиниць в кристалі.

Розглянута таким чином просторова ґратка є абстрактним образом реального кристалічного простору в якому відображена схема трьохмірної періодичності розподілу

частинок в структурі кристалу. Вона дає нам форму та розміри повторюваної структурної одиниці, але не визначає конкретне розміщення атомів, іонів, молекул тощо в самій елементарній комірці.

Питання для самоконтролю.

1. Що таке „вузол” і як він обирається у випадку складних кристалічних ґраток?
2. Що таке „вузлова пряма”? Чи залежить вузлова пряма від вибору положення вузла?
3. Як визначається період ряду (трансляція) для даної вузлової прямої?
4. Які можна побудувати плоску сітку?
5. Що таке „комірка” плоскої сітки і скількома способами можна її задати, щоб побудувати плоску сітку?
6. Яка різниця в поняттях: елементарна, примітивна та непримітивна комірки?
7. Що таке „просторова ґратка” і як її можна задати?
8. Що таке „елементарна комірка”?
9. Як ви розумієте таке твердження: елементарна комірка задається таким чином, що вона найкращим чином відображала симетрію структури кристалу?
10. Чи тотожні поняття: „елементарна комірка” та „примітивна комірка”? В чому їх різниця?
11. Які характеристики будови кристалічного простору можна описати за допомогою просторової ґратки?

2.2. Кристалографічна система координат

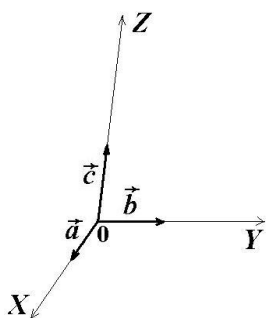


Рис.2.5. Кристалографічна система координат.

Просторові ґратки природна основа кристалографічних систем координат. В цьому випадку за початок координат вибирається будь-який з вузлів ґратки, а три елементарні трансляції, які перетинаються в цьому вузлі визначають напрямки трьох осей такої системи: $X(\mathbf{a})$, $Y(\mathbf{b})$ або $Z(\mathbf{c})$ (рис.2.6). Трійку елементарних трансляцій вибирають таким чином, щоб осі X , Y та Z утворювали правосторонню систему. Довжини елементарних трансляцій a , b та c є одиницями вимірювання вздовж кожної з осей в такій системі координат. Кристалографічна система координат XYZ завжди прямолінійна, але в загальному випадку косокутна з різними одиницями вимірювання вздовж різних координатних осей, що відрізняє її від прямокутної системи координат.

Питання для самоконтролю.

1. Що таке „кристалографічна система координат”?
2. Що є основою для кристалографічної системи координат?
3. Яка різниця між кристалографічною системою координат та прямокутною декартовою?
4. Стандартна система позначень одиниць вимірювання та кутів між осями у випадку кристалографічної системи координат.

2.3. Кристалографічні індекси

Для опису кристалографічних багатогранників та структур використовується метод кристалографічного індексування, зручний для всіх кристалографічних систем координат незалежно від того, прямокутні вони або косокутні, та незважаючи на різні масштабні відрізки по осям. Розглянемо такий метод.

Індекс точки. В будь-якій системі координат положення точки задається вектором \mathbf{R} , проведеного з початку системи координат, що попадає на один з вузлів (рис.2.6). Нехай координати точки в абсолютних одиницях будуть рівні X , Y , Z . В математиці ці координати записуються у вигляді трьох чисел, взятих в круглі дужки: (X, Y, Z) . В той же час вектор \mathbf{R} можна розкласти по трьом базисним векторам \mathbf{a} , \mathbf{b} та \mathbf{c} :

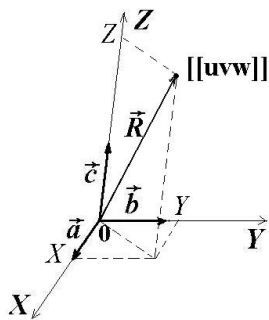


Рис.2.6. Індекс точки.

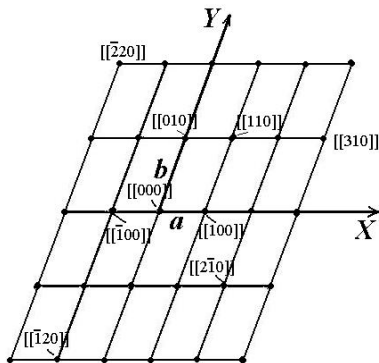


Рис.2.7. Індеси деяких вузлів плоскої сітки.

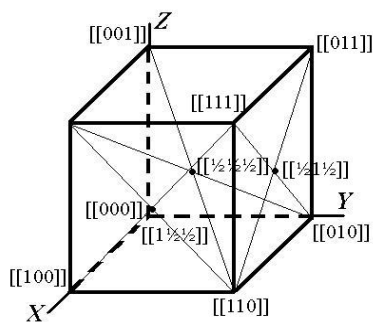


Рис.2.8. Індеси вершин, центрів граней та центру комірки

Як відомо, через будь-які два вузли ґратки проходить вузлова пряма. Ця вузлова пряма належить сім'ї паралельних та рівновіддалених прямих з однаковою густиною вузлів. Причому, густина вузлів на кожній із таких прямих залежатиме від відстані між сусідніми прямими: чим більша ця віддаль,

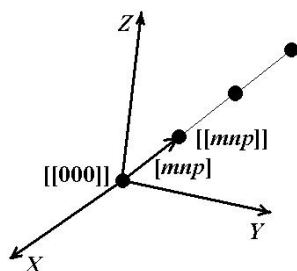


Рис.2.9. Вузловий ряд та кристаліграфічний напрям, що його задає.

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}, \quad (2.1)$$

де $u=X/a$, $v=Y/b$ та $w=Z/c$ – координати точки, виражені в осьових одиницях. В кристалографії прийнята певна своя термінологія та система позначень. Сукупність трьох чисел u , v та w , записаних у подвійних квадратних дужках $[[uvw]]$ називається *індексами точки*. Як правило, кома між числами не ставиться. Лише в тих випадках, коли індекси „зливаються”, то вони розділяються комами. Крім цього, у будь-якому індексному позначенні знак „мінус” ставиться не перед числом, а над ним. Наприклад: $[[\frac{1}{2}10]]$, $[[\bar{1}1\frac{1}{3}]]$, $[[\frac{1}{4},12,3]]$ (В останньому індексі поставлені коми, оскільки форма запису $[[\frac{1}{4}123]]$ допускає індекс $[[\frac{1}{4},1,23]]$).

Індекс вузла. Якщо вектор \mathbf{R} задає положення вузла, то його розклад по базисним векторам матиме вигляд:

$$\mathbf{R} = t\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}. \quad (2.2)$$

Сукупність трьох чисел t , n та p , записаних у подвійних квадратних дужках $[[mnp]]$ називається *індексом вузла*.

Приклад запису: $[[110]]$, $[[00\bar{1}]]$, $[[1\bar{2}3]]$, але $[[3,10,3]]$, тобто синтаксис форми запису індексу вузла такий же, як і індексу точки.

Формально індекс довільної точки та індекс вузла співпадають між собою, лише з тою відмінністю, що індекс вузла завжди є цілим, або пропорційний половині трансляції. Для примітивної комірки індекс вузла завжди цілий. Найчастіше використовується індекс вузла, а індекс точки застосовується лише в деяких випадках, наприклад, для опису положення елементів структурних одиниць в кристалічній комірці.

Для прикладу, на рис. 2.7 показано деякі індекси точок та вузлів для плоскої сітки, що лежить в площині XOY . В такому випадку її індекс p (або w) завжди буде рівний нулеві. На рис. 2.8 записано індекси вершин, центрів граней та центру комірки, одна з вершин якої співпадає з початком координат. Індеси, що задають положення вершин завжди є вузлами. Індеси центрів граней та центру комірки лише для деяких кристалічних комірок можуть розглядатися як індексами вузла. В загальному ж випадку це індекси точок.

Індекс кристаліграфічного напрямку (вузлової прямої).

Для прикладу, на рис. 2.9 показано деякі індекси точок та вузлів для плоскої сітки, що лежить в площині XOY . В такому випадку її індекс p (або w) завжди буде рівний нулеві. На рис. 2.8 записано індекси вершин, центрів граней та центру комірки, одна з вершин якої співпадає з початком координат. Індеси, що задають положення вершин завжди є вузлами. Індеси центрів граней та центру комірки лише для деяких кристалічних комірок можуть розглядатися як індексами вузла. В загальному ж випадку це індекси точок.

Кристаліграфічний напрямок – це напрямок прямої, що проходить через два вузли ґратки. Якщо один з вузлів ґратки на цій прямій прийняти за початок координат $[[000]]$ (рис. 2.9), тоді кристаліграфічний напрямок, або вузловий ряд, повністю буде визначатися найближчим до початку координат вузлом просторової ґратки, що належить цій вузловій прямій.

Якщо ряд не проходить через початок координат, то в умі зсунемо його паралельно самому собі так, щоб він пройшов через

початок координат. Ми завжди маємо право на такий паралельний перенос, тому що всі паралельні напрямки в кристалі рівнозначні.

Якщо символ вузла є $[[mnp]]$, то символ кристалографічного напрямку (вузлового ряду) має дещо інше символічне позначення. Символ кристалографічного напрямку це три числа взяті в одинарні квадратні дужки, тобто: $[mnp]$. Синтаксис запису символу кристалографічного напрямку такий же, як і вузла: кома між числами не ставиться (за винятком, коли індекси „зливаються”) і „мінус” ставиться не перед числом, а над ним.

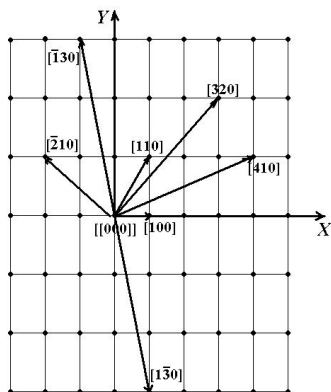


Рис.2.10. Приклад кристалографічних напрямків на плоскій сітці, що належить площині XOY .

Символи деяких кристалографічних напрямків плоскої сітки, що належить площині XOY , наведено на рис. 2.10. Із цього рисунка видно, що, наприклад, ряд $[110]$ можна характеризувати і символами $[220]$, $[330]$ і т.д., але для визначення символу ряду прийнято вибирати вузол, найближчий до початку координат. Якщо індекси в символі ряду кратні, то їх можна скорочувати на ціле додатне число. Потрібно відмітити, що символи з від'ємними коефіцієнтами, наприклад, $[3\bar{1}0]$ та $[\bar{3}10]$ будуть еквівалентні, коли вони описують сімейство вузлових прямих. І лише тоді, коли при розгляді задач важливим є напрямок, наприклад, напрямок розповсюдження фронту світлової хвилі, це зовсім різні індекси. Але індекс $[6\bar{2}0]$ шляхом ділення на два повністю зводиться до індексу $[3\bar{1}0]$, тобто він описує ту ж само вузлову пряму і той же само кристалографічний напрямок.

На додачу, на рис. 2.11 зображено елементарну комірку і деякі з індексів, що описують символи ребер та діагоналей (просторової та граней) такої комірки.

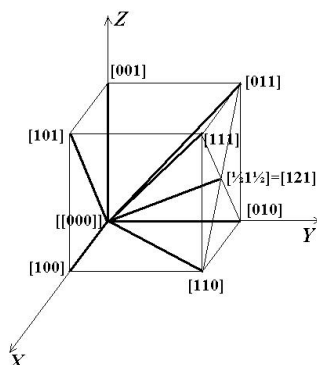


Рис.2.11. Індеси, що характеризують напрямки ребер та діагоналей елементарної комірки.

В кристалографії існує ще один символ, що позначає сімейство кристалографічних напрямків. Якщо взяти, наприклад, комірку у вигляді куба, то напрямки $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$ та $[\bar{1}\bar{1}0]$ абсолютно еквівалентні (за винятком хіба що задач в яких існує певний напрямок розповсюдження хвилі, частинок, або напрямок прикладання сили, поля тощо). Вони описують сімейства вузлових прямих, в яких ретикулярна густина та віддаленість прямих одна від одної в кожному сімействі однакова. Говорять, що ці напрямки є симетрично еквівалентними. Для того, щоб не перелічувати сімейство симетрично-еквівалентних напрямків використовують символ $\langle 110 \rangle$. Іншим прикладом симетрично еквівалентних напрямків є ребра куба. Їх символ є $\langle 100 \rangle$.

Символи площин (граней). Плоскі сітки просторової ґратки характеризуються певним нахилом в заданій системі координат. Будь-яка грань кристалу завжди паралельна якій-небудь плоскій сітці, а значить, нескінченній множині паралельних їй плоских сіток. Тобто вона також характеризується певним нахилом в заданій системі координат.

Нехай деяка площина ґратки перетинає всі три осі координат та відтинає на них відрізки ma , nb , pc . Відношення чисел $m:n:p$ характеризує нахил площини до осей координат. Таке ж відношення визначає орієнтування і всього сімейства паралельних їй площин.

Розглянемо приклад. Нехай сімейство площин паралельне осі OZ . Проекцію цих площин на координатну площину XOY буде серія паралельних площин (рис. 2.12). Для цього сімейства маємо:

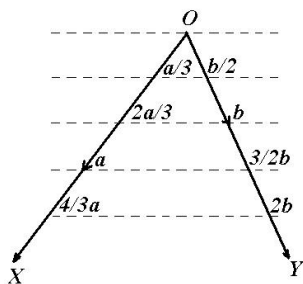


Рис.2.12. Переріз сімейства паралельних площин координатної площини XOY .

№ площини	Відрізки по осям			$m:n:p$
	X	Y	Z	
1	$a/3$	$b/2$	∞	$1/3:1/2:\infty=2:3:\infty$
2	$2a/3$	b	∞	$2/3:1:\infty=2:3:\infty$
3	a	$3b/2$	∞	$1:3/2:\infty=2:3:\infty$
4	$4a/3$	$2b$	∞	$4/3:2:\infty=2:3:\infty$

Як видно з таблиці, відношення раціональних чисел $m:n:p$ для всіх паралельних прямих може бути зведено до одного ж і того відношення взаємно-простих цілих чисел $s:q:r$. Таке відношення чисел $s:q:r$ називається *параметрами Вейсса*. В наведеному прикладі параметри Вейса є три числа $2:3:\infty$.

Як видно, в параметрах Вейсса для площини, що паралельна певній кристалографічній осі є символ ∞ . Це створює певні незручності. Але в кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами Вейсса, а так званими *індексами Міллера*. Індеси Міллера – це величини, обернені параметрам Вейсса, приведені до цілих чисел. Якщо параметри площини $s:q:r$, то індекси Міллера визначаються із співвідношення:

$$\frac{1}{s} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l. \quad (2.3)$$

В наведеному прикладі (див. рис. 2.12) маємо: $h:k:l = \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\infty} = 3:2:0$.

Числа h, k, l називаються індексами площини. Як і індекс вузла або кристалографічного напрямку, існує і символ площини. Індеси, записані підряд і взяті в круглі дужки, – (hkl) називаються *символом площини*. В розглянутому вище прикладі це (320) .

Символом (hkl) характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин поділяє відрізок a на h частинок, b на k частинок і c на l частинок, тобто відтинає на осях координат відрізки $a/h, b/k, c/l$. Отже, для того щоб побудувати відповідну площину (hkl) , необхідно нанести на осях координат ці відрізки та провести через них цю площину. В загальному вигляді рівняння площини (hkl) і всього сімейства паралельних їй площин матиме вигляд:

$$hX + kY + lZ = N, \quad (2.4)$$

де N – завжди ціле число, h, k, l – взаємно прості, цілі числа. Для площини, що проходить через початок координат, $N=0$, а для площини, найближчої до початку координат, $N=1$. Покажемо, що це дійсно так.

Запишемо рівняння площини (ABC) в параметричній формі:

$$Ax + By + Cz = D. \quad (2.5)$$

Для площини, що проходить через початок координат:

$$Ax + By + Cz = 0. \quad (2.6)$$

В цих рівняннях x, y, z – текучі координати. Ця площина обов'язково проходитиме через вузол $[[000]]$. Якщо вузол належить даній площині, то його координати x, y, z можна виразити через параметри кристалу a, b, c $x=ta, y=nb, z=pc$, t, n, p – цілі числа. Нехай цій площині належать ще два вузла $[[m_1n_1p_1]]$ та $[[m_2n_2p_2]]$. Якщо в такому випадку площина проходить через три точки, то її рівняння можна подати у вигляді визначника:

$$\begin{vmatrix} x & y & z & 1 \\ x_1 & y_1 & z_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & z_3 & 1 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.7)$$

або

$$\begin{vmatrix} y_1 & z_1 & 1 \\ y_2 & z_2 & 1 \\ y_3 & z_3 & 1 \end{vmatrix} x + \begin{vmatrix} z_1 & x_1 & 1 \\ z_2 & x_2 & 1 \\ z_3 & x_3 & 1 \end{vmatrix} y + \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix} z + \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.8)$$

Для наших трьох вузлів це рівняння зведеться до вигляду:

$$\begin{vmatrix} n_1 & p_1 \\ n_2 & p_2 \end{vmatrix} \frac{x}{a} + \begin{vmatrix} p_1 & m_1 \\ p_2 & m_2 \end{vmatrix} \frac{y}{b} + \begin{vmatrix} m_1 & n_1 \\ m_2 & n_2 \end{vmatrix} z = 0. \quad (2.9)$$

Порівнюючи цей вираз з рівнянням (2.6) та зважаючи на те, що визначник з цілих чисел є цілим числом, то можемо записати: $A = Mh/a$, $B = Mk/b$, $C = Ml/c$. Зважаючи на те, що для кристалографічної системи координат $X=x/a$, $Y=y/b$, $Z=z/c$, ми і можемо одержати рівняння площини у вигляді виразу (2.4).

Наведемо деякі приклади.

1. Нехай площина відтинає по осях OX , OY , OZ відрізки $3a$, $4b$, $2c$, відповідно. Утворимо співвідношення: $1/3:1/4:1/2=4:3:6$. Тоді символ площини $(hkl)=(436)$.
2. Нехай площина паралельна осі OX (відтинає на цій осі відрізок ∞), а на осях OY та OZ відтинає відрізки $6b$ та $2c$. Тоді: $1/\infty:1/6:1/2=0:3:1$. Отже, її символ $(hkl)=(031)$.

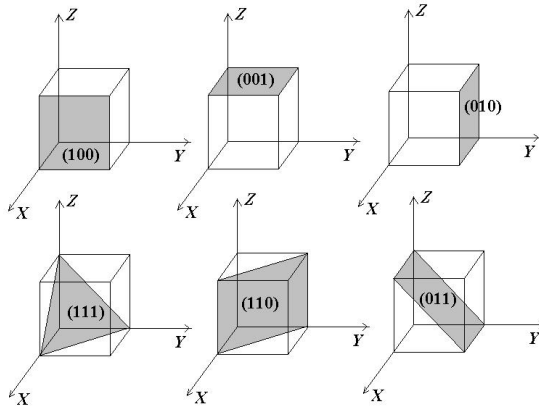


Рис.2.13. Основні площини елементарної комірки.

3. Нехай площина паралельна осям OY , OZ , а на осі OX відтинає відрізок $5a$. Тоді: $1/5:1/\infty:1/\infty=1:0:0$. Символ цієї площини (100) .

З наведених прикладів бачимо, що якщо площина паралельна деякій осі, то відповідний символ буде рівний нулеві. Для сімейства симетрично-еквівалентних площин (наприклад, грані в куба), як і для напрямків, існує своє позначення: $\{hkl\}$.

Деякі з площин елементарної комірки зображені на рис. 2.13.

Питання для самоконтролю

1. Що таке індекс точки та індекс вузла в кристалографії? В чому їх відмінність?
2. Наведіть індекси основних вузлів (точок) комірки.
3. Що таке індекс кристалографічного напрямку?
4. Наведіть індекси основних кристалографічних напрямків комірки?
5. Що таке симетрично-еквівалентні кристалографічні напрямки?
6. Що таке параметри Вейса?
7. Що таке індекси Міллера?
8. Як побудувати площину за її символом?
9. Як практично знайти індекс площини?
10. Що таке симетрично-еквівалентні площини? Наведіть приклади.
11. Перелічіть правила запису індексів вузла, напрямку та площини.

2.4. Індеси Браве.

Індесами Міллера можна описати напрямки та кристалографічні площини в будь-яких кристалах. Однак для так званих гексагональних кристалів досить часто використовуються їх інше індексне представлення – так звані індекси Браве. Гексагональний кристал характеризується параметрами $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ та $\gamma=120^\circ$. В цьому випадку три сусідні комірки утворюють правильну шестикутну призму (рис. 15) в якій в базисній площині окрім осей X та Y можна ввести ще й іншу вісь U , яка еквівалентна їм (для звичайної кристалографічної системи координат за координатні осі можна вибрати будь-які з трьох перелічених комбінацій XYZ , YUZ , UXZ). Оскільки симетрично еквівалентні напрямки та площини повинні характеризуватися схожими наборами індексів (мати індекси, симетричні відносно їх перестановки або знакової інверсії), то індекси Міллера задовольняють цій умові для всіх кристалів, за винятком розглянутих гексагональних кристалів. Так, для прикладу вектори \vec{a} , \vec{b} та $-(\vec{a} + \vec{b})$ визначають координатні осі базисної площини (рис.2.14),

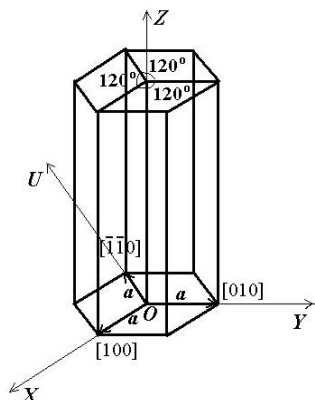


Рис.2.14. Гексагональний кристал.

тобто є симетрично еквівалентні. Індекси Міллера перших двох з них є $[100]$ та $[010]$. Ці індекси суттєво відрізняються від індексу Міллера третього напрямку: $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Щоб повністю виявити симетрію гексагональних кристалів використовують чотирьохосну систему координат. Для цього в базисній площині додатково до осей OX та OY , направлених вздовж векторів \vec{a} та \vec{b} , вводиться ще одна вісь OU , направлена по вектору $-(\vec{a} + \vec{b})$. Перпендикулярно цим осям буде розміщена, як і раніше, вектор \vec{c} та вісь OZ . Орієнтацію кристалографічних площин та напрямків тепер можна розглядати відносно цих чотирьох осей і описувати їх індексами Браве.

Індекси Браве кристалографічного напрямку – це коефіцієнти розкладу даного вектору по чотирьох векторах \vec{a} , \vec{b} ,

$-(\vec{a} + \vec{b})$ та \vec{c} при умові, що сума перших трьох коефіцієнтів рівна нулеві.

Розглянемо зв'язок індексів Міллера та індексів Браве. Для цього вектор кристалографічного напрямку $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ запишемо у вигляді:

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + 0(-\vec{a} - \vec{b}) + p\vec{c}. \quad (2.10)$$

Коефіцієнти розкладу m , n , 0 , p відрізняються від індексів Браве тільки тим, що сума перших трьох з них не рівна нулеві. Тому, додавимо до вектора \vec{R} нульовий вектор $\vec{Q} = q\vec{a} + q\vec{b} + q(-\vec{a} - \vec{b}) = \vec{0}$. Очевидно:

$$\vec{R} + \vec{Q} = (m+q)\vec{a} + (n+q)\vec{b} + q(-\vec{a} - \vec{b}) + p\vec{c} = \vec{R}. \quad (2.11)$$

Покладемо $q = -(m+n)/3$, тоді сума перших трьох індексів буде рівна нулеві. Для того, щоб всі індекси були цілими, то помножимо їх на 3.

Отже, для кристалографічного напрямку з індексами Міллера $[mnp]$ індекси Браве будуть рівні:

$$[(2m-n)(2n-m)(-m-n)(3p)]. \quad (2.12)$$

Якщо отримані індекси мають спільний множник, то на нього ці індекси потрібно скоротити.

Легко отримати, що для індексів Браве $[stuv]$ індекси Міллера матимуть вигляд $[(s-u)(t-u)(v)]$, тобто вектор \vec{R} , що задає цей кристалографічний напрямок, матиме вигляд:

$$\vec{R} = (s-u)\vec{a} + (t-u)\vec{b} + v\vec{c}. \quad (2.13)$$

Отримані таким чином індекси Браве для симетрично еквівалентних напрямків будуть схожими. Дійсно, для розглянутого на початку прикладу трьох кристалографічних напрямків $[100]$, $[010]$ та $[\bar{1}\bar{1}0]$, що направлені вздовж осей OX , OY та OU , матимемо індекси Браве у вигляді $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ та $[\bar{1}\bar{1}20]$, відповідно.

Подібна необхідність введення нових індексів виникає і при індексному описі площин.

Індекси Браве для кристалографічних площин – це коефіцієнти розкладу вектора нормалі \vec{n} до даної площини по чотирьом векторам:

$$(2/3\vec{a} - 1/3\vec{b}), (2/3\vec{b} - 1/3\vec{a}), (-1/3\vec{a} - 1/3\vec{b}), \vec{c}. \quad (2.14)$$

В цьому випадку сума перших трьох коефіцієнтів є рівна нулеві.

Для площини, що характеризуються індексами Міллера (hkl) , індекси Браве рівні:

$$(hk(-h-k)l). \quad (2.15)$$

І навпаки, кристалографічна площина з індексами Браве $(hkil)$ матиме індекси Міллера, рівні:

$$(hkl). \quad (2.16)$$

Згідно загальноприйнятому принципу кристалографії індекси площин це цілі числа, що не мають загальних множників, які обернено пропорційні відрізкам, виражених в осьових одиницях, що відсікаються площиною на координатних осях. Доведемо, що таке формальне твердження справедливе і до індексів Браве по відношенню до відрізків, що відсікаються площиною вздовж координатних площин X , Y , Z та U .

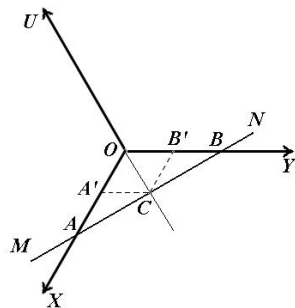


Рис.2.15.

Для цього слід довести таке твердження: якщо деяка площина (hkl) відтинає на осях відрізки a/h та a/k на осях OX та OY , відповідно, то вона повинна відтинати відрізок $a/(-h-k)$ на осі OU (нагадаємо, що для гексагональних кристалів для яких вводяться індекси Браве справедливо $a=b$).

Розглянемо рис. 2.15, на якому зображено трьох осей на площину XOY . Пряма (MN) – це лінія перетину деякої площини базисної. Ця площина перетинає три осі OX , OY та OU в точках A , B та C , відповідно. Очевидно, $|OA| = a/h$, $|OB| = a/k$. На осі OU ця площина відтинає відрізок $|OC|$. Проведемо відрізки $[CA']$ та $[CB']$ та $[OB]$ та $[OA]$. Оскільки $\angle AOC = \angle BOC = 60^\circ$, то ясно, що трикутники OCA' та OCB' - рівносторонні. Тепер, використовуючи подібність трикутників ACA' та BCB' , складемо пропорцію:

$$|A'C| : |A'A| = |B'B| : |B'C|, \text{ або } \frac{|OC|}{a/h - |OC|} = \frac{a/k - |OC|}{|OC|}. \quad (2.17)$$

Із цієї пропорції знаходимо:

$$-|OC| = \frac{a^2/hk}{a/h + a/k} = \frac{a}{-h-k}, \quad (2.18)$$

що й власне і було потрібно довести, враховуючи те, що відрізок $[OC]$ знаходиться на від'ємній частині осі OU .

Індекси Браве деяких площин та напрямків наведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1.

Індекси Міллера напрямку та площин та відповідні їм індекси Браве.

Індекси напрямку $[mnp]$ або площини (hkl)	Індекси Браве $(hkil)$	Індекси Браве $[stuv]$
100	$(10\bar{1}0)$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$
010	$(01\bar{1}0)$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$
$0\bar{1}0$	$(0\bar{1}10)$	$[\bar{1}\bar{2}10]$
$\bar{1}00$	$(\bar{1}010)$	$[\bar{2}1\bar{1}0]$
$1\bar{1}0$	$(1\bar{1}00)$	$[1\bar{1}00]$
210	$(21\bar{3}0)$	$[10\bar{1}0]$
120	$(12\bar{3}0)$	$[01\bar{1}0]$
111	$(11\bar{2}0)$	$[11\bar{2}3]$

Питання для самоконтролю

1. Для чого вводяться індекси Браве і для яких кристалів?
2. Що таке індекси Браве кристалографічного напрямку?
3. Що таке індекси Браве площини?
4. Доведіть, що геометричний формалізм індексів Браве відповідає індексам Міллера.
5. Наведіть зв'язок між індексами Міллера та Браве для напрямків та площин.

2.5. Закон постійності кутів.

При рості кристалу частинки шикуються закономірними та симетричними рядами, сітками, ґратками. Грані кристалічних багатогранників відповідають площинам, що містять матеріальні частинки, а ребра кристалу – лініям перетину цих площин, тобто рядам матеріальних частинок. Очевидно, будь-який ряд в структурі може утворювати ребро кристала, а будь-яка площина – грань кристала.

Ріст кристалу проходить таким чином, що частинки речовини із оточуючого середовища відкладаються на його гранях. Грані ростуть паралельно самі собі (рис.2.16). При такому рості змінюється їх площа, форма, якісь грані можуть витіснятися сусідніми та зникати, але взаємний нахил граней залишається незмінним. Тому кути між гранями також залишаються постійними.

В цьому полягає кількісний закон кристалографії, відкритий **Ніколаєм Стеноном** (1669) – **закон постійності кутів**:

у всіх кристалах певної речовини при однакових умовах росту кути між відповідними гранями кристалів постійні.

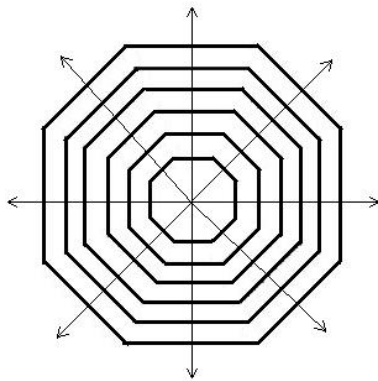


Рис.2.16. Схема паралельного росту граней кристалу. Стрілками вказані напрямки їх росту (нормалі до граней).

Не тільки кристали різних речовин відрізняються один від другого зовнішньою формою, але і у кристалів однієї й тієї ж речовини зовнішня форма (*габітус*) може виявитися зовсім різною. Розміри граней, їх форма і навіть число граней може бути різною, але кути між відповідними гранями кристалів однієї ж тієї речовини завжди постійна.

Закон постійності кутів дає можливість звести всю різноманітність форм кристалічних багатогранників до сукупності кутів між гранями та зображувати їх за допомогою *проекцій*. Цей закон відіграв велику роль в розвитку кристалографії і до відкриття дифракції рентгенівських променів кристалічні речовини характеризували та відрізняли одна від другої тільки за кутами між граням. Ці кути вимірювали за допомогою спеціального приладу – **гоніометра**. Цей метод не втратив значення і на сьогодні.

Питання для самоконтролю

1. Що відображає закон постійності кутів?
2. Ким цей закон був відкритий?
3. Що таке габітус?
4. За допомогою чого вимірюють кути між гранями у кристалі?

III. Обернена ґратка

3.1. Вектори оберненої ґратки

Опис кристалів за допомогою просторової ґратки використовується при розгляді його корпускулярних властивостей. В той же час, опис хвильових властивостей кристалів зручно проводити за допомогою так званої оберненої ґратки. Її образ є простою математичною абстракцією, що виникає при накладанні періодичних властивостей кристалічного простору на ряд фізичних процесів, пов'язаних з розповсюдженням електромагнітних хвиль в кристалі (рентгенівських, електронних, нейтронних, тощо). Не розглядаючи фізичної суті таких процесів, ми введемо образ оберненої ґратки користуючись певними правилами.

Нехай $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ вектори трансляцій кристалічної (прямої) ґратки. Тоді вектори трансляцій оберненої ґратки $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ введемо як такі, що задовольняють наступним правилам:

- 1) Скалярні добутки векторів

$$(\vec{a}\vec{a}^*) = (\vec{b}\vec{b}^*) = (\vec{c}\vec{c}^*) = M, \quad (3.1,a)$$

де M – деякий масштабний множник.

- 2) Скалярні добутки векторів

$$(\vec{a}\vec{b}^*) = (\vec{a}\vec{c}^*) = (\vec{b}\vec{a}^*) = (\vec{b}\vec{c}^*) = (\vec{c}\vec{a}^*) = (\vec{c}\vec{b}^*) = 0. \quad (3.1,b)$$

Значення масштабного множника M вибирається таким, щоб спростити трактування результатів фізичного процесу. У фізиці твердого тіла $M=1/2\pi$, в оптиці $M=1/\lambda$. Ми ж приймемо, що $M=1$ і для цього значення знайдемо зв'язок між векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ та $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$. Для цього скористуємося властивостями скалярного та векторного добутків.

Оскільки $(\vec{b}\vec{a}^*) = (\vec{c}\vec{a}^*) = 0$, то це означає, що вектор \vec{a}^* є перпендикулярним до векторів \vec{b} та \vec{c} , або до площини YOZ . Оскільки векторний добуток $[\vec{b} \times \vec{c}]$ є вектор, що перпендикулярний одночасно до \vec{b} та \vec{c} , то вектор \vec{a}^* буде компланарним з вектором $[\vec{b} \times \vec{c}]$. Це запишемо у вигляді:

$$\vec{a}^* = \tau \cdot [\vec{b} \times \vec{c}], \quad (3.2)$$

де τ - деякий невідомий множник. Для того щоб його знайти використаємо перше з правил за допомогою яких вводили обернений простір, тобто те, що $(\vec{a}\vec{a}^*)=1$ (враховано, що $M=1$). Помноживши ліву і праву частину виразу (3.2) на \vec{a} одержимо:

$$(\vec{a}\vec{a}^*) = \tau \cdot \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}] = 1. \quad (3.3)$$

Звідси:

$$\tau = \frac{1}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}. \quad (3.4)$$

Оскільки змішаний добуток $\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]$ дорівнює об'єму паралелепіпеда, утвореного векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, то:

$$\tau = \frac{1}{V}, \quad (3.5)$$

де V – об'єм елементарної комірки.

Отже:

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}. \quad (3.6,a)$$

Аналогічно можемо записати:

$$\vec{b}^* = \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}. \quad (3.6,b)$$

$$\vec{c}^* = \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}]}. \quad (3.6,v)$$

Оскільки векторний добуток змінює знак при перестановці векторів, то у виразах (3.6,a-v) порядок множення вибрано таким чином, щоб трійка векторів $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ утворювала правосторонню

систему координат з вектором \vec{a}^* направленим вздовж осі OX^* оберненого простору, $\vec{b}^* - OY^*$ та $\vec{c}^* - OZ^*$.

Врахувавши, що модуль векторного добутку є рівний $|\vec{x} \times \vec{y}| = xy \sin(\vec{x}\vec{y})$, можемо записати:

$$a^* = \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \quad b^* = \frac{1}{V} ac \sin \beta \quad \text{та} \quad c^* = \frac{1}{V} ab \sin \gamma. \quad (3.7)$$

З рівнянь (3.7) слідує, що розмірність векторів оберненої ґратки є обернена довжина, тому і власне через це ці вектори одержали свою назву.

Для обчислення модулів корисним буде відома з геометрії формула для визначення об'єму паралелепіпеда:

$$V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}] = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \quad (3.8)$$

Питання для самоконтролю

1. Які процеси зручно характеризувати за допомогою векторів оберненої ґратки?
2. Перелічіть правила, за якими можна ввести вектори оберненої ґратки.
3. Як пов'язані вектори прямої та оберненої ґратки?
4. Чому рівні модулі векторів оберненої ґратки?

3.2. Кути між векторами оберненої ґратки

Для знаходження кутів між векторами оберненої ґратки врахуємо, що $(\vec{x}\vec{y}) = xy \cos(\vec{x}\vec{y})$. Тому утворимо скалярний добуток:

$$(\vec{a}^* \vec{b}^*) = a^* b^* \cos \gamma^*. \quad (3.9)$$

Звідси:

$$\cos \gamma^* = \frac{(\vec{a}^* \vec{b}^*)}{a^* b^*}. \quad (3.10)$$

Враховуючи рівняння (3.6) та (3.7) матимемо:

$$\cos \gamma^* = \frac{[\vec{b} \times \vec{c}][\vec{a} \times \vec{c}] \cdot V^2}{bc \sin \alpha \cdot ac \sin \beta \cdot V^2}. \quad (3.11)$$

Використаємо відому формулу з векторного аналізу про скалярний добуток двох векторів, яка в нашому випадку набуде вигляду:

$$[\vec{b} \times \vec{c}][\vec{a} \times \vec{c}] = (\vec{b}\vec{c})(\vec{a}\vec{c}) - (\vec{b}\vec{a})(\vec{c}\vec{c}) = bac^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma). \quad (3.12)$$

Врахувавши це рівняння, матимемо:

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \quad (3.13, \text{а})$$

Аналогічно можна знайти:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad (3.13, \text{б})$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}. \quad (3.13, \text{в})$$

З цих рівнянь видно, що у випадку $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ матимемо $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$.

Питання для самоконтролю

1. Виведіть рівняння, що пов'язують вектори прямої та оберненої ґратки.
2. Чому будуть рівні кути оберненої ґратки, якщо кути прямої ґратки: а) всі рівні 90° ; б) два кути рівні 90° ; в) один кут рівний 90° ?

3.3. Зв'язок між прямою та оберненою ґратками

Як вже відмічалось, образ оберненої ґратки значно спрощує аналіз хвильових властивостей. Ми не будемо розглядати фізичну сторону таких процесів, а лише покажемо, що вузол оберненої ґратки $[[hkl]]^*$ відповідає родині площин (hkl) прямої ґратки. Для цього ми покажемо, що:

1) Вектор \vec{R}_{hkl}^* , що опирається на вузол $[[hkl]]^*$ перпендикулярний до сімейства площин (hkl) , тобто $\vec{R}_{hkl}^* \perp (hkl)$;

2) Міжплощинна відстань d_{hkl} для сімейства площин (hkl) (відстань між найближчими площинами сімейства) є рівною $d_{hkl} = |\vec{R}_{hkl}^*|^{-1}$.

Для того, щоб довести перше твердження, слід показати, що \vec{R}_{hkl}^* перпендикулярний двом векторам, що лежать в площині (hkl) . Розглянемо площину (hkl) , що є найближчою до початку координат (рис.3.1). Ця площина відтинає відрізки $OA=a/h$, $OB=b/k$, $OC=c/l$ на осях OX , OY та OZ , відповідно. Запишемо \vec{R}_{hkl}^* у вигляді $\vec{R}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ та обчислимо скалярний добуток, врахувавши правила, за якими вводились обернені вектори:

$$(\vec{AC} \cdot \vec{R}_{hkl}^*) = ((\vec{OA} - \vec{OC}) \cdot \vec{R}_{hkl}^*) = (\vec{a}/h - \vec{c}/l)(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = (h/h)\vec{a}\vec{a}^* - (l/l)\vec{c}\vec{c}^* = 0.$$

Отже, ми довели, що вектор \vec{AC} , який належить площині (hkl) , є перпендикулярний вектору \vec{R}_{hkl}^* .

Аналогічно можна показати, що $(\vec{BC} \cdot \vec{R}_{hkl}^*) = 0$, тобто $\vec{BC} \perp \vec{R}_{hkl}^*$. Таким чином, ми довели, що даний вектор перпендикулярний до площини (hkl) .

Доведемо друге твердження.

Оскільки міжплощинна відстань між двома паралельними площинами є рівною довжині перпендикуляра до них, то з рис.2.1 слідує, що $d_{hkl} = |\vec{ON}|$. З іншої сторони, оскільки $\vec{R}_{hkl}^* \perp (hkl)$, то вектор нормалі до площини

$$\vec{n} = \vec{R}_{hkl}^* / |\vec{R}_{hkl}^*|. \quad (3.14)$$

Утворимо скалярний добуток:

$$(\vec{n} \cdot \vec{ON}) = |\vec{ON}|. \quad (3.15)$$

Але

$$|\vec{ON}| = |\vec{OA}| \cos \varphi \text{ та } (\vec{n} \cdot \vec{OA}) = |\vec{OA}| \cos \varphi, \quad (3.16)$$

де $\varphi = \angle AON$ (рис.3.1). Отже матимемо:

$$(\vec{n} \cdot \vec{ON}) = (\vec{n} \cdot \vec{OA}). \quad (3.17)$$

Підставивши (3.14) в (3.17), врахувавши при цьому (3.15), можемо записати:

$$|\vec{ON}| = \frac{(\vec{OA} \cdot \vec{R}_{hkl}^*)}{|\vec{R}_{hkl}^*|} = \frac{1}{|\vec{R}_{hkl}^*|} \cdot \frac{\vec{a}}{h} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \frac{1}{|\vec{R}_{hkl}^*|} \cdot \frac{h\vec{a}\vec{a}^*}{h} = \frac{1}{|\vec{R}_{hkl}^*|},$$

що й потрібно було довести.

Питання для самоконтролю

1. Який зв'язок між векторами прямої та оберненої ґратки?
2. Доведіть, що $\vec{R}_{hkl}^* \perp (hkl)$.
3. Що таке міжплощинна відстань для сімейства площин (hkl) ?
4. Доведіть, що $d_{hkl} = |\vec{R}_{hkl}^*|^{-1}$.

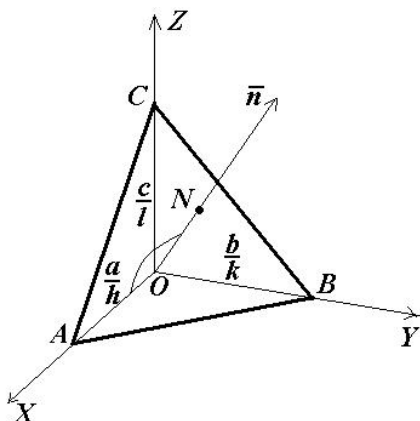


Рис.3.1.

3.4. Квадратичні форми.

Обернена ґратка дає можливість досить просто вирішувати не тільки фізичні задачі, але і має ряд геометричних застосувань. Зокрема, за допомогою її можна встановити взаємозв'язок між міжплощинною відстанню, параметрами ґратки та індексами площини (hkl). Такі формули називаються *квадратичними формами*. Знайдемо такі рівняння в загальному вигляді та для деяких типів кристалів.

Ми показали, що для даної площини (hkl) $|\vec{R}_{hkl}^*| = d_{hkl}^{-1}$, то тоді:

$$d_{hkl}^{-2} = |\vec{R}_{hkl}^*|^2 = (\vec{R}_{hkl}^* \vec{R}_{hkl}^*) = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* \quad (3.18)$$

Рівняння (3.18) є загальним рівнянням для визначення міжплощинної віддалі. При його розрахунках слід користуватися рівняннями (3.7), (3.8), (3.13). Конкретний вираз для d_{hkl} , цілком зрозуміло, залежатиме від типу кристалу, тобто від параметрів комірки a , b та c і кутів α , β та γ . Поки ми не розглядали класифікацію структур, але все ж таки одержимо загальний вигляд квадратичних форм для деяких найпростіших, а правильніше найбільш симетричних кристалів.

1. Кубічний кристал.

Такий кристал характеризується такими параметрами ґратки $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Ми вже відмічали, якщо $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, то і $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90^\circ$. Об'єм такого кристалу $V=a^3$. Тоді легко отримати, що $a^*=b^*=c^*=1/a$. Отже квадратична форма для цього кристалу матиме вигляд:

$$d_{hkl}^{-2} = a^{-2}(h^2 + k^2 + l^2). \quad (3.19)$$

2. Тетрагональний кристал.

ґратка цього кристалу має такі параметри: $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Тоді параметри оберненої ґратки $a^*=b^*=1/a$, $c^*=1/c$ і $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90^\circ$. Квадратична форма для нього визначиться рівнянням:

$$d_{hkl}^{-2} = a^{-2}(h^2 + k^2) + c^{-2}l^2. \quad (3.20)$$

3. Орторомбічний кристал.

Така ґратка має параметри: $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Тому, $a^*=1/a$, $b^*=1/b$, $c^*=1/c$, а $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90^\circ$. Отже:

$$d_{hkl}^{-2} = a^{-2}h^2 + b^{-2}k^2 + c^{-2}l^2. \quad (3.21)$$

4. Гексагональний кристал.

Для гексагонального кристалу параметри елементарної ґратки приймають значення $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, а $\gamma=120^\circ$. З рівняння (3.8) знаходимо, що об'єм такого кристалу:

$$V = abc \cdot \sin \gamma = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}. \quad (3.22)$$

За рівняннями (3.7) знаходимо:

$$c^* = \frac{1}{c}; a^* = b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} = \frac{2}{a\sqrt{3}}. \quad (3.23)$$

Для кутів оберненої ґратки матимемо (рівняння (3.13)):

$$\cos \alpha^* = \cos \beta^* = 0; \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} = \cos 60^\circ = \frac{1}{2}. \quad (3.24)$$

Таким чином, квадратична форма для цього кристалу запишеться у вигляді:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3}a^{-2}(h^2 + hk + k^2) + c^{-2}l^2. \quad (3.25)$$

Подібні вирази можна знайти і для інших типів кристалів. Але, оскільки параметри ґратки та кути для них приймають різні значення, то і вигляд таких квадратичних форм є досить громіздкий. Ці вирази можна знайти в різній довідниковій літературі.

Питання для самоконтролю

1. Що таке квадратична форма?
2. Запишіть загальне рівняння для визначення міжплощинної віддалі через вектори оберненої ґратки.

3. Виведіть та запишіть квадратичні форми для кубічних, тетрагональних, орторомбічних та гексагональних кристалів.

3.5. Застосування векторів прямої та оберненої ґратки для визначення кутів

Вектори прямої та оберненої ґратки дають можливість визначати цілий ряд кутових співвідношень між елементами кристалічного простору. Такі кутові співвідношення, в основному, обчислюють з використанням властивостей скалярного добутку. Для скорочення будемо використовувати позначення:

$[mnp] = \vec{R}_{mnp}$ - вектор, що опирається на вузол $[[mnp]]$, або кристалічний напрям $[mnp]$;

$[hkl]^* = \vec{R}_{hkl}^*$ - вектор в оберненому просторі, що опирається на вузол $[[hkl]]$, або перпендикуляр до площини (hkl) .

1. Кут між прямою та площиною.

Кут φ між прямою та площиною – це кут між прямою та перпендикуляром до неї. Використовуючи скалярний добуток для векторів $\vec{R}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ та $\vec{R}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ можемо записати:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{R}_{mnp} \vec{R}_{hkl}^*}{|\vec{R}_{mnp}| |\vec{R}_{hkl}^*|} = \frac{mh + nl + pk}{\sqrt{m^2 a^2 + n^2 b^2 + p^2 c^2} \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}}}. \quad (3.26)$$

2. Умова перпендикулярності прямої до площини.

Пряма буде перпендикулярна до площини, якщо вона паралельна до вектора нормалі до цієї площини. Це означає, що ця пряма повинна бути паралельна до вектора оберненої ґратки, який відповідає цій площині. Отже, кут між векторами \vec{R}_{mnp} та \vec{R}_{hkl}^* повинен бути рівний 0° або 180° . З властивостей скалярного добутку цю умову запишемо таким чином:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{R}_{mnp} \vec{R}_{hkl}^*}{|\vec{R}_{mnp}| |\vec{R}_{hkl}^*|} = \pm 1. \quad (3.27)$$

Для прикладу, для кубічного кристалу: $|\vec{R}_{mnp}| = a\sqrt{m^2 + n^2 + p^2}$; $|\vec{R}_{hkl}^*| = \frac{1}{a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Тому маємо: $mh + nk + lp = \pm \sqrt{m^2 + n^2 + p^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Один з розв'язків: $m=h$; $n=k$; $p=l$. Це означає, що $[hkl] \perp (hkl)$.

3. Кут між вузловими прямими.

Кут між вузловими прямими $[m_1 n_1 p_1]$ (або просто \vec{R}_1) та $[m_2 n_2 p_2]$ (або просто \vec{R}_2) знайдеться з рівняння:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{R}_1 \vec{R}_2}{|\vec{R}_1| |\vec{R}_2|}. \quad (3.28)$$

4. Кут між площинами.

Кут між площинами $(h_1 k_1 l_1)$ та $(h_2 k_2 l_2)$ це кут між перпендикулярами до них, або кут між векторами оберненої ґратки \vec{R}_1^* та \vec{R}_2^* , що відповідають цим площинам:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{R}_1^* \vec{R}_2^*}{|\vec{R}_1^*| |\vec{R}_2^*|}. \quad (3.29)$$

5. Умова перпендикулярності двох площин.

Подібно умові 2, ця умова запишеться у вигляді:

$$\cos \varphi = \frac{\vec{R}_1^* \vec{R}_2^*}{|\vec{R}_1^*| |\vec{R}_2^*|} = 0, \quad (3.30)$$

або $h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 = 0$.

6. Формула зони.

Площини, що перетинаються вздовж однієї вузлової прямої, називаються зоною, а пряма $[mnp]$ називається *віссю зони*.

Площини, що перетинаються вздовж однієї прямої, мають нормалі перпендикулярні до даної прямої. Це означає, що скалярний добуток оберненого вектора \vec{R}_{hkl}^* на вузловий напрямок \vec{R}_{mnp} буде рівний нулеві. Це дасть нам умову:

$$hm + kn + lp = 0 \quad (3.31)$$

Ця умова дозволяє знайти невідомий символ $[mnp]$ осі зони з точністю до постійного множника, якщо відомі хоча б два індекси площин, що входять в дану зону. Для цього випадку символ зони можна знайти із розв'язку системи двох рівнянь з трьома невідомими:

$$\begin{cases} h_1 m + k_1 n + l_1 p = 0 \\ h_2 m + k_2 n + l_2 p = 0 \end{cases} \quad (3.32)$$

Розв'язок цієї системи дасть нам співвідношення:

$$m : n : p = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1). \quad (3.33)$$

Для того щоб перевірити, що три площини утворюють зону, потрібно врахувати той факт, що в такому випадку об'єм паралелепіпеда, утвореного нормальми до площин, буде рівним нулеві. В нашому випадку це запишеться наступним чином:

$$V = (R_1^* [R_2^* \times R_3^*]) = 0, \quad (3.34)$$

або

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Це тільки деякі приклади застосування векторів прямої та оберненої ґратки. А, взагалі, використовуючи елементарні правила аналітичної геометрії можна отримати і інші співвідношення для кристалічної ґратки.

Питання для самоконтролю

1. Як з використанням векторів оберненої ґратки визначити кут між вузловою прямою (кристалографічним напрямком) та сімейством кристалографічних площин; кут між двома вузовими напрямками; кут між двома сімействами площин?
2. Як формулюється умова перпендикулярності прямої та площини, двох площин, двох напрямків?
3. Що таке зона і яка умова зональності?
4. Які основні геометричні властивості та властивості прямих та обернених векторів використовуються для визначення кутових співвідношень у кристаліному просторі?

IV. Поняття про проєктивне зображення кристалів

4.1. Сферична проєкція

Відповідно закону постійності кутів, характерними параметрами будь-якого кристалу є кути між гранями кристалу (тобто між певними вузловими площинами). Додатково до всього, кожна кристалічна структура характеризується певним набором елементів симетрії. При рості кристалу можуть змінюватися розміри та форма граней, але кути між гранями та елементи симетрії залишаються незмінними. Тому форму кристалічного багатогранника та розміщення його елементів симетрії можна характеризувати набором кутів між гранями, або відповідними елементами симетрії.

Для наглядного зображення форми кристалу та елементів симетрії використовують різного роду проєкції. Основною задачею проєктивного зображення є зберегти незмінними певні кутові співвідношення (або між гранями, або між елементами симетрії). Одним із способів проєктивного зображення, який задовольняє цій умові, є так звана сферична проєкція. Розглянемо принципи її побудови.

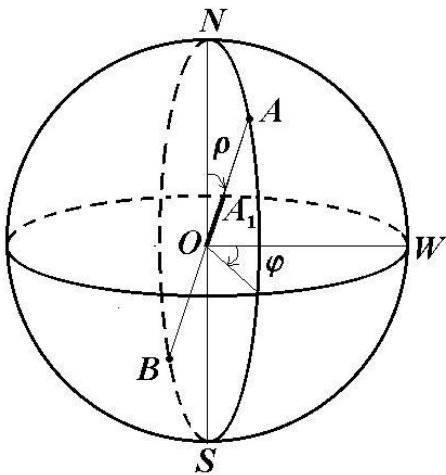


Рис.4.1. Сфера проєкцій та побудова сферичної проєкції прямої (напрямку)

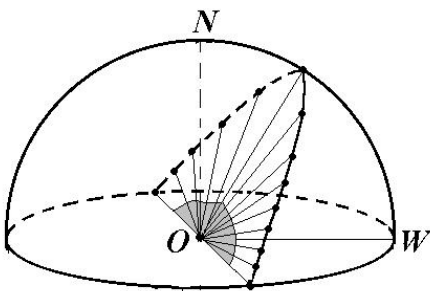


Рис.4.2. Побудова сферичної проєкції площини.

проекції форми кристалу є використання так званого *полярного кристалічного комплексу*. В цьому випадку всі грані кристалу замінюють нормалі до них, а вже потім здійснюють їх паралельний перенос в одну точку.

Сферична проєкція досить наглядна, але досить складна в зображенні. Тому від неї слід перейти до плоского зображення, що досягається шляхом побудови *стереографічної* або *гномотереографічної* проєкцій.

Питання для самоконтролю

1. Яка основна задача кристалографічних проєкцій?

2. Що таке сферична проекція і як вона будується?
3. Який вигляд матиме сферична проекція напрямку та площини?
4. Що таке кристалічний комплекс та полярний кристалічний комплекс?
5. Як визначити положення кристалографічного напрямку на сферичній проекції?

4.2. Стереографічна проекція.

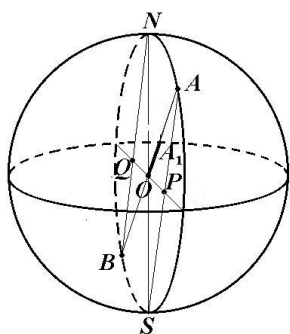


Рис.4.3. Побудова стереографічної проекції прямої (напрямку).

Стереографічна проекція є проекцією точок сферичної проекції на площину. В цьому випадку за площину проекцій вибирають екваторіальну площину (рис.4.3). Щоб спроектувати деяку пряму, наприклад OA_1 , будується її сферична проекція (точка A). Потім з полюсу, наприклад S , проводиться пряма AS . Точка P перетину цієї лінії з екваторіальною площиною і буде сферичною проекцією прямої OA_1 .

Отже, стереографічні проекції прямих (напрямків) зображуються у вигляді точок, що належать екваторіальній площині (рис.4.4). Причому, вертикальна пряма, що проходить через полюсні точки S та N , зобразиться у вигляді точки у центрі круга проекцій (рис.4.4,а). Горизонтальна пряма – у вигляді двох точок, що належать екватору (рис.4.4,б).

Оскільки пряма перетинає сферу проекцій в двох точках, то подібну проекцію можна було б побудувати, провівши пряму і з полюсу N до точки B . В такому випадку нахилена відносно лінії SN пряма буде зображуватися у вигляді двох точок P та Q , симетрично розміщених відносно центра O . Але, для того, щоб не обтяжувати креслення використовують лише проекцію, одержану з однієї точки A (рис.4.4,в).

Аналогічним чином можна побудувати і стереографічну проекцію площини. Для того, щоб показати, що це проекція площини її зображують у вигляді подвійної лінії. В такому випадку стереографічна проекція вертикальної площини буде прямою лінією (рис.4.5,а), горизонтальної – коло, що співпадає з межею круга проекцій (рис.4.5,б), а нахиленої – дуга, що опирається на діаметр круга проекцій (рис.4.5,в).

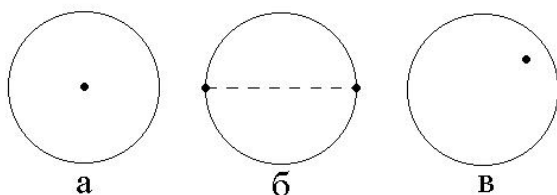


Рис.4.4. Стереографічна проекція прямої: вертикальної (а), горизонтальної (б) та нахиленої (в).

Як і для напрямку, в останньому випадку будується лише одна частина проекції, оскільки інша частина, яку можна побудувати шляхом проектування з північного полюсу, буде розміщена симетрично відносно діаметру.

Стереографічна проекція використовується головним чином для зображення симетричних властивостей кристалу. Для зображення форми кристалу використовують так звану гномостереографічну проекцію.

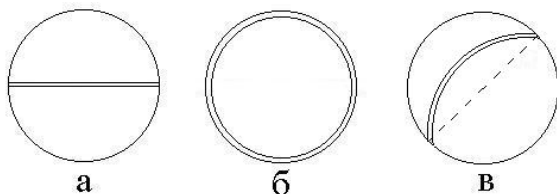


Рис.4.5. Стереографічна проекція площини: вертикальної (а), горизонтальної (б) та нахиленої (в).

Питання для самоконтролю

1. Що таке стереографічна проекція і як вона будується?
2. Як виглядає та зображується стереографічна проекція напрямку та площини?
3. Чому будують лише одну частину проекцій напрямку або площини?

4.3. Гномостереографічна проекція

Як вже було сказано, ця проекція використовується для зображення форми кристалу. Принцип її побудови такий же, як і стереографічної проекції. Тобто, площиною проекції є екваторіальна площина. Проектують в такому випадку полярний комплекс: коли всі площини замінені нормальми до них. Оскільки в нерівноважних умовах росту форма кристалу може

відрізнитися від ідеальної, то досить часто постає необхідність в проектуванні нижньої та верхньої частини кристалу. В такому випадку, проекція, одержана шляхом проектування з південного полюса S позначається крапкою, а з північного N – хрестиком.

Питання для самоконтролю

1. Що таке гномостереографічна проекція і як вона будується?
2. Поясніть, чому при зображенні форми кристалу досить часто виникає необхідність будувати і нижню частину проекцій?

4.4. Гномонічна проекція

Цей вид проекції широко використовується в рентгеноструктурному аналізі. Площина гномонічної проекції паралельна площині стереографічної та гномостереографічної проекції, але вона не акваторіальна, а дотична до північного полюсу сфери проекцій (рис. 4.6). Напрямок, наприклад нормаль грані кристалу, продовжується до перетину з площиною проекції. Гномонічна проекція напрямку дає нам точку, а площини – пряму. Якщо проектуємо полярний комплекс, то має місце зворотне. Напрямки, що належать екваторіальній площині, проектуються в нескінченність. Їх положення на проекції вказується стрілками.

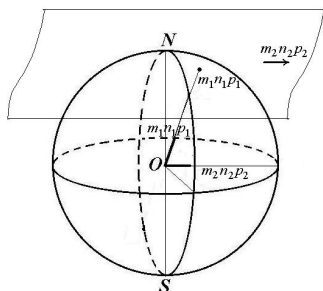


Рис.4.6. Побудова гномонічної проекції

Недоліком гномонічної проекції є те, що в ній не зберігаються кутові співвідношення, але велика перевага – координати точок пропорційні індексам Міллера.

Між всіма типами проекцій існує чіткий геометричний зв'язок, який в даному курсі розглядатися не буде.

Питання для самоконтролю

1. Як будується гномонічна проекція?
2. Які недоліки гномонічної проекції?

4.5. Сітка Вульфа

Для розв'язку кількісних задач з допомогою стереографічної та гномостереографічної проекцій зазвичай використовують градусні сітки. Серед них найбільш широко використовується сітка Вульфа.

Сітка Вульфа (рис. 4.7) – це стереографічна проекція всієї системи паралелей та меридіанів, що нанесені на поверхню сфери (подібно глобусу). Площиною проекції є площина одного із меридіанів, а не екваторіальна площина. Положення будь-якої точки на сітці Вульфа визначається її сферичними координатами ρ та φ .

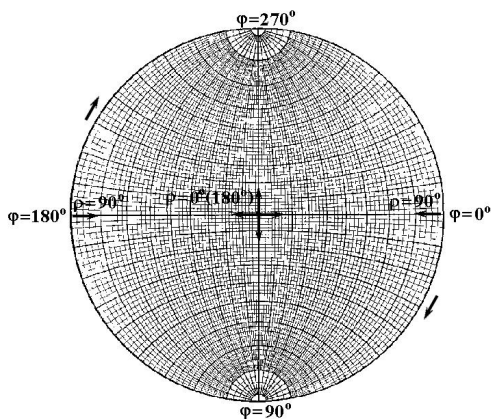


Рис.4.7. Сітка Вульфа.

Сітка Вульфа стандартно креслиться на крузі діаметром 20 см, а лінії паралелей та меридіанів проводяться через 2° . В такому випадку працювати можна з точністю до $0,5^\circ$.

Детально робота з сіткою розглядатися не буде, але при роботі з нею слід враховувати той факт, що кут φ змінюється за годинниковою стрілкою, а ρ – від центра сітки до краю, якщо він змінюється від 0° до 90° , і від краю до центру, якщо він змінюється від 90° до 180° .

Питання для самоконтролю

1. Для чого використовують градусні сітки?
2. Що являє собою сітка Вульфа?
3. Як на сітці Вульфа відраховуються полярний та азимутальний кути?

V. Елементи симетрії кристалів. Точкові елементи симетрії.

5.1. Поняття про симетрію

Симетрія та анізотропія фізичних властивостей кристалів проявляється в їх зовнішніх багатогранних формах. Слід врахувати той факт, що форма реального кристалічного багатогранника завжди є результатом не тільки анізотропії швидкостей росту, але й тих зовнішніх умов при яких проходив ріст кристалу (градієнт температур, оточення іншими тілами, сила тяжіння і т.д.). В такому випадку симетрія кристалічного багатогранника може суттєво порушуватися. Ми ж розглянемо симетрію ідеальних кристалічних багатогранників, не враховуючи реальні умови росту. Але перш за все, дамо деякі визначення теорії симетрії, що потрібні для вільного володіння матеріалом.

Геометричною симетрією кристалічного простору (або фігури) називається властивість простору (фігури) суміщатися з самим собою шляхом деяких симетричних перетворень. *Операції*, або *перетворення симетрії* є визначені за певними правилами дії над кристалічним простором або фігурою (відображення, повороти, переноси), що переводять простір (фігуру) в суміщення з самим собою.

Можемо сказати і інше. *Симетрична фігура* або *симетричний багатогранник* називається фігура (багатогранник), що може суміщатися сама з собою в результаті симетричних перетворень.

Елементи симетрії – це допоміжні образи (точки, прямі лінії, площини) за допомогою яких виявляється симетрія кристалу.

Зверніть увагу! При будь-яких симетричних перетвореннях всі відстані між точками фігури залишаються незмінними. Це означає, що в результаті таких перетворень не проходить розтягу, стиснення, згину.

В загальному випадку симетричні перетворення можна поділити на два типи:

1. *Точкові* (інші назви *кінцеві* або *операції симетрії континуума*). В результаті дії цих операцій хоча б одна точка простору або фігури залишається на місці.
2. *Просторові* (*нескінченні* або *операції симетрії дисконтинуума*). В результаті дії цих операцій симетрії жодної точки фігури не залишається на місці.

Точкові елементи симетрії визначають симетрію ідеальних кристалічних багатогранників і є тісно зв'язані з симетрією фізичних властивостей, а просторові – симетрію кристалічних структур. Розглянемо спочатку точкові елементи симетрії.

Питання для самоконтролю

1. Дайте означення геометричної симетрії.
2. Що таке операції та елементи симетрії?
3. Чи відбувається при симетричних перетвореннях зміна відстаней між точками?
4. Які ви знаєте перетворення симетрії? З чим вони пов'язані?

5.2. Точкові елементи симетрії

Точкові елементи симетрії поділяються на прості та складні. До простих елементів симетрії відносяться повороти, відображення в точці (інверсія) та площині. До складних елементів симетрії відносяться складні осі симетрії – інверсійні та дзеркально-поворотні осі. Розглянемо конкретно такі елементи симетрії.

5.2.1. Прості точкові операції симетрії

До простих операцій симетрії відносяться відображення в площині, обертання та інверсія (відображення в точці). Розглянемо кожен з таких елементів симетрії.

Площиною симетрії (площиною відображення) називається площина, що ділить фігуру на дві рівні частини, розміщені одна відносно другої як предмет та його дзеркальне відображення.

Конкретні елементи симетрії мають своє графічне позначення для зображення їх на різного роду проекціях та символічне позначення. Причому, існує декілька символік: міжнародна, по Шенфлісу та по Браве. В подальшому ми систематизуємо такі позначення для всіх елементів симетрії, а зараз розглянемо ці позначення для площини симетрії. Отже, графічно площина симетрії позначається подвійною лінією, міжнародний символ площини симетрії є латинська буква *m*, такий

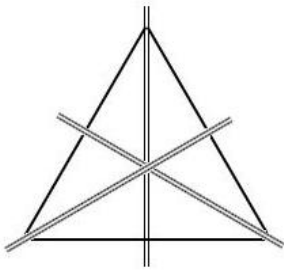


Рис.5.1. Площини симетрії рівностороннього трикутника.

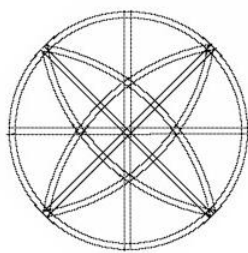
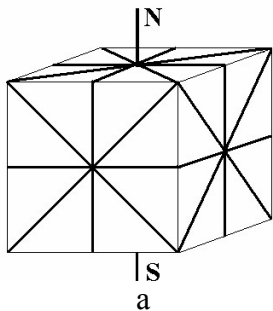


Рис.5.2. Площини симетрії куба (а) та їх стереографічна проекція (б).

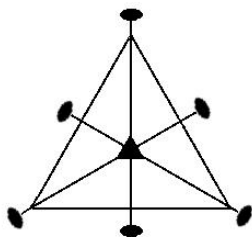


Рис.5.3. Осі симетрії рівностороннього трикутника

же символ m використовується і в символіці Шенфліса, а по Браве площина симетрії позначається буквою P . Розглянемо деякі приклади.

Рівносторонній трикутник має три перпендикулярні площини, що проходять через його вершини і середини протилежних сторін (рис.5.1). Крім цього, в такому трикутнику четверта площина симетрії буде співпадати з площиною трикутника тільки в тому випадку, якщо його верх та низ однакові. Для прикладу, якщо обидві поверхні трикутника білого кольору, то він матиме таку площину симетрії, але в тому випадку, коли верх трикутника буде білий, а низ чорний – то така площина буде відсутня.

Будь-яка площина, що проходить через центр кулі, є його площиною симетрії. Тобто, куля має нескінченну кількість площин симетрії.

Розглянемо кристал у вигляді куба. Його площини симетрії зображені на рис. 5.2,а. Всього їх дев'ять. Якщо забрати ребра куба, то такі площини симетрії утворюють комплекс. Коли центри протилежних граней куба співпадають з полярною віссю (рис. 5.2,а), стереографічна проекція комплексу з площин симетрії матиме вигляд, як це зображено на рис. 5.2,б. Одна площина симетрії буде співпадати з площиною стереографічної проекції і зобразиться у вигляді подвійного кола. Чотири площини є перпендикулярними до площини проекції і їх проекціями будуть прямі. Ще чотири площини

симетрії є нахиленими до площини симетрії, а їх проекціями будуть дуги, що опираються на діаметри. Ці діаметри співпадають з проекціями перпендикулярних площин симетрії, що проходять через вершини.

Віссю симетрії порядку n називається пряма лінія при повороті навколо якої на кут $360^\circ/n$ фігура суміщається сама з собою. Цілком зрозуміло, число n є цілим. Розглянемо приклади осей симетрії.

Рівносторонній трикутник має вісь симетрії третього порядку, що перпендикулярна до площини трикутника і проходить через його центр (рис. 5.3.). Крім цієї осі, рівносторонній трикутник має і ще три осі другого порядку, що лежать в площині трикутника і які проходять через його вершини та середини протилежних граней. Але ці осі будуть наявні в трикутнику тільки в тому випадку, якщо його „низ” та „верх” однакові.

Вісь симетрії першого порядку є у будь-якої фігури: будь-яке тіло суміститься саме з собою при повороті на кут 360° . Найбільш симетричною

фігурою є куля. Вона має безліч осей порядку ∞ (суміститься сама з собою навіть при незначному повороті), що проходять через центр кулі. Конус має одну вісь симетрії порядку ∞ , що співпадає з віссю конуса.

В загальному випадку у природних об'єктах можна зустріти осі симетрії будь-якого порядку від 1 до ∞ . Але в кристалах в силу їх трансляційної симетрії можуть бути лише осі симетрії 1, 2, 3, 4 та 6-го порядку. Доведемо це твердження.

Нехай ми маємо вузловий ряд з періодом трансляції t . Розглянемо деякий вузол A на цьому вузловому ряді (рис.5.4), причому, через цей вузол, перпендикулярно до рис.5.4, проходить вісь симетрії порядку n . Така ж вісь повинна проходити через сусідній вузол A_1 , розміщений на відстані t від вузла A .

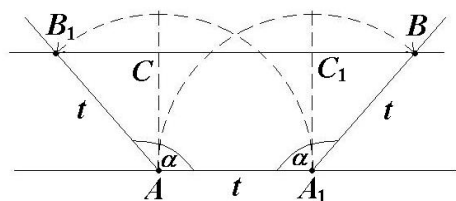


Рис.5.4.

Повернемо вузол A_1 навколо осі, що проходить через вузол A на кут $\alpha = 360^\circ/n$, що відповідає осі порядку n . Аналогічно, точку A повернемо на такий же кут навколо осі, що проходить через вузол A_1 . Одержані образи B та B_1 вузлів A та A_1 також є вузлами ряду, що паралельний AA_1 . Оскільки вузловий ряд BB_1 паралельний AA_1 (відповідно побудови), то

це два ряди із одного сімейства вузлових прямих. Отже, період трансляції у них однаковий, а відстань $|BB_1| = Nt$, де N – ціле число, що залежить від порядку осі n . Знайдемо цю залежність.

Оскільки відстані $|A_1B| = |AB_1| = t$, а AB_1BA_1 рівнобедрена трапеція, то $|BB_1| = |CC_1| + |B_1C| + |C_1A| = t + 2t\cos\alpha = Nt$. Звідси отримаємо: $\cos\alpha = (N-1)/2$. Оскільки функція косинус є обмеженою: $-1 \leq \cos\alpha \leq 1$, то шляхом перебору N , яке ціле, але може і приймати від'ємне значення (напрямок трансляції протилежний, вибраному), отримаємо всі можливі значення кутів та порядки осей. Ці значення занесені в таблицю:

N	-1	0	1	2	3
$\cos\alpha$	-1	-1/2	0	1/2	1
α	180°	120°	90°	60°	0°
n	2	3	4	6	1

Отже, умові періодичності ряду відповідають лише осі 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків.

В міжнародній символіці символом осі є її порядок, тобто: 1, 2, 3, 4, 6; по Шенфлісу – C_n , де n – порядок осі; по Браве L_n . Графічно вісь симетрії позначається прямою лінією, на кінцях якої міститься символ відповідної осі: для осі 2-го порядку – \bullet ; 3-го – \blacktriangle ; 4-го – \blacksquare ; 6-го – \bullet .

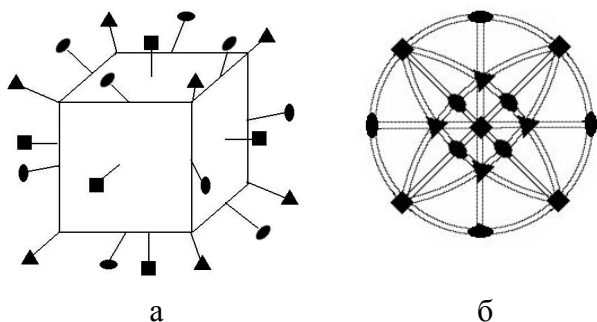


Рис. 5.5. Осі симетрії куба (а) та їх стереографічна проекція (б).

Осі симетрії куба зображені на рис. 5.5,а. Він має три осі 4-го порядку, чотири осі 3-го порядку та шість осей 2-го порядку. Стереографічна проекція осей симетрії куба при його орієнтації таким чином, щоб вісь четвертого порядку співпадала з полярною віссю, зображена на рис. 5.5,б. На цю ж проекцію нанесено і площини симетрії куба (див. рис. 5.2).

Центром інверсії (симетрії) називається особлива точка всередині фігури, що характеризується тим, що будь-яка проведена через неї пряма зустрічає однакові точки фігури по обидві сторони від неї на однакових відстанях від цього центра.

В міжнародній символіці центр інверсії позначається як $\bar{1}$, а по Браве – літерою I . В класифікації Шенфліса центр інверсії відсутній. Графічно центр інверсії позначається крапкою з буквою C : $\bullet C$.

На рис. 5.6 зображено принцип відображення за допомогою центра інверсії.

Паралелограм має центр симетрії, що лежить на перетині діагоналей. Точка перетину просторових діагоналей куба є також центром симетрії.

Площини симетрії, поворотні осі 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків та центр інверсії вичерпують весь можливий набір простих елементів симетрії.

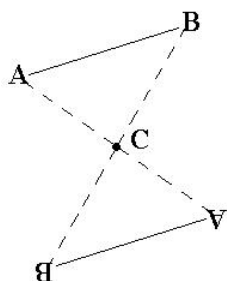


Рис. 5.6. Відображення за допомогою центра інверсії.

Питання для самоконтролю

1. На які типи діляться точкові операції симетрії?
2. Які ви знаєте прості точкові елементи симетрії?
3. Наведіть приклади симетричних фігур та позначте основні елементи симетрії?
4. Які обертові осі можуть бути в кристалічному просторі? Доведіть?
5. Які системи позначень використовуються для точкових елементів симетрії?
6. Які елементи симетрії має куб?

5.2.2. Складні точкові операції симетрії

До складних операцій симетрії відносяться дзеркально-поворотні та інверсійні осі симетрії. Вони включають в себе дві операції: обертання навколо осі та відбивання в площині або в точці. Якщо відбивання йде в площині – то це дзеркально-поворотні осі, якщо в точці – то це інверсійні осі. Розглянемо більш їх більш детально.

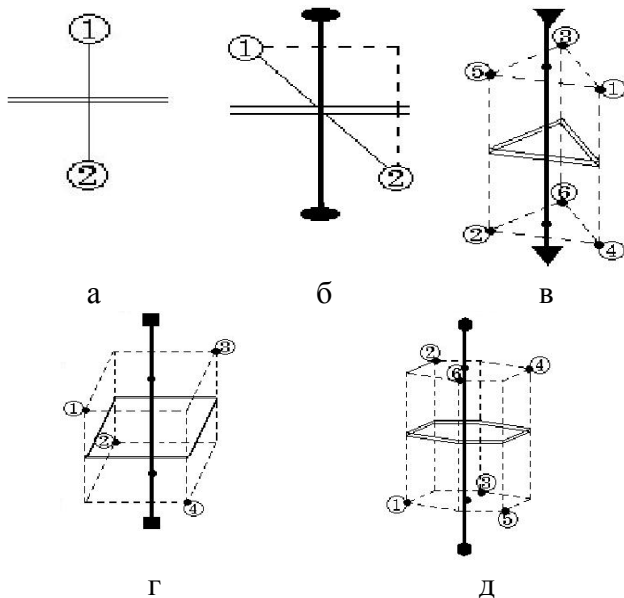


Рис. 5.7. Дзеркально-поворотні осі: S_1 (а), S_2 (б), S_3 (в), S_4 (г), S_6 (д).

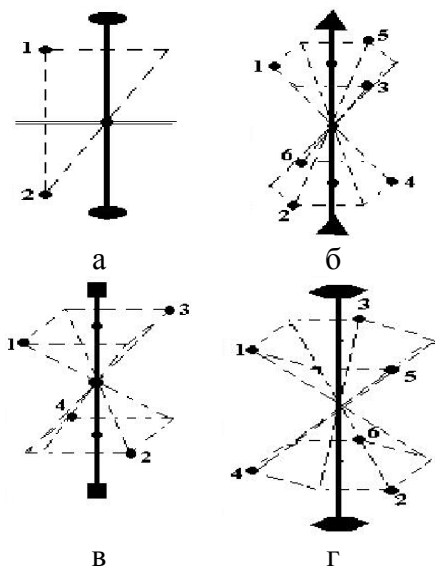


Рис. 5.8. Інверсійні осі: $\bar{2}$ (а), $\bar{3}$ (б), $\bar{4}$ (в), $\bar{6}$ (г).

Отже, дзеркально-поворотні осі симетрії – це операції симетрії, що включають в себе поворот та послідовне відбивання в площині, перпендикулярній до даної осі. Дзеркально-поворотні осі, як і прості осі симетрії, бувають лише 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків. Позначення дзеркально-поворотних осей наступне: в міжнародній символіці: $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, по Браве – $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_6$, по Шенфлісу – S_1, S_2, S_3, S_4, S_6 .

Характерна симетрія вузлів при наявності дзеркально-поворотних осей симетрії зображена на рис. 5.8. З цього рисунка видно, що вісь S_2 відповідає центру інверсії, а S_1 – є звичайною площиною симетрії. Тому незалежними осями є лише осі S_3, S_4 та S_6 .

Інверсійні осі включають в себе поворот навколо осі та відбивання в точці, що не обов'язково є центром інверсії. Позначення інверсійних осей наступне: в міжнародній символіці – $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, по Браве – $L_{1i}, L_{2i}, L_{3i}, L_{4i}, L_{6i}$. В символіці Шенфліса інверсійні осі не розглядаються.

Характерна симетрія вузлів при наявності інверсійних осей зображена на рис. 4.9. З цього рисунка та з позначення видно, що інверсійна вісь 1-го порядку є центром інверсії, а інверсійна вісь $\bar{2}$ є площиною симетрії. Інверсійна вісь симетрії $\bar{4}$ одночасно є віссю $\bar{2}$, $\bar{6}$ – $\bar{3}$, але не навпаки. Крім цього, якщо порівняти характерну симетрію вузлів при наявності цих осей та дзеркально-поворотних осей, то видно відповідність між осями: $\bar{4} = S_4$, $\bar{3} = S_6$, $\bar{6} = S_3$.

Питання для самоконтролю

1. Що відноситься до складних елементів симетрії?
2. Що таке дзеркально-поворотні осі симетрії?
3. Як позначаються дзеркально-поворотні осі симетрії?
4. Які дзеркально-поворотні осі є незалежними?
5. Що таке інверсійно-поворотні осі симетрії?
6. Як позначаються інверсійні осі симетрії?
7. Які співвідношення між дзеркально-поворотними та інверсійними осями симетрії?
8. Наведіть приклади симетричних перетворень дзеркально-поворотних та інверсійних осей симетрії.

5.3. Класифікація елементів симетрії, їх позначення та формула симетрії

В попередніх двох параграфах ми розглянули прості та складні елементи симетрії. Це $m, 1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}, S_1, S_2, S_3, S_4, S_6$. Оскільки, деякі зі складних осей симетрії співпадають з простими елементами, а деякі тотожні, то існують два незалежні набори елементів симетрії. Перший з них включає прості осі симетрії та інверсійні осі, тобто $m, 1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Це так звана міжнародна класифікація елементів симетрії. Друга класифікація – це класифікація по Шенфлісу, що включає прості осі симетрії та дзеркально-поворотні: $m, C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, S_2, S_3, S_4, S_6$. В кожній з таких класифікацій є 10 незалежних елементів симетрії.

Коли ми розглядали елементи симетрії, то ми наводили позначення кожного з елементів симетрії. Нижче ці позначення систематизовані у таблиці 5.1. В цій таблиці дзеркально-поворотні осі окремо не виведені, але, оскільки було встановлено відповідність між цими осями та інверсійними, то в символіці Шенфліса розглядаються саме дзеркально-поворотні осі.

Формула симетрії складається із записаних підряд всіх елементів симетрії даного об'єкту в символіці Браве в порядку: осі симетрії від вищих до нижчих, площини симетрії, центр інверсії. Перед кожним елементом симетрії вказується їх кількість.

Так, формула симетрії рівностороннього трикутника матиме вигляд - L_33L_24P , а куба – $3L_44L_36L_29PC$. Хоча в такому записі і перераховані всі елементи симетрії, але в ній немає взаємного розташування елементів симетрії. Повна розшифровка формули симетрії можлива, якщо використати теореми про комбінації точкових елементів симетрії, що будуть розглянуті дещо пізніше.

Таблиця 5.1.

Точкові елементи симетрії та їх позначення.

Елемент симетрії	Символ			Графічне зображення	
	Міжна-родний	по Шен-флісу	по Браве	перпенди-кулярне	паралельне
Площина симетрії	m	m	P		
Вісь симетрії порядку n	n	C_n	L_n		
Вісь симетрії 2-го порядку	2	C_2	L_2		
Вісь симетрії 3-го порядку	3	C_3	L_3		
Вісь симетрії 4-го порядку	4	C_4	L_4		
Вісь симетрії 6-го порядку	6	C_6	L_6		
Центр інверсії	$\bar{1}$	S_2	C	$C \bullet$	
Інверсійна вісь порядку n	\bar{n}	S_n	$L_{ni} = L_{\bar{n}}$		
Інверсійна вісь порядку 3	$\bar{3}$	S_6	$L_{3i} = L_{\bar{3}}$		
Інверсійна вісь порядку 4	$\bar{4}$	S_4	$L_{4i} = L_{\bar{4}}$		
Інверсійна вісь порядку 6	$\bar{6}$	S_3	$L_{6i} = L_{\bar{6}}$		

Питання для самоконтролю

1. Скільки відомо елементів симетрії?
2. Що лежить в основі класифікації елементів симетрії?
3. Як позначаються осі симетрії в різних системах позначень?
4. Що таке формула симетрії?
5. Який недолік формули симетрії?

5.4. Операції симетрії та їх зображення за допомогою матриць

Кожний елемент симетрії породжує деяку сукупність операцій симетрії. Для прикладу, розглянемо вісь симетрії 3-го порядку, що паралельна осі Z (рис. 5.9). В такому випадку наявність вузла в позиції 1 вимагає щоб такий же вузол був у позиціях 2 та 3. Такі три вузла розміщені в одній площині під кутами 120° один відносно іншого. Для того, щоб відобразити вузол з позиції 1 в

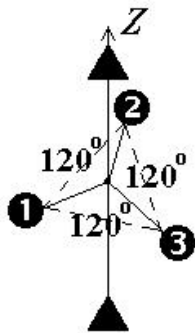


Рис.5.9. Сукупність вузлів, породжених віссю 3, паралельну координатній осі Z.

позицію 2 ми повинні здійснити поворот на 120° , а щоб відобразити цей вузол в позицію 3 – потрібно здійснити поворот на кут 240° . В такому випадку кажуть, що вісь 3-го порядку породжує дві операції симетрії – повороти на 120° та 240° . Інші елементи симетрії також породжують декілька операцій симетрії. Так вісь 4 включає повороти на 90° , 180° та 270° , вісь 6-го порядку – повороти 60° , 120° , 180° , 240° та 300° і т.д. Всі повороти ми можемо розглядати як результат повторення одного повороту: для осі 2 – на 180° , 3 – на 120° , 4 – на 90° , 6 – на 60° . Елементарні повороти будемо позначати індексом з якою координатною віссю вони співпадають: 2_x , 3_z , 4_y і т.д., а результат повторення декількох поворотів будемо позначати степінню: $60^\circ - 6_z^1$, $120^\circ - 3_z^1$ і т.д.. Очевидно, $6_z^2 = 3_z^1$, $4_y^2 = 2_y^1$, $6_z^3 = 2_z^1$. Подібні операції симетрії можна приписати і площині симетрії та центру інверсії. В такому випадку відображення в координатній площині XOY має операцію симетрії m_{XY} .

Перетворення симетрії можна описати в аналітичному вигляді як відповідне перетворення системи координат. Для цього виберемо деяку систему координат XYZ таким чином, щоб її початок залишався нерухомим при симетричному перетворенні. В такому випадку точка з координатами (x, y, z) після симетричного перетворення займе положення з координатами (x', y', z') . Таке перетворення можна записати як перетворення системи координат XYZ в нову систему координат $X'Y'Z'$. Рівняння перетворення мають вигляд:

$$\begin{aligned} x' &= c_{11}x + c_{12}y + c_{13}z \\ y' &= c_{21}x + c_{22}y + c_{23}z, \\ z' &= c_{31}x + c_{32}y + c_{33}z \end{aligned} \quad (5.1)$$

де c_{ij} ($i, j=1, 2, 3$) – косинуси кутів між новою (перший індекс) та старою (другий індекс) системами координат. Для прикладу, c_{23} – косинус кута між осями Y' та Z . Кут повороту вважається додатним, якщо при спостереженні із додатного кінця осі в напрямку до початку координат поворот від старої осі до нової проходить проти часової стрілки.

Для дев'яти коефіцієнтів c_{ij} справедливе співвідношення ортогональності, яке в загальному вигляді записується як:

$$c_{ik}c_{jk} = \delta_{ij}, \quad (5.2)$$

де δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij}=1$ при $i=j$, $\delta_{ij}=0$ при $i \neq j$).

Отже, будь-якій операції симетрії можна поставити у відповідність певну матрицю C , що складається з відповідних косинусів c_{ij} .

Розглянемо деякі приклади.

Операція симетрії m_{XY} . Така операція симетрії є площиною симетрії, що співпадає з площиною XOY . Перетворення системи координат при дії цієї операції симетрії зображено на рис.5.10. Оскільки $c_{11}=c_{22}=\cos 0^\circ=1$, $c_{33}=\cos 180^\circ=-1$, а при $i \neq j$ $c_{ij}=\cos 90^\circ=0$, то відповідна матриця матиме вигляд:

$$C_{m_{XY}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Операція симетрії 4_z^1 . Ця операція симетрії відповідає осі 4, орієнтованій вздовж осі Z . Результат перетворення системи координат в результаті дії цієї операції зображено на рис.5.11. Для цієї операції симетрії матриця матиме вигляд:

$$C_{4_z^1} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

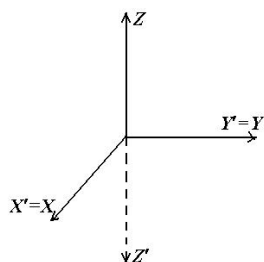


Рис.5.10. Перетворення системи координат при дії операції симетрії m_{XY} .

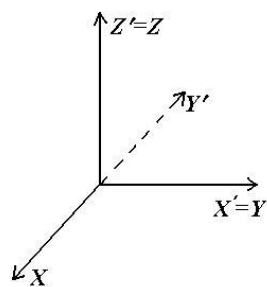


Рис.5.11. Перетворення системи координат при дії операції симетрії 4_z^1 .

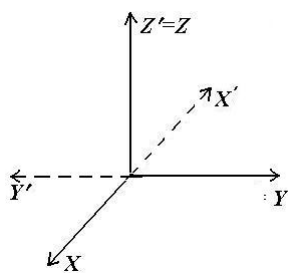


Рис.5.12. Перетворення системи координат при дії операції симетрії 2_z .

Операція симетрії 2_z . Ця операція симетрії відповідає осі 2, орієнтованій вздовж осі Z. Результат перетворення системи координат в результаті дії цієї операції зображено на рис.5.12. Для цієї операції симетрії матриця матиме вигляд:

$$C_{2_z} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Інверсія. Перетворення системи координат при наявності центра інверсії, що лежить в початку цієї системи, зображено на рис.5.13. Матриця, що відповідає цій операції симетрії, має вигляд:

$$C_i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

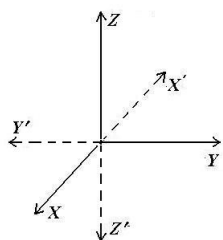


Рис.5.13. Перетворення системи координат при інверсії.

Ми розглянули тільки деякі приклади матриць, що відповідають певним симетричним перетворенням. В цих прикладах орієнтація елементів симетрії така, що вони лежать або в координатних площинах, або орієнтовані вздовж осей. При довільній орієнтації вигляд матриць значно складніший, але всі вони виявляють ті ж властивості, що й матриці, розглянуті нами. Легко пересвідчитися, що матриця, яка відповідає відображенню в точці, або площині має визначник рівний -1 , а матриця, що відноситься до повороту характеризується визначником, рівним $+1$.

З відповідними матрицями можна оперувати, як із звичайними матрицями. Наприклад, операція симетрії 4_z^1 виконана двічі є рівною операції симетрії 2_z , що може бути записано у вигляді $4_z^1 \cdot 4_z^1 = 2_z$. Легко пересвідчитися це для матриць:

$$C_{4_z^1} C_{4_z^1} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

При розгляді дзеркально-поворотних осей було встановлено, що вісь S_2 є центром інверсії. Оскільки дзеркально-поворотна вісь S_2 це послідовність дії двох операцій симетрії: повороту навколо осі другого порядку та відбивання в перпендикулярній площині, то:

$$C_{2_z} C_{m_{xy}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Результат множення двох матриць i є матрицею, що відповідає інверсії.

Розглянуті приклади показують можливості аналітичного застосування операцій симетрії, тобто, вони дають операцію симетрії, а отже і елемент симетрії, що слідує із наявності в структурі кристалу декількох елементів симетрії. Це лише частина можливостей їх застосування. Крім цього, елементи симетрії в аналітичному вигляді дають можливість виявити симетричні закономірності фізичних властивостей. Нажаль ця сторона їх застосування розглядатися не буде в цьому курсі.

Питання для самоконтролю

1. Як ви розумієте елемент та операція симетрії?
2. Які операції симетрії включає елемент симетрії обертова вісь 6-го порядку?
3. Чи можуть бути тотожними: а) незалежні елементи симетрії; б) операції симетрії, що належать різним елементам симетрії?
4. Як можна записати перетворення (операцію) симетрії в аналітичному вигляді?
5. Приведіть приклад матриць, що відповідають найпростішим операціям симетрії?
6. Як можна застосовувати матриці симетрії?

5.5. Теорема про комбінації точкових елементів симетрії

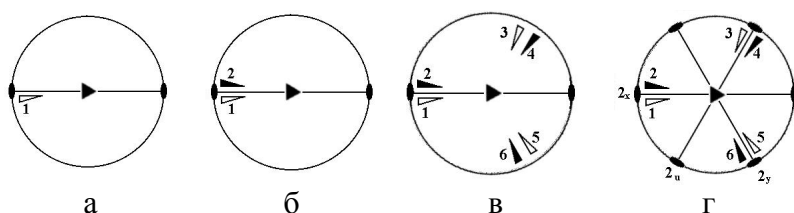


Рис.5.14. Послідовність стереографічних проєкцій результату комбінації осей 3, орієнтованої вздовж полярної осі, та перпендикулярної до неї осі 2: а) початкове положення; б) результат дії операції 2_x ; в) результат дії операцій 3_z^1 та 3_z^2 ; г) зв'язок між отриманою сукупністю трикутників всіма наявними елементами симетрії, що породжуються в результаті початкової комбінації осей 3 та 2.

Якщо у фігури встановлено наявність двох або декількох елементів симетрії, то відповідна їх комбінація може породжувати інші елементи симетрії, що обов'язково будуть у такому випадку.

Розглянемо приклад. Нехай фігура має просту вісь 3, що співпадає з віссю Z , та перпендикулярну до неї вісь 2, направлену вздовж осі X . Стереографічна проєкція такої комбінації елементів симетрії у випадку, коли вісь 3 співпадає вздовж полярної осі, зображена на

рис.5.14,а. Нехай в точці 1 (рис.5.14,а) є фігура у вигляді трикутника, зафарбованого з однієї сторони у білий колір (верх), а з іншої сторони – в чорний (низ). Подіємо на цей трикутник операцією симетрії 2_x . В цьому випадку ми отримаємо трикутник в точці 2, причому чорна сторона цього трикутника тепер виявиться зверху проєкції (рис.5.14,б). Вісь 3 має дві операції симетрії: 3_z^1 та 3_z^2 . В результаті таких операцій симетрії трикутники 1 та 2 відобразяться в трикутники 3, 4 та 5, 6, відповідно (рис.5.14,в). З рис.5.14,в видно, що утворену систему трикутників можна відобразити саму в себе за допомогою ще двох осей симетрії 2-го порядку, що будуть орієнтовані вздовж осі Y та додаткової осі U (рис.4.15,г).

Отже, з наведеного прикладу слідує, що комбінація осей 3 та перпендикулярної до неї осі 2 породжує ще дві осі 2, перпендикулярні до осі 3. Це частина доведення більш загальної теореми. Таких теорем сім. Нижче вони наведені без доведення, а лише зі схематичними рисунками.

Теорема 1. Якщо перпендикулярно осі симетрії порядку n проходить вісь симетрії 2, то всього буде n осей 2, перпендикулярних до осі n (рис.5.15).

Теорема 2. Лінія перетину двох площин симетрії завжди є віссю симетрії з кутом повороту вдвоє більшим ніж кут між площинами (рис.5.16).

Теорема 2а. Обертання навколо осі симетрії можна замінити двома відбиваннями в площинах симетрії. При цьому одна площина симетрії проводиться вздовж осі довільним чином, а інша повинна утворювати з першою кут, рівний половині кута обертання навколо осі і причому в напрямку цього обертання.

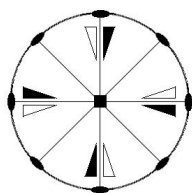


Рис.5.15.

До теореми 1.

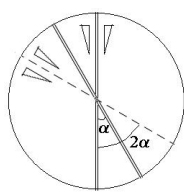


Рис.5.16

До теореми 2.

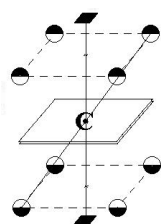


Рис.4.17.

До теореми 3.

Теорема 3. Точка перетину парної (2,4,6) осі симетрії з перпендикулярною до неї площиною симетрії буде центром інверсії (рис.5.17).

Теорема 3а. Якщо на парній осі симетрії є центр інверсії, то перпендикулярно до цієї осі буде проходити площина симетрії (рис.5.17).

Теорема 3б. Якщо через центр симетрії проходить площина симетрії, то перпендикулярно до цієї площини через центр проходить парна вісь симетрії (рис.5.17).

Теорема 4. Якщо вздовж осі порядку n проходить площина симетрії, то всього буде n площин симетрії, що проходять вздовж цієї осі (рис.5.18).

Теорема 5. Через точку перетину двох осей симетрії буде проходити третя вісь симетрії (рис.5.19).

Теорема 6. Якщо вздовж парної інверсійної осі

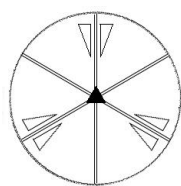


Рис.5.18.

До теореми 4.

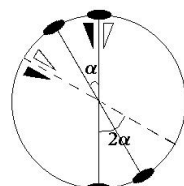


Рис.5.19.

До теореми 5.

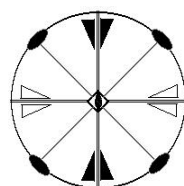


Рис.5.20.

До теореми 6.

проходять площини симетрії, то перпендикулярно інверсійній осі по бісектрисам кутів між площинами розміщуються осі другого порядку (рис.5.20).

Питання для самоконтролю

1. Що буде, якщо перпендикулярно осі симетрії порядку n проходить вісь симетрії 2?
2. Що дасть лінія перетину двох площин симетрії?
3. Чим можна замінити обертання навколо осі симетрії?
4. Чим буде точка перетину парної осі симетрії з перпендикулярною до неї площиною симетрії?
5. Скільки площин симетрії буде, якщо вздовж осі порядку n проходить площина симетрії?
6. Що буде проходити через точку перетину двох осей симетрії?
7. Де розміщуються осі 2, якщо вздовж парної інверсійної осі проходять площини симетрії?

5.6. Кристалографічні категорії, сингонії та системи координат

Ознайомившись з точковими елементами симетрії, ми тепер можемо провести класифікацію кристалів в залежності від їх геометричної симетрії, яка знаходить відображення у форму росту кристалів та симетрії фізичних властивостей. В такій класифікації кристали діляться на категорії, системи або сингонії. Але перш ніж ознайомитися з поняттям категорії, введемо поняття особливого напрямку в кристалі.

Особливим або одиничним напрямком в кристалі є єдиний, що не повторюється внаслідок симетричних перетворень, напрямок.

Наприклад, вісь 6 в шестигранній призмі та вісь 4 в чотиригранній призмі є особливими одиничними напрямками, оскільки ці осі є єдиними і ніякими іншими елементами симетрії, що існують в цих багатогранниках, не можна одержати ще одну вісь 6 або 4. В чотиригранній ортогональній призмі з нерівними сторонами (як і цеглина) наявні три осі 2, але ці осі не є симетрично еквівалентним, оскільки вони направлені вздовж сторін різних за розміром, а отже і властивостями. Такий багатогранник матиме три одиничні особливі напрямки. Довільна косокутна призма з нерівними сторонами хоча і немає осей та площин симетрії, але вона також має три одиничні особливі напрямки, що направлені перпендикулярно бічним граням. В той же час у кубі є три осі 4, але напрямки вздовж цих осей не є одиничними напрямками, оскільки дві осі 4 можуть бути відображені одна в другу за допомогою третьої осі 4, або інших елементів симетрії. Це можна сказати і про чотири осі 3, що симетрично пов'язані, наприклад, за допомогою осі 4. Тобто, в кубі немає особливих напрямків. Направки ж які пов'язані між собою елементами симетрії називаються *симетрично еквівалентними*.

В залежності від числа особливих напрямків і від наявних осей симетрії кристали діляться на три категорії:

Вища категорія – немає особливих напрямків, є декілька осей симетрії порядку вище ніж 2 (куб).

Середня категорія – є один особливий напрямок, що співпадає з єдиною віссю симетрії порядку вище ніж 2 (триох, чотирьох, шестигранні призми).

Нижча категорія – є декілька особливих напрямків, немає осей симетрії порядку вище ніж 2 (ромбічна призма).

В свою чергу три категорії діляться на сім сингоній по признаку їх характерної симетрії та наявних осей симетрії.

Нижча категорія містить три сингонії:

Триклинна – немає ні осей ні площин симетрії.

Моноклинна – є лише одна вісь симетрії 2 або площина симетрії, або вісь і площина.

Ромбічна – є більше однієї осі 2 або більше однієї площини симетрії.

В середню категорію включені також три сингонії.

Тригональна – є одна основна вісь симетрії 3 або $\bar{3}$.

Тетрагональна – є одна основна вісь симетрії 4 або $\bar{4}$.

Гексагональна – є одна основна вісь симетрії 6 або $\bar{6}$.

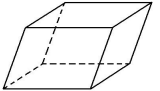
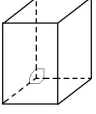
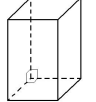
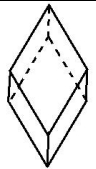
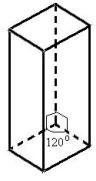
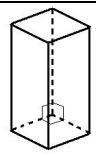
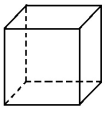
Вища категорія має лише одну сингонію:

Кубічна – характерною ознакою цієї сингонії є наявність чотирьох осей 3.

Класифікація кристалів по сингоніям визначається вибором системи координат, інакше кажучи трійкою базисних векторів, що визначають елементарну комірку (тобто її довжинами a , b , c та кутами α , β та γ). У табл. 5.2 наведено розподіл кристалів по категоріям та сингоніям та форми елементарних комірок для кожної із сингоній. В цій же таблиці містяться правила установки (вибору системи координат) для кожного з кристалів.

Таблиця 5.2

Розподіл кристалів по категоріям та сингоніям та форми елементарних комірок для кожної із сингоній та правила установки (вибору системи координат)

Кількість одиничних напрямків	Сингонія	Параметри комірки	Характерна симетрія	Прийнятий вибір системи координат	Форма елементарної комірки
Нижча категорія					
Декілька	Триклинна	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Вісь 1 або $\bar{1}$	По ребрам кристалу	
	Моноклінна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Вісь 2 або площина m	Вісь $Y \parallel 2$ або $Y \perp m$	
	Ромбічна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три осі 2 або три площини m	Осі $X, Y, Z \parallel 2$ або $X, Y, Z \perp m$	
Середня категорія					
Один	Тригональна	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Вісь 3 або $\bar{3}$	Вісь Z вздовж головної осі, а X, Y вздовж ребер (для гексагональної установки) або всі осі вздовж ребер кристалу (тригональна установка)	
	Гексагональна		Вісь 6 або $\bar{6}$		
	Тетрагональна	$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Вісь 4 або $\bar{4}$	Вісь Z вздовж головної осі, а X, Y вздовж ребер	
Вища категорія					
Немає	Кубічна	$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Чотири осі 3	$X, Y, Z \parallel 4$ або $X, Y, Z \parallel 2$	

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення одиничного напрямку.
2. Наведіть приклади одиничних напрямків у фігурах.
3. Що таке категорії?
4. Скільки є категорій?
5. Які особливості поділу категорій на сингонії?
6. Скільки сингоній має нижча категорія?

7. Скільки сингоній має середня категорія?
8. Скільки сингоній має вища категорія?
9. Наведіть прикладу стандартного вибору систем координат для кожного з типів кристалів.
10. Які елементарні комірки можуть бути в кожній із категорій?

5.7. Комбінації осей симетрії

Відповідно Теорему 5 про комбінацію точкових елементів симетрії (див. п. 5.5) через точку перетину двох осей симетрії завжди проходить третя вісь симетрії. Тоді цілком логічним постає питання: які з комбінацій осей симетрії є можливими в кристалічному просторі?

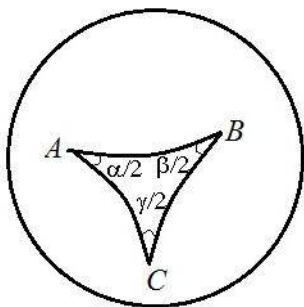


Рис.5.21. Сфера проєкцій з трьома осями А, В та С.

Для цього використаємо сферу проєкції. Нехай у є три осі A, B, C порядків m, n та p . Виходи цих осей на сфері проєкції є точки A, B, C (рис. 5.21). Виконавши всі елементарні повороти для кожної з осей $A^1, A^2, \dots, A^m, B^1, B^2, \dots, B^n, C^1, C^2, \dots, C^p$ ми отримаємо (np) виходів осі A , (mp) виходів осі B , (mn) виходів осі C . Проведемо через ці осі симетрії площини симетрії (див. Теорему 2а). Вони на сфері зобразяться у вигляді дуг великих кіл. В цьому випадку на поверхні сфери ми отримаємо сітку зі сферичних трикутників. Із сферичної геометрії відомо, що сума кутів сферичного трикутника S лежить у межах:

$$180^\circ < S < 3 \cdot 180^\circ$$

З іншої сторони, оскільки A, B, C можуть бути лише осями 2, 3, 4 та 6-го порядків, то звідси слідує, що кути між сторонами трикутника $\alpha/2, \beta/2, \gamma/2$ можуть бути рівними лише $90^\circ, 60^\circ, 45^\circ$ та 30° . Тому можливі лише наступні комбінації осей симетрії, що перераховані в Табл. 5.3.

Таблиця 5.3
Можливі комбінації осей симетрії та їх належність до сингоній

Кути $\alpha/2, \beta/2, \gamma/2$	Їх сума S	Комбінації осей	Сингонія
$90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	270°	2, 2, 2	Ромбічна
$60^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	240°	3, 2, 2	Тригональна
$45^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	225°	4, 2, 2	Тетрагональна
$30^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	210°	6, 2, 2	Гексагональна
$60^\circ, 60^\circ, 90^\circ$	210°	3, 3, 2	Кубічна
$45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$	195°	4, 3, 2	Кубічна

Питання для самоконтролю

1. Чому виникає необхідність розгляду комбінацій осей симетрії у кристалографії?
2. Чи можуть комбінувати будь-які осі симетрії?
3. Які комбінації осей симетрії можливі у кожній із сингоній?
4. Чому в триклинній та моноклінній сингоніях немає комбінації осей симетрії?

VI. Просторові елементи симетрії

6.1. Трансляції. Гратки Браве

Симетричні перетворення в кристалічних структурах – це перетворення при яких жодна точка кристалу не залишається на місці. В ці перетворення завжди входять трансляції. В розділі 2.1, при розгляді просторової ґратки, вже було дано основні поняття про трансляцію. Дамо більш чітке визначення трансляції.

Трансляція – це нескінченно повторюваний перенос вздовж однієї прямої на одну і ту ж само відстань, що називається періодом трансляції.

Як уже було відмічено, в кристалі можна визначити нескінченну кількість трансляцій. На будь-яких трьох не компланарних трансляціях завжди можна побудувати паралелепіпед, транслуючи який можна одержати кристалічну структуру. Таких паралелепіпедів, як і трансляцій, існує нескінченна кількість. Цілком зрозуміло, що симетрія такого паралелепіпеда максимально повинна відображати симетрію структури, а його об'єм повинен бути мінімальним. Така комірка називається елементарною коміркою. Браве показав, що в залежності від наявних осей симетрії вся сукупність кристалічних структур може бути зведена всього лише 14-ти трансляційних груп, що утворюють свої елементарні паралелепіпеди. Вони дістали назву ґраток Браве.

Для вибору ґраток Браве використовують три умови:

- 1) трансляційний паралелепіпед повинен включати весь набір елементів симетрії, що характеризують даний кристал;
- 2) кількість прямих кутів або рівних кутів та сторін повинна бути по можливості максимальною;
- 3) при виконанні двох перших вимог об'єм паралелепіпеда повинен бути мінімальний.

Пріоритет цих умов зменшується в порядку зростання їх номера. Тобто, перша умова є найважливішою, а умова два важливіша за третю. Внаслідок цього в деяких випадках зручно вибирати ґратки не примітивними.

Наведемо приклад. На рис.6.1 зображена плоска сітка в якій різними способами вибрані комірки. Комірка 1 є найменшою за площею, але її симетрія відрізняється від симетрії структури. Хоча симетрія комірок 2, 3, 4 співпадає із симетрією структури, але у них відсутні прямі кути, крім

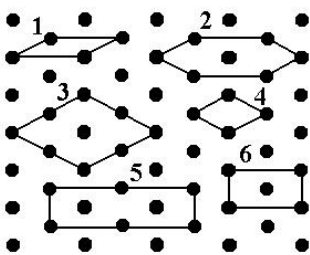


Рис. 6.1. Плоска сітка з різними способами вибору комірок.

того площа комірок 2 та 3 не є мініальною. Хоча симетрія комірок 5 та 6 і співпадає із симетрією структури і вони мають максимальну кількість прямих кутів, але площа комірки 5 не є мініальною. Отже, виходячи із умов вибору елементарної комірки, для зображеної плоскої сітки за елементарну комірку вибираємо комірку 6, оскільки лише вона задовольняє всім трьом правилам.

По характеру розподілу вузлів в ґратці розрізняють наступні типи ґраток: *P* – примітивна з одним вузлом на комірку (рис. 6.2, а); *I* – об'ємоцентрована з двома вузлами на комірку (рис.6.2,б); *F* – гранецентрована з чотирма вузлами на комірку(рис.6.2,в); *C* (А,В) – базоцентрована з двома вузлами на комірку (рис.6.2,г); *R* – ромбоєдрична ґратка з одним вузлом на комірку (частковий випадок примітивної ґратки) (рис.6.2,д).

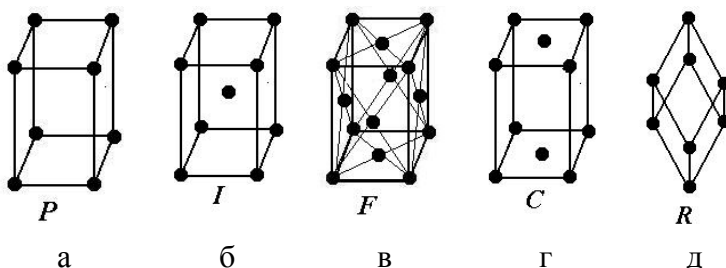


Рис. 6.2. Типи ґраток Браве: а) примітивна; б) об'ємоцентрована; в) гранецентрована; г) базоцентрована; д) ромбоєдрична.

Оскільки кожна з сингоній характеризується своїми параметрами комірки та елементами симетрії, то не в кожній із них може зустрічатися відповідний тип ґратки. Розподіл ґраток Браве по сингоніям дано в Табл. 6.1. В цій таблиці значком „+” вказано ті типи ґраток, що можуть існувати у відповідній сингонії.

На прикладі плоскої сітки, для прикладу, було розглянуто застосування умов для вибору ґратки

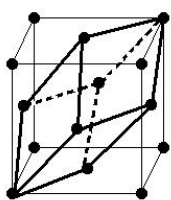
Таблиця 6.1
Розподіл ґраток Браве по сингоніям

Сингонія	Тип ґратки				
	<i>P</i>	<i>I</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>R</i>
Триклинна	+	–	–	–	–
Моноклінна	+	–	–	+	–
Ромбічна	+	+	+	+	–
Тригональна	–	–	–	–	+
Гексагональна	+	–	–	–	–
Тетрагональна	+	+	–	–	–
Кубічна	+	+	+	–	–

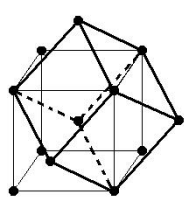
Браве. На прикладі ромбоєдричної ґратки покажемо, що симетрія примітивної ґратки не задовольняє симетрії просторової ґратки. Ромбоєдрична ґратка *R* належить лише тригональній сингонії. Досить часто цю сингонію називають ромбоєдричною. Це різновид примітивної комірки з параметрами $a=b=c$ та $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$. При будь-яких кутах $\alpha=\beta=\gamma$ у ній є завжди вісь третього порядку, що направлена вздовж великої діагоналі ромбоєдра. У випадку коли ці кути рівні 60° , то таких осей вже бути чотири, що є прикметою кубічної сингонії. В такому випадку вершини ромбоєдра співпадають з вершинами гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) (рис. 6.3,а). Остання є вже не примітивною, але вона краще відображає симетрію структури. В тому ж випадку, коли цей кут рівний $109^\circ 28'$, то вершини ромбоєдра будуть співпадати з вузлами об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) (рис.6.3,б).

В гексагональній сингонії за примітивну елементарну комірку приймають призму з ребром, паралельним осі *b* і основою у формі ромба з кутом 120° . Але іноді користуються гексагональною призмою, складену з трьох комірок (рис.6.4). Така комірка вже є не примітивною. В той же час вона найбільш правильно відображає істинну симетрію, оскільки саме цю комірку центрує вісь *6*. Наявність центрованої основи не означає утворення нової ґратки Браве і для гексагональної комірки вона завжди примітивна.

Ромбоєдрична комірка є завжди примітивна, але її можна описати в гексагональній установці (рис.6.5). В такому випадку гексагональна призма є складною, з додатковими вузлами в середині.



а



б

Рис. 6.3. Ромбоєдрична (примітивна) комірка в ГЦК (а) та ОЦК (б) ґратках.

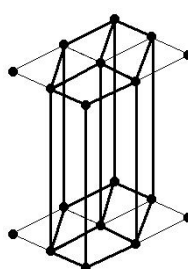


Рис.6.4. Примітивна комірка в гексагональній сингонії.

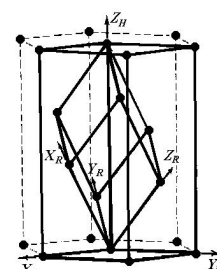


Рис.6.5. Представлення ромбоєдричної комірки в гексагональній установці.

Питання для самоконтролю

- Що таке трансляція?
- Яке перетворення симетрії містять симетричні перетворення кристалічних структур?
- Скільки існує ґраток Браве?
- Які основні правила вибору ґраток Браве?
- Як ви розумієте правило „трансляційний паралелепіпед повинен включати весь набір елементів симетрії, що характеризують даний кристал”?
- Які типи ґраток Браве розрізняють по розподілу вузлів у просторі?
- Наведіть розподіл ґраток Браве по сингоніям.
- Що собою являє примітивна ґратка?
- Що собою являє ромбоєдрична ґратка?
- Покажіть, що примітивна ґратка не завжди відповідає симетрії структури.

6.2. Площини ковзного відбивання та гвинтові осі

Трансляція – це основний елемент симетрії кристалічних структур, оскільки їх основною властивістю є нескінченна періодичність. Сумісна дія трансляції та точкових елементів симетрії призводить до утворення нових елементів симетрії кристалічних структур – площин ковзного відбивання та гвинтових осей.

Площиною ковзного відбивання називається результат сумісної дії площини відбивання та переносу вздовж цієї площини на певну долю трансляції вздовж цієї площини. В цьому випадку площина не є звичайною площиною симетрії.

Залежно від долі трансляції та напрямку переносу розрізняють три типи площин ковзного відбивання.

Площини ковзного відбивання типу a , b та c .

Для цих площин відбивання здійснюється у площині, перпендикулярній основним трансляціям a , b та c , а перенос здійснюється на величину $a/2$, $b/2$ та $c/2$ вздовж векторів \vec{a} , \vec{b} та \vec{c} , відповідно.

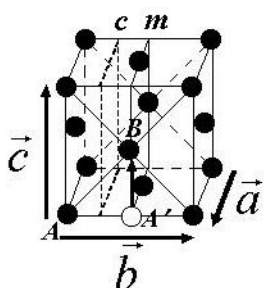


Рис. 6.6. Площина ковзного відбивання типу c в ГЦК комірці

Такі площини наявні в гранецентрованій структурі. Гранецентрована комірка зображена на рис. 4.28. Одну грань цієї комірки, а відповідно і всієї структури, можна відобразити у звичайній площині симетрії m , що проходить через вузлові ряди. Для комірки такі площини симетрії проходять через вузли, що центрують грані, а для всієї кристалічної структури ще й через вузли, що належать боковим граням. В той же час існує ще один спосіб відображення за допомогою площин ковзного відбивання a , b або c . Для прикладу в гратці зображена така площина, що перпендикулярна до вектора \vec{b} . В ній вузол A відобразиться у проміжне положення A' . Шляхом переносу паралельно цій площині на половину вектора \vec{c} з проміжного положення A' цей вузол відобразиться у вузол B , що центрує грань. Така площина є площиною ковзного відбивання типу c . Відповідно діють і площини симетрії типу a та b .

Площини ковзного відбивання типу n (клиноплощина).

У цих площин відбивання здійснюється також у площині, перпендикулярній основним трансляціям a , b або c , а перенос здійснюється на вектори $(\vec{a} + \vec{b})/2$, $(\vec{b} + \vec{c})/2$ або $(\vec{a} + \vec{c})/2$.

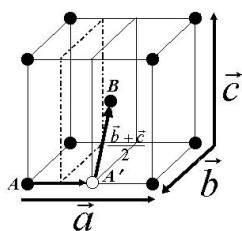


Рис. 6.7. Площина ковзного відбивання типу n в ОЦК

Такі площини характерні для об'ємоцентрованих структур. Так, для прикладу, на рис.4.29 зображена ОЦК гратка. В ній крім звичайних площин симетрії, що проходять через вузлові ряди, можна виділити і площини, розміщені посередині між гранню та вузлом, що центрує гратку. На рис.4.29 пунктиром зображена одна із таких площин, перпендикулярна вектору \vec{b} . Вузол A відобразиться у цій площині в проміжне положення A' . Шляхом паралельного переносу на вектор $(\vec{b} + \vec{c})/2$ з цього положення його можна відобразити у вузол B .

Подібним чином діють і інші площини такого типу, що можна виділити у цій структурі.

Площини ковзного відбивання типу d (алмазні площини).

Компоненти ковзання у площинах типу d направлені вздовж діагоналі елементарного паралелограма і складають величину $(\vec{a} + \vec{b})/4$, $(\vec{b} + \vec{c})/4$ або $(\vec{a} + \vec{c})/4$.

Ці площини характерні тільки для гранецентрованих комірок і їх можна побачити, наприклад, у структурі типу алмазу. Елементарну комірку такої структури можна отримати, якщо взяти дві елементарні ГЦК комірки і одну з них зсунути на $1/4$ просторової діагоналі (рис.6.8,а). Таким чином, в межах нерухомої комірки залишаються додаткові чотири атоми (рис.6.8,б). Комірка, зображена на рис.6.8,б, і є елементарна комірка структури типу алмазу. Її проекція на площину XOY зображена на рис.6.8,в. На цій проекції вказано координати атомів в долях параметру c . Хоч така комірка є складною, але вона відноситься до ГЦК комірок.

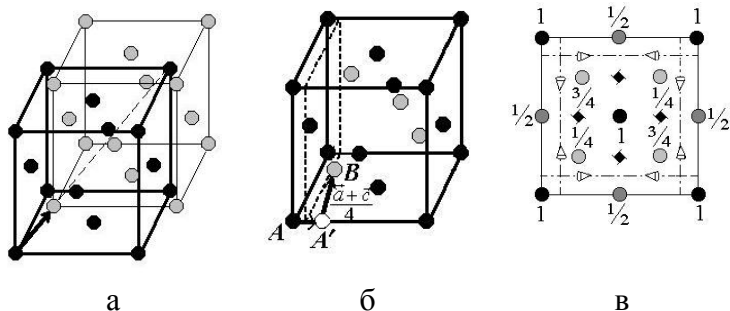


Рис. 6.8. Комірка типу "алмазу" (а), площина ковзного відбивання типу d в цій комірці (б) та проекція вузлів та елементів симетрії на

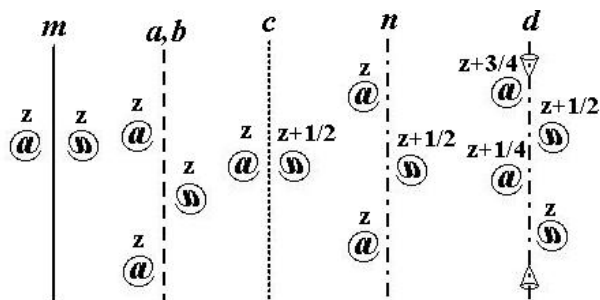


Рис. 6.9. Графічне позначення площин симетрії та характерна симетрія вузлів при відображенні в них

$i=1...(n-1)$. Для позначення гвинтових осей використовують символ n_i , де n – порядок осі навколо якої здійснюється обертання, а i – відображає частину трансляції на яку здійснюється перенос.

В таблиці 6.2 перелічено всі гвинтові осі, що можуть бути в кристалічних структурах.

Таблиця 6.2
Типи гвинтових осей

Вісь	2_1	3_1	3_2	4_1	4_2	4_3	6_1	6_2	6_3	6_4	6_5
Доля трансляції T на яку здійснюється перенос	1/2	1/3	2/3	1/4	1/2	3/4	1/6	1/3	1/2	2/3	5/6

При дії гвинтових осей поворот може здійснюватися по годинниковій стрілці, або проти неї.

Тому, відповідно, гвинтові осі можуть бути правими (позначають „ $+n_i$ ”) та лівими („ $-n_i$ ”). Оскільки в таблиці 6.2 наведено 11 гвинтових осей, то слід було б очікувати, що в такому випадку можна було б розглядати всього 22 гвинтові осі. Проте, можна показати, що ліві та праві осі симетрії є еквівалентними. Їх еквівалентність можна зрозуміти на прикладі гвинтових осей симетрії четвертого порядку. Так на рис.6.10 зображено осі симетрії 4 , 4_1 , 4_2 та 4_3 . Для цих осей повороти за годинниковою стрілкою вказані суцільною стрілкою, а повороти проти годинникової стрілки – пунктирною. З цього рисунка видно, що

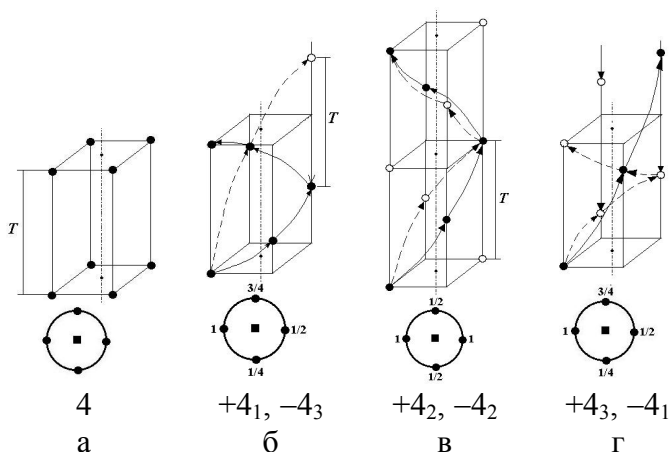


Рис. 6.10. Вісь симетрії 4 (а) та праві (+) та ліві (-) гвинтові осі 4_1 , 4_2 та 4_3 та їх відповідність.

має місце еквівалентність: $+4_1 = -4_2$ та $-4_1 = +4_2$. Вісь 4_2 є нейтральною, тобто розподіл вузлів при її дії не залежить від напрямку обертання. Еквівалентність відповідних осей дозволяє при описанні структур користуватися тільки лівими або тільки правими гвинтовими осями. Більше того, з рис.4.32 видно, що вісь 4_2 є одночасно і простою віссю 2, тобто $4_2 = 2$, але не навпаки ($2 \neq 4_2$). Таку ж відповідність можна встановити і для гвинтових осей 6-го порядку. В цьому випадку $6_2 = 2$, $6_4 = 2$ та $6_3 = 3$.

Графічне позначення гвинтових осей наведено в таблиці 4.6. Відсутність графічних позначень деяких гвинтових осей при їх горизонтальному та нахиленому положенні обумовлено тим, що таке положення цих осей практично не зустрічається при стандартному виборі систем координат.

Таблиця 6.3
Графічне позначення гвинтових осей.

Вісь	2 ₁	3 ₁	3 ₂	4 ₁	4 ₂	4 ₃	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅
Вертикальні											
Горизонтальні		-	-				-	-	-	-	-
Нахилені				-	-	-	-	-	-	-	-

Питання для самоконтролю

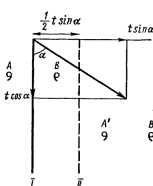
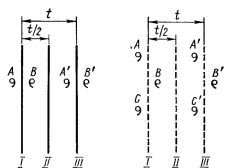
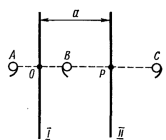
1. Що таке площина ковзного відбивання?
2. Які типи площин ковзного відбивання ви знаєте?
3. У яких структурах можна спостерігати різні типи площин ковзного відбивання?
4. Перелічить напрямки вздовж яких здійснюється ковзання у різних площинах ковзного відбивання?
5. Як позначаються площини ковзного відбивання?
6. Який елемент симетрії називається гвинтовою віссю?
7. Які гвинтові осі можуть бути в кристалічних структурах?
8. Доведіть еквівалентність лівих та правих гвинтових осей.
9. Як позначаються гвинтові осі?

6.3. Теорема про комбінації просторових елементів симетрії

Як було розглянуто раніше (див. п.5.5), наявність двох точкових елементів симетрії завжди породжує третій елемент симетрії. Це знаходить відображення в теоремах про комбінації точкових елементів симетрії. Аналогічна ситуація має місце і для елементів симетрії структур. Відмітимо, що комбінувати можуть між собою не тільки лише розглянуті просторові елементи симетрії, але й просторові із точковими. Такі комбінації знаходять відображення в теоремах про комбінації просторових елементів симетрії. Основні з них без доведення, але з ілюстраціями, наведені нижче.

Теорема 1. Послідовне відображення в двох паралельних площинах симетрії рівносильне трансляції на параметр $t=2a$, де a – відстань між площинами (рис.6.11).

Теорема 1а (обернена). Будь-яку трансляцію можна замінити відображенням в двох паралельних



а

б

в

Рис.6.11

Рис.6.12. До теореми 2.

Рис.6.13

До теореми 1.

До теореми 3.

площинах, що розміщені одна від одної на відстані $a=t/2$, де t – параметр трансляції (рис.6.11).

Теорема 2. Площина симетрії та перпендикулярна їй трансляція з параметром t породжують нові, вставлені, площини симетрії, які паралельні вихідній площині симетрії, аналогічні їй по типу та знаходяться на відстані $t/2$ від неї (рис.6.12).

Теорема 3. Площина симетрії m та

трансляція t , що складає з площиною кут α , породжують площину ковзного відбивання, паралельну породжуючій площині і віддаленої від неї в сторону трансляції на $(t/2)\sin\alpha$. Величина ковзання вздовж породженої площини рівна $t\cos\alpha$ (рис.6.13).

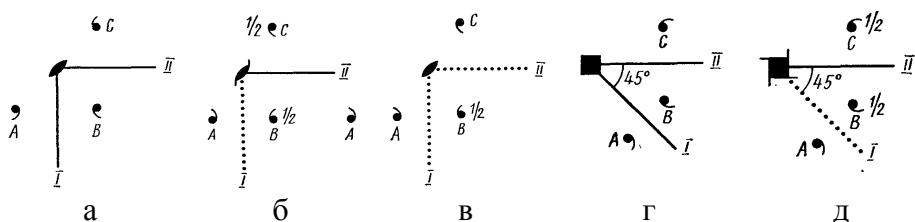


Рис.6.14. До теореми 4.

Теорема 4. Відбивання в двох площинах симетрії, що перетинаються, можна замінити обертанням навколо осі симетрії, яка співпадає з лінією перетину цих площин. Кут повороту навколо цієї осі рівний подвоєному куту між площинами, а тип осі

визначається типом площин симетрії (рис.6.14). (Порівняй з теоремою 2, п.5.5).

Теорема 4а (обернена). Вісь симетрії, просту або гвинтову, можна замінити парою площин симетрії, простих або ковзного відбивання, що перетинаються під кутом вдвоє меншим ніж порядок осі (рис.6.14) (Порівняй з теоремою 2, п.5.5).

Теорема 5. Трансляція t , перпендикулярна осі симетрії, породжує таку ж вісь симетрії, паралельну породжуючій та зміщеній на $t/2$ в напрямку трансляції (рис.6.15).

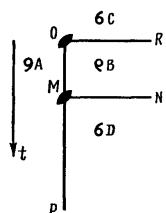


Рис.6.16.
До теореми 5.

Крім цих існує ще декілька теорем, що дозволяють встановити всі просторові елементи симетрії, що можуть виникати при комбінаціях точкових елементів та просторових. Такі теореми досить широко використовуються при побудові плану просторової групи симетрії. З цим поняттям ми ознайомимося в подальших розділах.

Питання для самоконтролю

1. Які елементи симетрії можуть комбінувати в кристалічних структурах?
2. Що породжує комбінація елементів симетрії?
3. Наведіть теореми про комбінації елементів симетрії в кристалічних структурах.

VII. Групи симетрії в кристалографії

7.1. Елементи теорії груп.

При аналізі симетричних властивостей об'єкту, а особливо при аналізі фізичних властивостей кристалу, досить зручний виявився підхід, що використовується в математиці в так званій теорії груп, в якій існує свій аналітичний підхід до аналізу певної множини об'єктів, що називається математичною групою.

Математична група G визначається як множина елементів q_1, q_2, q_3, \dots , що характеризується такими властивостями:

1. Визначений за деякими правилами добуток будь-яких елементів q_i та q_j (в тому числі і квадрат будь-якого елемента $q_i q_i$) групи G буде такий єдиний елемент q_k , що належить цій групі, тобто $q_i q_j = q_k \in G$. Для добутку двох елементів може виконуватися рівність $q_i q_j = q_j q_i$, але в багатьох випадках $q_i q_j \neq q_j q_i$.
2. Для будь-яких трьох елементів q_i, q_j та q_k з однієї групи G виконується асоціативний закон: $(q_i q_j) q_k = q_i (q_j q_k)$.
3. В групі завжди існує одиничний елемент E такий, що при його множенні на будь-який елемент q , що належить цій групі, отримуємо той же само елемент q : $qE = Eq = q$.
4. Для кожного елемента q , що належить групі G , існує так званий обернений елемент q^{-1} , що належить цій же групі, який характеризується наступною властивістю: $qq^{-1} = q^{-1}q = E$.

Перш ніж показувати, що дійсно сукупність елементів симетрії утворює математичну групу, розглянемо декілька понять та означень із теорії груп.

Число елементів, що входить в групу, називається *порядком групи*. Якщо в групу входить нескінченна кількість елементів, то така група є *нескінченна*.

Якщо в групу G входить набір елементів, що утворюють групу F (задовольняють правилам 1-4), то кажуть, що група F є *підгрупою* G . Будь-яка група завжди містить в якості підгрупи, що складається лише з одного одиничного елемента. Основна група найвищого порядку називається *гоloedричною*. Всі інші підгрупи, що містить основна підгрупа, називаються *мероедричними*. Зокрема, якщо кратність групи зменшується вдвоє, то підгрупа є *геміедрична*, в четверо – *тетартоедрична*, у вісім – *огдоедрична*.

Якщо всі елементи групи є степенем одного із елементів, то група носить назву *циклічної*.

Якщо для всіх елементів групи виконується комутативний закон, тобто $q_i q_j = q_j q_i$, то така група називається *комутативною*.

Питання для самоконтролю

15. Що таке математична група?
16. Як ви розумієте асоціативний закон?
17. Що таке порядок групи?
18. Що таке циклічна та комутативна група?

7.2. Операції симетрії – як елементи групи.

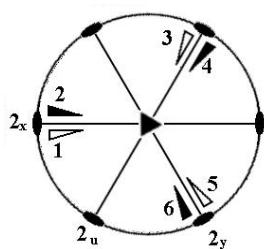


Рис.7.1. Взаємодія осей 3 та перпендикулярної осі 2.

Розглянемо певну комбінацію елементів симетрії, наприклад, розглянуто раніше комбінацію осей 3 та перпендикулярної осі 2 (див. п.5.5). Така комбінація породжує ще два елементи симетрії: дві додаткові осі симетрії 2-го порядку. Будемо вважати, що вісь 3 орієнтована вздовж кристалографічної осі Z , тоді осі 2 будуть орієнтовані вздовж кристалографічних осей X та Y та додаткової осі U . Операції симетрії, що визначають ці елементи симетрії, є повороти навколо осі 3: $120^\circ = 3_Z^1$, $240^\circ = 3_Z^2$, повороти на 180° навколо осей 2: $2_X, 2_Y, 2_U$. Визначимо одиничний елемент, як поворот на 360° . Знайдемо результат послідовної дії двох будь-яких операцій симетрії. Для цього використаємо рис.7.1.

Розглянемо послідовну дію операцій симетрії 2_X та 3_Z^1 , тобто добуток

Таблиця 7.1

Таблиця множення операцій симетрії, що входять в комбінацію осей 3 та перпендикулярної осі 2

		1-ша операція					
		1	3_Z^1	3_Z^2	2_X	2_Y	2_U
2-га операція	1	1	3_Z^1	3_Z^2	2_X	2_Y	2_U
	3_Z^1	3_Z^1	3_Z^2	1	2_Y	2_U	2_X
	3_Z^2	3_Z^2	1	3_Z^1	2_U	2_X	2_Y
	2_X	2_X	2_U	2_Y	1	3_Z^2	3_Z^1
	2_Y	2_Y	2_X	2_U	3_Z^1	1	3_Z^2
	2_U	2_U	2_Y	2_X	3_Z^2	3_Z^1	1

одержимо таблицю множення операцій симетрії, що входять в комбінацію осей 3 та перпендикулярної осі 2 (див. табл.7.1). Як видно, табл.7.1 не симетрична відносно головної діагоналі, проте кожний добуток дає операцію симетрії, що належить вихідній множині операцій. Для кожної із операцій симетрії існує свій обернений елемент. Наприклад, для 3_Z^1 - 3_Z^2 , для 3_Z^2 - 3_Z^1 , для 2_X - сам же цей елемент і т.д. Можна перевірити і виконання асоціативного закону. Наприклад:

($3_Z^1 2_X$) $2_U = 2_Y 2_U = 3_Z^2$, $3_Z^1 (2_X 2_U) = 3_Z^1 3_Z^2 = 3_Z^2$. Отже, така комбінація повністю задовольняє правилам, що визначають математичну групу. Розглянута нами група є некомутативна. В ній шість елементів, а отже це група шостого порядку.

Таблиця 7.2.

Вісь 2 – приклад комутативної групи

		1-ша операція	
		1	2_Z
2-га операція	1	1	2_Z
	2_Z	2_Z	1

Розглянемо приклад комутативної групи симетрії. Для цього візьмемо вісь 2 орієнтовану вздовж Z. В табл.7.2 наведено результат множення операцій симетрії. Хоча в цій таблиці міститься всього два елемента, але легко перевірити, що така проста комбінація елементів симетрії осі 2 та 1 повністю задовольняє правилам, що характеризують групу. Як видно, результат множення є симетричний відносно головної діагоналі, а отже, група є комутативна. Її порядок рівний двом.

Таким чином, розглянуті приклади показують, що будь-яка дозволена комбінація елементів симетрії утворює групу, елементами якої є операції симетрії, що обумовлює той чи інший елемент симетрії.

Питання для самоконтролю

1. Чи є одна площина симетрії m групою?
2. Скільки операцій симетрії включає вісь 4?
3. Які обернені елементи матимуть операції симетрії, що відповідають осі 4?

7.3. Точкові групи симетрії

7.3.1. Тридцять дві точкові групи симетрії

Точковою групою симетрії (ТГС) називається сукупність всіх можливих комбінацій елементів симетрії, що характеризують симетрію кристалічних багатогранників, або інакше симетрію елементарної комірки.

Вся багатогранність симетрії кристалічних ґраток та симетрія їх фізичних властивостей описується всього лише 32-ма точковими групами симетрії.

Існують різні способи виведення ТГС. Практично всі вони ґрунтуються на переборі всіх допустимих комбінацій генераторів (породжуючих елементів) груп, теоретико-груповому або

($3_Z^1 2_X$). В результаті повороту на 180° трикутника 1 він перейде в трикутник 2. Поворот цього трикутника на 120° переведе його в трикутник 4. Трикутники 1 та 4 зв'язані операцією симетрії 2_Y . Тепер розглянемо послідовну дію операцій симетрії 3_Z^1 та 2_X , тобто добуток ($2_X 3_Z^1$). Внаслідок повороту на 120° трикутник 1 перейде в трикутник 3, а поворот на 180° переведе його в положення 6. Видно, що трикутники 1 та 6 пов'язані операцією симетрії 2_U .

Як ми бачимо результат залежить від порядку використання певної операції симетрії, але одержана операція симетрії входить до відповідного переліку операцій симетрії, що одержуються внаслідок комбінацій осей 2 та 3.

Виконавши попарно послідовні перетворення кожних із операцій симетрії,

геометричному аналізу цих комбінацій і доведення того, що цей перебір є вичерпний. Як правило, за породжуючі елементи симетрії беруть осі симетрії, а потім додають до них інші елементи симетрії. Виведення таких 32-х ТГС ми не будемо розглядати, а лише приведемо розподіл їх по сингоніях.

Таблиця 7.3

Розподіл 32 точкових груп симетрії по сингоніях та їх міжнародний символ

Сингонія	Міжнародний символ та назва ТГС						
	Примітивний	Центральний	Планальний	аксіальний	план-аксіальний	інверсійно-примітивний	інверсійно-планальний
Триклинна	1	$\bar{1}$					
Моноклинна			m	2	$2/m$		
Ромбічна			$mm2$	222	mmm		
Тригональна	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
Тетрагональна	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Гексагональна	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}2m$
Кубічна	23	$m\bar{3}$	$\bar{4}3m$	432	$m\bar{3}m$		

Такий розподіл наведено в таблиці 7.3. В цій таблиці кожна з ТГС позначена так званим міжнародним символом ТГС, який буде розглянутий в наступному пункті.

Назва ТГС відповідає елементу, що додається до відповідної осі: центральний – центр інверсії, аксіальний – вісь 2, планальний – площина.

7.3.2. Міжнародний символ ТГС

Кожна ТГС включає певний набір елементів симетрії. Перелік цього набору елементів симетрії

можна зробити за допомогою формули симетрії (див. п.5.3). Однак недоліком формули симетрії, як було відмічено раніше, є те, що по ній не можливо встановити взаємне розміщення цих елементів симетрії. Перевагою міжнародного символу ТГС є те, що він значно компактніше і по написанню символу можна встановити взаємне розміщення елементів симетрії, якщо знати теореми про комбінації операцій симетрії та правила установки системи координат в кожній системі. В міжнародному символі кожної ТГС пишуться не всі, а тільки основні, так звані породжуючі елементи симетрії, а „породжені” елементи симетрії, які можна вивести із комбінацій породжуючих елементів, не пишуться. В якості породжуючих елементів симетрії перевага надається площинам симетрії.

В літературі по кристалографії прийняті наступні міжнародні символи, або так звані символи Германа-Могена:

n – вісь симетрії n -го порядку;

\bar{n} – інверсійна вісь симетрії n -го порядку;

m – площина симетрії;

nm – вісь симетрії n -го порядку та n площин симетрії, що проходять вздовж неї;

n/m ; $\frac{n}{m}$ – вісь симетрії n -го порядку та площина симетрії, перпендикулярна до неї;

$n2$ – вісь симетрії n -го порядку та n осей 2-го порядку, перпендикулярних до неї;

$n/m\bar{m}$; $\frac{n}{m}\bar{m}$ – вісь симетрії n -го порядку та площина симетрії, перпендикулярна до неї, та n площин симетрії, що проходять вздовж неї.

У символі ТГС зміст букви або цифри, що означає елемент симетрії, залежить від того, на якій позиції в символі вона поставлена. Правила запису міжнародних символів ТГС та правила кристалографічної установки зведені в таблиці 7.4. В міжнародній символіці ТГС, що відносяться до середньої та вищої категорії, розрізняють „координатні” елементи симетрії, що проходять вздовж координатних площин (осей), та „діагональні” – що проходять по бісектрисам кутів між координатними площинами (осями). Так в кристалах середньої категорії на першому місці стоїть головна вісь симетрії, на другому – координатні, а на третьому – діагональні. В кристалах вищої категорії (кубічна сингонія) на другому місці стоїть 3, що дозволяє відрізнити ТГС цієї сингонії від тригональних кристалів (див. табл.7.4).

Правила запису міжнародних символів ТГС та правила кристалографічної установки зведені

Категорія	Сингонія	Позиція в символі		
		1-ша	2-га	3-тя
Нижча	Триклинна	Один символ 1 або $\bar{1}$		
	Моноклінна	Один символ: вісь 2 паралельна Y , або m перпендикулярна Y , або $2/m$ з тими ж орієнтаціями 2 та m (1-ша установка), або вісь 2 паралельна Z , або m перпендикулярна Z , або $2/m$ з тими ж орієнтаціями 2 та m (2-га установка)		
	Ромбічна	вісь 2 вздовж X , або m перпендикулярна X , або $2/m$ з тими ж орієнтаціями	вісь 2 вздовж Y , або m перпендикулярна Y , або $2/m$ з тими ж орієнтаціями	вісь 2 вздовж Z , або m перпендикулярна Z , або $2/m$ з тими ж орієнтаціями
Середня	Тригональна	Головна вісь	осі 2 вздовж X, Y, U або m перпендикулярні їм	Діагональні елементи
	Гексагональна		осі 2 вздовж X, Y або m перпендикулярні їм	
	Тетрагональна		осі 2 вздовж X, Y або m перпендикулярні їм	
Вища	Кубічна	Координатні елементи	3	Діагональні елементи

7.3.3. Символ Шенфліса ТГС

Інша символіка, хоча і менш зручна, що часто використовується у фізиці твердого тіла, рентгеноструктурному аналізі, оптиці є символіка Шенфліса. Використовують наступні позначення:

C – одна вісь симетрії;

S – дзеркально-поворотна вісь симетрії;

D – вісь симетрії і осі 2, що перпендикулярні їй;

індекси біля осей v – вертикальні, h – горизонтальні, d – діагональні площини симетрії;

T, O – набір осей кубічного тетраедра та октаедра.

Повний набір позначень ТГС, що враховує комбінації точкових елементів симетрії, виглядає наступним чином:

C_n – одна вертикальна вісь симетрії порядку n ;

C_{nv} – одна вертикальна вісь симетрії порядку n та n площин симетрії, що проходять вздовж неї;

C_{nh} – одна вертикальна вісь симетрії порядку n та перпендикулярна площина симетрії

D_n – одна вертикальна вісь симетрії порядку n та n осей 2-го порядку, що перпендикулярні їй;

D_{nh} – одна вертикальна вісь симетрії порядку n та n площин симетрії вздовж неї, n осей 2-го порядку та площина симетрії, що перпендикулярні їй;

S_n – одна вертикальна дзеркально-поворотна вісь симетрії порядку n ;

$V=D_2$ – три взаємно-перпендикулярні осі симетрії порядку 2;

$V_h=D_{2h}$ – три взаємно-перпендикулярні осі симетрії порядку 2 та площини, перпендикулярні їм;

$V_d=D_{2d}$ – три взаємно-перпендикулярні осі симетрії порядку 2 та діагональні площини;

T_d – осі симетрії тетраедра та діагональні площини;

T_h – осі симетрії тетраедра та координатні площини;

O_h – осі симетрії октаедра та координатні площини.

Питання для самоконтролю

1. Скільки є точкових груп симетрії?
2. Як розподілені ТГС по сингоніям?
3. Як позначаються елементи симетрії та їх комбінації в Міжнародній символіці?
4. Як позначаються елементи симетрії та їх комбінації в символіці Шенфліса?
5. Як визначити належність того чи іншого символу ТГС певній сингонії?

7.4. Просторові групи симетрії

7.4.1. Двісті тридцять просторових груп симетрії

Просторовою групою симетрії (ПГС) називається вся сукупність комбінацій елементів симетрії кристалічних структур.

В ПГС входять ґратки Браве та точкові елементи симетрії, а також площини ковзного відбивання та гвинтові осі. Всього існує 230 ПГС. Задача виведення їх складна. Для цього потрібно взяти певну ТГС і додати до неї відповідну ґратку Браве, що може бути в тій сингонії, що належить ТГС. Взагалі то кожній ТГС відповідає декілька ПГС. З ПГС досить легко одержати ТГС. Для цього слід прибрати всі трансляції, внаслідок чого всі площини ковзного відбивання стануть звичайними площинами симетрії, а гвинтові осі – обертовими осями, а потім сумістити всі елементи симетрії в одну точку.

Не розглядаючи конкретно всі просторові групи симетрії, приведемо лише їх розподіл по сингоніям (див. табл. 7.5).

Розподіл відомих кристалів по ПГС досить не рівномірне. Більшість відомих кристалічних структур описуються 3-ма-4-ма десятками ПГС. В деяких із них ще й досі немає представників.

Таблиця 7.5
Розподіл ПГС по сингоніям

Сингонія	Триклинна	Моноклінна	Ромбічна	Тетрагональна	Гексагональна, тригональна	Кубічна
Кількість ПГС	2	13	59	68	52	36

7.4.2. Міжнародний символ ПГС

Міжнародний символ ПГС досить подібний до символу ТГС. На першому місці у нього стоїть тип ґратки Браве, а інші три позиції практично відповідають позиціям, що використовують у символіці ТГС (див. табл. 7.4) з тією лише відмінністю, що замість обертових осей та дзеркальної площини на цих позиціях можуть стояти гвинтові осі та площини ковзного відбивання, відповідно.

Якщо в одному напрямку є і площини дзеркального відбивання, і площини ковзного відбивання, то в символ групи вводиться позначення простої площини m . Якщо в одному напрямку є і площини, і осі, то в символі вказується площина. Якщо на якійсь позиції немає елемента симетрії, то пишуть цифру 1.

В символі ПГС досить важливо розрізняти координатні та діагональні елементи симетрії, оскільки відповідно теоремам про комбінації просторових елементів симетрії вони породжують різні елементи симетрії.

Приведемо деякі приклади.

$P1$ – триклинний кристал з примітивною коміркою;

Pm – моноклінний кристал з однією лише площиною симетрії та примітивною коміркою;

$Pnc2$ – ромбічний кристал з примітивною коміркою з площинами ковзного відбивання типів n та c , перпендикулярних осям X та Y , відповідно, та віссю 2 вздовж осі Z ;

$I4mm$ – тетрагональний кристал з об'ємноцентрованою коміркою та координатними і діагональними площинами симетрії;

$R\bar{3}c$ – тригональний кристал з ромбоедричною коміркою, інверсійною віссю 3 та ковзними площинами типу c вздовж неї;

$Fm\bar{3}m$ – кубічний кристал з гранецентрованою коміркою, координатними та діагональними площинами симетрії;

$P6$ – гексагональний кристал з єдиною віссю 6 вздовж осі Z .

В символіці Шенфліса ПГС характеризується номером, що додається до ТГС. По цій символіці неможливо встановити симетрію ПГС. Тому потрібно звертатися до відповідних таблиць, що містять і міжнародні символи ПГС.

7.4.3. Правильна система точок

Правильною системою точок називається сукупність симетрично еквівалентних позицій (точок), пов'язаних між собою симетричними перетвореннями просторової групи. Правильну систему точок можна одержати із однієї точки, застосувавши до неї всі операції симетрії, властиві даній ПГС.

Правильна система точок характеризує геометричні закони просторового розміщення структурних одиниць в кристалі. Інформація про правильну систему точок необхідна для того, щоб встановити кількість атомів різного сорту, що можуть бути розміщені в елементарній комірці. Оскільки всі точки даної правильної системи можуть бути суміщені між собою шляхом симетричних перетворень, то цілком очевидним є той факт, що атоми різного сорту не можуть займати одну систему.

Для правильної системи точок існують такі поняття, як *окрема* та *загальна позиція*. *Окрема позиція*, а відповідно і *окрема система точок*, одержується в тому випадку, якщо вихідна точка лежить хоча б на одному з елементів симетрії або розміщена на рівних відстанях від однакових елементів симетрії. *Загальна позиція*, а отже і *загальна система точок*, одержується в тому випадку, якщо вихідна точка не розміщена на жодному елементі симетрії і знаходиться не на рівних відстанях від однакових елементів симетрії.

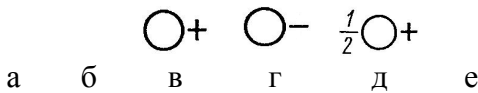


Рис.7.2. Стандартні зображення симетрично-еквівалентних точок: а) вихідна точка; б) дзеркально-симетрична точка; в,г) точка, що знаходиться над площиною плану (в) та під ним (г), д) точка, що знаходиться над площиною плану на відстані $1/2$ періоду трансляції; е) дві точки, одна над другою.

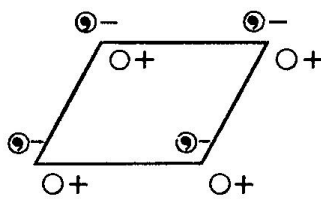


Рис.7.3. План ПГС $P\bar{1}$

Для кожної правильної системи точок важливим є таке поняття як *кратність*.

Кратністю правильної системи точок називається число точок, симетрично еквівалентних одна одній, що належать одній елементарній комірці.

Для того, щоб знайти всі положення симетрично-еквівалентних позицій використовують *план просторової групи симетрії*. *Планом ПГС* називається проекція всіх елементів симетрії, що належать одній елементарній комірці, на координатну площину XOY .

Для позначень симетрично еквівалентних позицій використовують стандартні позначення, що зображені на рис.7.2, а кожна система еквівалентних точок позначається малою латинською буквою.

Розглянемо приклади знаходження правильної системи точок для деяких ПГС.

На рис.7.3 зображено план ПГС $P\bar{1}$ - кристала моноклінної сингонії з одним лише елементом симетрії – центром інверсії. Відповідно з теоремами про комбінації елементів симетрії цей центр симетрії буде знаходитися в кожному вузлі сітки, в середині ребер, центрах граней та центрі примітивної комірки. Точка в загальній позиції (x, y, z) повториться в межах комірки в точку $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$. Таким

чином, матимемо дві точки, що приходяться на одну комірку, тобто систему еквівалентних позицій з кратністю 2. Точка, що лежить на будь-якому центрі інверсії, точка в окремій позиції, не повториться в комірці, тобто її кратність буде рівна 1. Повна система симетрично-еквівалентних позицій виглядатиме наступним чином:

$$1: (a) 000, (b) 00\frac{1}{2}, (c) 0\frac{1}{2}0, (d) \frac{1}{2}00, (e) \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, (f) \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, (h) 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, (g) \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$2: (i) xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}.$$

В цих позначеннях попереду стоїть цифра, що відповідає кратності, а далі йде перелік симетрично-еквівалентних позицій. Для позицій з кратністю 1 враховано розміщення точок на різних центрах інверсії.

7.4.4. Інтернаціональні таблиці по структурній кристалографії

Всі відомості про 230 ПГС містяться в довіднику „Міжнародні таблиці по структурній кристалографії” (International Table for X-Ray Crystallography; Vol. I, II, Berlin, 1935; Vol. I, II, III, Birmingham, 1952, 1959, 1962, 1969). В цих таблицях наведені міжнародні символи кожної ПГС, їх символ Шенфліса, породжуюча ТГС, план ПГС із зображенням всіх елементів симетрії, правильні системи точок та координати еквівалентних позицій, стандартний спосіб установки кристалів (стандартний спосіб вибору кристалографічної системи координат).

Питання для самоконтролю

1. Що таке просторова група симетрії?
2. Скільки є просторових груп симетрії?
3. Як одержати ПГС?
4. Які особливості міжнародного символу ПГС?
5. Що таке «план ПГС»?
6. Що таке «кратність»?
7. Яка відмінність між «загальною» та «окремою» позиціями?
8. Наведіть стандартні зображення симетрично-еквівалентних точок.
9. Де містяться дані про ПГС?

VIII. Елементи кристалохімії

8.1. Координаційне число та координаційний багатогранник.

Координаційним числом (КЧ) певного атома (іона) називається число однотипних сусідніх атомів (іонів) в кристалічній структурі. Багатогранник, що одержується шляхом з'єднання центрів цих найближчих атомів або іонів прямими лініями називається координаційним багатогранником (КБ). Атом, для якого будується КБ, знаходиться в центрі багатогранника. Форма КБ не пов'язана з формою кристалу, або елементарної комірки.

Деякі типи координаційних багатогранників зображені на рис.8.1.

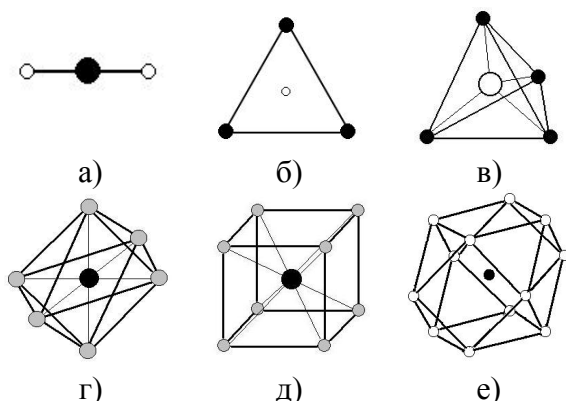


Рис.8.1. а) КЧ=2, КБ – гантель; б) КЧ=3, КБ – трикутник; в) КЧ=4, КБ – тетраедр; г) КЧ=6, КБ – октаедр; д) КЧ=8, КБ – куб; е) КЧ=12, КБ – кубооктаедр.

Питання для самоконтролю

1. Що таке координаційне число?
2. Чим утворюється координаційний багатогранник?
3. Приведіть приклади координаційних багатогранників. Які у них координаційні числа?

8.2. Атомні та іонні радіуси

8.2.1. Поняття про атомні та іонні радіуси та їх визначення

В геометричній кристалографії частинки, з яких складається кристал, розглядаються як точки. Проте існує ще один з підходів до опису кристалічних структур, що розглядає атоми або іони як жорсткі сфери радіусом r_i , що щільно прилягають одна до іншої. Тоді постає питання: яким чином можна одержати величини r_i ?

У випадку кристалів, що складаються з однотипних атомів, а такими кристалами є переважно метали та деякі типи ковалентних кристалів, розрахунок проводиться з чисто геометричних міркувань по відомих параметрах комірки такого кристалу. Останні визначають дифракційними методами, наприклад, методом рентгенівської дифракції.

Принцип розрахунку для ГЦК комірки зображено на рис.8.2. В цьому випадку положення атомів зображують сферами однакових радіусів і розглядають переріз комірки площиною, у якій існує ряд упакованих таких сфер. Для ГЦК комірки така площина є площиною типу (100) з напрямком $[110]$. Отже, з рис.8.2 видно, що:

$$4r_a = a\sqrt{2}, \quad (8.1)$$

де r_a – радіус атома з якого складається структура, a – параметр комірки.

Звідси:

$$r_a = (\sqrt{2}/4)a. \quad (8.2)$$

У випадку іонів принцип розрахунку майже такий же. Так на рис.6.3 зображено подібний переріз з двох типів іонів: катіону та аніону. В такому випадку матимемо:

$$2r_k + 2r_a = a\sqrt{2}, \quad (8.3)$$

де r_a – радіус аніону, r_k – радіус катіону.

Але, як видно з рівняння (8.3), для визначення радіусів елементів в іонізованому стані потрібно знати радіус якогось з іонів. Для цього використовують радіуси іонів зі стійким ступенем іонізації. Такими

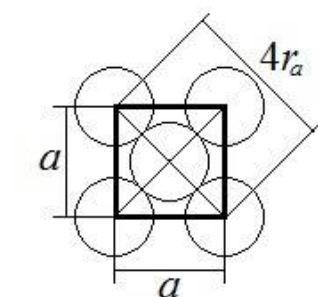


Рис.8.2. Площина (100) в ГЦК комірни з однакових атомів.

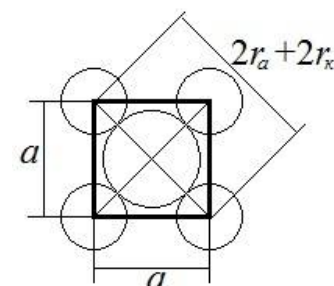


Рис.8.3. Переріз площиною (100) структури, що складається з катіону та аніону.

іонами є іон кисню O^{2-} та іон фтору F^{-1} , які крім всього ще й утворюють велику кількість однотипним з'єднань. Радіуси цих іонів можна визначити іншими методами, наприклад, методом молекулярної рефракції.

Тепер, наприклад, якщо по радіусу іона O^{2-} по структурам ряду окислів отримати радіуси катіонів, то по ним можна визначити радіуси інших аніонів зі ступенем іонізації -2 , якщо відома структура утвореної з катіоном сполуки. Подібним чином можна одержати дані по радіусам катіонів та аніонів з іншою ступенем валентності.

Оскільки значення радіусів катіонів та аніонів, що визначаються по структурним даним, залежатиме від прийнятих радіусів аніонів O^{2-} та F^{-1} , то отримана система іонних радіусів залежатиме від їх початкових значень. Існують декілька систем іонних радіусів в яких радіус іона O^{2-} лежить в межах від 0,132 до 0,140 нм. Серед них найбільш відомими є системи Полінга та Гольшмідта, Бокія та Белова та ряд інших. Оскільки радіус аніона O^{2-} в них відрізняється на 0,008 нм, то відповідну різницю матимуть і радіуси інших іонів. В такому випадку при розрахунках слід використовувати значення лише іонних радіусів з однієї системи.

Цілком зрозуміло, що зображення металічних атомів, або іонів у вигляді кульок певного радіусу – це певна математична абстракція. Насправді, металічні та іонні радіуси – це певні ефективні параметри, що відображають взаємодію між атомами або іонами, тобто є певним ефективним радіусом взаємодії. Для металів характерним є металічний зв'язок, а для іонів – іонний зв'язок. Можна розглянути певні радіуси взаємодії і в кристалах з ковалентним зв'язком. Цілком зрозуміло, що такі ефективні радіуси взаємодії будуть визначатися не тільки її характером, але і залежатимуть від координаційного числа структури, із якої ці радіуси визначаються.

Таблиця 8.1.
Поправочні коефіцієнти для структур з різними координаційними числами.

КЧ	Поправочний коефіцієнт	
	металічний радіус	іонний радіус
16	1,02	-
14	1,01	-
12	1,00	1,12
8	0,98	1,03
6	0,96	1,00
4	0,88	0,94

Зазвичай, іонні радіуси визначають із структур оксидів з КЧ=6, а металічні – для ГЦК структури з КЧ=2. Для інших типів структур вводяться поправочні коефіцієнти, що наведені в табл. 8.1.

Загальні закономірності змін іонних та металічних радіусів слідує періодичності системи Менделєєва. Виключення складають лантаноїди та актиноїди, для яких

характерне так зване лантаноїдне та актиноїдне стиснення. Ефективний радіус залежить від атомного номера та ступені іонізації, а їх загальна тенденція змін підпорядкована наступним закономірностям:

1. В середині одного вертикального ряду періодичної системи радіуси іонів з однаковим зарядом збільшуються зі збільшенням номера елементу внаслідок зростання числа електронних оболонок. Приклад наведено в табл.8.2.
2. Для одного і того ж елементу іонний радіус зростає зі збільшенням від'ємного заряду і зменшується зі збільшенням додатного (див. табл.8.2).

Таблиця 8.2.

Атомні та іонні радіуси в порядку зростання номеру елементу з різним ступенем іонізації..

Атом або іон	Li	Na	K	Rb	Cs	Li^{+}	Na^{+}	K^{+}	Rb^{+}	Cs^{+}
Радіус, нм	0.156	0.186	0.223	0.236	0.255	0.070	0.098	0.133	0.152	0.170
Атом або іон	Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Si^{4-}	Si	Si^{4+}	Pb^{4-}	Pb	Pb^{2+}	Pb^{4+}
Радіус, нм	0.126	0.080	0.067	0.198	0.118	0.040	0.215	0.174	0.118	0.070

Питання для самоконтролю

1. Які підходи до опису кристалічних структур ви знаєте?
2. Як розраховуються атомні радіуси у випадку однотипних атомів?
3. Який принцип розрахунку іонних радіусів?
4. Чим обумовлено існування різних систем атомних та іонних радіусів?
5. Чи залежать атомні та іонні радіуси від координаційного числа?
6. Які загальні закономірності змін атомних та іонних радіусів в періодичній системі?

8.2.2 Межі стійкості кристалічних структур з іонним зв'язком

Іонний зв'язок по своїй природі це чисто електростатичний зв'язок, що обумовлений взаємодією іонів з різним зарядом. Такий зв'язок є не направлений, характеризується сферичною симетрією. Різні іонні радіуси аніонів та катіонів дають можливість зрозуміти, чому різні кристали з таким типом зв'язку утворюють різні кристалічні структури. Для прикладу, основна структура кристалу NaCl є ГЦК структура, в якій кожен із іонів утворює навколо себе КБ з інших типів іонів з КЧ=6, CsCl – має основний тип структури з примітивною коміркою, в якій кожен з іонів оточений КБ з КЧ=8. Обумовлено це тим, що для кристалів зі значною долею іонного типу зв'язку розміщення іонів, тобто тип кристалічної структури значною мірою визначається не тільки характером сил

зв'язку, але і співвідношенням радіусів катіонів та аніонів та їх поляризацією.

Іонні структури стійкі, якщо кожен іон торкається тільки з протилежно зарядженим іоном (рис.8.4,а). Плоска схема, показана на рис.8.4,б, визначає межі стійкості структури: аніони (зазвичай від'ємні іони з більшим

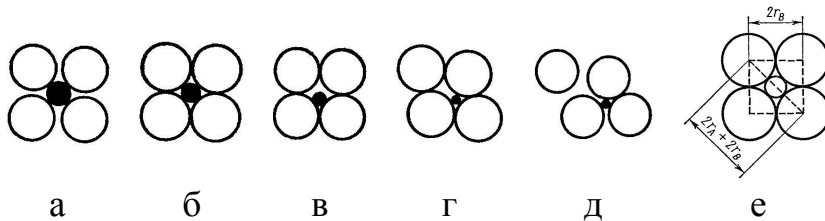


Рис.8.4. Схема, що ілюструє стійкість іонних структур (а-д) та схема для визначення граничного відношення r_A/r_B .

радіусом) торкаються один одного та з катіоном. Якщо катіон ще менше (рис.8.4,в,г), то структура стає нестійкою, і сили відштовхування однойменно заряджених іонів викликають перебудову структури до більш стійкої (рис.8.4,д) з іншим координаційним числом (КЧ). Граничне відношення радіусу катіону r_A до радіусу аніону r_B , яке відділяє різні типи структур, можна знайти з чисто геометричних міркувань за схемою, зображеною на рис.8.4,е. Із креслення видно, що для нижньої межі стійкості структури справедливим є вираз:

$$2r_A + 2r_B = 2r_B \sqrt{2} \quad , \quad (8.4)$$

звідси

$$r_A / r_B = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41 \quad , \quad (8.5)$$

Отже, якщо відношення r_A/r_B є більшим за 0,41, то стійкою виявляється структура з КЧ=4 (рис.8.4,а), якщо ж це відношення менше за 0,41, то проходить перебудова до структури з меншим, тобто з КЧ=3 (рис.8.4,д). Подібний розрахунок можна провести і для різних типів об'ємних структур.

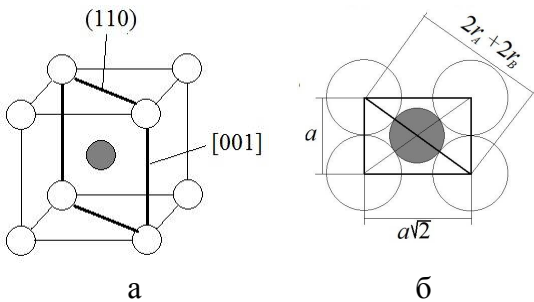


Рис.8.5. Кристалічна комірка CsCl з КЧ=8 (а) та граничний випадок існування цієї структури (б).

Для прикладу, на рис.8.5,а зображена кристалічна комірка CsCl з КЧ=8. Це примітивна комірка. Розглянемо випадок, коли комірку центрує іон з меншим розміром, тобто катіон. Граничний випадок існування такої структури отримаємо, якщо розглянемо переріз комірки площиною (110). Два аніони почнуть дотикатися в напрямку [001] (див. рис.8.5,б). Зваживши на те, що $a=2r_B$, з прямокутного трикутника матимемо:

$$2r_A + 2r_B = 2r_B \sqrt{3} \quad , \quad (8.6)$$

звідси

$$r_A / r_B = \sqrt{3} - 1 \approx 0,73 \quad . \quad (8.7)$$

Отже, якщо відношення r_A/r_B буде меншим за 0,73, то структура стає не стійкою (аніони почнуть перетинатися) і слід очікувати перебудову до нової структури з меншим КЧ. Для об'ємного випадку це структура з КЧ=8.

На рис.8.6 зображено кристалічну структуру NaCl. Розглянувши межі катіона, що на рис.8.6 обведені квадратом, для граничного випадку отримаємо схему,

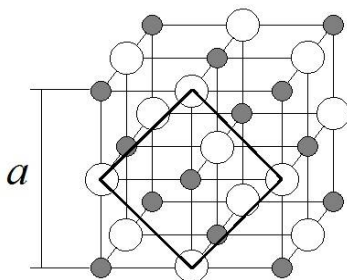


Рис.8.6. Кристалічна структура NaCl

що зображена на рис.8.4. Ця схема була розглянута для модельного прикладу плоскої структури, але вона аналогічна і для визначення меж стійкості об'ємної структури з КЧ=6. З рівняння (8.5) слідує, що граничному випадку для структури NaCl відповідає відношення $r_A/r_B \approx 0,41$.

Розглянемо, чи відповідає цим межам різні структура таких двох кристалів.

Для CsCl відношення $r_A/r_B = 0,165/0,181 \approx 0,91 > 0,73$. Для NaCl $r_A/r_B = 0,098/0,181 \approx 0,54$. Отже для цього випадку $0,41 < r_A/r_B < 0,73$. Тобто, геометричний фактор цілком адекватно пояснює, чому подібні з'єднання утворюють різні структури.

Таблиця 8.3.

Межі стійкості кристалічних структур з різними координаційними числами (КЧ) та кристалічні багатогранники (КБ), що відповідають їм.

r_A/r_B	КЧ	КБ
0,00-0,15	2	Гантель
0,15-0,22	3	Трикутник
0,22-0,41	4	Тетраedr
0,41-0,73	6	Октаedr
0,73-1,00	8	Куб

Аналогічний розрахунок можна провести і для інших типів іонних структур. Граничні співвідношення для них наведені в табл.8.3. Відмітимо, що існування структури з $r_A/r_B = 1$ відповідає структурі з КЧ=12.

Для тих порівняно не багатьох кристалічних структур, в яких $r_A > r_B$, граничні співвідношення повинні бути замінені на зворотні.

Слід зважити на ту обставину, що модельні уявлення про іони, як жорсткі сфери є досить грубим. Насправді залежно від розміру іона та його заряду іони по різному поляризуються в електростатичному полі кристалічної структури. Детально це питання обговорювати не будемо, але слід враховувати цю обставину при такого роду розрахунках, оскільки поляризація може певним чином змінити межі

існування тої чи іншої структури. Так, для прикладу, для кристалічної структури NaCl, реальна межа стійкості є $0,32 < r_A/r_B < 0,71$.

Крім цього, внаслідок різного розміру аніонів та катіонів матиме місце і різна зміна їх іонних радіусів під дією зовнішніх чинників. Так, для прикладу, прикладання всестороннього гідростатичного тиску зменшить радіус аніону, як іону з більшим радіусом, сильніше, ніж катіону. Якщо відношення r_A/r_B знаходиться поблизу критичного значення, то більша зміна r_B може призвести до збільшення цього відношення за критичне r_A/r_B , що призведе до ущільнення структури, тобто прикладання всестороннього тиску обумовить перехід до структури з більшим КЧ. Нагрівання ж може призвести до перебудови до структури з меншим КЧ, оскільки термічне розширення іону з більшим розміром буде сильнішим. Зокрема, NaCl з КЧ=6 при дуже великих тисках перетворюється в структуру з КЧ=8, тобто структуру, що має CsCl. А CsCl зі структурою з КЧ=8 при нагріванні трансформується в ГЦК структуру, подібну NaCl, з КЧ=6.

Питання для самоконтролю

1. Поясніть існування граничних співвідношень іонних радіусів, що визначають існування різних типів структур.
2. Розрахуйте граничні співвідношення іонних радіусів для структури CsCl та NaCl.
3. Які граничні співвідношення іонних радіусів для структур з різними координаційними числами?
4. Що, крім геометричного фактору, впливає на межі стійкості?
5. Які загальні тенденції змін меж стійкості внаслідок температурного впливу та всестороннього стиснення?

8.3. Принцип щільності пакування

Стискуваність кристалічних тіл дуже невелика, а дія сил відштовхування зменшується з ростом відстані між взаємодіючими частинками досить швидко. Тому слід очікувати, що кристалічний простір організований досить компактно. На користь цього є і той, досить добре відомий факт, що одним із факторів, що зменшує потенціальну енергію є максимальне зближення структурних одиниць та максимально щільне їх пакування. Тенденція до створення найщільнішого пакування властива всім типам кристалічних структур, але найсильніше вона виражена в металічних

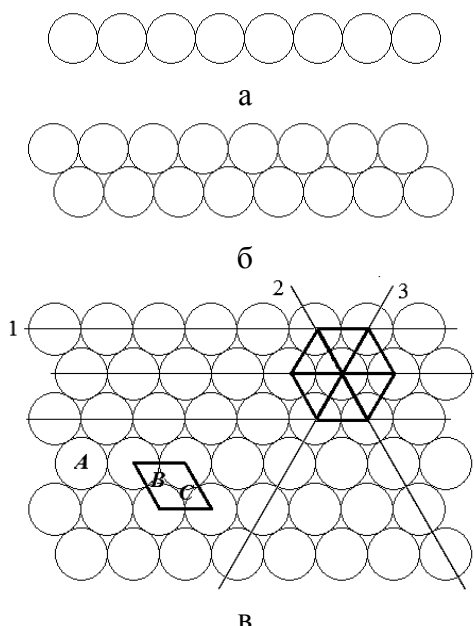


Рис.8.7. Щільно-пакований вузловий ряд (а), два щільно-пакованих вузлових ряди (б) та щільно-пакована плоска сітка (в).

3. Оскільки шість трикутників, вершини яких прилягають до центра однієї сфери, утворюють рівносторонній шестикутник, то через центри куль будуть проходити осі 6. Елементарна комірка такої щільно-пакованої структури є ромб, сторона якого рівна діаметру кулі, а кути є рівні 60° та 120° . Якщо позначити положення куль через *A*, то в межах такої елементарної комірки знаходяться дві лунки, позначені на рис.8.7,в літерами *B* та *C*.

Цілком зрозуміло, що для утворення найщільнішого об'ємного пакування рівновеликих сфер повинна бути зайнята найбільша кількість лунок. Але оскільки відстань між лунками *B* та *C* є менша, ніж діаметр сфери, то наступний щільно пакований шар повинен займати лише одну з типів лунок, тобто *B* або *C*. Така ситуація виникає при укладці і наступного шару, тобто, наступний шар призводить до двох можливих укладок щільно пакованого шару. Тому існує нескінченна множина можливостей пакування шарів, але не зважаючи на це, щільність заповнення простору, або коефіцієнт компактності, що визначається як відношення об'єму, зайнятого кулями, до загального об'єму, що займають кулі та порожнини, складає 74,05%. Координаційне число для всіх щільних упаковок є рівним 12.

Однак серед великого числа реальних кристалічних структур число таких пакувань обмежена. Найчастіше зустрічається *найщільніша гексагональна* або *гексагональна щільна упаковка* (ГЩУ) (рис.8.8,а) та *найщільніша кубічна* або *гранецентрована кубічна* (ГЦК) (рис.8.8,б) упаковки. В ГЩУ структурі порядок пакування наступний: *ABABAB...* або *ACACAC...*. В кубічній упаковці щільно паковані структури розміщуються перпендикулярно напрямку $[111]$ в ГЦК ґратці і пакування шарів має вигляд *ABCABCABC...*.

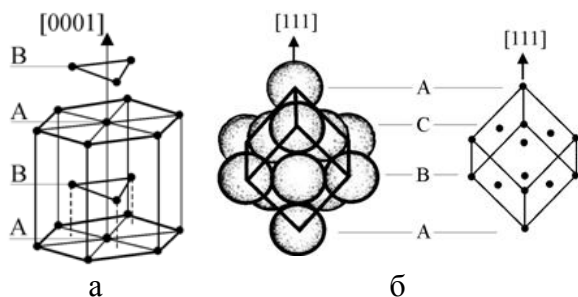


Рис.8.8. Гексагональна щільна упаковка (а) та гранецентрована кубічна упаковка (б).

та іонних кристалах, що мають не направлений зв'язок, а атоми або іони можна вважати в них сферичними. Розглянемо можливості компактної укладки куль однакового розміру.

Щільно-пакований вузловий ряд – це ряд рівновеликих куль, укладених так, що їх центри лежать на одній прямій (рис.8.7,а). Такий ряд можливий лише як трансляційний. Паралельний йому такий же трансляційний ряд утворить найщільніше пакування, якщо кулі цього ряду будуть розміщені в проміжки між сусідніми сферами першого ряду (рис.8.7,б). Причому, спосіб утворення найщільнішого пакування в цьому випадку є єдиний.

Продовживши далі таку побудову, отримаємо щільно паковану плоску сітку (рис.8.7,в). В такій плоскій сітці крім щільно-пакованого ряду 1, що був використаний для побудови, є ще два щільно-паковані ряди 2 та 3 (див. рис.8.7,в). Кут між парою таких трьох щільно-пакованих напрямків складає 60° . Такі вузлові щільно-паковані ряди розіб'ють сітку на рівносторонні трикутники, вершинами яких є центри куль, а центрують їх лунки, утворені трьома сусідніми сферами. Досить добре видно, що через центр такої лунки проходить вісь

Для використання принципу щільного пакування в якості моделі структури кристалів необхідно враховувати число та вигляд пустот, що оточують кожен атом. В плоскому шарі на кожную кулю приходить дві трикутні пустоти (лунки), а в просторі кожную кулю оточують пустоти двох типів: тетраедричні та октаедричні.

Якщо трикутну пустоту плоского шару, утворену трьома кульками, прикрити зверху четвертою кулею, то пустота буде розміщена між кулями, центри яких утворюють правильний

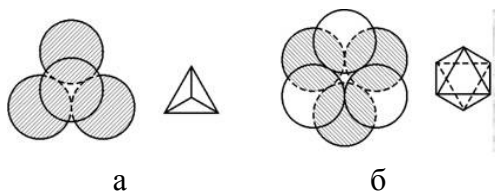


Рис.8.9. Тетраедрична (а) та октаедрична (б) пустоти в щільних упаковках.

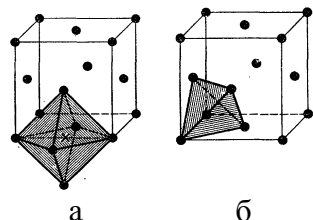


Рис.8.10. Октаедрична (а) та тетраедрична (б) пустоти в ГЦК структурі.

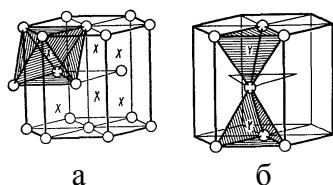


Рис.8.11. Октаедрична (а) та тетраедрична (б) пустоти в ГЦУ структурі.

структури є менш щільними. Наприклад, щільність заповнення ОЦК структури складає 68%, а КЧ=8, для примітивної – 52% з КЧ=6. Відповідно є різна в них кількість, розмір та форма утворених пор.

Питання для самоконтролю

1. Як можна утворити щільно-пакований ряд?
2. Які основні елементи та симетрія щільно-пакованої плоскої сітки?
3. Які дві можливості є утворення об'ємної щільно-пакованої структури? Яким кристалічним структурам вони відповідають?
4. Яка послідовність розміщення шарів у ГЦК- та ГЦП-структурах?
5. Які пори можна виділити у щільно-пакованих структурах? Яка їх кількість та їх розміри?
6. Які загальні принципи прогнозування існування бінарних та потрійних з'єднань у щільно-пакованих структурах?

8.4. Структурні типи кристалів

8.4.1. Поняття про структурні типи

Структура кристалу – це конкретне розміщення частинок в просторі. Для того, щоб описати структуру того чи іншого кристалу потрібно вказати вид та розмір частинок та відстані між ними. Проте просторове розміщення елементів у багатьох кристалах досить подібне, а відрізняються вони лише лінійними розмірами векторів трансляцій елементарної комірки та величинами тих базисних кутів, що є змінними для деяких систем та сингоній, то опис конкретних кристалічних структур в

тетраедр. Така пустота називається *тетраедричною* (рис.8.9,а). Якщо пустота другого шару розміщена над пустотою першого шару, то такі пустоти виявляться утвореними кулями, центри яких є вершинами трикутниками, розвернутими на 180° . Така пустота буде оточена шістьма кулями, що розміщуються по вершинам октаедра. Відповідну пустоту називають *октаедричною* (рис.8.9,б). На N куль, що утворюють щільне пакування, припадає N октапор та $2N$ тетрапор.

Розміщення тетраедричних пор та октаедричних пор в ГЦК-упаковці зображено на рис.8.10, а для ГЦУ – на рис.8.11.

Якщо прийняти, що радіус кулі, що утворює щільну упаковку є рівним R , то радіус сфери r , що можна вписати в октапору, складає:

$$r_o = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0.414R. \quad (8.8)$$

Для тетрапори матимемо:

$$r_t = R(\sqrt{3/2} - 1) \approx 0.225R. \quad (8.9)$$

На основі принципу щільного пакування можна прогнозувати існування бінарних та потрійних з'єднань. Так, якщо більші за розміром атоми A утворюють щільне пакування, то можна припустити, що менші за розміром атоми B та C можуть розміщатися у відповідних порах. Причому їх розмір повинен бути меншим або рівним розміру пор. Якщо припустити, що атоми B розміщені в тетрапорах з ймовірністю заповнення α , а атоми C займають октапори з ймовірністю заповнення β , то хімічна формула кристалу може бути записана як $A_N B_{2N\alpha} C_{N\beta}$.

Щільно паковані шари утворені трьома щільно пакованими рядами. Але можливі випадки, коли в площина утворена двома щільно пакованими рядами. В такому випадку можна одержати примітивну та об'ємну кубічні структури. Такі

кристалографії замінюється описом *структурних типів*. В конкретному *структурному типі* вказується лише відносне розміщення частинок (атомів або атомних груп, іонів), а не абсолютні відстані між ними. В такому випадку опис певної кристалічної структури значно полегшується, оскільки для того, щоб її охарактеризувати досить вказати структурний тип та розміри кристалу.

Досить часто структурний тип називається деяким типом кристалу, наприклад, структурний тип міді, магнію, NaCl, CsCl, та інші. Проте існує міжнародний символ структурного типу. Він складається із прописної латинської літери, великої курсивної цифри і може мати верхній та нижній індекс. Літера вказує на належність структурного типу певній групі кристалів. Вона фактично визначає стехіометрію (склад) структурного типу. Прийнята наступна класифікація груп:

A – елементи;

B – з'єднання зі стехіометрією AB (наприклад, NaCl, CsCl);

C – з'єднання зі стехіометрією AB₂ (CaF₂, TiO₂);

D – з'єднання зі стехіометрією A_nB_m (Al₂O₃);

E – з'єднання, утворені більше ніж двома сортами атомів без радикалів (CuFeS);

F – структури з'єднань з двох- або трьохатомними іонами (KCNS, NaHF₂);

G – з'єднання з чотирьох атомними іонами (CaCO₃, NaClO₃);

H – з'єднання з п'ятиатомними іонами (CaSO₄·2H₂O, CaWO₄);

L – сплави;

S – силікати.

Різновидності структурних типів у кожній групі позначаються відповідним номером (наприклад, *A1*, *A3*, *B2*). Відмітимо, що така класифікація постійно розширюється і поповнюється.

Питання для самоконтролю

1. Що таке структурний тип?
2. Що вказується в структурному типі?
3. Як позначається структурний тип?

8.4.2. Характеристика основних структурних типів

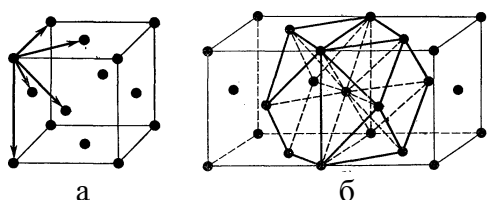


Рис.8.12. Структура міді (тип *A1*).

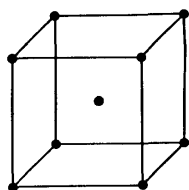


Рис.8.13. Структура вольфраму (тип *A2*).

Структура міді (тип A1)

В структурному типі міді кристалізується досить багато металів: Cu, Au, Ag, Ni, Al та інші. Всі ці метали порівняно м'які, пластичні, легко обробляються. Багато з них утворює неперервні ряди твердих розчинів, наприклад Cu-Au, Ag-Au.

Елементарна комірка міді – кубічна, гранецентрована (рис.6.12,а). На комірку припадає чотири однотипних атоми. КЧ=12, КБ – кубооктаedr (рис.6.12,б).

Просторова група симетрії: *Fm3m*. В структурі є одна правильна система точок з кратністю 4. Координати атомів в комірці, або базис: $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$.

Щільні шари утворені сімейством площин {111}, що перпендикулярні осям 3, тобто напрямкам $\langle 111 \rangle$.

Структура вольфраму (тип A2)

Структуру вольфраму мають ряд тугоплавких металів, лужних металів, атиніди: Cr, V, α -Fe, Ta, Mo, Nb, K, Cs, U, Np та інші. Крім них цю структуру мають і ряд інтерметалічних з'єднань.

Елементарна комірка вольфраму – кубічна, об'ємоцентрована (рис.6.13). На комірку припадає два атоми. КЧ=8, КБ – куб (рис.6.13).

Просторова група симетрії: *Im3m*. Координати базиса: $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$.

Структура магнію (тип A3)

В структурному типі магнію кристалізуються метали: Cd, Be, Tl, Ti та інші. Вона виявляється і для деяких інтерметалічних з'єднань, наприклад, AgCd, AgCd₃, AuCd, AuCd₃, CuCd₃, AgZn₃ тощо.

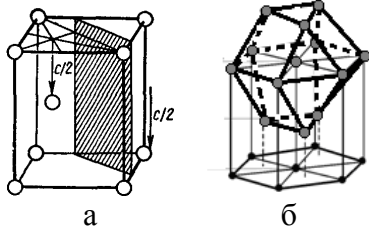


Рис.8.14. Структура магнію (тип A3).

Елементарна комірка магнію – гексагональна, примітивна (рис.8.14,а). В основі її є ромб з кутом в 120° . Її можна розділити площиною на дві трикутні призми – одна з них центрована атомом, а друга – пуста. Центровані та пусті комірки чергуються між собою. Три таких елементарних комірки утворюють гексагональну призму, що відповідає ГЦУ-пакуванню (див. рис.8.8,а). На елементарну комірку приходить два атоми. КЧ=12, КБ – гексагональний кубооктадр (рис.8.14,б).

Просторова група симетрії $P6_3/mmc$. Вісь 6_3 перпендикулярна базисній площині, в якій і знаходяться щільно-паковані шари. Координати базису: $[[000]]$, $[[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$.

Структура алмазу (тип A4)

В структурному типі алмазу кристалізуються вуглець, найважливіші елементарні напівпровідники: германій, кремній, а також модифікація Sn, так зване сіре олово.

Елементарна комірка алмазу – складна, гранецентрована кубічна (рис.8.15). Щільно-паковані шари відсутні. На елементарну комірку приходить 8 атомів: у вершинах комірки – $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$, у центрах граней – $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$, у середині комірки – $4 \cdot 1 = 4$. КЧ=4, КБ – тетрадр (рис.6.15,а).

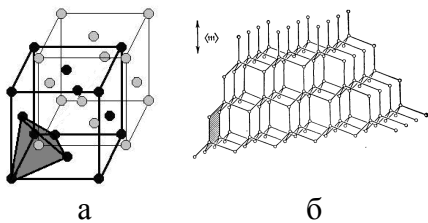


Рис.8.15. Структура алмазу (тип A4).

Просторова група симетрії $Fd3m$. Координати базису: $[[000]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]]$.

На рис.8.15,б зображено принцип пакування зі сторони площини (110) з вертикальним напрямком $\langle 111 \rangle$. На цьому рисунку чітко видно напрямки зв'язків між атомами карбону, яке відіграє суттєву роль в анізотропії механічних властивостей кристалів зі структурою алмазу. Наявність шестиграних каналів у цих шарах відіграє суттєву роль у дифузійних процесах.

Структура графіту (тип A9).

Графіт – гексагональна модифікація вуглецю, термодинамічно стійка до 1000°C . Його структура – шарувата, причому кожен з шарів побудований по одному і тому ж принципу – із гексагональних комірок (графенових шарів) (рис.8.16,а). Принцип укладки сусіднього шару такий, що один з атомів цього шару лежить навпроти центра нижнього шару. Тому структура двохшарова, з чергуванням шарів ...ABABAB... (рис.8.16,б), але на відміну від структури магнію, це не є ГЦУ-структура.

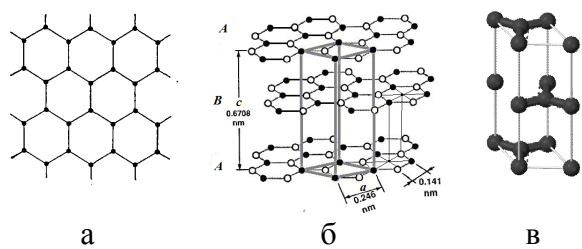


Рис.8.16. Структура графіту (тип A9).

Елементарна комірка є паралелепіпед в основі якого ромб з кутом 120° . Вона виділена на рис.8.16,б і окремо зображена на рис.8.16,в. На елементарну комірку приходить чотири атоми з різними координаційними числами. В кожному шарі є атоми з КЧ=3 та 12, а в сусідніх шарах – КЧ=3 та 2.

Просторова група симетрії $P6_3/mmc$. Координати базису: $[[000]]$, $[[\frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{3}\frac{1}{3}0]]$, $[[00\frac{1}{2}]]$.

Структура кам'яної солі NaCl (тип B1).

В структурному типі NaCl кристалізуються ряд галогенідів лужних металів (NaCl, KCl, LiF та інші), галогеніди срібла (AgCl, AgBr, AgF), оксиди перехідних металів TiO, MnO, FeO, NiO, нітриди та карбіди груп Ti та V. Структура кам'яної солі зображена на рис.8.6. Вона являє собою дві ГЦК гратки, складених з іонів Na^+ та Cl^- , що зсунуті одна відносно другої на половину просторової діагоналі.

Кожен іон оточений іонами другого сорту з КЧ=6. Просторова група симетрії $Fm3m$. В структурі є дві правильні системи точок з кратністю 4. Координати базису: $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ для одного сорту іонів та $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}00]]$, $[[00\frac{1}{2}]]$, $[[0\frac{1}{2}0]]$ – для другого.

Структура CsCl (тип B2).

Структура CsCl зображена на рис.8.5,а. Її можна розглядати, як дві примітивні кубічні комірки, складені з іонів різного сорту, та зсунутих одна відносно другої на половину просторової діагоналі.

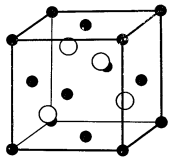
Кожен іон оточений іонами другого сорту з КЧ=8. Просторова група симетрії $Pm\bar{3}m$. Координати атомів $[[000]]$ для одного сорту іонів та $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ – для другого.

Структура сфалериту (тип B3).

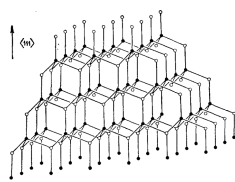
Сфалерит – це одна із структур сульфиду цинку ZnS, або як вона ще називається – цинкової обманки. Такі ж структури характерні для багатьох напівпровідникових кристалів типу $A_{II}B_{VI}$ або $A_{III}B_V$, таких як CdS, CdSe, CdTe, GaAs, GaP, InSb та інших.

Елементарна комірка сфалериту зображена на рис.8.17,а. Вона досить подібна до структури типу алмазу, але на відміну від останньої, це є дві ГЦК-комірки, одна з Zn, а друга із S, зсунутих одна відносно другої на четвертину просторової діагоналі.

Кожен іон одного сорту оточений чотирма іонами другого: КБ – тетраедр (рис.6.1,в).



а



б

Рис.8.17. Структура сфалериту (тип B3).

Просторова група симетрії $F\bar{4}3m$. Координати базису: $[[000]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$ для одного типу іонів, $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]]$ – для другого.

На рис.8.17,б зображено принцип пакування зі сторони площини (110) з вертикальним напрямком $\langle 111 \rangle$. На цьому рисунку чітко видно напрямок зв'язків між атомами Zn та S. На відміну від структури алмазу (рис.8.15,б) – це полярна структура.

Структура вюрциту (тип B4).

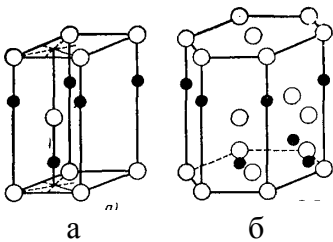
Структура вюрциту, як і структура сфалериту, одна із модифікацій ZnS.

Елементарна комірка вюрциту зображена на рис.6.18,а, а на рис.6.18,б показано, що три таких комірки утворюють правильну гексагональну призму. Отже, елементарна комірка має в основі ромб з кутом в 120° .

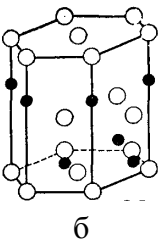
Іони одного сорту розміщені у вершинах елементарної комірки та центрують одну з тригональних призм на яку можна поділити ромбічну призму. Їх координати такі ж як і у структурі магнію, тобто: $[[000]]$, $[[\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$. Іони другого сорту розміщені в тих же тригональних призмах та на вертикальних ребрах.

Просторова група симетрії $P6_3/mmc$. На комірку приходить по два атоми кожного сорту. КБ – тетраедр, як і у структурі сфалериту (див. рис.6.1,в).

Відмінність структури вюрциту від сфалериту полягає в тому, що в сфалериті основи тетраедрів в кожному шарі орієнтовані однакові (рис.6.18,а), а у вюрциті – сусідні шари мають повернуті основи тетраедрів на 60° (рис.6.18,б).

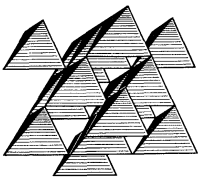


а

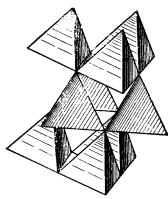


б

Рис.8.18. Структура вюрциту (тип B4).



а



б

Рис.8.19. Укладка тетраедрів у сфалериті (а) та вюрциті (б).

Питання для самоконтролю

1. Які ви знаєте основні структурні типи?
2. Опишіть основні структурні типи.
3. Які структурні типи утворюють чисті елементів?
4. Які структурні типи ви можете назвати для хімічних з'єднань?

8.5. Політипія, ізоморфізм та поліморфізм

Політипія (або політипізм) – явище, характерне для деяких щільних упаковок та шаруватих структур. Політипи – це структури, побудовані з одних і тих же шарів в різній послідовності

чергування її укладки. Параметри комірки у політипів в площині шару є незмінними, а в напрямку перпендикулярному шарам, різні, але завжди кратні відстані між найближчими шарами.

Явище політипії досить просто зрозуміти на принципі щільних упаковок однакових структур. Для випадку гексагонального пакування ми маємо чергування шарів ...*ABABAB*... для ГЦУ структури та ...*ABCABCABC*... - для ГЦК структури. В першому випадку – укладка двохшарова, а у другому – трьохшарова. Але можливі і інші типи укладки, наприклад, ...*ABCBCBCB*... - чотирьохшарова, ...*ABCABABCAB*... - п'ятишарова, і т.д. Залежно від кількості шарів комірка може бути ромбоєдрична, або гексагональна, за винятком трьохшарової упаковки, коли комірка є кубічна. Замість щільнопакованого шару, існують і інші типи політипів у яких шари утворені декількома іонами (атомами), але принцип утворення політипів такий же. Найпростіший приклад – структура сфалериту та вюрциту для ZnS, що утворені з тетраєдрів. Існують і інші політипи для цієї структури.

Властивість хімічно- та геометрично- близьких атомів, іонів та їх поєднань заміщувати один одного в кристалічній комірці, що призводить до утворення кристалів змінного складу, називається *ізоморфізмом*. Хімічно близькими вважаються атомами з однаковими валентностями, типом зв'язку, поляризацією, а геометрично близькими – атоми з радіусами, що відрізняються не більше ніж на 5-10%.

Зазвичай такі елементи утворюють неперервні тверді розчини заміщення. Найпростіший приклад, подвійні системи Ni-Cu, Ge-Si, сполуки з перовскітною структурою – SrTiO₃-BaTiO₃, CaTiO₃-BaTiO₃, тощо.

Поліморфізм називається властивість деяких речовин існувати в декількох кристалічних фазах, що відрізняються по симетрії структури та по властивостям. Кожна з таких фаз, стабільна в певній області температур та тисків, називається поліморфною модифікацією. Стійкість різних фаз визначається величиною вільної енергії та впливом на неї зовнішніх умов, зміна яких і може призвести до поліморфних перетворень. Поліморфізм елементів називають *алотропією*. Приклад поліморфних модифікацій: алмаз та графіт, різні модифікації заліза: ОЦК та ГЦК, перетворення під дією тиску NaCl зі структурою *B1* в структуру *B2*, а CsCl при нагріванні зі структури *B2* в структуру *B1*.

Питання для самоконтролю

1. Що таке політипія?
2. Що таке ізоморфізм?
3. Що таке поліморфізм?
4. Наведіть приклади політипії, ізоморфізму та поліморфізму.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. - М.: Высшая школа, 1984.
2. Современная кристаллография. / Под. ред. Вайнштейна Б.К. - Т. 1. - М.: Наука, 1979.
3. Современная кристаллография. / Под. ред. Вайнштейна Б.К. - Т. 2. - М.: Наука, 1979.
4. Современная кристаллография. / Под. ред. Вайнштейна Б.К. - Т. 4. - М.: Наука, 1979.
5. Вегман Е.Ф. Ю.Г. Руфанов, И.Н. Федорченко. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. М. Металлургия. 1990.
6. Желудев И.С. Физика кристаллов и симметрия. М. Наука. 1987.
7. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979.

Додаткова:

1. Костов И. Кристаллография. - М.: Мир, 1965.
2. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография. - М.: Высшая. школа, 1964.
3. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. - М.: Наука, 1971.
5. Желудев И.С. Физика кристаллов и симметрия. М.: Наука, 1987.
6. Переломова Н.В., Тагиева М.М. Задачник по кристаллофизике.
7. Проблемы современной кристаллографии./ Под.ред. Вайнштейна Б.К. - М.: Наука, 1975.