

**Чернівецький національний університет
ім. Ю. Федьковича**

кафедра фізики твердого тіла

ОСНОВИ КРИСТАЛОГРАФІЇ



**Автори: д. ф.-м. н., проф. Фодчук І М.
к. ф.-м. н. Ткач О.О.**

**Чернівці
2006**

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
Імені Юрія Федьковича

Основи кристалографії

(навчальний посібник)

Чернівці
ЧНУ
2007

ББК.....
І -
УДК -

Друкується з ухвалою редакційно-видавничої ради
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

.1-741 Основи кристалографії: навчальний посібник/ Укл.: І.М. Фод-
чук, О.О. Ткач. – Чернівці: ЧНУ, 2007 - с.

Анотація

ББК.....

Зміст

РОЗДІЛ І. КРИСТАЛОГРАФІЯ.

ЧАСТИНА І. СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ.

Вступ.

§1. Аморфні та кристалічні тіла. Поняття анізотропії та симетрії кристалів.

§2. Структура кристала. Поняття просторової ґратки.

§3. Закон постійності кутів кристалів.

§4. Метод індексування граней і ребер кристалічних багатогранників. Закон Гаюї.

§5. Кристалографічні проекції. Сітка Вульфа.

§6. Симетрія кристалічних багатогранників.

§7. Теореми про сполучення операцій симетрії кристалічних багатогранників.

§8. Одиничні напрямки.

§9. Сингонії кристалів.

§10. Формула симетрії. Системи позначень.

§11. 32 класи симетрії.

§12. Різні форми кристалів.

ЧАСТИНА ІІ. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ.

§13. Ґратки Браве.

§14. Елементи симетрії просторових ґраток. Теореми про сполучення операцій симетрії структур.

§15. Аналітичний опис кристалів.

§16. Експериментальне визначення структури кристалів.

РОЗДІЛ ІІ. КРИСТАЛОХІМІЯ.

§17. Основні поняття кристалохімії.

§18. Типи зв'язків у кристалах.

§19. Щільні упакування часток в структурах.

§20. Основні типи структур.

§21. Фазові переходи. Поліморфізм. Ізоморфізм. Політипія.

РОЗДІЛ ІІІ. КРИСТАЛОФІЗИКА.

§22. Граничні групи симетрії. Основний принцип симетрії в кристалофізиці. Вказівні поверхні.

§23. Антисиметрія.

§24. Симетрія кристала та симетрія фізичних явищ. Кристалофізичні системи координат.

§25. Піроелектричний ефект.	
§26. Діелектричні властивості.	
§27. Магнітні властивості.	
§28. Напруги та деформації в кристалах.	
§29. Теплові властивості кристалів.	
§30. Оптичні властивості кристалів.	
§31. П'єзоелектричний ефект.	
§32. Пружні властивості кристалів.	
§33. Взаємний зв'язок фізичних властивостей та явищ в кристалах.	

РОЗДІЛ IV. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРИСТАЛИ

§33. Ріст кристалів.	
---------------------------	--

РОЗДІЛ І. КРИСТАЛОГРАФІЯ.

ЧАСТИНА І. СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІВ.

ВСТУП.

Більшість матеріалів, які використовуються в сучасній техніці має кристалічну будову. Винятком є тільки скло – аморфний матеріал. Його найближчі родичі – аморфні металічні сплави (металічне скло) досить впевнено починають займати своє місце в широкому колі матеріалів, які використовує людина. Тому, коли говорять про кристали, то мають на увазі тільки великі, гарні, в більшості випадків прозорі утворення, які знайдені в природі або виготовлені штучно, припускаються помилки.

Кристалом (від грецьк. *krystallos* – «прозорий лід») називали прозорий кварц (гірський кришталь), який зустрічався в Альпах. Гірський кришталь приймали за лід, який затвердів від холоду до такого ступеня, що він вже не плавиться. Спочатку головну особливість кристала бачили в його прозорості і це слово вживали до всіх прозорих природних твердих тіл. Пізніше стали виготовляти скло, яке не поступалося по блиску та прозорості природним речовинам. Предмети з такого скла також називали «кристалічними».

Кристали – це не тільки дорогоцінне каміння: проста мідна дрітина або алюмінієва виделка складається з матеріалу, який має кристалічну будову, та багато інших речовин, які містять в основі кристали різного типу, з різними властивостями, але об'єднанні правильним розташуванням атомів чи молекул в просторі.

Ще в кінці 17 ст. помітили певну симетрію в їх розташуванні. Також, помітили, що деякі непрозорі мінерали мають природну огранку і що форма огранки характерна для того чи іншого мінералу. Виникло припущення, що форма може бути пов'язана із внутрішньою будовою. Отже, кристалами стали називати тверді речовини, які мають природну плоску огранку.

Саме ця правильність і є характерною властивістю. Вся наука про кристали почалася із розуміння цього факту, що незалежно від свого походження кристали одного сорту мають однакові зовнішні форми і внутрішню будову. Для строгого опису форми кристалів знадобилися математичні поняття.

На наш час кристалографію визначають як науку, яка вивчає закони утворення, форму та структуру кристалів, класифікацію кристалів по структурним ознакам, фізичні властивості кристалів. Зазвичай кристалографію ділять на три розділи: 1) геометричну кристалографію,

2) хімічну (кристалохімія), 3) фізичну (кристалофізика). Ці традиційні розділи постійно поповнюються різноманітними результатами досліджень матеріалів.

Геометрична кристалографія – це сукупність методів опису зовнішніх форм кристалів та їх закономірності.

Кристалохімія вивчає залежність структури та властивостей кристалів від їх хімічного складу.

Кристалофізика – це область фізики твердого тіла, в якій вивчаються фізичні властивості кристалів, їх залежність від атомно-кристалічної структури та зміни цих властивостей під впливом зовнішніх дій.

Є ще *структурна кристалографія*, яка вивчає атомно-молекулярну будову кристалів методами рентгеноструктурного аналізу, електронографії, нейтронографії.

Кристалічними називаються тверді речовини, побудовані з матеріальних часток – іонів, атомів або молекул, геометрично правильно розташованих в просторі. Для опису порядку розташування часток в просторі їх ототожнюють з точками. З такого підходу поступово сформувалась уява про нескінченне тривимірне періодичне утворення (див. далі). В ньому виділяють вузли (окремі точки, центри ваги атомів та іонів), ряди (ряд - сукупність вузлів, які лежать на одній прямій) та плоскі сітки (площини, які проходять через довільні три вузла). Отже, кристалічна речовина має строго закономірну (граткову або ретикулярну) внутрішню будову. При сприятливих умовах вони можуть самоогранятися, утворюючи правильні геометричні багатогранники - кристали.

В кристалографії також вивчають різноманітні дефекти кристалів: вакансії, дислокації, дефекти упакування, дефекти, що утворюються внаслідок опромінення, а також розглядається ріст кристалів.

Докладніше це та інше розглянемо в наступних розділах.

§1. АМОРФНІ ТА КРИСТАЛІЧНІ ТІЛА. ПОНЯТТЯ АНІЗОТРОПІЇ ТА СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІВ.

З давніх часів, коли тільки зароджувалася наука про тверді тіла, люди помітили, що всі тіла в природі можна поділити на два діаметрально протилежні класи: розупорядковані аморфні тіла, в яких відсутня закономірність у взаємному розташуванні часток, і кристалічні тіла, які характеризуються їх упорядкованим розташуванням.

У природі, в наукових та заводських лабораторіях кристали ростуть у вигляді красивих, правильних багатогранників з плоскими гра-

нями та прямими ребрами. Симетрія та правильність зовнішньої форми природних кристалічних багатогранників – відмінна особливість кристалів, але не обов'язкова.

Природні кристали – всі тіла, які мають природну багатогранну форму. Прикладами добре утворених кристалів слугує кварц, кам'яна сіль, ісландський шпат та деяке дорогоцінне каміння: алмаз, рубін, ізумруд, топаз (рис.1). Штучні кристали – кристали, які можуть зароджуватися та рости, наприклад, при випаровуванні розчинів (розчинів цукру, або повареної солі у воді (рис.2)).



Рис.1. Природні кристали гірського кришталю (а) та топазу (б).



Рис. 2. Монокристалічна «буля» рубіну (довжина 20 см).
Форма надана в процесі вирощування.

Закономірна та досконала геометрія кристалів – це наявність закономірностей в їх внутрішній будові. Природні плоскі грані та рівні ребра кристалів відображають їх внутрішню структуру, є зовнішнім виявом впорядкованого розташування іонів, атомів, молекул або їх груп, які входять в хімічну формулу кристала. Ці впорядковані структурні частки, які розташовані правильними рядами в строгій ієрархічній послідовності, визначають *просторову кристалічну ґратку* (див. в наст. парагр.). Кристал – це єдине тіло, в якому кожна структурна частка взаємодіє з іншими частками і «живе» з ними загальними інтересами. Разом всі частки утворюють об'ємну ґраткову структуру у вигляді кристалічної ґратки.

Кристали по рівності фізичних та хімічних властивостей поділяють на *ізотропні* та *анізотропні*.

У ізотропних тіл фізичні властивості, наприклад, пружність, електропровідність, рівні по всіх напрямках. Ізотропність чітко спостерігається в процесі росту; ізотропне тіло росте по всіх напрямках з одна-

ковою швидкістю, в результаті чого утворюється куля. В природі такі тіла зустрічаються дуже рідко.

У анізотропних тіл фізичні та хімічні властивості в різних напрямках різні, але однакові у паралельних напрямках. Анізотропія кристалів особливо добре проявляється в умовах вільного росту. Внаслідок залежності величини швидкості росту від напрямку в цьому випадку виникає не куля, а тіло, обмежене плоскими гранями (кристал). Зовнішня форма кристала відображає анізотропію і симетрію його швидкостей росту.

В свою чергу, анізотропія швидкостей росту визначається структурою кристала. Тому природна багатогранна форма наглядно характеризує закономірність структури кристала і дозволяє судити про симетрію його властивостей.

Анізотропія та симетрія фізичних властивостей – характерна особливість кристалів, обумовлена *закономірністю та симетрією їх внутрішньої будови*. Наприклад, якщо помістити уламок або пластинку з кристала в розчин або розплав тієї ж речовини і дати їй можливість вільно рости, то знову виростає кристал у формі правильного, симетричного багатогранника. Це відбувається із-за того, що швидкість росту кристалів у різних напрямках різна. В кристалічному багатограннику та в пластинці, яка вирізана з нього, однаково закономірне, симетричне, періодичне розташування часток.

Також кристали можна поділити на *монокристали* та *полікристали*. Окремі, цілісні кристали (природні або синтетичні), які мають неперервну кристалічну ґратку, утворюють *монокристали*. Монокристали характеризуються анізотропією властивостей. Зовнішня форма монокристала зумовлена його атомнокристалічною структурою та умовами кристалізації. Часто монокристали мають добре виражену природну огранку.

Полікристали – агрегати багатьох мілких кристалів, іноді таких мілких монокристалічних зерен, що у них вже не можна розрізнити характерних обрисів кристала. Середній розмір кристаликів коливається в межах від $1-2 \cdot 10^{-6}$ мкм до декількох мм. Властивості кожного кристалика різні по різних напрямкам, але кристалики орієнтовані хаотично один відносно одного. В результаті в об'ємі цілого кристала, який значно перевищує об'єм окремих кристаликів, усі напрямки рівноцінні та властивості однакові по всім напрямкам, тобто анізотропія не проявляється. Цю множину окремих, хаотично орієнтованих, мілких кристалічних зерен, іноді називають *кристалітами*. Більшість природних або технічно твердих матеріалів є полікристалічними. Наприклад, деякі гірські породи, технічні метали, сплави.

Природні середовища бувають *суцільними* (неперервними) та *дискретними* (перервними). Прикладами суцільних середовищ можуть слугувати фізичні поля: магнітне, електричне, гравітаційне, та інші, прикладами дискретних середовищ – кристалічна ґратка, як складається з правильно розташованих в просторі атомів, великі кількості однакових біологічних одиниць – колонії бактерій, тканини тварин, які складаються з однакових клітин.

В ряді випадків одне й те саме середовище можна розглядати і як суцільне, і як дискретне. При макроскопічних дослідженнях з достатнім ступенем зменшення будь-яке середовище виявиться суцільним. При макроскопічних спостереженнях з достатнім ступенем збільшення багато середовищ виявляють свою дискретність. Будь-яка речовина при найближчому розгляді виявляється дискретною, яка складається з молекул та атомів.

Каміння, метали, хімічні продукти – органічні та неорганічні, в тому числі такі складні, як волокна бавовни та штучного шовку, кістки людини та тварин, і також складно організовані об'єкти, як віруси, гемоглобін, інсулін та багато інших, мають закономірну внутрішню будову. Кожній кристалічній речовині відповідають певний порядок, характерний “візерунок” та симетрія в розташуванні часток, встановлена віддалі між частками, причому всі ці закономірності можна визначити якісно та кількісно.

Атоми, з яких складаються гази, рідини та тверді речовини, мають різну ступінь впорядкування. Розташування часток (атомів, іонів, молекул) стає закономірним, впорядкованим, коли речовина переходить з аморфної фази (газ, рідина, склоподібний стан) в кристалічну, яка відповідає мінімуму вільної енергії при даних умовах.

Закономірність розташування часток, їх природа, їх енергетичний спектр та сили зв'язку між ними визначають фізичні властивості кристала.

Закономірність та симетрія структури кристала – наслідок динамічної рівноваги багатьох сил або процесів.

Внаслідок закономірності та симетрії структури *кристали однорідні та анізотропні*.

Кристал називається *однорідним*, якщо для довільної точки, яка взята всередині нього, знайдеться така, що властивості кристала в обох цих точках аналогічні, причому друга точка знаходиться по відношенню до першої на деякій кінцевій віддалі. Такі “однакові”, або еквівалентні, точки періодично повторюються в просторі, утворюючи нескінченні ряди, сітки, ґратки.

Дискретність внутрішньої будови означає, що властивості кристала не можуть бути однаковими там, де частка є, і там, де частки немає, або в місцях в яких розташовані частки різних сортів. Але для опису багатьох властивостей кристала достатньо обмежитися розглядом об'ємів значно більших, ніж власний об'єм частки, і значно менших, ніж об'єм кристала в цілому. Саме в такому розумінні розглядають кристал як середовище *суцільне та однорідне*.

В наслідок того, що в структурі кристала в різних напрямках різні віддалі та сили зв'язку між частками, більшість властивостей кристала анізотропні, тобто різні в різних напрямках, але однакові в напрямках, симетричних один одному.

Отже, всі кристали володіють рядом основних специфічних властивостей, які відрізняють їх від некристалічних аморфних тіл. Такими властивостями є:

- Однорідність будови;
- Анізотропність;
- Здатність до самоогранки - приймати багатогранну форму внаслідок вільного росту в сприйнятливому середовищі.
- Симетричність - це закономірна повторюваність в розташуванні предметів або їх частин на площині або в просторі. Симетрія кристалів відповідає симетрії їх просторових ґраток.

Контрольні питання:

1. Поняття кристалічної та аморфної речовин.
2. Властивості кристалів, що відрізняють їх від аморфних тіл.
3. Що таке анізотропія? В чому вона проявляється?
4. Монокристал та полікристал. В чому полягає різниця?
5. Вплив закономірності та симетрії на структуру кристала?
6. Перерахувати особливі властивості кристала.

§2. СТРУКТУРА КРИСТАЛА. ПОНЯТТЯ ПРОСТОРОВОЇ ГРАТКИ.

Рентгенівський аналіз дає можливість встановити просторове розташування атомів, іонів, молекул, які складають кристалічні тіла. Внаслідок цього аналізу можна стверджувати, що *кристалічними* – називаються тверді речовини, які побудовані з матеріальних часток – іонів, атомів чи молекул, які геометрично правильно розташовуються у просторі. Саме впорядкований розподіл часток відрізняє кристалічний стан від некристалічного.

В процесі росту кристалу частки вибудовуються в закономірні та симетричні ряди, сітки, ґратки. Грані кристалічних багатогранників відповідають площинам, які складаються з матеріальних часток, ребра кристала – рядам матеріальних часток.

В наслідок того, що в реальних кристалах закономірне чергування часток завжди порушується через їхній тепловий рух, збудження, дефектів і ряду інших причин, ми будемо розглядати кристал ідеальний. У структурі цього кристала немає порушень, всі однакові частки розташовані однаковими паралельними нескінченними рядами.

Для опису порядку розташування часток в просторі їх ототожнюють із точками. Найкоротшу з можливих відстаней між однаковими точками в ряді називають *елементарною* (найкоротшою) *трансляцією* або *періодом ідентичності* або *періодом трансляції* або *параметром ряду* (рис. 3).

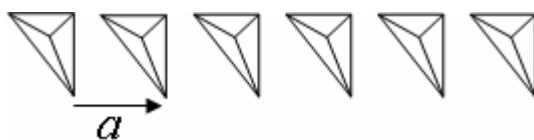


Рис. 3. Симетричний нескінченний ряд із трансляцією a .

Така симетрія називається трансляційною. Повторюваність об'єкта в просторі через певну віддаль вздовж прямої, називають *віссю трансляції*.

Якщо зрушити точки нескінченного ряду на один період ідентичності вздовж напрямку трансляції, то всі однакові точки пересунуться на однакові відстані, ряд суміститься сам із собою так, що вигляд його не порушиться. Так робиться *симетричне перетворення*: ряд симетрично зсувається на один період трансляції a . Симетричне перетворення, за допомогою якого точка повторюється в просторі, називається *перетворенням за допомогою трансляції* або *трансляцією*.



Рис.4. Лінійні орнаменти – бордюри.

Схожий тип симетрії часто зустрічається у буденному житті. Прикладом трансляційної симетрії може слугувати звичайний шкільний зошит в клітинку. Глобальну структуру листа можна отримати послідовним «розмноженням» однієї клітиночки, її повторенням через певну віддаль. Малюнки на шпалерах, мереживо, бордюри – усі вони володіють трансляційною симетрією, так як їх візерунки, які співпадають самі із собою, неважко уявити нескінченними у просторі. На рис.4.

представлені лінійні бордюри. Але, зауважимо, що бордюри не є строго одномірними.¹

Повторюючи будь-яку точку за допомогою трансляції, отримаємо нескінченний періодичний ряд ідентичних точок на відстанях a , $2a$, $3a$, ..., na (рис. 5). Характеристикою цього ряду є найкоротша трансляція a . Однакові точки, зв'язані між собою трансляціями a в нескінченному ряду, називаються *вузлами* ряду. Вузли ряду не обов'язково повинні збігатися з матеріальними частками речовини.



Рис. 5. Нескінченний періодичний ряд ідентичних точок.

Реальні ребра кристалів відповідають рядам, що найбільш щільно покриті атомами, тобто мають найменші проміжки. Відповідно вузли ґратки, які є матеріальними точками – атомами або групами атомів, можуть утворювати вершини багатогранників.

Повторюючи однакові точки за допомогою іншої трансляції (вздовж іншої вісі), яка не є паралельною до першої, отримаємо двовимірну плоску сітку, що цілком визначена двома *елементарними трансляціями* a і b або трьома довільними вузлами, що не лежать на одній прямій. Паралелограми, вершини яких є вузлами, називаються *комірками* сітки. Плоску сітку (рис. 6) можна визначити довільною парою основних трансляцій, що не лежать на одній прямій, але прийнято вибирати елементарні трансляції і саме ті, котрі найкраще відображають симетрію сітки.

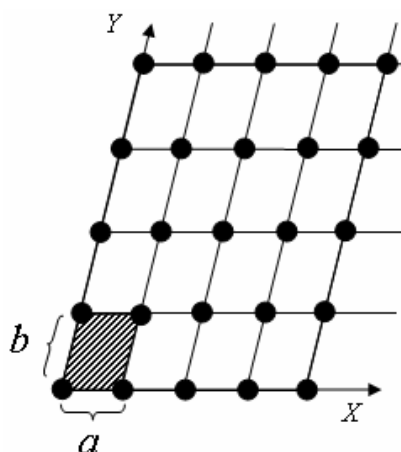


Рис. 6. Плоска сітка

Елементарною коміркою можна заповнити всю площину без проміжків, повторюючи її за допомогою елементарних трансляцій.

¹ Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии
Вейль Г. Симметрия.

Елементарну комірку можна вибирати по-різному, але прийнято вибирати її так, щоб вона задовольняла наступним умовам:

- 1) щонайкраще відображала симетрію сітки;
- 2) мала б прямі кути, якщо це можна;
- 3) мала би найменшу площу.

Примітивною елементарною коміркою називається комірка, всередині якої немає вузлів. Кожний вузол, що знаходиться у вершині такої комірки, належить одночасно чотирьом коміркам. Отже, даній комірці належить лише $\frac{1}{4}$ цього вузла, а всього одній комірці належить $4 \cdot \frac{1}{4} = 1$ вузол (рис. 7).

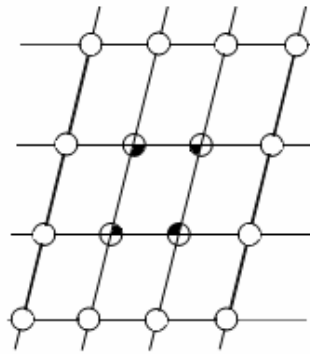


Рис. 7. Вузол у вершині комірки одночасно належить чотирьом коміркам.
На долю однієї комірки припадає затемнена частина.

Комірку, якій належить один вузол, можна вибрати по-різному, але всі площі таких комірок однакові незалежні від форми комірки, тому що площа, яка належить одному вузлу, є величина постійна для даної сітки. Кількість вузлів на одиницю площі називається *ретикулярною густиною* сітки.

Реальні грані кристалів співпадають з плоскими сітками, які щільно покриті атомами, або, як кажуть, які мають велику ретикулярну густину.

При трансляційному переміщенні частки вздовж третьої вісі переносу на вектор $\mathbf{c}$ утворюється тривимірна ґратка (рис. 8). Отримуємо *просторову ґратку*, тобто тривимірну систему еквівалентних вузлів. Основну трійку трансляцій – так звану *трансляційну групу*, – можна вибрати по-різному, проте прийнято так само, як для плоскої сітки, вибирати трансляції найкоротші, які відповідають симетрії ґратки і по можливості утворюють між собою прямі кути.

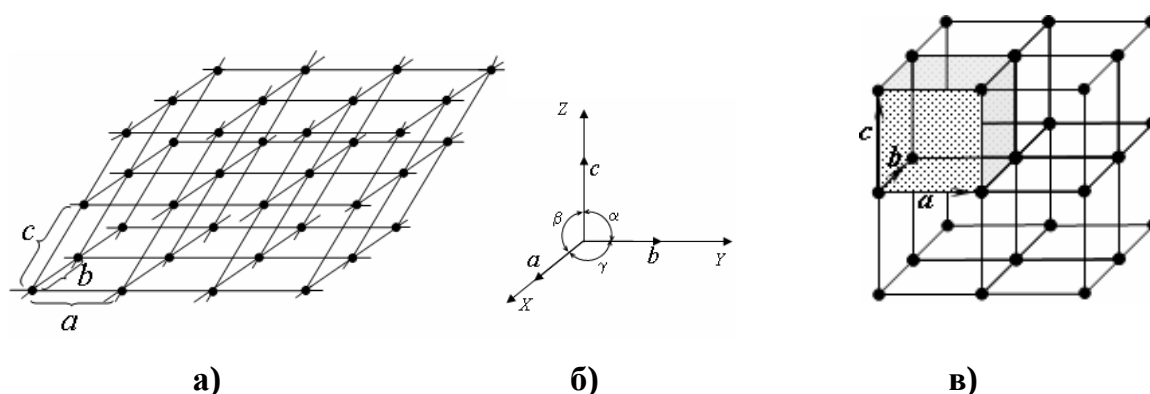


Рис. 8. Просторова гратка:

- а) – просторова гратка; б) – елементарні трансляції;
в) – примітивна комірка просторової кристалічної гратки.

Паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях a , b , c , називається *елементарним паралелепіпедом* або *елементарною коміркою*. Об'єм примітивної елементарної комірки не залежить від її форми і є величиною постійною для даної гратки; він дорівнює об'єму, що належить одному вузлу. Просторову гратку можна розглядати так само, як систему паралельних елементарних комірок, що торкаються одна одної цілими гранями і заповнюють простір без проміжків. Отже, просторову гратку можна визначити трьома способами як:

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

За ребра елементарної комірки, тобто за елементарні трансляції, приймають ті напрямки в просторовій гратці, у яких період трансляції найменший і які найкраще відображають симетрію гратки. Якщо з точки зору симетрії це можливо, то перевага віддається трансляціям взаємно перпендикулярним і (або) таким, щоб періоди елементарних трансляцій дорівнювали один одному.

Вибір основних трансляцій у структурі кристала дуже важливий, тому що ними визначаються кристалографічні системи координат. В анізотропному кристалічному середовищі зручно орієнтуватися за допомогою тривимірної системи координат, обраної відповідно до симетрії кристала.

Напрямки кристалографічних осей координат відповідають напрямкам ребер елементарної комірки кристала, а масштабні відрізки по осях координат — довжинам цих ребер.

У деяких випадках зручніше характеризувати плоску сітку і просторову ґратку не примітивною, а складною елементарною коміркою, у якій вузли є не тільки у вершинах, але й всередині комірки.

Реальні кристали можна розглядати схематично, як частини просторових ґраток, які обмежені плоскими сітками (гранями) та рядами (ребрами).

Просторова ґратка – це нескінченне тривимірне періодичне утворення, або, це геометрична побудова, за допомогою якої в кристалічному просторі виявляються однакові точки. Вузол просторової ґратки не обов'язково ототожнювати з атомом або взагалі з матеріальною точкою.

Отже, ми прийшли до двох важливих понять в кристалографії: структури кристала та просторової ґратки, які потрібно чітко розрізняти.

Структура кристала — це конкретне розташування часток у просторі, це фізична реальність.

Просторова ґратка — це спосіб представлення періодичності повторення в просторі окремих матеріальних часток або груп часток (або «порожніх місць» між частками). Вузол плоскої сітки або просторової ґратки не обов'язково ототожнювати з атомом, іоном або іншою часткою; також не слід ототожнювати просторову ґратку з кристалічною структурою – це лише геометрична побудова.

Контрольні питання:

1. Кристалічна ґратка та її елементи (вузол, ряд, плоска сітка).
2. Дати означення періоду трансляції.
3. Дати означення ретикулярної густини сітки.
4. Просторова ґратка. Елементарна комірка.
5. Чим відрізняється просторова ґратка від структури кристала?

§3. ЗАКОН ПОСТІЙНОСТІ КУТІВ КРИСТАЛІВ.

До 17 століття в науці майже нічого не було відомо про ріст кристалів. Середньовічні вчені-алхіміки гадали, що кристали були створені богом такими, якими є. Було відомо лише, що кристали мають багатогранну форму і по цій причині схожі на правильні багатогранники. Багатогранники (тіла Платона) були відкриті ще в V ст. до нашої ери. Евклідом (III ст. до н.е.). Було доведено, що всього існує п'ять правильних багатогранників: тетраедр, куб, октаедр, додекаедр та ікосаедр.

Правильними називаються випуклі багатогранники, у яких всі грані, всі ребра та всі кути (плоскі, двогранні та тілесні) рівні між собою. З п'яти багатогранників в кристалах реалізуються перші чотири, останній багатогранник в кристалах не спостерігається.

Родоначальниками кристалографії вважаються вчені Микола Стенон (Нільс Стенсен) (1638-1687) та Роме Деліль (1736-1790).²

Датський вчений – анатом, лікар, геолог та мінералог М. Стенон першим прийшов до думки, що мінерали та горні породи не були створені колись готовими; вони ростуть та змінюються. Досліджуючи різноманітні форми кристалів гірського кришталю – кварцу, він показав на малюнках, що в перетинах кристалів кварцу по головній осі вздовж однієї з граней призми та в перетинах, які перпендикулярні до головної вісі, «кількість та довжина сторін кристала по-різному змінюються без зміни кутів».

Він пояснив постійність кутів тим, що «кристал росте до тих пір, поки нова кристалічна речовина приєднується до зовнішніх граней вже первинно утвореного кристала».

Стенон стверджував, що при рівномірному пошаровому відкладенні поживного матеріалу на поверхні кристала під час росту кристала, очевидно, повинні пересуватися, залишаючись паралельними самі до себе. Внаслідок цього кути між гранями повинні залишатися постійними.

Стенон сформулював свій закон так: *В різних кристалах однієї і тієї ж самої речовини величина та форма граней, їх взаємні віддалі та їх кількість можуть змінюватись, але кути між відповідними гранями залишаються при цьому постійними.* (рис. 9).

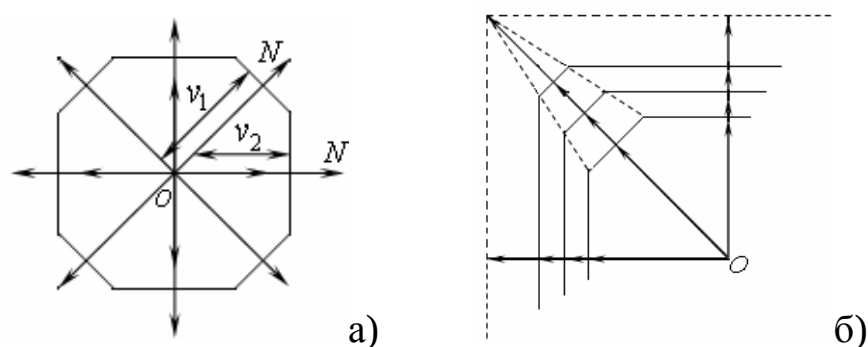


Рис. 9. Ріст кристала:

- а) – взаємне відношення напрямків росту та швидкостей росту кристала;
- б) – схема утворення вершин та ребер кристала.

² Шаскольская М.П. Кристаллы, 1956.

Пізніше у 1749 році М.В. Ломоносов (1711 - 1765) досліджуючи кристали селітри, не тільки помітив постійність кутів кристалів, а також виміряв їх.

Ще пізніше, французький мінералог Роме Деліль проводячи виміри кутів кристалів найрізноманітніших речовин: квасців, селітри, цукру, кварцу та багатьох інших, встановив закон, який співпадає за змістом із законом Стенона: *Грані кристала можуть змінюватися по своїй формі та відносним розмірам, але їх взаємні нахили постійні та незмінні для кожного роду кристалів.*

Опираючись на закон постійності кутів, Роме Деліль створив та став вперше застосовувати для показу форм різних кристалів моделі (глиняні). Вже тоді він вмів відрізнити випадкові зростки кристалів від двійників*. (*Двійником називають непаралельний зросток двох кристалів, в якому площини зростання обох кристалів мають для кожного з них окремо одне і те саме кристалографічне значення, тобто належать сіткам однієї і тієї ж простої форми).

Із розвитком кристалографії ми отримали повну картину росту кристалів.

В загальному це можна уявити таким чином: при рості кристала частки вибудовуються в закономірні й симетричні ряди, сітки, ґратки. Грані кристалічних багатогранників відповідають площинам, складеним з матеріальних часток, ребра кристала — лініям перетину цих площин, тобто рядам матеріальних часток. Центри мас часток можуть утворити плоскі сітки й ряди ґратки. Будь-який ряд у структурі відповідає можливому ребру кристала, а будь-яка площина — можливій грані кристала.

Кристал росте так, що частки речовини з навколишнього середовища відкладаються на його гранях. Грані нарастають паралельно самі до себе. В залежності від умов росту змінюються площі граней, їх форма, якісь грані можуть витіснитися сусідніми і заростати. Незмінними залишаються лише кути між відповідними гранями кристала, що росте.

В цьому полягає основний закон кристалографії, - **закон постійності кутів:** *в усіх кристалах даної речовини при однакових умовах кути між відповідними гранями (і ребрами) кристалів постійні.*

Під однаковими умовами розуміються однакові температура і тиск, так як різні тиск і температура змінюють проміжки ґраток неоднаково в різних напрямках (анізотропність), викликаючи тим самим і коливання кутових величин.

Дійсно кристал росте так, що кожна його грань переміщується в розчині паралельно сама до себе в напрямку нормалі — перпендикуля-

ра, який вставлений в точку зародження O (рис.1, а) до грані. Нормаль вказує напрямок росту грані (N). Швидкість переміщення грані називається швидкістю її росту (v).

Швидкості росту для кристалографічно нерівноцінних напрямків будуть різними (v_1 та v_2 на рис.1, а), а для кристалографічно рівноцінних напрямків, при інших рівних умовах, рівними.

Величина грані кристала, наявність або відсутність її залежить тільки від співвідношення швидкостей росту. Грані, що повільно переміщуються, збільшуються, а грані, які переміщаються швидко – зменшуються або зовсім зникають в процесі росту. В кристалах швидкість росту завжди мінімальна в напрямку граней і максимальна в напрямку вершин кутів (рис.1, б).

Згідно із законом, кристали певного хімічного складу характеризуються своїми певними кутами. Вимірами кутів можна довести належність досліджуваного кристала до тієї чи іншої речовини. Кристали різних речовин відрізняються один від одного зовнішньою формою. У кристалів тієї ж самої речовини форма може бути різноманітною, може бути різною кількість граней, розмір, але кути між відповідними гранями кристалів однієї речовини завжди постійні.

Цей закон зіграв величезну роль у розвитку кристалографії. До відкриття дифракції рентгенівських променів і розробки рентгеноструктурного аналізу всі кристалічні речовини характеризували і відрізняли одну від іншої тільки по кутах між їхніми гранями.

§4. МЕТОД ІНДЕКСУВАННЯ ГРАНЕЙ І РЕБЕР КРИСТАЛІЧНИХ БАГАТОГРАННИКІВ. ЗАКОН ГАЮЇ.

Для визначення положення граней (і ребер) кристала як відносно координатних напрямків, так і відносно інших його граней застосовують числові індекси.

При індексуванні кожна грань кристала, кожне його ребро характеризується набором індексів – символ грані або ребра, причому символи граней кристала, які пов'язані елементами симетрії, виражаються однотипними індексами.

п.4.1. Символи вузлів

Для того, щоб знайти символ вузла ґратки, необхідно один з вузлів ґратки вибрати за початок координат, тоді будь-який інший вузол ґратки визначається радіусом-вектором $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, де m , n , p - три числа, які називають *індексами* даного вузла. Записується *символ вузла* у подвійних квадратних дужках $[[mnp]]$. Числа в символі пишуться підряд, без ком, читаються окремо. Коми ставляться лише в тих випад-

ках, коли індекс двозначний. Знак мінус пишеться над цифрою. Наприклад, $[\bar{1}13]$. У символах вузлів можуть застосовуватися і дробові індекси. Зазвичай мають на увазі вузли, що розташовані в межах комірки, яка прилягає до початку координат. В цьому випадку індексами вузла будуть числа, які не перевищують одиницю. Наприклад, центру кристалічної комірки відповідають індекси $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, центру грані, яка лежить в площині YOZ – індекси $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Приклад символів вузлів показано на рис. 10.

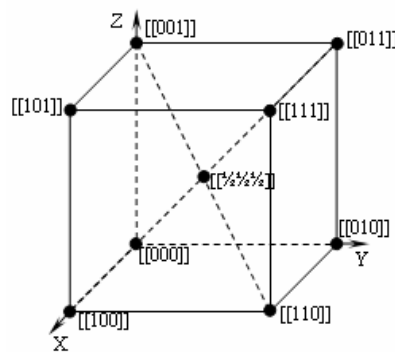


Рис.10. Символи вузлів вершин і центра куба.

п.4.2. Символи рядів (ребер)

Для визначення положення граней кристала в просторі, а також для визначення самих кристалографічних форм в кристалографії користуються координатними системами – різними для різних сингоній. Осі таких координатних систем називаються *кристалографічними осями*.

При описанні кристалів в кристалографії обирають систему координат таким чином, щоб координатні осі були паралельними до ребер кристала, а якщо в кристалі є поворотні осі, то вісі координат відкладаються паралельно до них. При вимірах вздовж кожної з координатних осей, беруть не абсолютні значення осьових відрізків a , b , c , а їх відношення $a:b:c$.

В кристалічній ґратці осьовим одиницям a , b , c відповідають найменші віддалі між вузлами ґратки вздовж вузлових рядів, які співпадають з напрямками координатних осей. Величини a , b , c є параметрами ґратки, що визначають розміри елементарної комірки кристала. Абсолютні значення осьових одиниць визначають по даним рентгеноструктурного аналізу.

Символи ребра кристала (напрямку в кристалі) записуються у вигляді трьох цілих чисел $[mnp]$ і виражають (в осьових одиницях) координати вузла просторової ґратки, який належить заданому напрямку, розташовується на найближчій віддалі від початку координат т.О (000) і з початком координат однозначно визначає положення заданого напрямку в кристалі.

Якщо ряд не проходить через початок координат, його уявно переносять паралельно самому собі так, щоб він пройшов через початок координат. Ми завжди маємо право на такий паралельний перенос, так як всі паралельні напрямки в кристалі рівноцінні. Символ $[mnp]$ характеризує сімейство паралельних рядів, а також і паралельні ребра кристалічного багатогранника.

Кожний з координатних напрямків має в своєму символі по два нуля, оскільки в цих випадках найближчий до початку координат вузол просторової ґратки лежить безпосередньо на вісі координат і має єдину координату, яка відмінна від нуля: OX – $[100]$, OY – $[010]$, OZ – $[001]$ (рис.11.)

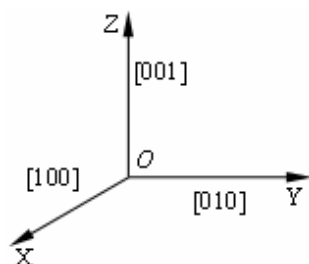


Рис. 11. Символи координатних напрямків.

Символи осей координат не залежать від кутів між осями координат і від осьових відрізків, вони однакові в будь-якій системі координат.

Якщо індекси в символі ряду кратні, їх можна скорочувати на ціле додатне число.

Грані кристала, що перетинаються по паралельних ребрах, утворюють *пояс*, або *зону*. Загальний напрямок цих ребер називається *віссю зони*. Тоді символ $[mnp]$ характеризує вісь зони.

п.4.3. Закон цілих чисел. Символи площин (граней).

Довільна грань кристала паралельна будь-якій плоскій сітці, а отже і нескінченній кількості паралельних їй плоских сіток. Плоскі сітки в просторовій ґратці та відповідні їм грані кристалічного багатогранника також характеризуються нахилом у заданій системі координат.

Для знаходження осьових одиниць кристала одну з його граней, яка перетинає всі три осі координат, приймають за одиничну (віддаль дорівнює одній осьовій одиниці від початку координат). Тоді довільна інша грань в кристалі може бути охарактеризована її параметрами, тобто відрізками, які відтинаються на координатних осях у визначених осьових одиницях.

Параметри грані кристала (площини ABC (рис.12)) – три цілих числа (m, n, p) , що виражають в осьових одиницях a, b, c довжину відрізків OA, OB, OC , які відтинаються на координатних осях OX, OY, OZ

(відповідно) даній спеціальній системі координат. Коефіцієнти m, n, p для різних граней дорівнюють завжди раціональним і найчастіше всього таким простим числам, як $1/2, 1/4, 1, 1/3, 2/3, 4/3, 2, 5/2$, або безмежності. В якості одиничної грані бажано обирати таку грань, яка забезпечує найбільш прості коефіцієнти m, n, p для усіх інших граней.

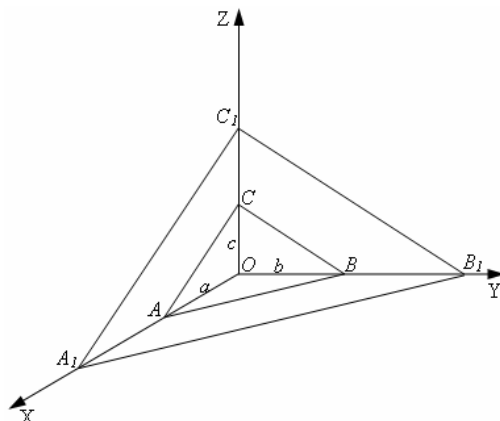


Рис. 12. До пояснення закону Гаюї.

Параметри грані $A_1B_1C_1$ виражаються в осьових одиницях a_1, b_1, c_1 .

Візьмемо відношення $a:b:c, a_1:b_1:c_1$. Ці відношення називаються *параметричними*. Якщо порівняти $a:a_1:...:a_n, b:b_1:...:b_n, c:c_1:...:c_n$ — ці параметри завжди раціональні, тобто можуть бути представлені числами $1:2:3$, або раціональними дробами. Отже, закон раціональності параметрів або закон раціональних співвідношень сформулюється таким чином: *Довільна грань кристала, яка переміщена паралельно сама до себе до кінця одиничного відрізка на одній з трьох координатних осей, відсікає завжди на інших осях відрізки, кратні осьовим одиницям.*

Або: *відношення параметрів граней кристала, які відтинають на відповідних координатних осях, дорівнюють раціональним та невеликим числам (закон Гаюї, або закон цілих чисел).*

Якщо грань ABC має одиничний символ (111) то як знайти символ грані $A_1B_1C_1$?

Згідно закону Гаюї, маємо: $\frac{OA_1}{OA} : \frac{OB_1}{OB} : \frac{OC_1}{OC} = p : q : r$, де p, q, r — цілі взаємно прості числа.

Фізичний зміст цього закону полягає у наступному. В кристалічному багатограннику утворюються лише такі грані, для яких подвійні відношення відрізків, що відтинаються даною гранню і «одиничною» гранню на трьох ребрах кристала, прийнятих за осі координат дорівнюють відношенню невеликих цілих, взаємно простих чисел.

У випадку коли відношення $p:q:r$ є ірраціональними числами або перевищують 5, такі грані в реальному кристалі неможливі.

Як позначають грані кристалів, для яких відома величина осьових відрізків? У 1817 році Вейсс запропонував наочну символіку, яка безпосередньо показує відношення параметрів граней. Символом одичної грані по Вейссу завжди є відношення $a:b:c$. Тоді, довільна площина відтинає на осях координат відрізки ta , nb , pc . Відношення чисел $t:n:p$ характеризує нахил площини до осей координат. Таким же відношенням визначається й орієнтування всього сімейства паралельних їй площин.

Серію відношень раціональних чисел $t:n:p$ для всіх паралельних площин можна представити як відношення цілих взаємно простих чисел $p:q:r$ – *параметрів Вейсса*.

Наприклад, площина відсікає відрізок $a/2$, $b/3$, ∞ , тоді відношення $t:n:p = 1/2:1/3:\infty$, перейдемо до параметрів Вейсса $p:q:r = 3:2:\infty$.

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами, а так званими *індексами Міллера*, що були запропоновані в 1839 році Міллером. Вони є більш зручними при аналітичних розрахунках різних геометричних співвідношень в кристалах. Індеси Міллера — це величини, зворотні до параметрів Вейсса, приведені до цілих чисел.

$$\frac{1}{\frac{OA_1}{OA}} : \frac{1}{\frac{OB_1}{OB}} : \frac{1}{\frac{OC_1}{OC}} = \frac{OA}{OA_1} : \frac{OB}{OB_1} : \frac{OC}{OC_1} = h:k:l$$

Якщо параметри площини p , q , r , то індекси Міллера визначаються із співвідношення

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

У наведеному прикладі маємо $h:k:l=2:3:0$.

Числа h , k , l називаються *індексами* площини; позначаються як (hkl) – називають *символом* площини; у нашому прикладі це (230) . Індеси записуються підряд, можуть приймати довільні додатні або від'ємні значення, що виражають невеликим однозначним числом, включаючи нуль.

п.4.4. Загальні правила для визначення кристалографічних індексів:

- 1) Знаходять відрізки, які відтинаються даною гранню на координатних осях і визначають їх у відповідних осьових одиницях.
- 2) Встановлюють величини, обернені до знайдених відрізків.
- 3) Приводять отримані числа до цілих чисел. Знайдені при цьому три взаємно прості цілі числа (hkl) будуть кристалографічними індексами грані.

Якщо будь-яка грань паралельна до однієї з осей, то її кристалографічний індекс записується як нуль (рис. 13).

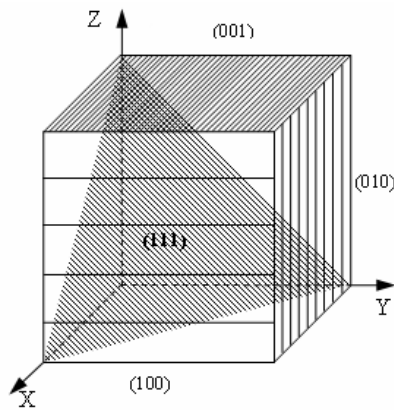


Рис. 13. Координатні площини симетрії, та площина (111).

п.4.5. Можливі положення та позначення граней.

Положення грані кристала визначається тим, як вона перетинає обрані вісі координат:

1) Грані перетинають усі три координатні осі. Їх символом буде (hkl) , причому h, k, l , як правило, є малими числами (рис.13).

2) Грані перетинають тільки дві вісі та паралельні до третьої. Якщо грань перетинає осі y та z і не перетинає вісь x , то в загальному випадку вона має символ $(0kl)$. Вертикальна грань проходить паралельно осі z і перетинає осі x та y . Її символ буде $(hk0)$. Грань, яка не перетинає тільки вісь y , має символ $(h0l)$ (рис.13, 14, в).

3) Базисними гранями називають грані, які перетинають тільки одну вісь. Базисні грані можуть займати лише три положення: якщо грань перетинає вісь x і проходить паралельно до площини осей y та z , то її символом буде (100) . Якщо грань перетинає тільки вісь y , то її символом буде (010) . Якщо грань перетинає тільки вісь z , її символом буде (001) (рис.13, 14 а, б).

Якщо грань перетинає від'ємний кінець осі, то над індексом, що відповідає даній осі, ставиться знак мінус (рис.14, г).

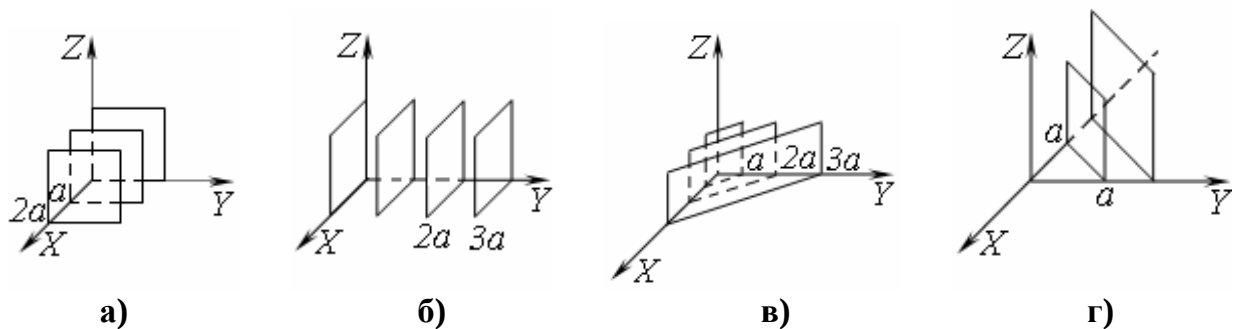


Рис. 14. Можливі положення деяких граней:

а) – (100) , б) – (010) , в) – (110) , г) – $(\bar{1}10)$

п.4.6. Рівняння площини.

Символом (hkl) характеризується вся сукупність паралельних площин. Зміст кристалографічної площини (hkl) можна вияснити, якщо записати рівняння площини у відрізках:

$$\frac{x}{m} + \frac{y}{n} + \frac{z}{p} = 1 \quad (2)$$

Якщо у рівняння (2) замість m, n, p підставити обернені значення кристалографічних індексів, то отримаємо:

$$\frac{x}{1/h} + \frac{y}{1/k} + \frac{z}{1/l} = 1 \quad (3)$$

Серія паралельних площин (hkl) перетинає вісі координат таким чином, що одиничний відрізок a поділяється на h частин, b – на k частин, c – на l частин, тобто відтинає на осях координат відрізки $a/h, b/k, c/l$.

Для побудови площини (hkl) необхідно нанести на осях координат ці відрізки і провести через них площину.

В загальному вигляді рівняння площини (hkl) і всього сімейства паралельних їй площин запишеться так:

$$hx + ky + lz = N, \quad (4)$$

де N – завжди ціле число, h, k, l – взаємно прості, цілі числа.

Якщо площина проходить через початок координат, $N=0$, то рівняння площини запишеться у вигляді $hx + ky + lz = 0$.

Користуючись таким означення, можна уявити орієнтацію довільної грані (hkl) в елементарній комірці.

п.4.7. Деякі величини:

Відстань між точками площин

$$d = \sqrt{(h_2 - h_1)^2 + (k_2 - k_1)^2 + (l_2 - l_1)^2}.$$

Віддаль між сусідніми площинами з індексами (hkl) в одиницях довжини ребра куба:

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

Кут між нормальми до площин:

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

Кут між площиною та напрямком:

$$\cos \varphi = \sin \varphi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

Якщо напрямок $[uvw]$ лежить в площині (hkl) , то $\sin \varphi = 0$

$hu + kv + wl = 0$ – це рівняння визначає умову паралельності прямої та площини, або називається *рівнянням зони*, інша назва – *умова зональності*.

п.4.8. Приклади.

Приклад №1. Грань відтинає на осях відрізки, які дорівнюють $1/3a$, $1/2b$, $1/4c$, звідси

$$h:k:l = 3/1:2/1:4/1 \text{ або } (hkl) = (324).$$

Приклад №2. Відношення параметрів грані $a:3/2b:3c$. Оберненими величинами будуть $1/1$, $2/3$, $1/3$. Домножуючи усі три числа на три, позбавляємося дробу і отримуємо символ грані (321) .

Приклад №3. Відношення параметрів грані $2a:3b:4c$. Оберненими величинами будуть $1/2$, $1/3$, $1/4$. Домноживши ці три числа на загальний знаменник, отримаємо $12/2$, $12/3$, $12/4$, індекси по Міллеру (643) .

Приклад №4. Вісь не перетинає грань кристала (тобто вона розташована паралельно до осі і перетинається тільки на безмежності).

В якості оберненої величини ставиться $1/\infty = 0$. Отже при відношенні параметрів грані $\infty a:b:\infty c$ символом грані буде (010) . Для відношення параметрів $2a:b:\infty c$ отримаємо $1/2:1/1:1/\infty$ або $1:2:0$, отже, символом грані по Міллеру є (120) .

Контрольні питання:

1. Як записуються символи вузлів?
2. Як записуються символи рядів?
3. Сформулювати та пояснити закон раціональних відношень (закон Гаюї).
4. Параметри Вейсса.
5. Вкажіть залежність між відношеннями відрізків, що відсікаються та індексами Міллера.
6. Які символи будуть у граней, що відтинають наступні відрізки від осей: а) $1/2a:3b:1/4c$; б) $2a:\infty b:3/2c$; в) $a:1/2b:3c$?
7. Визначити символ напрямку, який проходить через початок координат $O(000)$ та точку $A(a/8, 3b/8, 5c/8)$, т.А $(0, b/2, c/2)$ та т.В $(a/2, 0, c/2)$. Побудувати цей напрямок.
8. Знайти кут між площинами: (100) та (200) , (110) та (011) , (100) та (010) .

9. Які координатні відрізки відсікають грані із наступними символами: (432), (021), (203), (310), (100), (010), (001)?
10. Побудувати площину (123).

§5. КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ПРОЕКЦІЇ. СІТКА ВУЛЬФА.

Метод кристалографічних проекцій оснований на одній з характерних особливостей кристала: кути між гранями та ребрами кристалів завжди постійні. Проекції кристалів дозволяють не тільки визначати взаємне розташування їх граней та елементів симетрії, але і є наочними, що дозволяє по проекції визначати кути між різними гранями кристала з додатною для технічних вимірів точністю.

Завдяки постійності кутів між гранями та ребрами, дозволяється замінити кристал сукупністю площин і прямих ліній, які проходять через одну точку у просторі – *кристалічним комплексом*.

Вводиться ще одне поняття – *полярний комплекс* – сукупність нормалей до граней кристала, які проходять через одну точку в центрі комплексу (рис. 15, б)

Якщо грань розташована так, що нормаль до неї не проходить через центр комплексу, то нормаль (або грань) переносять паралельно самій собі, що не порушує кутових співвідношень.

п.5.1. Сферична проекція.

З точки перетину прямих на (рис. 15, б) описують сферу (рис. 15, г). Перетин нормалей до граней кристала з поверхнею сфери і є сферичною проекцією цих нормалей (рис. 15, д). Кожна нормаль проєктується на поверхню сфери проекцій у вигляді точки. Отримані точки на сфері проекцій називають *полюсами граней*.

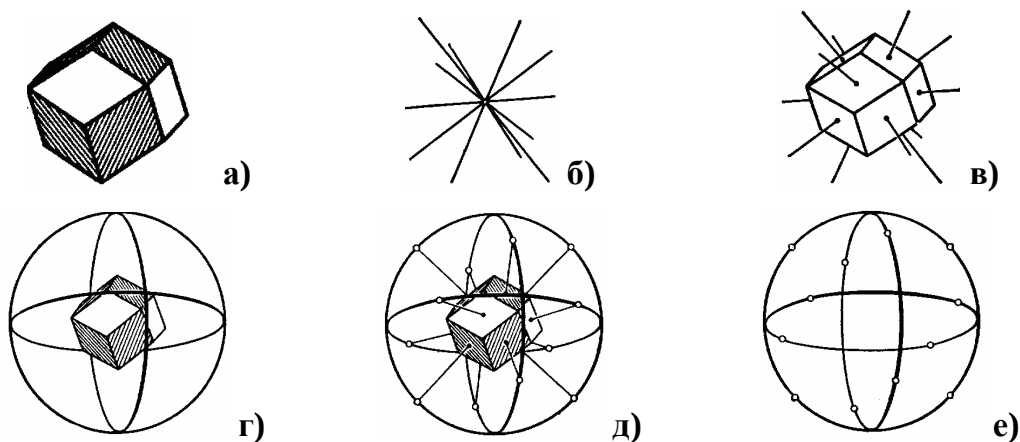


Рис. 15. Кристалічний багатогранник:

- а) ромбічний додекаедр; б) його полярний комплекс; в) нормалі до його граней;
г) сфера проекцій; д) сферична проекція;
е) повна сферична проекція ромбічного додекаедра;

Положення кожної з таких точок однозначно визначається їх сферичними координатами – широтою $0 < \rho < 180^\circ$ (змінюється від північного полюса до південного); довготою ϕ , вираховується по екватору від меридіана прийнятого за нульовий.

Сферична проекція кристала наочна.

Сферична проекція напрямку (нормалі до грані) – точка на сфері, є відбитком від перетину напрямку, який проходить через центр сфери довільного радіуса, з поверхнею сфери.

Сферична проекція вісі симетрії – дві діаметрально протилежні точки на сфері – відбитки перетину вісі симетрії, яка проходить через центр сфери довільного радіуса, з поверхнею сфери.

Сферичну проекцію можна будувати за допомогою кристалічного комплексу. Тоді, сферична проекція грані кристала має два еквівалентних зображення: великий круг на сфері довільного радіуса даною площиною, що проведена через центр сфери, або точка на сфері – відбиток перетину нормалі до грані зі сферою проекцій. Сферична проекція горизонтальної грані зображається або великим горизонтальним кругом – екватором сфери, або точкою, що лежить в одній із полюсів сфери (відбиток перетину нормалі до горизонтальної грані із сферою проекцій). Сферична проекція вертикальної грані зображається або великим вертикальним кругом – меридіональним перетином сфери проекцій, або точкою на екваторі сфери проекцій – відбитком перетину нормалі до вертикальної грані із сферою.

Недоліком сферичної проекції є її об'ємність. Її слід проектувати на площину.

п.5.2.Стереографічна проекція.

Стереографічна проекція будується на базі сферичної проекції.

Згідно із законом постійності кутів характерними константами в кристалах є кути між гранями або ребрами. Точне поняття про кутові величини дає стереографічна проекція (стерео – (грецької - просторовий)).

Для побудови стереографічної проекції кристала необхідно подумки провести навколо нього сферичну поверхню і всі його грані переміщувати паралельно самі до себе до тих пір, поки вони не торкнуться цієї поверхні.

Точки перетину граней із сферичною поверхнею називаються *полюсами граней*. Полюса граней можна отримати, якщо з центра сфери провести нормалі до окремих граней та продовжити їх до перетину із поверхнею сфери. В цьому випадку точки перетину нормалей граней із сферою також будуть полюсами граней. Полюса граней зображаються кружечками.

Площиною проєкцій Q обирається екваторіальна площина, тобто площина поясу (001), на яку сфера проєктується у вигляді круга проєкцій (рис.16).

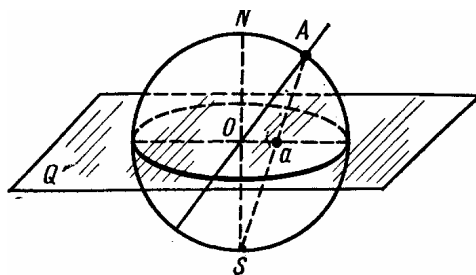


Рис. 16. Побудова стереографічної проєкції

Вертикальний діаметр кулі $NS \perp Q$ називається *віссю проєкцій*. Така вісь перетинає сферу проєкцій в двох точках N і S . В південному полюсі цієї сфери розміщують зорову точку S .

Для проєктування довільної прямої OA переносять її паралельно самій собі в центр O . Продовжують даний напрямок до перетину зі сферою в т. A , з'єднують точку перетину із зоровою точкою лінією AS . Точка a перетину лінії AS із кругом проєкцій є сферичною проєкцією напрямку OA .

Стереографічні проєкції напрямків зображаються в середині круга проєкцій.

Якщо напрямок вертикальний, він зображається як точка на крузі проєкцій – в полюсі стереографічної проєкції (рис. 17, а), горизонтальний напрямок – дві крапки на екваторі (рис. 17, б). Сферична проєкція напрямку, що проходить під кутом зображається точкою всередині круга проєкцій, яка не співпадає із його центром (рис. 17, в).

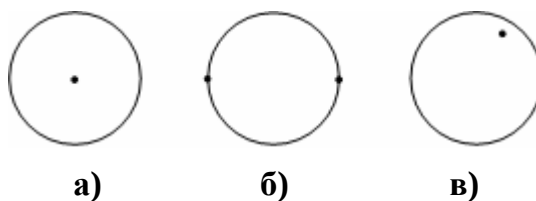


Рис. 17. Стереографічні проєкції напрямків.

Стереографічна проєкція вертикальної осі зображається двома накладеними одна на одну точками в центрі круга проєкцій, одна з яких відповідає верхньому, а інша – нижньому кінцю осі симетрії (рис. 18, а).

Стереографічна проєкція горизонтальної вісі симетрії зображається двома діаметрально протилежними точками, які відповідають точкам стереографічної проєкції (рис. 18, б).

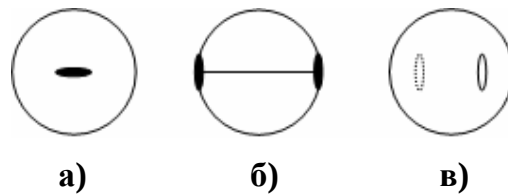


Рис. 18. Стереографічні проекції вісі другого порядку (див. §6)

- а) - L_2 перпендикулярна до площини проекції;
- б) - L_2 паралельна до площини проекції;
- в) - L_2 знаходиться під кутом до площини проекції.

Напрямки, що проходять під кутом характерні лише для осей другого L_2 та третього L_3 порядків.

Площина, що проходить через т. O і перетинає сферу, проектується на стереографічній проекції у вигляді відповідної дуги великого кола.

Якщо площина розташована довільним чином, її паралельно самій до себе переносять в центр проекцій, продовжують її до перетину з поверхнею сфери проекцій. В результаті перетину отримаємо на сфері дугу великого кола $a_1b_1d_1$ (рис.19).

Усі точки з'єднуються променями зору Sa_1 і т.д. Вказані промені утворюють конус проекцій з вершиною S . Результат перетину цього конуса із площиною проекцій Q дасть дугу кола abd (рис.19).

На рис. 20 зображено проекції площин, які по-різному проходять до круга проекцій.

Стереографічна проекція дзеркальної вісі симетрії (див. далі) зображається двома дугами: дуга, що відповідає відбитку від перетину площиною симетрії з верхньою півсферою сферичної проекції, зображається двома суцільними лініями, а інша дуга, що відповідає відбитку від перетину площиною симетрії з нижньою півсферою – двома штриховими лініями.

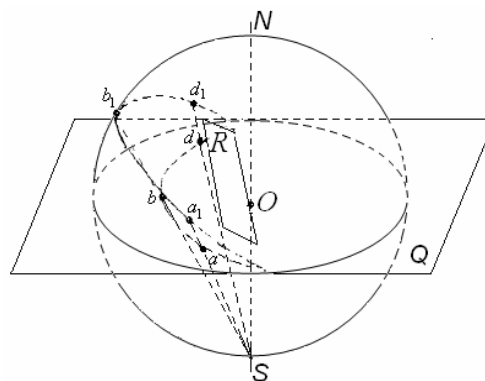


Рис. 19. Стереографічна проекція довільної площини R .

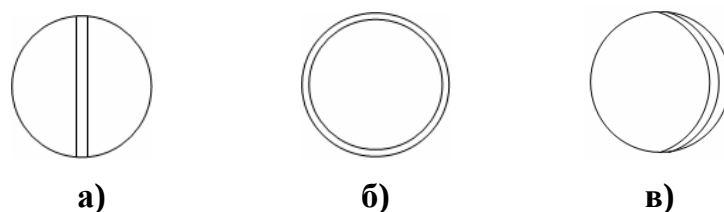


Рис.20. Стереографічні проєкції площини, яка знаходиться: а) – перпендикулярно до площини проєкцій; б) – паралельно; в) – під кутом.

Стереографічна проєкція використовується для зображення симетрії кристала; зображення симетричних перетворень і зовнішньої форми кристала; для представлення анізотропії фізичних властивостей кристала, і т.п. Стереографічна проєкція володіє такими властивостями:

1) будь-яке коло, проведене на сфері, зображається на стереографічній проєкції також колом;

2) на цій проєкції не спотворюються кутові співвідношення.

Кут між полюсами граней на сфері, виміряний по дугах великих кутів, дорівнює куту між стереографічними проєкціями тих самих дуг.

п.5.3.Гномостереографічна проєкція.

Її будують так само як і стереографічну проєкцію – проєкцію нормалей до граней кристала, тобто проєктується полярний комплекс.

Гномостереографічна проєкція належить до типу рівнокутних проєкцій, тобто таких, які зберігають рівність кутів між лініями на сфері з кутами між проєкціями цих ліній. Тому вона володіє двома властивостями:

1) круги на сфері проєкцій зображаються також кругами і на гномостереографічній проєкції;

2) кут між двома дугами великих кругів на сфері дорівнює куту між гномостереографічними проєкціями самих дуг.

Площиною гномостереографічної проєкції слугує екваторіальна площина сфери проєкцій. Гномостереографічна проєкція являє собою сукупність стереографічних проєкцій нормалей до граней кристала.

На цій проєкції площина зображається точкою (полюсом), а на прямки – дугами.

Зона площини – сукупність точок, розташованих вздовж дуги великого кола проєкцій. Дуга, що належить одній зоні площин, перетинає круг проєкцій в двох діаметрально протилежних точках. Пряма, яка з'єднує ці дві точки на гномостереографічній проєкції є *проєкцією вісі зони*.

Для побудови гномостереографічної проєкції нормалі, що перетинає нижню півсферу, зорову точку переносять у полюс сфери *N* (рис.21).

Проекції граней, які розташовані вище площини проєкцій позначають кружечком, а нижче – хрестиком (рис. 21, б).

Зображення площин на гномостереографічній проєкції аналогічне зображенню напрямків на стереографічній проєкції (рис.17). Чим крутіший нахил косої грані, тим далі від центра розташована точка, яка її проектує.

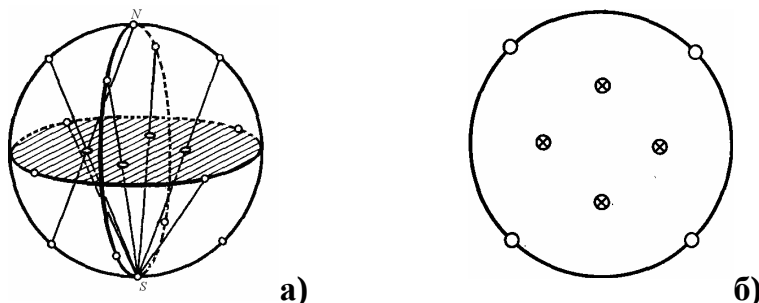


Рис.21. Гномостереографічна проєкція: а) – побудова; б) – гномостереографічна проєкція граней ромбічного додекаедра (див. рис. 15).

п.5.4. Гномонічна проєкція.

Можливості застосування цієї проєкції трохи менші ніж у стереографічній, але в деяких випадках вона більш наочна; наприклад, на ній без застосування додаткових сіток легко розпізнаються пояси, легко читаються символи граней, що належать до одного поясу.

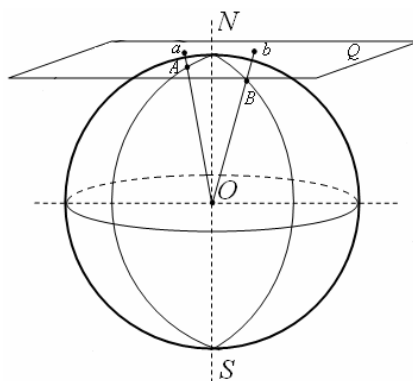


Рис. 22. Побудова гномонічної проєкції.

Гномонічна проєкція – результат переносу точки зі сфери проєкцій на дотичну (до сфери) горизонтальну площину по променю зору, проведеному із центра сфери (рис.22).

Площиною гномонічної проєкції є дотична площина північного (південного) полюса сфери проєкцій.

Нормаль до грані кристала, проведена з центра сфери проєкцій, продовжується до перетину з площиною проєкцій.

Гномонічна проєкція площини – точка, проєкція напрямку – пряма.

Вертикальні грані кристала не мають гномонічних проекцій, так як відповідні промені зору, проведені з центра сфери, виявляються паралельними до площині гномонічної проекції.

Проекція грані однієї зони лежить на одній прямій. Полюси граней, які перпендикулярні до площині проекцій, відсуваються на нескінченність, їх положення на проекції вказують стрілками.

Гномонічна проекція використовується для розшифрування структури кристала при рентгеноструктурному аналізі. Перевага цієї проекції полягає у тому, що координати точок прямо пропорційні індексам Міллера. Недоліки: не зберігаються кутові співвідношення.

п.5.5. Сітка Вульфа.³

Для розв'язку кількісних задач за допомогою стереографічної та гномонічної проекцій користуються звичайними градусними сітками. Найчастіше користуються сіткою Вульфа (рис.23), яка була розроблена Г.В. Вульфом – дозволяє розв'язувати на площині всі задачі, які стосуються сфери. Її застосування дозволяє будувати точні стереографічні й гномонічні проекції граней кристала та довільних кристалічних напрямків по відомих полярним координатам, а також визначити кут між ними. Похибка цього метода не перевищує половини кутового градуса.

Цей метод вважається універсальним, використовується не тільки в кристалографії, але і в матеріалознавстві, фізиці твердого тіла, фізиці металів та ін.

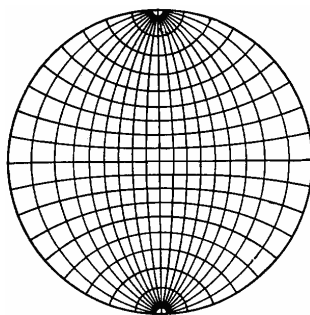


Рис. 23. Сітка Вульфа.

Сітка Вульфа являє собою стереографічні проекції всієї системи меридіанів і паралелей, що нанесені на поверхню сфери. Меридіан – півколо на сфері, яке проходить від одного її полюса до іншого. Меридіональний переріз сфери – плоский переріз сфери по двом відповідним меридіанам. Екваторіальний переріз сфери – центральний (плоский) переріз сфери по екватору ($\rho=90^\circ$). Площиною проекцій є площина одного з меридіанів (рис.24). Перерізи сфери по меридіанам називаються *великими колами*. Перерізи по паралелям - *малі кола*. Положення будь-якої точки визначається її сферичними координатами.

³ Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш. Кристаллография, 1968.

На стереографічних проекціях грані кристалів представлені проекціями їх полюсів на площину основного круга. Сітка Вульфа фіксує положення цих точок проекцій.

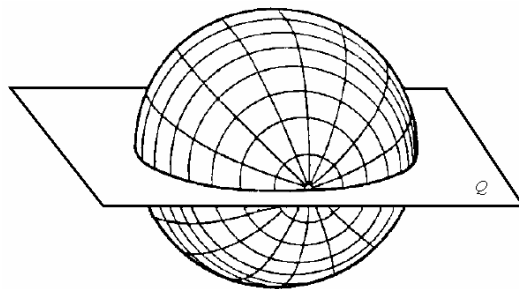


Рис.24. Стереографічна проекція градусної сітки однієї з півсфер ϵ на площині проекцій сіткою Вульфа.

Сітка Вульфа креслиться на крузі діаметром 200 мм. Лінії меридіанів і паралелей на віддалі 2^0 одна від одної. Відстані між ними можна розділити на око ще на 4 частини, тобто працювати з точністю до $0,5^0$ (рис.23).

В практичній роботі вона використовується як шаблон. Всі побудови проводяться на кальці, на яку наносять в масштабі сітки великий круг проекцій. Наприклад, для визначення кута між двома напрямками в кристалі достатньо сумістити центри сітки Вульфа та гномостереографічної проекції (нанесеної на кальку) і, повертаючи кальку, поставити на один меридіан сітки дві відповідні точки стереографічної проекції; кількість градусів між точками відраховується безпосередньо по сітці Вульфа. Якщо полюси двох граней можна сумістити один з одним вказаним вище способом, то відповідні грані належать до однієї зони. Відрахувавши від цього меридіана по екватору 90^0 в сторону проекції, знаходимо вісь зони.

Сферична проекція подібна до географічного глобусу, стереографічна – географічній карті східної та західної півкуль, лінії сітки Вульфа подібні до сітки меридіанів (або паралелей) на географічній карті півкуль.

п.5.6.Приклади розв'язку задач.

Розглянемо деякі приклади розв'язку задач.

Задача №1. Дано проекції двох граней, потрібно знайти пояс, до якого вони належать.

Розв'язок: На кальці відмічаються обидві задані проекції граней та проводиться основне коло. Потім обертаємо кальку до тих пір поки обидва полюси грані не попадуть на одне і те саме велике коло (меридіан), що і буде поясом, який ми шукаємо.

Задача №2. Сумістити шляхом повороту дві задані точки.

Розв'язок: Відмічають одну з точок на кальці, обертаємо кальку таким чином, щоб друга точка попала на ту саму паралель. Кут повороту дорівнює куту між точками, виміряному по паралелі. Віссю повороту є вертикальний діаметр.

Розв'язок цієї задачі дуже важливий для відшукування осей симетрії в кристалі.

Задача №3. Дано два полюси граней, потрібно визначити кут між ними.

Розв'язок: З сітки Вульфа переносимо на кальку основне коло та обидві проекції полісів граней і обертаємо кальку до тих пір, поки обидва полюси не ляжуть на один меридіан. По відрахунку паралелей між цими точками вимірюють кути між точками проекцій. Кути можна визначати тільки на великих колах.

Задача №4. Побудувати точку, діаметрально протилежну до даної.

Розв'язок: Обертаючи кальку, приводимо дану точку на один із меридіанів сітки та відраховуємо за допомогою сітки по цьому меридіану 180^0 . Діаметрально протилежні точки виявляться на різних половинках сфери.

Контрольні питання:

1. Дати означення кристалічного комплексу.
2. Дати означення полярного комплексу.
3. Пояснити, що таке полюса граней.
4. Описати сферичну проекцію.
5. Описати стереографічну проекцію. Де розташовується площина проекцій? Як отримуються проекції граней? Де знаходиться точка спостереження? Як зображаються проекції площин, напрямків?
6. Де розташовується площина проекцій в гномонічній проекції? Як отримуються проекції граней? Де знаходиться точка спостереження?
7. Описати гномостереографічну проекцію. Порівняти зображення площин та напрямків із зображенням них на стереографічній проекції.
8. Сітка Вульфа.

§6. СИМЕТРІЯ КРИСТАЛІЧНИХ БАГАТОГРАННИКІВ.

Симетрія – це грецьке слово, яке перекладається як «співрозмірність». Уявлення про симетрію широко розповсюджене у буденному житті. Ми знаємо, що симетричний маятник, ножиці, зірочки сніжинок і т.п.

Симетричними ми називаємо тіла, які складаються з рівних, однакових частин, що мають закономірне повторення. Ці частини можуть суміщатися одна з одною

Симетрія форм кристалів відображає симетрію їх фізичних властивостей, в першу чергу, симетрію швидкостей росту.

Як відомо, кристали являють собою однорідні тверді анізотропні тіла, які мають плоскі грані. Це обумовлено тим, що частки (атоми, іони, молекули), які складають кристал, розташовані в тривимірному просторі прямолінійно. Отже, правильна симетрична форма і є однією з характерних ознак кристала. В правильних кристалічних багатогранниках характерним виступає закономірне повторення елементів їх огранки (граней, ребер, вершин). При відповідних перетвореннях – в цьому і проявляється симетрія кристалів.

Основними перетвореннями, які підкреслюють симетрію кристалів, тобто які встановлюють повторювальність елементів є: відображення та обертання, що приводять багатогранник у суміщення з самим із собою – називається *перетворенням симетрії*. Уявні площини, лінії, точки, за допомогою яких здійснюються ці відображення й обертання, називаються *елементами симетрії*. Прикладами елементів симетрії є: центр симетрії (або центр інверсії), вісь симетрії, площина симетрії та ін.

Для позначення симетричних перетворень і відповідних їм елементів симетрії в кристалографії користуються умовними символами. Найбільш поширеними є дві системи позначень.

п.6.1. Елементи симетрії першого роду.

Площина симетрії та вісь симетрії – це два елемента симетрії. Елементи симетрії характеризують ті операції, за допомогою яких можна сумістити одну з одною частини симетричного тіла.

Дамо означення елементам симетрії.

Площина симетрії – це площина, яка поділяє фігуру на дві частини, що розташовані одна відносно одної, як предмет і його дзеркальне відображення.

Площину симетрії позначають літерою *P* (або *m*) рис. 25.

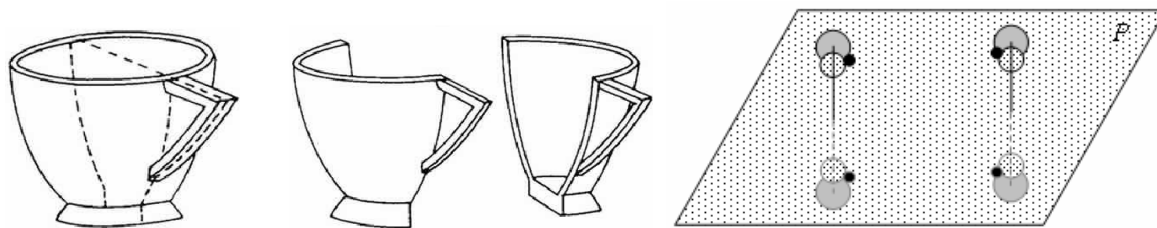


Рис. 25. Дія площини симетрії.

Якщо площин симетрії в даному кристалі декілька, то перед позначенням площини ставлять їх кількість, наприклад $3P$ (рис.26).

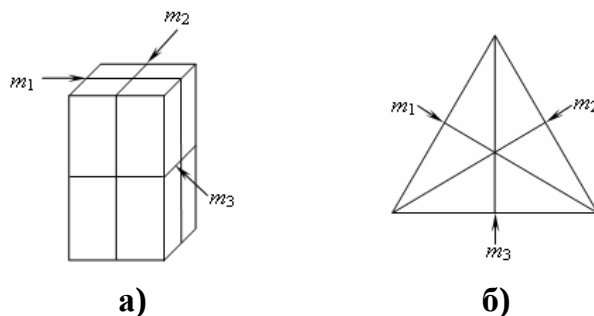


Рис. 26. а) - три площини симетрії в одному кристалі;
б) - площини симетрії рівнобічного трикутника

В кристалах може бути одна, дві, три, чотири, п'ять, шість, сім та дев'ять площин симетрії. Теоретично можна довести, що 8 та більше 9 площин симетрії в кристалі бути не може. Багато кристалів взагалі не мають ні однієї площини симетрії.

Площини симетрії розташовуються в симетричній фігурі строго визначено і всі перетинаються одна з одною.

Наприклад, у кубі три взаємно перпендикулярні площини симетрії поділяють навпіл протилежні ребра куба як координатні площини прямокутної системи координат (рис. 27 а), а шість площин симетрії проходять по діагоналях куба (рис. 27 б, в). Інших площин симетрії в кубі не має.

У кулі ми знайдемо нескінченну кількість площин симетрії, вони проходять через діаметри і перетинаються у центрі кулі.

Через плоский рівнобічний трикутник проходять три площини симетрії, що перетинаються в одній точці й перпендикулярні площині самого трикутника (рис. 27 б). У нерівнобічного трикутника немає ні однієї площини симетрії.

При підрахунку кількості площин симетрії у фігурі, що досліджується, корисно тримати її в одному положенні для того, щоб одну і ту саму площину не порахувати декілька разів.

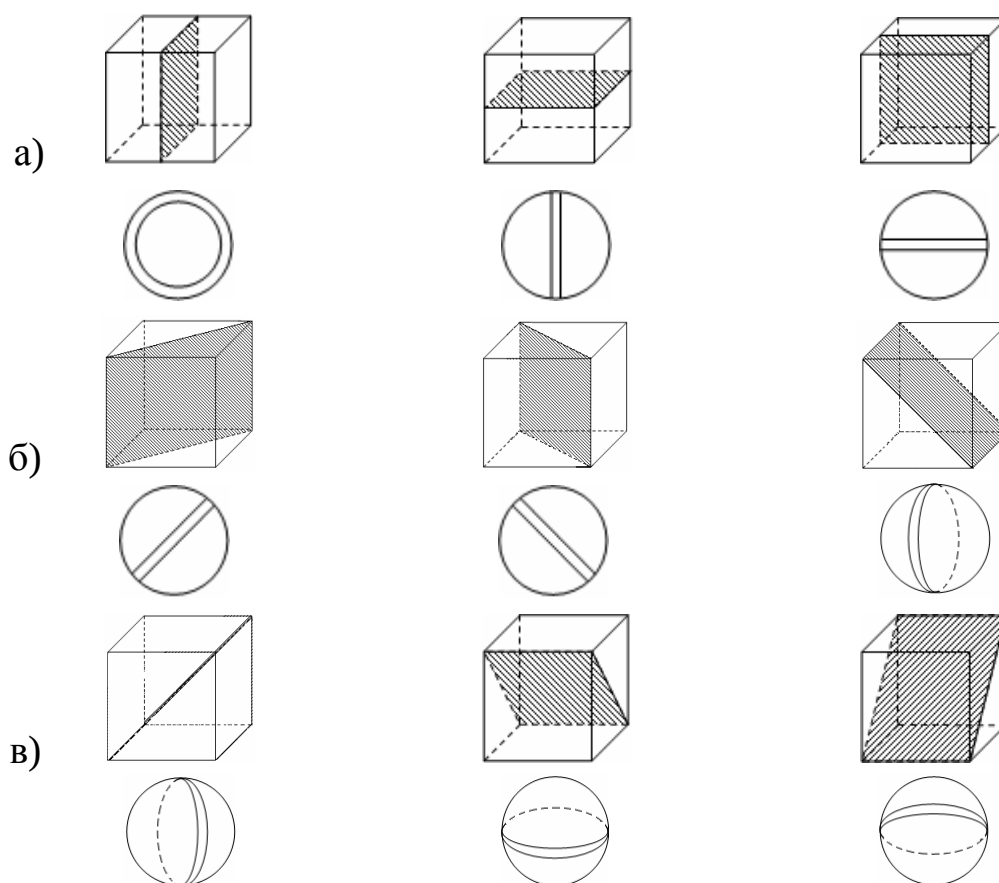


Рис.27. Площини симетрії куба та їх стереографічні проєкції:
а) – координатні; б), в) – діагональні.

Віссю симетрії називається пряма лінія, при повороті навколо якої на деякій визначений кут фігура суміщається сама із собою рис.28.

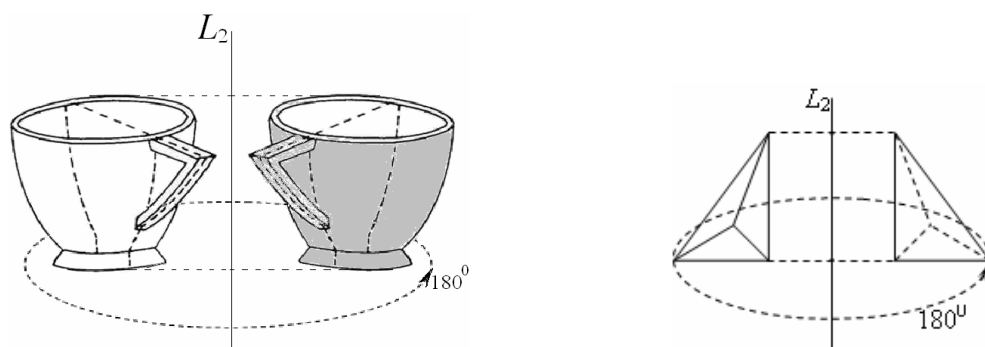


Рис. 28. Дія вісі симетрії.

Для характеристики осі необхідно виявити величину найменшого кута повороту, який приводить фігуру до суміщення із собою. Такий кут називається *елементарним кутом повороту осі* (α).

$$\alpha = \frac{360^\circ}{n}, \text{ де } n - \text{ціле число, яке називається } \textit{порядком осі}.$$

Порядок осі симетрії відповідає тому, скільки раз фігура суміститься сама із собою при повному обертанні навколо цієї осі.

Відкриття осей симетрії є колективною заслугою кристалографів першої половини 19 ст., починаючи з Огюста Браве. Ними було введено в науку й найменування (порядок) осей. При цьому було звернуто увагу на те, що порядок у осей кристалів невеликий: 1, 2, 3, 4, 6.

Осі симетрії позначають латинською літерою L із цифровими індексами, які показують порядок осі – L_n , де $n=1, 2, 3, 4, 6$.

Крім літерного та графічних зображень, для осей симетрії використовують також цифрові позначення, причому цифри відповідають порядку осі, наприклад 1, 2, 3, 4, 6. Причому, осі L_3 , L_4 , L_6 – прийнято вважати осями вищого порядку. Наведемо приклади осей симетрії (рис.29).

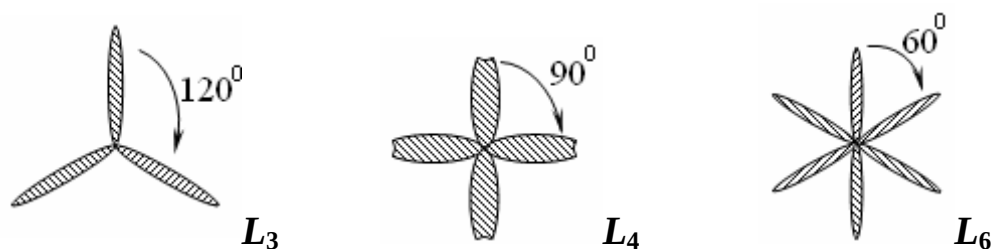


Рис.29. Візерунки, які характеризують вісі симетрії.

Перший візерунок характеризує вісь симетрії L_3 (поворот на 120° , тобто $1/3$ частину кола), інший – відповідно вісь L_4 ($1/4$ кола) та L_6 ($1/6$ кола) (рис. 29).

Покажемо графічно дію деяких осей симетрії (рис.30).

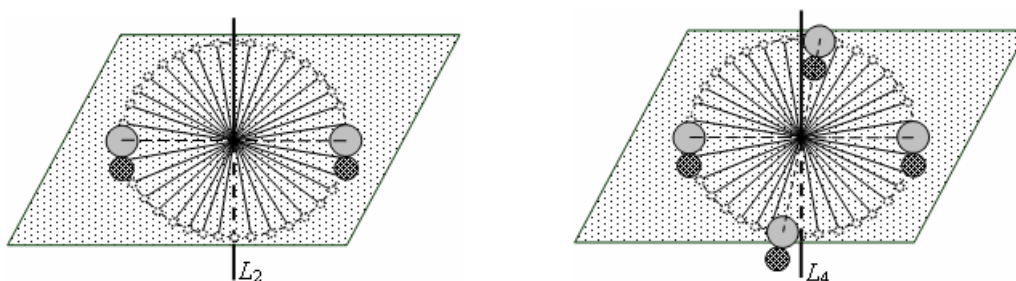


Рис. 30. Дія осей симетрії L_2 та L_4 .

Якщо осей симетрії певного порядку декілька, то перед позначенням осі ставиться їх кількість. Так, у куба є три осі 4-го порядку ($3L_4$), що проходять через центри протилежних граней, чотири осі 3-го порядку ($4L_3$), що є просторовими діагоналями куба, і шість осей 2-го порядку ($6L_2$), що проходять через середини пар протилежних ребер (рис. 31). Усі осі симетрії куба перетинаються в одній точці в центрі куба.

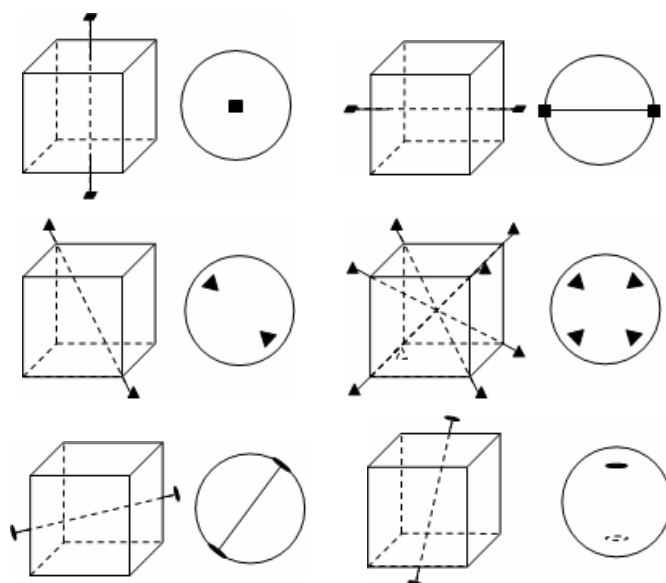


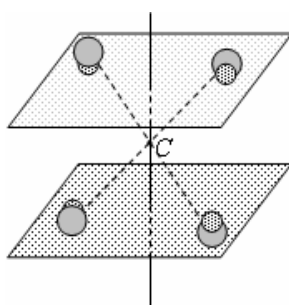
Рис.31. Деякі осі симетрії куба, та їх стереографічні проекції.

Центр симетрії, як особливий елемент симетрії, був відкритий після того, як було виявлено, що деякі кристали центра симетрії не мають. Відкриття центра симетрії приписують французькому вченому О. Браве (1811-1863).

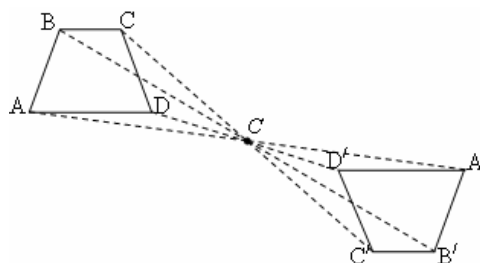
Центр симетрії (центр інверсії, центр зворотної рівності) – особлива точка, яка характеризується тим, що довільна пряма проведена через неї по обидві сторони від неї та на рівних відстанях зустрічає однакові (відповідні) точки фігури (рис. 32 а, б).

У багатогранниках, які володіють центром симетрії, кожній грані (ребру) відповідає рівна та антипаралельна їй грань (ребро) по другий бік від центра. При інверсії або відображенні в центрі симетрії права грань перетворюється у ліву.

Деякі кристали можуть не мати центра симетрії. Центр симетрії позначається літерою *C*.



а)



б)

Рис. 32. Дія центра симетрії.

У кубі є центр симетрії, який співпадає з геометричним центром куба.

Будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, зустріне однако-ві частини куба на рівних відстанях від центра. Вони відображаються у центрі симетрії – як у точковому дзеркалі.

При всіх симетричних перетвореннях усі відстані між точками фігури залишаються незмінними, зокрема фігура не зазнає розтягу, стиску, згину.

Відображення в площині, поворот навколо осі симетрії, дзеркальне відображення в центрі симетрії являють собою *кінцеві* або *точкові, симетричні перетворення*. При цих перетвореннях фігура не переміщається як ціле і хоча б одна її точка залишається на місці.

п.6.2. Принцип Кюрі.

У природі й утворах мистецтва присутні осі симетрії різного порядку. Також осі симетрії є і у будівельних спорудах. Наприклад, в архітектурі переважає симетрія четвертого порядку. Башти старовинних замків часто мають симетрію шостого порядку. Собор Св. Марії дельт Анджелі у Франції має форму восьмикутника. Дуже рідко зустрічаються п'ятикутні споруди – Пентагон у Вашингтоні. Вісь п'ятого порядку є також і у п'ятикутній зіркі (L_5) або у герані (рис.33, а); у ромашки або соняшника є вісь симетрії n -го порядку (L_n), де n – кількість пелюстків квітки, при умові, що всі пелюстки однакові. У кругового конуса є вісь симетрії нескінченного порядку L_∞ (рис.33, б), через неї проходить нескінченна кількість площин симетрії. У кулі є нескінченна кількість осей симетрії нескінченного порядку: кожен діаметр кулі є такою віссю (рис. 33 в).

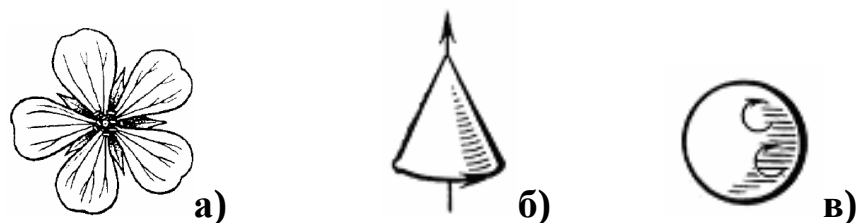


Рис. 33. Фігури, що описуються осями симетрії певних порядків.

Будь-яка фігура, навіть несиметрична, має вісь 1-го порядку.

У світі кристалів можливі тільки осі симетрії 1, 2, 3, 4, 6. У кристалах не можливі осі симетрії 5-го порядку, та більше 6-го.

Доведемо це геометрично. Нагадаємо, що кристалічна речовина – це нескінченна система матеріальних часток, які симетрично повторюються у просторі, утворюючи симетричні нескінченні ряди, сітки, ґратки, що неперервно заповнюють простір. Тому, наявність осей 2-го, 3-го, 4-го та 6-го порядків в повній мірі виправдано – відповідні до них прямокутники, ромби, квадрати та трикутники заповнюють усю площину без проміжків рис. 34.

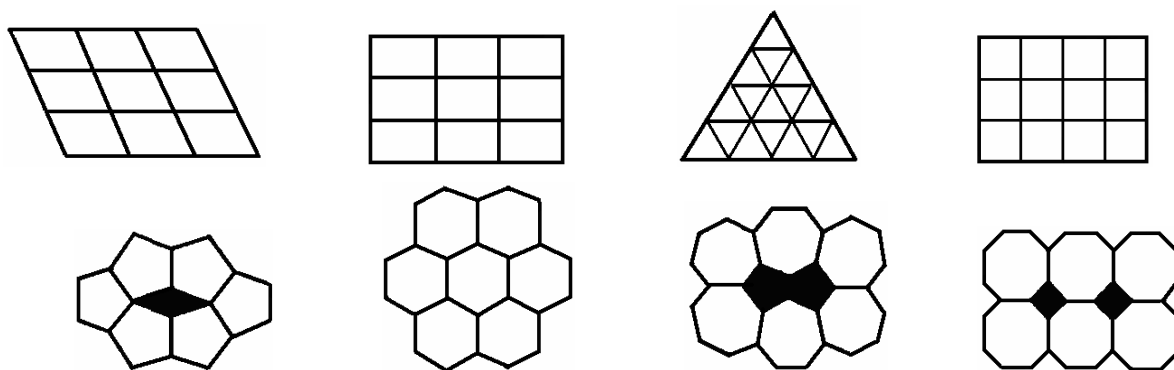


Рис. 34. Плоскі візерунки, складені з багатогранників, що володіють осями 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-го порядків.

Заповнити безперервно площину 5-ти та 7-ми кутниками не вдається – лишаються проміжки, наявність яких створювала би переміщення часток, тобто нестійкість структури. Восьмикутниками також не можна заповнити простір безперервно.

При розгляді симетрії фігури слід розглядати симетрію тільки самої фігури, або її оточення. Тому, якщо накладаються один на одного два явища або явище і навколишнє середовище, то зберігається лише та симетрія, яка є загальною для обох – це є **принцип Кюрі**.

Ми знаємо, що у куба є осі $3L_4$, $4L_3$, $6L_2$. Вісь 4 виходить у центрі грані куба, там же перетинаються чотири площини симетрії $4m$ (L_44P). Намалюємо на такій грані рівнобічний трикутник. У такого трикутника є вісь L_3 і вздовж неї три площини симетрії $3m$ (L_33P). Але якщо трикутник розмістити на грані куба, то квадрат і трикутник «втрачають» осі симетрії і частину площин, а залишиться тільки одна загальна площина симетрії (рис. 35).

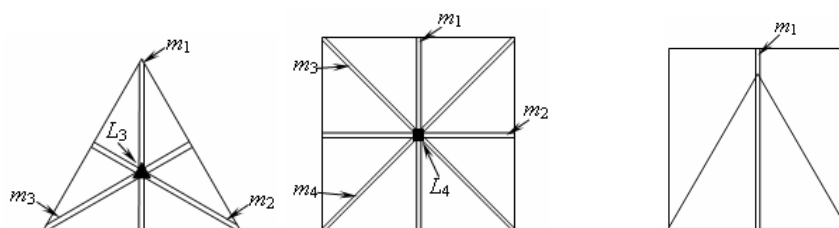


Рис. 35. Принцип Кюрі.

В реальних кристалах обов'язково необхідно враховувати таке накладання та взаємодію операцій симетрії.

Деякі цікаві факти. Довгий час не приділялося уваги симетріям 5-го порядку. Тобто вважалося, що на атомно-молекулярному рівні відповідні утворення в неживій природі не існують. Але група вчених під керівництвом Д. Шехтмана заявила про відкриття сплаву $Al_{86}Mn_{14}$ з незвичайними властивостями. Цей сплав мав структуру схожу на кристал, але їм не був, так як володів симетрією 5-го порядку.

Але наявність різких дифракційних максимумів свідчило про упорядковане розташування атомів в структурі, характерній для кристалів.

Протягом тривалого часу було виявлено та синтезовано багато аналогічних структур – квазікристалів (квазі – лат. quasi – нібито – використовується по значенню до слів «уявний», «несправжній»). В цих квазікристалах виявили осі симетрії 5, 7, 8, 10, 12 та більших порядків, заборонених для ідеальних кристалів.

Розрахунки показали, що існування структур з віссю 5-го порядку можливе, але вони допускаються лише для ультра дисперсних середовищ із розміром металічних часток в області від 1 до 100 нм. Допускають, що існує критичний розмір, вище якого п'ятикутні структури стають менш стабільними, ніж кристалічні.

п.6.3. Операції та елементи симетрії другого роду.

Крім розглянутих простих операцій симетрії, в кристалах можливі і інші – комбіновані геометричні перетворення: одночасно поворот та відображення в довільній точці, або в площині. В результаті цих складових перетворень отримуємо додаткові елементи симетрії кристала, а саме інверсійні та дзеркальні осі. Подібно до звичайних осей, інверсійні та дзеркальні осі можуть бути 1, 2, 3, 4, 6-го порядків, в залежності від кута повороту.

Поняття інверсійної осі симетрії ввів Газолін у 1867 році. *Інверсійна вісь симетрії* являє собою спільну дію осі обертання й одночасного відображення (інверсії) в центрі симетрії.

Інверсійні осі позначають додаванням латинської літери *i* до цифрового індексу, який відповідає звичайній осі симетрії $L_{1i}, L_{2i}, L_{3i}, L_{4i}, L_{6i}$ (або $L_{\bar{1}}, L_{\bar{2}}, L_{\bar{3}}, L_{\bar{4}}, L_{\bar{6}}$), або цифрове позначення $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ (рис. 36).

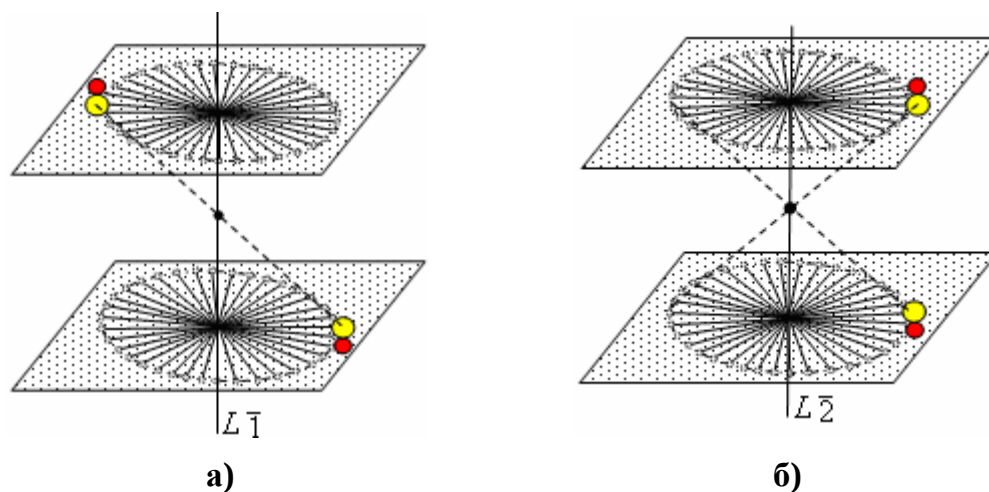


Рис. 36. Дія інверсійних осей симетрії:
а – першого порядку; б – другого порядку.

Якщо провести поступово дії зазначені в означенні, то легко побачити, що інверсійна вісь $\bar{1} \equiv C$ (рис.36, а), а вісь $\bar{2}$ - площині симетрії $\bar{2} \equiv P \equiv m$ (рис. 36, б).

Інверсійна вісь $\bar{4}$ є одночасно поворотною віссю 2, а вісь $\bar{6}$ ($\bar{6} \equiv 3 + P$) – віссю 3 (але не навпаки).

Вісь $\bar{3} = 3 + \bar{1}$, є сумісною дією осі 3 та центра симетрії, які діють окремо $\bar{3} \equiv L_3 C$.

Дзеркально-поворотна вісь симетрії являє собою спільну дію повороту навколо осі симетрії й відображення в площині симетрії, яка перпендикулярна до цієї осі. Ці осі позначаються $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$. Вперше поняття дзеркально-поворотної осі ввів П. Кюрі (1859-1906). У міжнародній символіці дзеркально-поворотні осі не вказуються, так як усі ці осі, які можливі в кристалах, можна замінити інверсійними осями симетрії, і навпаки.

$$\begin{aligned} \Lambda_1 \equiv \bar{2} \equiv m; \quad \Lambda_2 \equiv \bar{1} \equiv C; \quad \Lambda_3 \equiv \bar{6} \equiv 3 + m = L_3 P \\ \Lambda_4 \equiv \bar{4}; \quad \Lambda_6 \equiv \bar{3} \equiv 3 + \bar{1} \equiv L_3 C \end{aligned}$$

При описанні симетрії кристала достатньо користуватися лише одним видом цих осей.

Враховуючи особливості внутрішньої будови кристалів зазвичай мають справу з інверсійними осями. Але, як ми бачили, не всі інверсійні осі являють собою характерні елементи симетрії. Отже, в кристалах є всього сім незалежних елементів симетрії, які вичерпно описують зовнішню, видиму симетрію: $\bar{1}, 2, 3, 4, 6, \bar{4}, m$, та їх сполучень.

Цими елементами симетрії характеризується симетрія фізичних властивостей кристалів.

п.6.4. Різниця між кристалографічною та геометричною симетрією. Визначення симетрії.

Чисто геометрична симетрія не завжди повністю співпадає із кристалографічною симетрією. Можливі випадки:

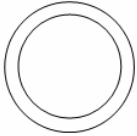
1. Геометрична симетрія може бути нижчою за кристалографічну. Це часто буває при нерівномірному рості кристалів, коли утворюються спотворені форми. Симетрію та ідеальну форму кристала легко визначити вимірами його кутів, так як кути кристала залишаються незмінними.

2. Геометрична симетрія може бути вищою за кристалографічну. В таких випадках встановити, чи має грань, а також весь в цілому кристал усі елементи симетрії або тільки деякі з них, можна лише по фізичним та хімічним властивостям кристала: по ямкам травлення, штрихуванні, залежності твердості від напрямку і т.д.

п.6.5. Умовні позначення елементів симетрії та граней кристалічних багатогранників на проекціях.

Нагадаємо, що для позначення елементів симетрії кристалічних багатогранників, використовують умовними символами. Узагальнимо деякі відомості:

Таблиця 1.1. Елементи симетрії кінцевих фігур.

Назва	Позначення		Зображення на стереографічній проекції	
	міжнародна символіка	по формулі симетрії	перпендикулярне до площини креслення	паралельне до площини креслення
Площина симетрії	m	P	$\parallel = \parallel$	
Центр симетрії	$\bar{1}$	C	$C \quad \bullet \quad \circ$	
Поворотна вісь симетрії:	n	L_n	$(\cdot)$	(---)
другого порядку	2	L_2		
третього порядку	3	L_3	$(\blacktriangle)$	$(\text{---} \blacktriangle \text{---})$
четвертого порядку	4	L_4	$(\blacksquare)$	$(\text{---} \blacksquare \text{---})$
шостого порядку	6	L_6	$(\bullet)$	$(\text{---} \bullet \text{---})$
Інверсійна вісь симетрії:	$\bar{n}$	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$	$(\blacktriangle)$	$(\text{---} \blacktriangle \text{---})$
третього порядку	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{3i} (L_3 C)$		
четвертого порядку	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$	$(\blacklozenge)$	$(\text{---} \blacklozenge \text{---})$
шостого порядку	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{6i} (L_6 P)$	$(\bullet)$	$(\text{---} \bullet \text{---})$

Введемо ще одне важливе поняття кристалографії – *полярний напрям* – напрям, кінці якого геометрично і фізично не еквівалентні, їх не можна сумістити один з одним ніякими перетвореннями симетрії (рис.37). На цьому рисунку зображені дві стрілки, які відрізняються одна від одної, тим, що у однієї є центр симетрії, а у іншої не має.

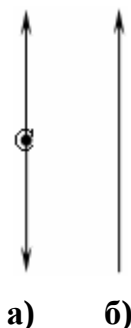


Рис.37. а) – центральна-симетрична пряма; б) – полярна пряма.

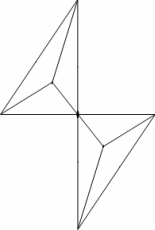
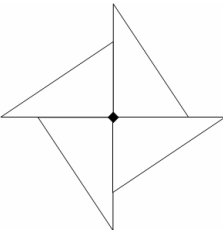
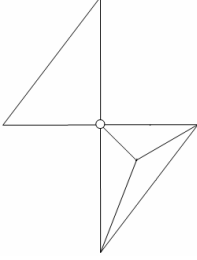
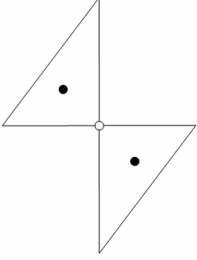
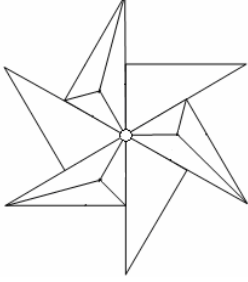
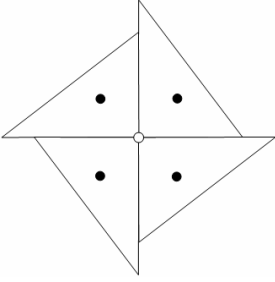
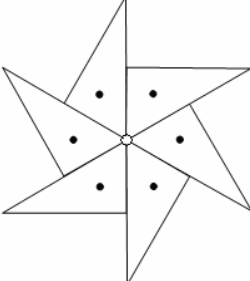
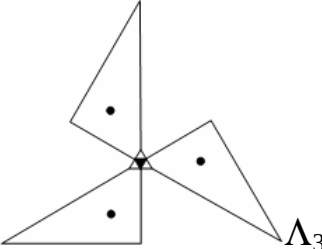
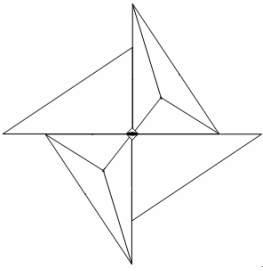
Контрольні питання:

1. Дати означення термінам: перетворення симетрії, елемент симетрії.
2. Перерахувати елементи симетрії I, II роду.
3. Що таке вісь симетрії? Яких видів вони бувають?
4. Що розуміють під центром симетрії?
5. Дати означення площини симетрії?
6. Сформулювати принцип Кюрі.
7. Що таке полярний напрям?
6. Якими елементами симетрії володіють: 1) куля, 2) стілець, 3) сірникова коробка, 4) прямокутний стіл з чотирма ніжками?

Додаток до §6.

Таблиця 1.2. Зображення деяких елементів симетрії за допомогою геометричних фігур.

Назва та позначення	Зображення за допомогою геометричних фігур
Площина симетрії m (P)	

Центр симетрії $\bar{1} (C)$	
Поворотна вісь симетрії: $n (L_n)$	 L_2  L_4
Інверсійна вісь симетрії: $\bar{n} (L_{\bar{n}} = L_{ni})$	 $\bar{1}$  $\bar{2}$  $\bar{3}$  $\bar{4}$  $\bar{6}$
Дзеркально-поворотна вісь Λ_i	 Λ_3  Λ_4

§7. ТЕОРЕМИ ПРО СПОЛУЧЕННЯ ОПЕРАЦІЙ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІЧНИХ БАГАТОГРАННИКІВ.

Кожний кристалічний багатогранник характеризується певним комплексом елементів симетрії, які являють собою певну комбінацію одного або декількох елементів симетрії, що можливі для цих багатогранників: $P, C, L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, L_{4i}, L_{6i}$.

В симетричних багатогранниках операції симетрії сполучаються одна з одною. Враховуючи особливості будови кристалів по відношенню кількості елементів симетрії, маємо певні обмеження кількості їх сполучень. Наприклад, вісь L_4 не може бути перпендикулярною до осі L_3 або осі L_6 . Але, два елемента симетрії неминуче призводять до появи третього, який є рівнодіючим елементом, дія якого дорівнює сумі дії двох перших.

Рівнодійний елемент симетрії можна знайти на основі теорем про сполучення операцій симетрії. Доведемо ці теореми за допомогою ілюстрацій.

Теорема 1. *Лінія перетину двох площин симетрії є віссю симетрії, причому кут повороту навколо цієї осі в два рази більший кута між площинами.*

Доведення цієї теореми представлено на рис. 38. Послідовні відбивання фігурки (коми) в двох дзеркалах, що поставлені під кутом α , еквівалентні повороту на кут 2α навколо осі, яка перпендикулярна площині креслення в точці O .

Теорема 1а (обернена). *Поворот навколо вісі симетрії на кут α еквівалентний відображенням в двох площинах симетрії, що проходять вздовж осі; кут між площинами рівний $\alpha/2$, причому відлік кута проводиться в напрямку повороту.* Доведення теореми впливає з того ж самого рис. 38.

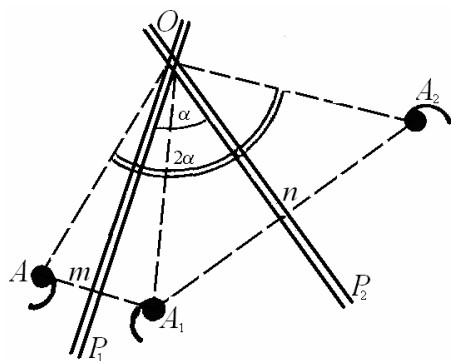


Рис. 38. До теорем 1 і 1а.

Наслідок теореми 1: Кількість площин симетрії, які проходять через вісь (паралельних осі) рівна порядку осі n . Якщо $L_n \parallel P$, то всього буде nP площин.

Теорема 2. Точка перетину парної вісі симетрії з перпендикулярною їй площиною симетрії є центр симетрії.

Теорема 2а (обернена). Якщо є парна вісь симетрії і на ній центр симетрії, то перпендикулярно до цієї осі проходить площина симетрії.

Теорема 2б (обернена). Якщо є центр симетрії і через нього проходить площина симетрії, то перпендикулярно до цієї площини через центр проходить парна вісь симетрії.

Доведення теорем впливає з рис.39, так як будь-яка парна вісь L_{2n} (L_2, L_4, L_6) одночасно є віссю L_2 (її елементарний кут повороту містить ціле число раз в 180° , тобто $\frac{360^\circ}{2n} = \frac{180^\circ}{n}$, де n – ціле число).

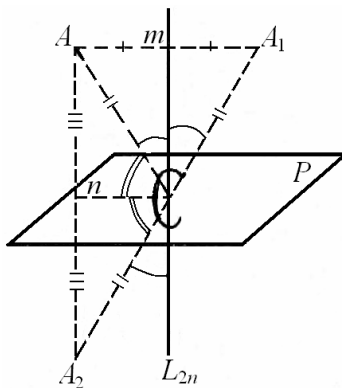


Рис. 39. До теорем 2, 2а і 2б

Наслідок із теореми 2: При наявності центра симетрії C сума парних осей дорівнює сумі площин симетрії, причому, кожна парна вісь перпендикулярна площині симетрії.

Теорема 3. Якщо є вісь симетрії порядку n і перпендикулярно до цієї осі проходить вісь 2, то всього є n осей 2-го порядку, які перпендикулярні до вісі n -го порядку.

Доведемо цю теорему на прикладі осі L_2 , яка лежить в площині креслення і перпендикулярна до осі L_3 (рис. 40). Поворот навколо осі L_2 (на 180°) приведе фігуру A в положення A_1 , поворот навколо осі L_3 (на 120°) приведе A в B і B , A_1 – в B_1 і B_1 . Кожна пара фігур, B та B_1 або B і B_1 , пов'язана між собою також і поворотами навколо осі L_2 , яка проходить між ними в площині креслення, тобто є не одна вісь L_2 , а три такі осі.

Цю теорему легко зрозуміти також і з самого визначення осі симетрії: навколо осі n довільний об'єкт симетрично повторюється n раз. Позначення такого сполучення: $n2$ ($L_n n L_2$).

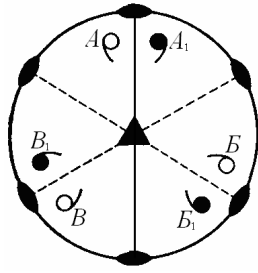


Рис. 40. До теореми 3

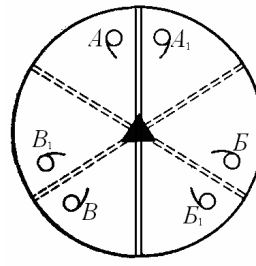


Рис. 41. До теореми 4

Теорема 4. Якщо є вісь симетрії n -го порядку і вздовж неї проходить площина симетрії, то таких площин є n .

Доведення показано на рис. 41. Площина m , що проходить вздовж осі L_3 , перетворює фігуру $A \rightarrow A_1$. Поворот навколо осі L_3 перетворює $A \rightarrow B$ і $B, A_1 \rightarrow B_1$ і B_1 . Але кожна пара B і B_1 або B і B_1 , пов'язана між собою і відбиванням в площині симетрії, тобто всього є три повздовжні площини m ($L_n nP$).

Теорема 5 (теорема Ейлера). Рівнодійна двох осей симетрії, які перетинаються є третя вісь, що проходить через точку їх перетину.

Рис. 42 ілюструє цю теорему. Дві осі 2 лежать в площині креслення та перетинаються під кутом α . Поворот навколо першої осі приводить фігуру A в положення B , при цьому фігура змінює свій білий колір (лицьова сторона) на чорний (виворіт). Поворот навколо другої осі – в положення B , знову фігура змінює свій колір, вже навпаки. Кінцевий результат схожий на випадок перетину двох площин (див. рис. 38), хоча проміжні операції різні. Фігуру B можна було би отримати також і поворотом фігури A в площині креслення на кут 2α навколо осі симетрії, яка проходить через точку перетину заданих осей.

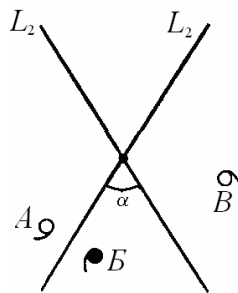


Рис.42. До теореми 5

Справедливість теореми легко доводиться за допомогою сірникової коробки: якщо до довільної точки на фігурі застосувати послідовно дві задані осі, то результат співпадає із застосуванням однієї третьої осі.

Теорема 6. Площина, що проходить вздовж парної інверсійної вісі симетрії, приводить до появи осі 2-го порядку, яка перпендикулярна інверсійній осі і проходить по бісектрисі кута між площинами.

Доведення цієї теореми ми розглянемо на прикладі осі $\bar{4}$ (рис. 43). Нагадаємо, що інверсійна вісь $\bar{4}$ є одночасно простою віссю симетрії 2. Згідно теореми 4, якщо задана одна площина симетрії P вздовж осі 2, неминуче з'явиться і друга площина симетрії. За допомогою осі $\bar{4}$ переводимо фігуру з положення $A \rightarrow B$ через положення A_1 , а за допомогою другої площини – із $B \rightarrow B$. Можна побачити, що фігура A може перейти в фігуру B також і поворотом навколо осі 2-го порядку, що проходить по бісектрисі кута між площинами симетрії. Дійсно, це вісь 2, а не площина m : фігура B повернута білою стороною, а фігура A – чорною, тобто відбувся поворот з «лиця навиворіт». Отже, від додавання повздовжньої площини симетрії до осі $\bar{4}$ з'явилися друга повздовжня площина m і дві осі 2. Повне сполучення елементів симетрії записується як $L\bar{4}2L_22P$, або L_42L_22PC .

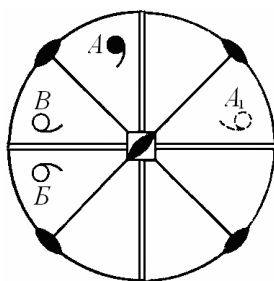


Рис. 43. До теореми 6

Аналогічно, якщо додати площину вздовж осі $\bar{6}$, отримаємо сполучення $L\bar{6}3L_23P$, або що і те саме L_33L_24P (або $\bar{6}m2$).

Узагальнимо основні закономірності:

Теорема	При наявності у кристалічного багатогранника	Отримаємо
1	$2P$, які перетинаються під кутом $\alpha/2$	L_n з кутом повороту α
1(наслідок)	$L_n \parallel P$	nP
2	$L_{2n} \perp P$	C
2а	$C + L_{2n}$	$P \perp L_{2n}$
2б	$C + P$	$L_{2n} \perp P$
2(наслідок)	C	$\Sigma L_{2n} = \Sigma P$
3	$L_n \perp L_2$	nL_2
4	$L_n \parallel P$	$L_n nP$
5	$2L_n$ (що перетинаються)	3-тя рівнодійна вісь
6	$L_{2n} \parallel P$	$L_2 \perp L_{2n}$, проходить по бісектрисі кута між площинами

Контрольні питання:

1. Сформулювати теореми про сполучення операцій симетрії кристалічних багатогранників.
2. Які наслідки цих теорем?
3. Пояснити основні закономірності.

§8. ОДИНИЧНІ НАПРЯМКИ.

Одиничним напрямком називається напрямок кінці якого геометрично і фізично не є еквівалентними, їх не можна сумістити один з одним ніякими перетвореннями симетрії. Або, *одиничним* називається напрямок, який не повторюється в кристалі.

Елементи симетрії обумовлюють наявність напрямків, які повторюються у кристалі – симетрично рівних напрямків, - пов'язаних між собою елементами симетрії.

Наприклад, у кубі, не має одиничних напрямків. Так, вісь L_3 зустрічається 4 рази, L_4 – три рази, L_2 – шість. Отже, у куба не має одиничних напрямків, а існують лише симетрично рівні.

У фігур, які не мають елементів симетрії (L_1) і мають лише центр симетрії C , не має симетрично рівних напрямків. Кожний із напрямків є єдиним, і таким, що не повторюється, тобто одиничним.

Одиничних напрямків може бути декілька. Наприклад, у сірникової коробки (або цеглини) є три взаємно-перпендикулярних одиничні напрямки, які співпадають із $3L_2$.

Отже, кристали можуть мати одиничний напрямок і не мати.

Для того, щоб напрямок був одиничним, необхідно виконати деякі умови орієнтації одиничних напрямків відносно різних елементів симетрії.

1) Нехай у нас є одиничний напрямок EE_1 (рис.44). Центр симетрії C може розташуватися в середині відрізка EE_1 . Він не утворить симетрично рівного напрямку, так як т. E зазнавши відображення в центрі симетрії C перейде на місце т. E_1 , а E_1 – на місце E . При цьому відрізок EE_1 суміститься сам із собою не утворивши нового симетрично рівного напрямку.

Отже, у присутності одиничних напрямків можливий центр симетрії, який лежить всередині фігури.



Рис.44. Розташування центра симетрії відносно одиничного напрямку EE_1 .

2) У нас є площина симетрії. Площина може бути розташована під кутом, перпендикулярно або співпадати з напрямком. На рис. 45 зображено ці три випадки.

На рис. 45,а зображено відображення напрямку AA_1 у площині, яка розташована під кутом, і дає симетрично рівний напрямок $A_2A'_2$. Отже, площина симетрії не може проходити під кутом відносно одиничного напрямку.

На рис. 45,б зображена площина, що проходить перпендикулярно до заданого напрямку і через відповідний відрізок EE_1 . В цьому випадку кінець відрізка E відображається у площині P і співпадає з іншим кінцем відрізка E_1 , а останній в свою чергу, перейде на місце E . При цьому напрямок EE_1 повністю співпадає сам із собою, не утворивши нового напрямку. Отже, площина симетрії може розташовуватися перпендикулярно до одиничного напрямку.

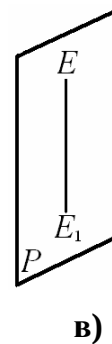
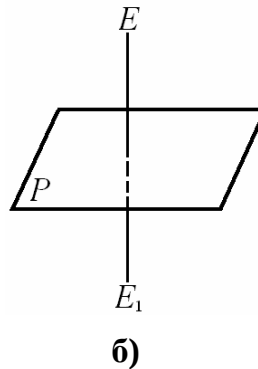
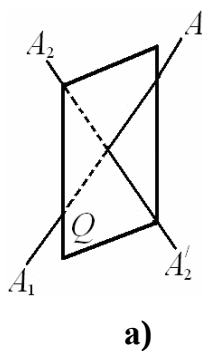


Рис.45. Розташування площини симетрії відносно одиничного напрямку EE_1 .

На рис. 46,в показаний випадок, коли площина розташована паралельно до заданого напрямку. Напрямок EE_1 співпадає із своїм відображенням в P . Тобто, розташування одиничного напрямку в площині симетрії можливе.

Підведемо підсумок: *Площини симетрії, які розташовані перпендикулярно та паралельно до одиничних напрямків не чинять опору наявності одиничних напрямків.*

3) Тепер розглянемо осі симетрії. Одиничні напрямки розташовуються під кутом, перпендикулярно та паралельно відносно осей симетрії (рис.46).

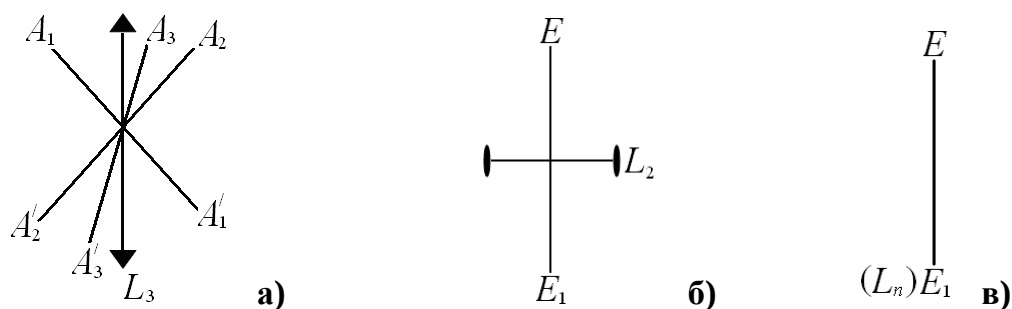


Рис.46. Розташування осей симетрії відносно одиничного напрямку EE_1 .

Оберемо вісь n -го порядку. Навколо цієї осі все обернеться n раз. Так, напрямок, який буде проходити під кутом (рис. 46 а – AA_1) повториться навколо L_n (де $n=3$) n раз (три рази). Якщо є ще і площина симетрії, яка проходить через L_n , то кожний напрямок повториться $2n$ раз ($2n=6$ раз). Отже, одиничний напрямок не може розташовуватися косо відносно L_n .

У випадку, коли вісь L_n знаходиться перпендикулярно по відношенню до одиничного напрямку, вона його розмножує. Виключення складає вісь – (рис. 46 б). При повороті на кут 180° навколо осі L_2 один кінець E перпендикулярного до неї відрізка суміститься з іншим кінцем E_1 , а E_1 перейде на місце E . Напрямок EE_1 повністю суміститься сам із собою. Отже, випадок осі L_2 зберігає одиничність напрямку.

У випадку, коли одиничний напрямок співпадає з L_n , також зберігається його одиничність (рис. 46 в).

Узагальнимо усе вище сказане.

Одиничний напрямок зберігають:

1. подвійні осі;
2. осі перпендикулярні до них;
3. осі симетрії довільний найменувань, які суміщенні із ними.

Контрольні питання:

1. Дати означення одиничному напрямку.
2. Умови орієнтації одиничних напрямків відносно різних елементів симетрії.
3. Які елементи симетрії зберігають одиничні напрямки?

§9. СИНГОНІЇ КРИСТАЛІВ.

Назва «сингонія» походить з грецької «син» - «схожість» та «гон» - «кут». Сингонію кристала визначають по обов'язковим та схожим для кожної сингонії елементам симетрії, а також, враховуючи наявність чи відсутність одиничних напрямків.

Отже, *сингонією називається група видів симетрії, які володіють одним або декількома схожими елементами симетрії при однаковій кількості одиничних напрямків.*

Класифікація кристалів по сингоніям визначається вибором кристалографічної системи координат або елементарної комірки кристала. Нагадаємо, що кожному координатній системі відповідає свій елементарний паралелепіпед (елементарною коміркою). Зовнішня форма кристалічного багатогранника є відображенням його елементарного паралелепіпеда, у вершинах якого розташовані атоми. Кристал можна отримати шляхом багаторазового (нескінченного) повторення таких елементарних паралелепіпедів вздовж трьох його ребер, обраних за координатні осі (§2).

Кожний елементарний паралелепіпед характеризується трьома осевими відрізками $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, які дорівнюють сторонам елементарної комірки та трьома кутами α, β, γ між його координатними осями.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \alpha, \beta, \gamma$ - називають *параметрами* або *постійними ґратки*, а величини a, b, c – *періодами ґратки*. Крім того, кожна сингонія характеризується певною сукупністю елементів симетрії.

В кристалографії розрізняють **7 сингоній**:

1. триклинну;
2. моноклінну;
3. ромбічну (орторомбічну);
4. тригональну (ромбоедричну);
5. тетрагональну;
6. гексагональну;
7. кубічну.

Розглянемо кожен з цих сингоній.

1. Триклинна сингонія – $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. В цій сингонії усі три кута між ребрами елементарного паралелепіпеда просторової ґратки є косими (клинос (грец.) - косий). Примітивна комірка несиметрична – косокутний паралелепіпед. В триклинних кристалах не має ні осей, ні площин симетрії. Усі напрямки в кристалах одиничні. Вісі координат не задані елементами симетрії, а обираються по ребрам кристала при обов'язковій умові $c < a < b$. Одне ребро встановлюють вертикально (вісь Z); з двох інших більш коротке приймається за вісь X, а більш довге за вісь Y (рис.47). Характерна симетрія 1, $\bar{1}$.

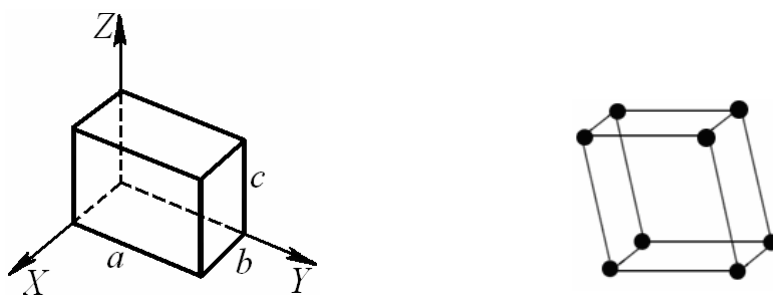


Рис. 47. Елементарна комірка триклинної сингонії.

2. *Моноклінна сингонія* – $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$). Дві осі (X та Z) перетинаються під косим кутом. Третя вісь (Y) перпендикулярна до осей X та Z . Між вказаними ребрами є лише один косий кут (два інші прямі). Кристал встановлюють так, щоб вісь була нахилена вперед. Елементарна комірка – пряма призма, в основі якої лежить паралелограм (рис. 48). В кристалах моноклінної сингонії є тільки одна вісь другого порядку L_2 або тільки площина P , або L_2PC . Кристали цієї сингонії мають багато одиничних напрямків, які проходять в площині перпендикулярній до L_2 , а також співпадають з L_2 , або нормаллю до P , та багато симетрично рівних, що проходять косо до L_2 або P .

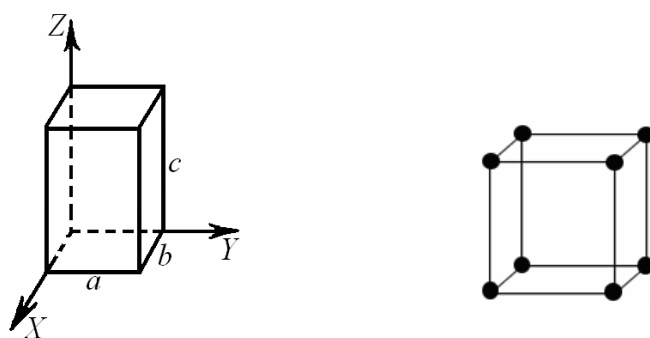


Рис. 48. Елементарна комірка моноклінної сингонії

3. *Ромбічна (орторомбічна) сингонія* – $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, характеризується тим, що пості форми, які до неї відносяться в перерізах, перпендикулярних до осі L_2 , дуже часто мають форму ромбів. Цій сингонії відповідає прямокутна система координат, але осьові відрізки різні $c < a < b$. Тут не має значення, яку з трьох кристалографічних осей прийняти за вісь X , Y або Z . При установці (див. далі) ромбічних мінералів прийнято вважати віссю X вісь, якій відповідає найменший осьовий відрізок, а віссю Y вісь із найбільшим осьовим відрізком. Елементарна комірка – прямокутний паралелепіпед - «цеглинка» (рис. 49). Для ромбічної сингонії характерна наявність трьох взаємно перпендикулярних осей L_2 . Характерна симетрія: три осі L_2 або три площини P . У кристалів ромбічної сингонії три одиничних напрямки, що співпадають із $3L_2$ або з нормаллями до P .

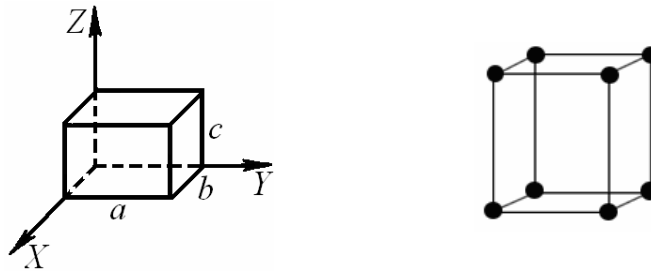


Рис. 49. Елементарна комірка ромбічної сингонії

4. *Тригональна (ромбоедрична) сингонія* – $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ (рис.50). Ромбоедричною її часто називають тому, що для більшості видів симетрії цієї сингонії властива проста форма, яка називається *ромбоедром*. Ця система є фактично підсистемою гексагональної сингонії (див. далі). Кристали тригональної сингонії мають єдину вісь L_3 . В цих кристалах є один одиничний напрямок, який співпадає з єдиною віссю L_3 . Усі косі напрямки відносно L_3 (L_3) симетрично рівні та повторюються щонайменше три рази. Характерна симетрія: 3 та $\bar{3}$. Цю сингонію можна розглядати як частковий випадок гексагональної сингонії.

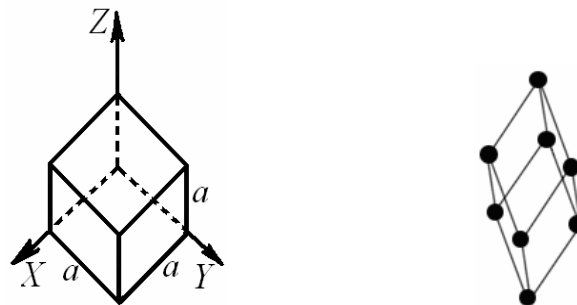


Рис. 50. Елементарна комірка тригональної сингонії

5. *Тетрагональна сингонія* – $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (рис. 51). Тут є наявність трьох взаємно перпендикулярних кристалографічних осей. Осьова одиниця вздовж осі Z не дорівнює осьовим одиницям вздовж осей X та Y . Для цієї сингонії характерна вісь L_4 , яка співпадає з віссю Z . Елементарний паралелепіпед – призма з квадратною основою. Характерна симетрія – 4 або $\bar{4}$. Володіє одним одиничним напрямком, який співпадає з єдиною віссю L_4 або L_4 . Усі косі відносно L_4 (або L_4) симетрично рівні напрямки, які повторюються щонайменше 4 рази. Для цієї сингонії вводиться відношення c/a , яке називається – *матеріальною константою речовини*.

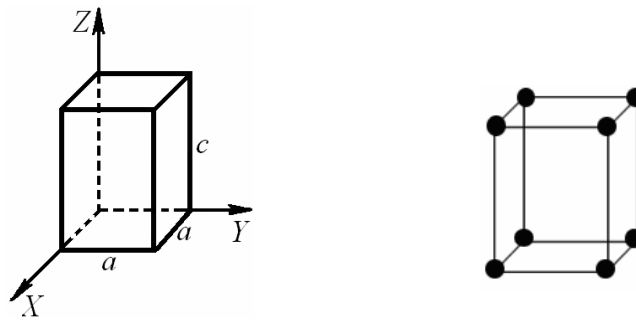


Рис. 51. Елементарна комірка тетрагональної сингонії

6. *Гексагональна сингонія* – $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$ (рис. 52). Для цієї сингонії існують чотири осі. Три з них (осі X , U , Y) лежать в горизонтальній площині та перетинаються під кутом 120° та 60° , а четверта (вісь Z) перпендикулярна до цієї площини. Відношення осевих одиниць в гексагональному кристалі $a:c$ може бути більшим або меншим за одиницю. Характерною є вісь L_6 або $L_{\bar{6}}$. Елементарний паралелепіпед – призма, в основі якої є ромб з кутом 120° . Три такі призми разом складають шестигранну призму, яка не є примітивною. Характерна симетрія вісь 6 або $\bar{6}$. Ця сингонія характеризується одиничним напрямком, який співпадає з L_6 або $L_{\bar{6}}$. Усі косі відносно L_6 (або $L_{\bar{6}}$) – симетрично рівні напрямки, які повторюються 6 разів.

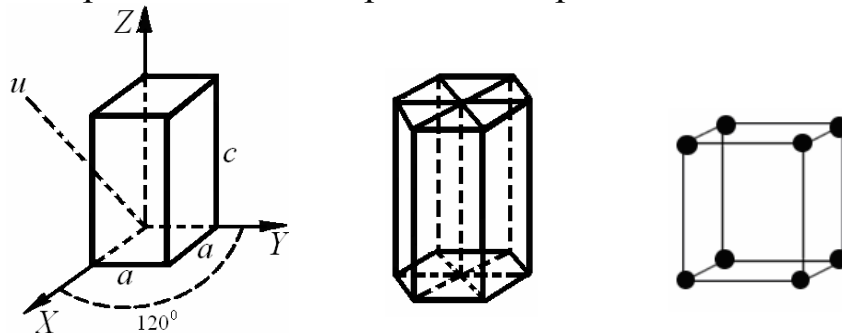


Рис. 52. Елементарна комірка гексагональної сингонії

(три примітивні комірки разом складають гексагональну призму; по симетрії зручно додати четверту координатну вісь U в площині XY).

7. *Кубічна сингонія* – $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (рис.53). Кристали цієї системи проектується на три взаємно перпендикулярні кристалографічно рівноцінні осі. Кристали кубічної сингонії володіють просторовими ґратками, елементарні паралелограми яких по формі являють куб. В кристалах цієї сингонії обов'язково повинні бути $3L_4$ та декілька осей порядку вище L_2 . Одиничних напрямків немає. Характерна симетрія $4L_3$.

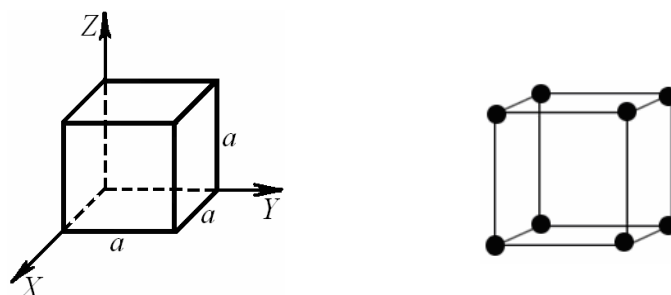


Рис. 53. Елементарна комірка кубічної сингонії

п.9.1. Категорії

По симетрії та кількості одичних напрямків кристали діляться на три категорії:

- *нижчу* - категорію, яка об'єднує триклинну, моноклінну, ромбічну сингонії. Характеризується наявністю декількох одиничних напрямків (в кількості не менше 3-х) та відсутністю осей симетрії порядку вище двох. Це найменш симетричні кристали з яскраво вираженою анізотропією властивостей.

- *середню* – категорію, яка об'єднує тригональну, тетрагональну, гексагональну сингонії. Характеризується наявністю одного одиничного напрямку, який співпадає з єдиною віссю порядку вище двох. Анізотропія фізичних властивостей менша порівняно з нижчою категорією. Особливо помітна різниця властивостей вздовж та перпендикулярно до головної осі. Характерні форми кристалів – призми, піраміди.

- *вищу* – категорію, яка містить кубічну сингонію. Тут відсутні одиничні напрямки. Завжди є кілька осей порядку вище двох. Це високосиметричні кристали. Довільному напрямку в кристалі відповідають інші симетрично еквівалентні напрямки. Анізотропія властивостей дуже мала, так як в симетрично еквівалентних напрямках фізичні властивості мають бути однаковими.

При розподілі кристалів на категорії та сингонії важливими є правила кристалографічної установки. Розглянемо їх.

Категорія	Сингонія	Характерна симетрія	Розташування осей
Нижча	триклинна	вісь 1, $\bar{1}$	по ребрам кристала
	моноклінна	вісь 2 або площина m	а) вісь $Y \parallel$ осі 2 або перпендикулярна m б) вісь 2 або нормаль до $m \parallel Z$
	ромбічна	$3L_2$ або $3m$	Осі $X, Y, Z \parallel$ 2 або перпендикулярні m
Середня	тригональна	вісь 3 або $\bar{3}$	Головна вісь вздовж Z , інші в площині XY
	тетрагональна	вісь 4 або $\bar{4}$	
	гексагональна	вісь 6 або $\bar{6}$	
Вища	кубічна	$4L_3$	Осі $X, Y, Z \parallel$ трьом взаємно перпендикулярним осям 4, або $\bar{4}$, або 2

Контрольні питання:

1. Дати означення сингонії.
2. Як позначаються та розташовуються вісі та кути між осями?
3. Скільки різних систем координат використовується для опису кристалів?
4. Перерахувати та охарактеризувати ці системи.
5. Що таке категорія? За якою ознакою поділяють кристали на категорії?

§10. ФОРМУЛА СИМЕТРІЇ. СИСТЕМИ ПОЗНАЧЕНЬ.

Кожний клас характеризується певним комплексом елементів симетрії, який може бути виражений відповідною кристалографічною формулою.

Формула симетрії складається з записаних підряд усіх елементів симетрії даного об'єкта. На першій позиції разом прийнято писати вісі симетрії від вищих до нижчих, на другій – площини симетрії, потім центр. Так, формула симетрії куба $3L_44L_36L_29PC$.

Позначення, якими ми користувалися до цього часу – позначення за Є.Є.Флінтом – містять перерахування усіх наявних елементів симетрії. Вони є дуже громіздкими. Їх можна спростити, врахувавши теореми про сполучення елементів симетрії. В системі Флінта використовуються наступні позначення: поворотні осі симетрії L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 , дзеркально поворотні осі L_2^4, L_6^3 , площина симетрії P та центр симетрії C . Кристалографічний клас (див. наступ. парагр.) описується формулою симетрії, в якій переходяться всі елементи симетрії даного класу.

В кристалографії діє і міжнародна система позначень. Символ точкової групи містить в собі тільки такий набір елементів симетрії, за допомогою якого за відомими правилами можна знайти їх повний набір. Вони є більш компактними і по запису символу можна встановити взаємне розташування елементів симетрії. Для цього необхідно врахувати теореми про сполучення операцій симетрії і правила установки кожної системи. В міжнародному символі кожного класу пишуться не всі, а тільки основні, або так звані породжуючі елементи симетрії, а “породжені” елементи симетрії, які можна вивести із сполучень породжуючих елементів, не пишуться. В якості породжуючих елементів симетрії перевага надається площинам.

n.1. Міжнародні (інтернаціональні) символи класів симетрії

Однією з широко розповсюджених систем позначень 32 класів симетрії є система позначень *Германа – Могена* (міжнародні символи). Вона одразу дає вихідні елементи симетрії даного класу. В літературі зустрічаються повні та скороченні позначення. Вони показують вихідні елементи симетрії в певних переважних геометричних напрямках, які проходять паралельно до осей симетрії і нормалям до площин симетрії, тобто пов'язані з установкою кристалів.

Тут поворотні осі симетрії позначаються цифрами, які відповідають порядку осей (2, 3, 4 та 6), площини – літерою *m* (з франц. – *miroir* - дзеркало). В цій системі введені інверсійні поворотні осі $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Класи позначають різним сполученням цифр та літери *m*.

Основні позначення:

n – вісь симетрії *n*-го порядку;

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

m – площина симетрії;

nm – вісь симетрії *n*-го порядку і *n* площин симетрії, які проходять вздовж неї;

$\frac{n}{m}$; n/m - вісь симетрії *n*-го порядку і перпендикулярна до неї площина симетрії;

$n2$ – вісь симетрії *n*-го порядку і *n* осей 2-го порядку, що перпендикулярні до неї;

$\frac{n}{m}m$; n/tm - вісь симетрії *n*-го порядку і паралельні та перпендикулярні до неї площини *m*.

При запису або читанні міжнародного символу дуже важливо діяти за правилами кристалографічної установки і порядку запису: зміст цифри або літери, яка означає елемент симетрії, залежить від того, на якій позиції в символі вона поставлена. В міжнародній символіці розрізняють «координатні» елементи симетрії, які проходять вздовж координатних площин, і «діагональні» - по бісектрисам кутів між ними.

Увага! Перестановка літери або цифри в символі з однієї позиції на іншу повністю змінює зміст символу. Наприклад, $m3 = 4L_33L_23PC$ – кубічна сингонія, $3m = L_33P$ – тригональна сингонія.

n.2. Символи Шенфліса

В літературі присутня ще одна система умовних позначень – символи Шенфліса, які часто використовуються в фізиці твердого тіла, в оптиці, в рентгеноструктурному аналізі. Для позначення 32 класів кристалів Шен-

фліс ввів символи, які вказують на головні елементи симетрії даного класу. Застосовуються наступні позначення:

C – одна вісь симетрії;

C_i – центр інверсії;

C_S – наявність площини симетрії;

D – (діедр) – вказує на те, що перпендикулярно до головної осі є інші осі 2-го порядку. Єдиною віссю завжди вважається вісь Z . Якщо осей декілька, то вертикальною вважається вісь вищого порядку.

T – тетраедр

O – октаедр

S – сфеноїд.

Додані до вертикальної осі площини симетрії позначаються відповідно індексами:

v – вертикальні

h – горизонтальні

d – діагональні.

А також:

C_n – одна вертикальна полярна вісь порядку n ;

C_{nv} – одна вертикальна полярна вісь порядку n і n площин симетрії, які проходять вздовж неї;

C_{nh} – одна вісь порядку n (неполярна) і площина симетрії, яка їй перпендикулярна;

Класи, позначені літерою C (циклічні) з цифровим індексом внизу, характеризуються симетрією обертання. Індекс означає порядок осі симетрії. Класи, позначені літерою D – діедральні класи. Ці класи є єдиними можливими класами поворотної симетрії на площині.

D_n – одна вертикальна вісь порядку n і n осей 2-го порядку, які перпендикулярні їй;

D_{nh} – одна вертикальна вісь n -го порядку, n площин вздовж неї та площина симетрії, що перпендикулярна до неї;

D_2 – сполучення трьох взаємно перпендикулярних осей 2-го порядку;

D_{2h} – три взаємно перпендикулярні вісі 2-го порядку і площини, перпендикулярні кожній з цих осей;

D_{2d} – три взаємно перпендикулярні вісі 2-го порядку та діагональні площини;

S_n – одна вертикальна дзеркально-поворотна вісь порядку n (іноді застосовують знак C_{ni} – де i – знак інверсійної вісі);

T_d – осі симетрії тетраедра та діагональні площини;

T_h – осі симетрії тетраедра та координатні площини;

O_h – осі симетрії октаедра та координатні площини.

Позначення індексу не відрізняються строгою послідовністю, наприклад, в класі T_h не має тетраедрів.

Розглянемо приклад – класи тетрагональної сингонії.

Клас C_4 – володіє вертикальною віссю симетрії 4-го порядку;

Клас C_{4h} – володіє віссю 4-го порядку та горизонтальною площиною симетрії;

Клас C_{4v} – володіє віссю 4-го порядку та має 4 вертикальні площини симетрії;

Клас D_4 – володіє віссю 4-го порядку та має (2+2) осі 2-го порядку;

Клас D_{2d} – володіє дзеркально-поворотною віссю 4-го порядку та має дві осі 2-го порядку, дві діагональні площини симетрії;

Клас D_{4h} – володіє віссю 4-го порядку та має (2+2) осі 2-го порядку, горизонтальну головну площину симетрії, та (2+2) вертикальні площини симетрії.

п.3. Символи О. В. Шубнікова

В системі кристалографічних позначень, запропонованою академіком О. В. Шубніковим, прості поворотні осі симетрії позначаються цифрами 1, 2, 3, 4, 6; дзеркально-поворотні осі – цифрами з рискою зверху: $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{6}$; площина симетрії літерою m . Кристалографічний клас задається породжуючими елементами симетрії, з яких можна вивести усі інші. Взаємне розташування елементів симетрії позначається символами:

· - паралельність осі та площини симетрії,

: - перпендикулярність осі та площини симетрії.

Наприклад, $m \cdot 2 : m$.

Похила риска, яка розділяє дві назви осей, означає, що ці осі утворюють між собою косий кут.

Відповідності між всіма позначеннями можна представити у вигляді таблиці.

Таблиця 1. 3. Позначення елементів симетрії кристалічних багатогранників та деяких їх сполучень.

Елементи симетрії. Їх сполучення	По Флінту	Міжнародна символіка (по Герману-Могену)	По Шенфлісу
поворотна вісь симетрії n -го порядку ($n = 1, 2, 3, 4, 6$)	L_n	n	C_n
площина симетрії	P	m	C_s
центр симетрії	C	$i = \bar{1}$	C_i
інверсійна вісь n -го порядку	L_{in}	$\bar{n}$	-
дзеркально-поворотна вісь n -го порядку	-	-	S_n
сполучення одиничної осі n -го порядку та $\perp nL_2$ до неї	$L_n + nL_2$	-	$D_n (D_2=V)$
сполучення осі $L_n \perp P$	$L_n + \Pi$	n/m	C_{nh}
сполучення осі $L_n \parallel nP$	$L_n + nP$	nm	C_{nv}
наявність вертикальної площини, яка поділяє кути між L_2 пополам	-	-	d
символи для позначення тетраедричних класів кубічної сингонії	-	-	T, T_h, T_d
символи для позначення октаедричних класів	-	-	O, O_h
сукупність поворотної осі n -го порядку, перпендикулярної площини, та двох паралельних площин $2P$	$L_n + \Pi + 2P$	n/mmm	-
три взаємно перпендикулярні площини симетрії	-	mmm	-
три взаємно перпендикулярні осі другого порядку	$3L_2$	222	-

Контрольні питання:

1. Що таке формула симетрії.
2. Які існують системи позначень? Дати характеристику кожної.
3. Чим вони відрізняються?

§ 11. 32 КЛАСИ СИМЕТРІЇ

Після встановлення поняття про елементи симетрії виникла нова задача – пряма та обернена.

Пряма: теоретично знайти усі можливі сполучення елементів симетрії – вивести усі можливі види симетрії кінцевих фігур, вибрати з отриманих груп ті, які можливі в кристалах.

Обернена: відібрати усі можливі для кристалів елементи симетрії, а потім співставити із обраними елементами симетрії усі можливі для кристалів групи.

Першим, хто розв'язав цю задачу у 1830 році був німецький вчений Гессель. Він довів, що існує 32 види (класи) симетрії. Цей результат не знайшов підтримки у кристалографів того часу. Пізніше таку спробу зробив О. Браве. Проте, його вивід виявився не повним. Повний та кінцевий вивід усіх класів симетрії зробив у 1867 році російський академік О.В. Газолін (1828-1892). Він строго математично вивів 32 види симетрії. Ці 32 види симетрії лежать в основі морфології кристалів; інша назва – класи симетрії.

Класом симетрії називається повна сукупність (комбінація) елементів симетрії кристалічного багатогранника. Наприклад, для куба – $3L_4, 4L_3, 2L_6, 9P, C$.

Кількість можливих сполучень елементів симетрії в кристалічному багатограннику обмежена із-за відсутності в кристалах осей симетрії 5, 7 та більш високих порядків та певної кількості способів взаємного розташування елементів симетрії.

Для виводу класів симетрії зазвичай беруть два або три елемента симетрії – вважаючи їх породжуючими елементами симетрії. Потім, по-черзі додають інші породжуючі елементи, отримуємо усі можливі їх сполучення. За основний породжуючий елемент оберемо вісь симетрії.

Так як одиничні напрямки або присутні в кристалах, або відсутні, вивід класів симетрії поділяється на дві частини. Для кристалічних багатогранників, що володіють одиничними напрямками (для кристалів нижчої та середньої категорії), виводяться 27 класів симетрії. Для кристалів, які не мають одиничних напрямків (кристалів вищої категорії) – 5 класів.

При виводі класів симетрії врахуємо такі правила:

1) Теорема про сполучення елементів симетрії, а саме:

А) Лінія перетину дзеркальних площин симетрії є віссю симетрії. Порядок цієї осі симетрії n залежить від кута $\alpha/2$ між площинами симетрії, що перетинаються, який в два рази менший елементарного кута α : $n=360:\alpha$; $\alpha=360:2\cdot n$. Отже, можна розрахувати кути між пло-

щинами симетрії $\alpha/2$, набір яких обмежений так само як і набір осей в кристалах. Кути мають наступні значення: 30° , 45° , 60° , 90° .

Б) Кількість дзеркальних площин симетрії, що проходять через просту поворотну вісь симетрії, дорівнює порядку цієї осі симетрії (n).

В) При наявності центра симетрії перпендикулярно до кожної з парної осей симетрії розташовується дзеркальна площина симетрії.

Г) Кількість простих поворотних осей симетрії другого порядку, що розташовуються перпендикулярно до осі симетрії n -го порядку, чисельно дорівнює порядку цієї осі n .

2) Наявність одиничних напрямків.

3) Правила запису міжнародного символу точкової групи (табл.1.4).

Таблиця 1.4. Правила запису міжнародного символу точкової групи

Сингонія	Позиція у символі		
	1-ша	2-га	3-тя
Триклинна	Тільки один символ, який відповідає довільному напрямку в кристалі		
Моноклінна	Єдина вісь 2 або площина m по осі Y (1-ша установка) або по осі Z (2-га установка)		
Ромбічна	2 або $m \parallel X$	2 або $\parallel Y$	2 або $m \parallel Z$
Тригональна та гексагональна	Головна вісь симетрії	Осі 2 або $m \parallel X, Y, U$	Діагональні вісі 2 або площини m
Тетрагональна	Головна вісь симетрії	Осі 2 або $m \parallel X, Y$	
Кубічна	Координатні елементи симетрії	Осі 3	Діагональні елементи симетрії

Спочатку розглянемо випадки, коли обрана вісь симетрії є одиничним напрямком і залишається одиничною при додаванні інших елементів симетрії.

Нагадаємо з §8, що площина симетрії може проходити вздовж одиничного напрямку або нормально до нього, але не може розташовуватися косо. Це пов'язано з тим, що відобразившись в косій площині, одиничний напрямок повториться, а значить, перестане бути одиничним. Так само вісь 2 може бути перпендикулярна одиничному напрямку, але не може складати з ним косий кут; інші вісі симетрії взагалі не можуть сполучатися з одиничною віссю. Центр симетрії, якщо він знаходився на одиничному напрямку, залишить цей напрямок одиничним. Отже, в кристалах з одиничними напрямками, тобто для криста-

лів, які належать нижчій та середній категоріям, можливі сполучення, наведені на рис. 54.

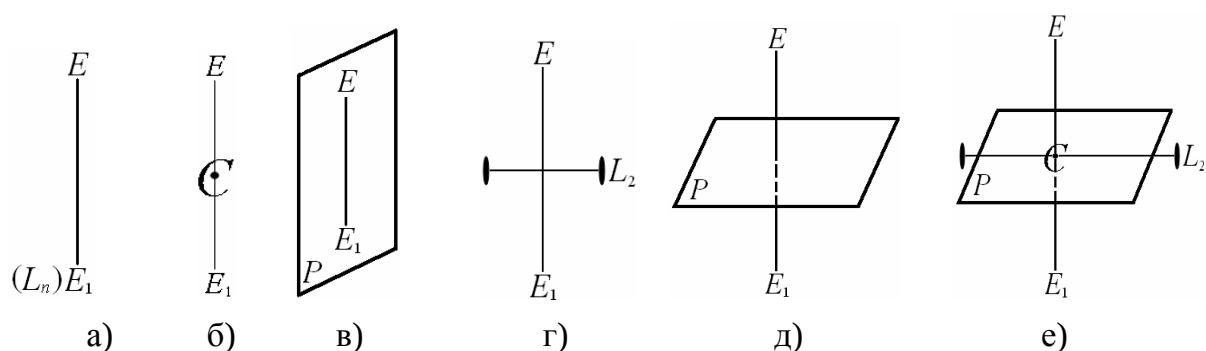


Рис.54. До виводу 32 класів симетрії.

Прості, або примітивні, класи симетрії. Одиничний напрямок співпадає з єдиною віссю симетрії n -го порядку (рис. 54 а).

Елемент симетрії	Формула симетрії	Символ Шенфліса	Сингонія	Стереографічна проекція
1	L_1	C_1	Триклінна	
2	L_2	C_2	Моноклінна	
3	L_3	C_3	Тригональна	
4	L_4	C_4	Тетрагональна	
6	L_6	C_6	Гексагональна	

В класі 1 (L_1) це позначення умовне. Елементи симетрії відсутні, тобто заданий одиничний напрямок співпадає з однією довільно розташованою віссю нескінченного порядку. Так як отримані елементи симетрії складаються з однієї осі, то такий клас отримав назву – примітивний. Єдиний елемент симетрії – трансляція.

Центральні класи симетрії. До одиничного напрямку добавляється центр симетрії (рис. 54, б). Одиничний напрямок може співпадати з однією з осей симетрії. Згідно теореми 2 (§7) з'явиться площина симетрії перпендикулярна до осі. Не має полярних напрямків.

Елемент симетрії		Клас симетрії			Сингонія	Стереографічна проекція
породжуючий	породжений	міжнародний символ	символ Шенфліса	формула симетрії		
1	-	$\bar{1}$	C_1	C	Триклинна	
2	m	$2/m$	C_{2h}	L_2PC	Моноклінна	
3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3i}=S_6$	L_3	Тригональна	
4	m	$4/m$	C_{4h}	L_4PC	Тетрагональна	
6	m	$6/m$	C_{6h}	L_6PC	Гексагональна	

$\bar{3}$ - співпадає з простою віссю L_3 – цей клас відносять до інверсійно-примітивних класів.

Якщо до одиничного напрямку додати поперечну площину симетрії m (рис. 54, δ). Тут ми не отримаємо нових сполучень, так як згідно теорем 2 і 2а, не має різниці, що саме додавати до парної осі симетрії – центр або перпендикулярну площину симетрії:

Елемент симетрії		Клас симетрії				Сингонія
породжуючий	породжений	міжнародний символ	символ Шенфліса	формула симетрії		
1	$m \perp n$	-	m	$C_S=C_{1h}$	P	Моноклінна
2		$\bar{1}$	$2/m$	C_{2h}	L_2PC	>>
3		-	$\bar{6}$	C_{3h}	L_3P	Гексагональна
4		$\bar{1}$	$4/m$	C_{4h}	L_4PC	Тетрагональна
6		$\bar{1}$	$6/m$	C_{6h}	L_6PC	Гексагональна

Клас $\bar{6}$ відносять до гексагональної сингонії інверсійно-примітивних класів. Клас m відноситься до планального класу, $2/m$ – планаксіального, $4/m$, $6/m$ – центральних класів.

Планальні (площинні) класи симетрії.

До вихідного одиничного напрямку додають площину симетрії, що проходить вздовж напрямку (рис. 54, ϵ). Одиничний напрямок може співпадати з однією з можливих осей симетрії. Для того, щоб вичерпати усі можливі випадки, додають до таких осей площини симетрії, які проходять паралельно до цих осей. По теоремі 4, таких площин виявиться n . Єдина вісь симетрії полярна.

Елемент симетрії		Клас симетрії			Сингонія	Стереографічна проекція	
поро- джуючий	поро- джений	міжна- родний символ	сим- вол Шен- фліса	форму- ла си- метрії			
1	$m n$	nm	m	$C_5=C_{1h}$	P	Моноклінна	
2			$mm2=2mm$	C_{2v}	L_22P	Ромбічна	
3			$3m$	C_{3v}	L_33P	Тригональна	
4			$4mm$	C_{4v}	L_44P	Тетрагональ- на	
6			$6mm$	C_{6v}	L_66P	Гексагональ- на	

Аксіальні (осьові) класи симетрії. Перпендикулярно до вихідного одиничного напрямку додається вісь 2 (рис. 54, *г*). Згідно теореми 3, таких осей виявиться n :

Елемент симетрії		Клас симетрії			Сингонія	Стереографічна проекція	
породжуючий	породжений	міжнародний символ	символ Шен-фліса	формула симетрії			
1	2⊥n	n2	2	C ₂	L ₂	Моноклінна	
2			222	D ₂ =V	3L ₂	Ромбічна	
3			32	D ₃	L ₃ 3L ₂	Тригональна	
4			422	D ₄	L ₄ 4L ₂	Тетрагональна	
6			622	D ₆	L ₆ 6L ₂	Гексагональна	

Планаксіальні класи симетрії. До вихідного одиничного напрямку додається можлива комбінація елементів симетрії: центр симетрії, паралельні площини симетрії та перпендикулярні осі 2 (рис. 54 *е*). Для парних осей, згідно теореми 2, з'явиться ще й поперечні площини m . При додаванні площини симетрії, яка проходить вздовж одиничного

напрямку, згідно теореми 4, кількість таких площин дорівнює порядку осі. При наявності центра симетрії перпендикулярного до кожної площини симетрії, з'явиться парна вісь. Отримаємо 5 нових класів симетрії:

Елемент симетрії		Клас симетрії				Сингонія	Стереографічна проекція
породжуючий	породжений	міжна-родний символ	символ Шен-фліса	формула симетрії			
1	$\bar{1}, n2, nm$	m	$2/m$	C_{2h}	L_2PC	Моноклінна	
2		-	$mmm = \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{2h} = V_h$	$3L_23PC$	Ромбічна	
3		m	$\bar{3}m = \bar{3} \frac{2}{m}$	D_{3d}	L_33L_23PC	Тригональна	
4		m	$4/mmm = \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{4h}	L_44L_25PC	Тетрагональна	
6		m	$6/mmm = \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{6h}	L_66L_27PC	Гексагональна	

Інверсійно-примітивні класи симетрії. Одиничний напрямок суміщений з єдиною інверсійною віссю:

Міжнародний символ	Символ Шенфліса	Формула симетрії	Сингонія	Стереографічна проекція
$\bar{3}$	$C_{3i} = S_6$	L_3C	Тригональна	
$\bar{4}$	S_4	L_4	Тетрагональна	
$\bar{6}$	C_{3h}	L_3P	Гексагональна	

Інверсійно-планальні класи. До вихідного одиничного напрямку, що співпадає з інверсійною віссю, додається площина симетрії, яка проходить вздовж парної інверсійної вісі симетрії. Згідно теореми 6, отримаємо:

Міжнародний символ	Символ Шенфліса	Формула симетрії	Сингонія	Стереографічна проекція
$\bar{4}2m$	$D_{2d}=V_d$	$L_4 2L_2 2P$	Тетрагональна	
$\bar{6}m2$	D_{3h}	$L_6 3L_2 3P=L_3 3L_2 4P$	Гексагональна	

Розглянемо випадки, коли в кристалах не має одиничних напрямків. З кожного напрямку виводяться симетрично рівні до нього. Тобто, і довільні осі симетрії повторюються декілька раз.

Для кубічної сингонії отримаємо п'ять класів симетрії:

- 1) Примітивний – 23;
- 2) Центральний – $m\bar{3}$;
- 3) Плानальний – $\bar{4}3m$;
- 4) Аксиальний – 432;
- 5) Планаксиальний – $m\bar{3}m$.

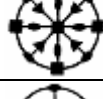
Клас $m\bar{3}m$ – найбільш симетричний. Класи 23, 432 і $\bar{4}3m$ — ацентричні, тобто в них можуть бути полярні напрямки.

Розглянемо вивід класів кубічної сингонії. Для кристалів кубічної сингонії характерна відсутність одиничних напрямків. Завжди існують декілька осей порядку вище другого, які перетинаються в одній точці. Тут можливі тільки два стійких сполучення осей симетрії: 4, 3, 2 та 3, 3, 2, що відповідають осям симетрії октаедра (або куба) та осям симетрії тетраедра. Відповідно отримаємо два класи симетрії кубічної сингонії: клас 23 примітивний (вісі симетрії тетраедра), клас 432 аксиальний (вісі симетрії октаедра або куба). Інші класи симетрії можна вивести так як ми робили раніше, тобто по чергово додавати центр симетрії або площини симетрії. Вісі 2-го порядку додавати не можна, так як усі можливі сполучення осей тут вичерпані.

Площини можна додавати лише двома способами: три координатні площини ($3m$) або шість діагональних ($6m$). Інакше розташувати площини не можна, тому що на перетинах площин з'являлися би нові осі. Площини, що є перпендикулярними до парних осей (за теоремою 2), дають центр симетрії. Покажемо усі можливі сполучення:

Елемент симетрії			Клас симетрії		
породжуючий	породжений		міжнародний символ	символ Шенфліса	формула симетрії
23	$\bar{1}$	$3m$	$m\bar{3} = \frac{2}{3}\bar{3}$	T_h	$3L_24L_33PC$
	$m 2$	$\bar{1}$			
	$m 3$	$6m, \bar{4} (3L_4)$	$\bar{4}3m$	T_d	$3L_44L_36P$
432	$\bar{1}$	$3m + 6m$	$m\bar{3}m = \frac{4}{3}\bar{3}\frac{2}{m}$	O_h	$3L_44L_36L_29PC$
	$m 4$	$\bar{1}$			
	$m 3$	$3m + \bar{1}$			

Отже, остаточно для кубічної сингонії отримаємо п'ять класів симетрії:

Елементи симетрії			Клас симетрії				Стереографічна проекція
			міжна-родний символ	символ Шен-фліса	формула симетрії	клас	
m	4	-	$m\bar{3}m$	O_h	$3L_44L_36L_29PC$	планаксіальний	
	4	$\bar{1}$	$m\bar{3}$	T_h	$3L_24L_33PC$	центральний	
	4	3	$\bar{4}3m$	T_d	$3L_44L_36P$	планальний	
4	4	-	432	O	$3L_44L_36L_2$	аксіальний	
	4	-	23	T	$3L_24L_3$	примітивний	

Крім ділення на системи та сингонії 32 класи симетрії можна групувати по таким підрозділам в залежності від наступної характерної симетрії:

1. Наявність або відсутність центра симетрії. В класах, що містять центр симетрії не може бути полярних напрямків, а відповідно не може бути властивостей, що характеризуються полярною системою координат. Це класи центральні та план аксіальні. Інші 21 клас не містять центра симетрії, а відповідно полярними є усі напрямки, крім тих, що перпендикулярні до парних осей та площинам симетрії, та крім тих, що співпадають із інверсійними осями.
2. Енантиоморфізм. Кристали, що належать до класів, в яких є тільки поворотні вісі симетрії, але не має інверсійних осей, поперечних

площин та центру симетрії, можуть мати праві та ліві різновиди. Енантіоморфними є примітивні та аксіальні класи.

3. Лауевські класи симетрії, або підсистеми. Згідно закону Фріделя, із-за симетрії відбивання рентгенівських променів (див. наст. парагр.) дифракційна симетрія кристала вища, ніж його точкова симетрія. Вона відповідає точковій групі плюс центр інверсії та плюс елементи симетрії, породжені внаслідок додавання центра симетрії. В нижчій категорії підсистеми співпадають із системами (сингоніями), в середній та вищій категоріях кожна система поділяється на дві: вищу та нижчу. В кожному підсистемі входить один центросиметричний клас та один енантіоморфний.

Виведені 32 класи вичерпують усі можливі сполучення елементів симетрії кристалографічних багатогранників.

Увага! Ці класи симетрії виведені строго математично, і тому ніякі зміни в їх кількості та складі неможливі.

Відмінною особливістю для усіх 32 класів макросиметрії є перетин усіх елементів симетрії в одній точці, на яку не діє ні один з елементів симетрії даного класу. У зв'язку із цим 32 класи симетрії називають *точковими групами*.

Кратність (порядок) точкової групи симетрії визначає максимальну кількість еквівалентних точок, які можна отримати з однієї точки, перетворюючи її всіма операціями симетрії, які входять в групу. Кратність відповідає кількості граней загальної простої форми, яка характеризує групу.

Велику роль в кристалографії грає також поняття підгрупи. Група є підгрупою іншої групи, якщо усі елементи симетрії першої групи входять в склад елементів симетрії другої групи і якщо їх множина сама утворює групу (при однаковому виборі правил сполучення).

В кожній сингонії є одна група вищого порядку, так звана *гоloedрія* (гоloedричний клас симетрії).

Всі інші класи симетрії, так звані *мероедричні*, в кожній сингонії є підгрупами гоloedричного класу.

Для середньої та вищої категорій вводиться ще поняття *геміморфії*, тобто зменшення кратності в два рази, причому в багатограннику скорочується перпендикулярна площина симетрії, а головна вісь стає полярною.

Застосування поняття групи перетворень в кристалографії побудовано на тому, що група перетворень, які зберігають кристалічний багатогранник, дозволяє описати усі можливі класи таких багатогранників, а група перетворень, які зберігають кристалічну ґратку, - описати

усі можливі види кристалічних ґраток, тобто встановити їх природну систематику.

§12. РІЗНІ ФОРМИ КРИСТАЛІВ

Вивчення зовнішньої форми кристалів почалося з вивчення симетрії, але лише тільки після виводу 32 класів симетрії з'явилося надійна основа для створення геометричного вчення про зовнішню форму кристалів. Основним його поняттям є поняття простої форми.

Кристалографічна форма визначається сукупністю кристалографічно рівних граней, одночасне існування яких обумовлено дією усіх елементів симетрії (тобто які суміщаються одна з одною під дією операцій симетрії даного класу), і які характеризують цю форму. Цю сукупність кристалографічно однакових граней називають *простою формою*. Причому для опуклих багатогранників існує залежність між кількістю граней, ребер, вершин: **кількість граней + кількість вершин = кількості ребер + 2** – правило Ейлера.

Всього існує 47 простих форм, але в кожному класі кристали можуть реалізовуватися лише деякі з них. Той чи інший кристал може бути огранений гранями однієї простої форми, але частіше – тією чи іншою комбінацією цих форм (рис.55).

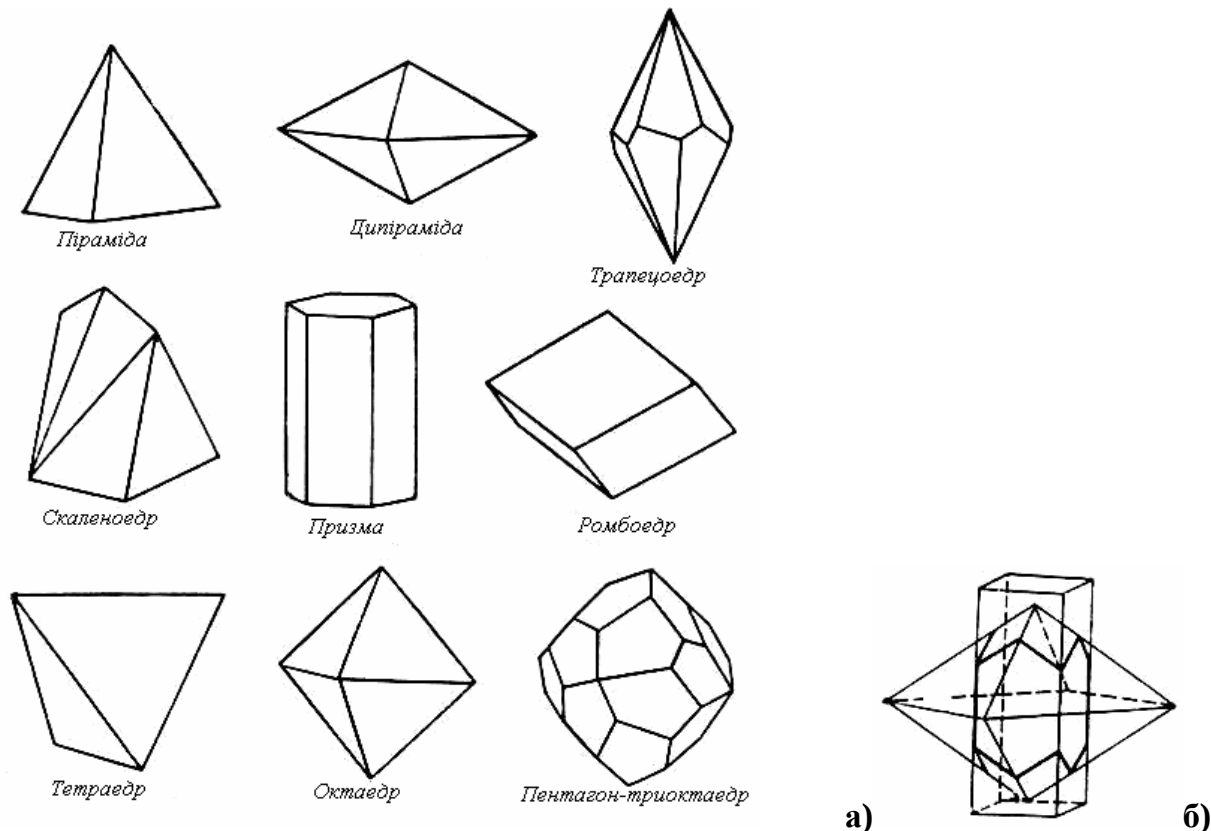


Рис.55. а) – деякі прості форми кристалів;
б) – принцип утворення комбінацій простих форм.

Якщо кристал належить до класу, який містить лише прості осі симетрії (але не містить площини, центр симетрії або інверсійні осі), то він може реалізовуватися в дзеркально рівних формах. Це явище називається енантіоморфізмом, а відповідні енантіоморфні форми – «правою» та «лівою».

При нерівноважних умовах утворення кристалів їх ідеальна форма (габітус) може змінюватися. Ці особливості використовуються в техніці вирощування кристалів різних форм. Деяким з них в процесі росту надається форма потрібного виробу.

Прості форми можуть бути *загальними* та *власними* в залежності від того, як розташована вихідна грань по відношенню до елементів симетрії. Якщо вона розташована косо, то проста форма буде *загальною*. Якщо вихідна форма розташована паралельно або перпендикулярно до елементів симетрії, то отримується *власна* проста форма. Прості форми можуть бути *закритими* та *відкритими*.

Закритими називаються такі форми, грані яких повністю замикають заповнений між ними простір і утворюють кристалічний багатогранник, наприклад, куб.

Відкриті прості форми не замикають простір і не можуть існувати самостійно, а тільки в комбінаціях, наприклад, призма + пінакоїд (див. далі). Відкрита проста форма замкнутого багатогранника утворити не може.

На рис.56 зображено так звані прості форми кристалів. В кожному багатограннику простої форми усі грані однакові і симетрія багатогранника визначається одним з 32 класів симетрії. В багатогранниках природних та штучно вирощених кристалів комбінуються різні прості форми. По своїй формі кристали різних речовин відрізняються один від одного. У кожної речовини є своя характерна форма кристалів, по цій формі і по її належності до одного з класів симетрії можна визначати природу кристалічної речовини.

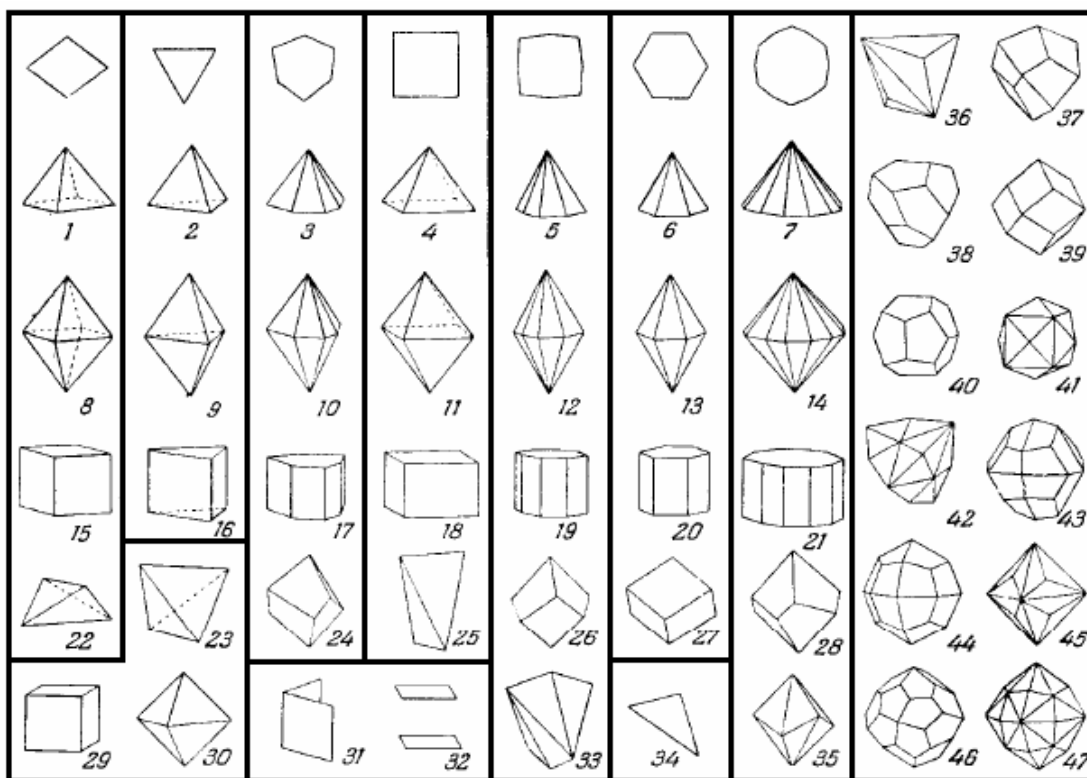


Рис. 56. Прості форми кристалів.

1 – ромбічна піраміда, 2 – тригональна піраміда, 3 – дитригональна піраміда, 4 – тетрагональна піраміда, 5 – дитетрагональна піраміда, 6 – гексагональна піраміда, 7 – дигексагональна піраміда, 8 – ромбічна дипіраміда, 9 – тригональна дипіраміда, 10 – дитригональна дипіраміда, 11 – тетрагональна дипіраміда, 12 – дитетрагональна дипіраміда, 13 – гексагональна дипіраміда, 14 – дигексагональна дипіраміда, 15 – ромбічна призма, 16 – тригональна призма, 17 – дитригональна призма, 18 – тетрагональна призма, 19 – дитетрагональна призма, 20 – гексагональна призма, 21 – дигексагональна призма, 22 – ромбічний тетраедр, 23 – тетраедр, 24 – тригональний трапедоєдр, 25 – тетрагональний тетраедр, 26 – тетрагональний трапедоєдр, 27 – ромбоєдр, 28 – гексагональний трапедоєдр, 29 – куб, 30 – октаєдр, 31 – диєдр, 32 – пінакоїд, 33 – тетрагональний скаленоєдр, 34 – моноєдр, 35 – дитригональний скаленоєдр, 36 – тригонритетраєдр, 37 – тетрагон тритетраєдр, 38 – пентагон тритетраєдр, 39 – ромбододекаєдр, 40 – пентагон додекаєдр, 41 – тетрагексаєдр, 42 – гексатетраєдр, 43 – дидодокаєдр, 44 – тетрагонтриоктаєдр, 45 – тригонтриоктаєдр, 46 – пентагонтриоктаєдр, 47 – гексоктаєдр.

Розглянемо які прості форми відповідають кристалам різних категорій.⁴

Для **нижчих сингоній** характерні наступні *відкриті* прості форми:

- моноєдр – проста форма, представлена однією гранню;
- пінакоїд – проста форма, яка складається з двох рівних паралельних граней;

⁴ Успенская М.Е., Посухова Т.В. Минералогия с основами кристаллографии и петрографии

- дієдр – проста форма, утворена двома рівними гранями, що перетинаються, утворюють «прямий дах»;
- ромбічна призма – проста форма, яка складається з чотирьох рівних, попарно паралельних граней, які в перетині утворюють ромб;
- ромбічна піраміда – проста форма складається з чотирьох рівних граней, що перетинаються; в перетині також – ромб.

Для нижчих сингоній характерні наступні *закриті* прості форми:

- ромбічна дипіраміда – дві ромбічні піраміди, складені основами. Форма має вісім рівних граней, які дають в поперечному перерізі ромб;
- ромбічний тетраєдр – проста форма, чотири грані якої мають форму косокутних трикутників та закривають простір;

В сингоніях, які належать до нижчої категорії кристали можуть мати лише ці 7 прості форми.

Для кристалів **середньої категорії** можливі такі *відкриті* прості форми:

- моноедр;
- пінакоїд;
- тригональна призма – три рівні грані, що перетинаються по паралельним ребрам і утворюють в перетині рівнобічний трикутник;
- тетрагональна призма – чотири рівних попарно паралельних грані утворюють в перетині квадрат;
- гексагональна призма – шість рівних граней, що перетинаються по паралельним ребрам утворюють в перетині правильний шестикутник.

Для кристалів середньої категорії характерні і піраміди. Вони можуть бути різними: тригональними, дитригональними, тетрагональними, дитетрагональними, гексагональними, дигексагональними. В перетині вони утворюють правильні багатогранники. Грані пірамід розташовуються під косими кутами до вісі симетрії вищого порядку.

Для цієї категорії також існують *закриті* прості форми:

- дипіраміди – прості форми, утворені двома рівними пірамідами, які складені основами. Дипіраміди також можуть бути тригональними, дитригональними, тетрагональними, дитетрагональними, гексагональними, дигексагональними. В залежності від порядку осі симетрії мають різні перерізи.
- ромбоедр – проста форма, яка складається з 6 граней у вигляді ромбів. Верхня та нижня група граней повернуті одна відносно

одної на кут 60^0 так, що нижні грані розташовуються симетрично між верхніми.

Для кристалів середньої категорії характерні також скаленоедри, тетрагональний тетраедр та трапезоедри.

Кристали **вищої категорії** (кубічної сингонії) мають свої власні особливі прості форми. Для них характерно всього 15 простих форм, які належать кристалам тільки кубічної сингонії. Розглянемо лише головні, а всі інші є похідними від них:

- кубічний тетраедр – проста форма, утворена чотирма рівними рівнобічними трикутними гранями, перпендикулярними до осей 3-го порядку;
- куб проста форма, утворена 6 рівними попарно паралельними квадратними гранями, які утворюють одна з одною кути 90^0 . Грані куба перпендикулярні до осей 4-го порядку.
- октаедр – проста форма, яка утворена 8 рівними рівнобічними трикутниками попарно паралельними гранями, що перпендикулярні до осей 3-го порядку;
- ромбододекаедр – проста форма утворена 12 рівними гранями, які мають форму ромба
- пентагон додекаедр – замкнута проста форма, яка складається з 12 рівних граней, що має форму неправильних п'ятикутників.

Деякі форми в сингоніях геометрично нерозрізнимі, хоча відносяться до різних класів. Але за допомогою фігур травлення можна точно визначити належність даного кристала до певного класу. Симетрія фігур травлення дає справжню симетрію граней, і тим самим, симетрію всього кристалу.

Контрольні питання:

1. Дати означення простої форми.
2. Сформулювати теорему Ейлера.
3. Які є види простих форм?
4. Як відрізняють однакові форми різних класів?

ЧАСТИНА II. КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ.

§ 13. ГРАТКИ БРАВЕ

У 1848 р. французький вчений О. Браве математичним шляхом вивів 14 видів просторових трансляційних ґраток, які стали фундаментом для нової геометричної теорії будови кристалів, яка не втратила свого значення і в наш час. Ці ґратки були побудовані Браве із закономірно розташованих в просторі точок (вузлів) шляхом паралельних кінцевих переносів цих точок. Проведенням через ці точки прямих ліній та площин просторові ґратки були поділені на комірки чотирьох типів.

Браве довів, що в кожній кристалічній ґратці із нескінченної кількості паралелепіпедів повторювальності, завжди можна обрати один такий, за допомогою якого можливо охарактеризувати ґратку в цілому.

Паралелепіпед повторювальності визначають три трансляції ґратки. Різні типи трансляцій, які можливі в просторових трансляційних ґратках, отримали назву *ґраток Браве*.

Паралелепіпед повторювальності має задовольняти таким умовам:

1) Сингонія обраного паралелепіпеда повинна відповідати сингонії всієї ґратки. Тобто, симетрія елементарної комірки повинна відповідати симетрії кристала, точніше, найбільш високій симетрії тієї сингонії, до якої відноситься кристал. Ребра елементарної комірки повинні бути трансляціями ґратки.

2) Елементарна комірка повинна містити максимально можливу кількість прямих кутів.

3) У обраного паралелепіпеда повинна бути максимальною кількість рівних ребер та кутів між ними.

4) При виконанні перших трьох умов об'єм обраного паралелепіпеда повинен бути мінімальним.

Ці умови повинні виконуватися послідовно, тобто при виборі комірки перша умова важливіша за другу, а друга важливіша за третю, третя за четверту.

Вказані умови відповідають прийнятим в кристалографії правилам установки кристала, або правилам вибору кристалографічних осей.

Розглянемо як за цими правилами обираються ґратки Браве на плоскій сітці. Розглянемо п'ять можливих видів плоских сіток (див. рис. 57).

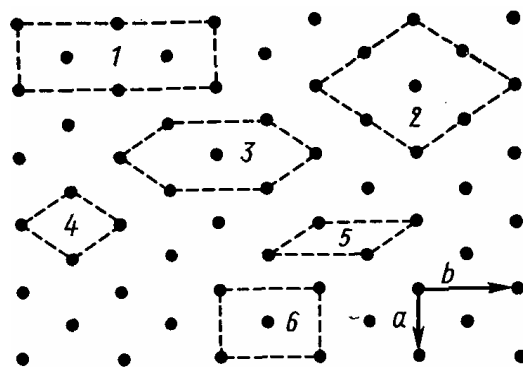


Рис. 57. До вибору елементарної комірки Браве в плоскій сітці

Розглянемо комірку номер 1. Комірка 1 задовольняє симетрії сітки, має максимальну можливу кількість прямих кутів, але вона не задовольняє умові мінімуму площі.

Комірки 2, 3, 4 відповідають симетрії сітки, але у них немає прямих кутів і вони не задовольняють умові мінімуму площі (крім комірки 4), тому їх не можна прийняти за елементарні.

Комірка 5 не відповідає симетрії сітки, у неї немає прямих кутів, але вона володіє найменшою площею.

Комірка 6 задовольняє симетрії сітки, має максимальну можливу кількість прямих кутів і має маленьку площу порівняно з коміркою 1.

Отже, використовуючи послідовно три умови вибору елементарної комірки, оберемо для плоскої сітки комірку 6.

Враховуючи усі вище зазначені умови існування ґраток Браве, а також враховуючи те, що плоска сітка визначається парою трансляцій a , b та комірки плоскої сітки повинні заповнювати площину без проміжків, можна довести, що для плоских сіток існує всього п'ять плоских комірок Браве. В таблиці 1.5 представлена коротка характеристика цих плоских сіток.

Так само виводяться 14 ґраток Браве для тривимірного простору. За характером взаємного розташування основних трансляцій або розташування вузлів усі кристалічні ґратки розбиваються, по Браве, на чотири типи: *примітивні* (P), *базоцентровані* (C , B або A), *об'ємноцентровані* (I), *гранецентровані* (F).

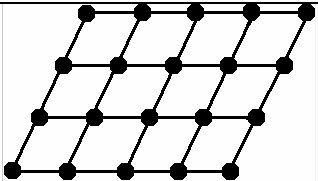
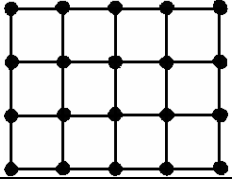
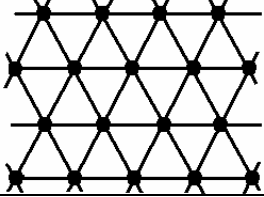
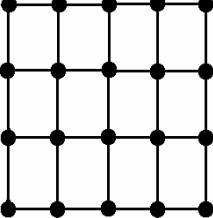
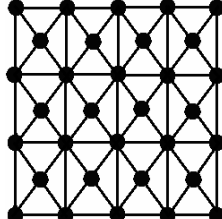
В *примітивній* (P) комірці вузли ґратки розташовуються тільки по вершинам комірки.

В *базоцентрованій* (C (A , B)) комірці вузли розташовуються по вершинам комірки та по одному вузлу в центрах пари паралельних граней. Комірка позначається A (або B , C), якщо центрована пара граней перетинається по трансляції a (відповідно b , c). Іноді називають C -комірку базоцентрованою, A і B – бокоцентрованими).

В *об'ємно-центрованій* (*I*) комірці вузли розташовуються по вершинах комірки та один вузол в центрі комірки.

В *гранецентрованій* (*F*) комірці вузли розташовуються по вершинах комірки та по одному вузлу в центрі кожної грані.

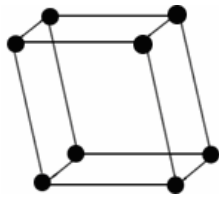
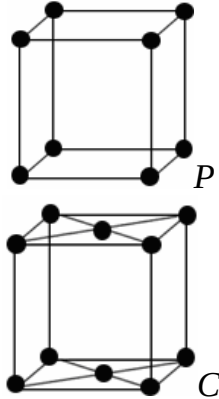
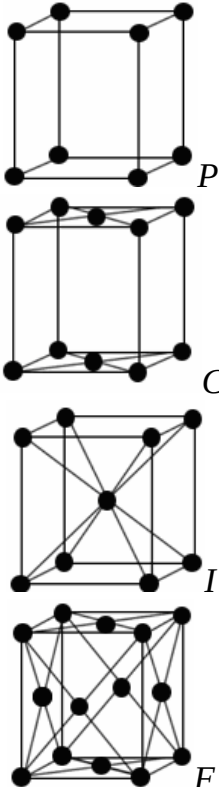
Таблиця 1.5. П'ять двовимірних ґраток Браве.

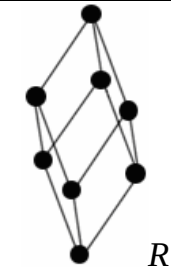
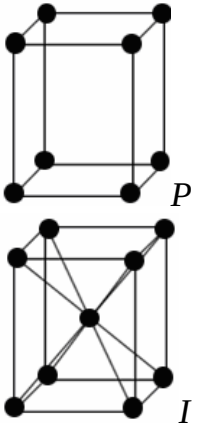
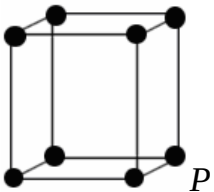
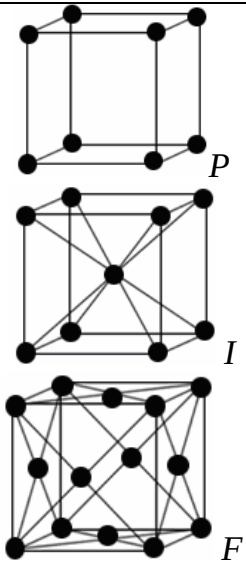
Ґратка	Елементарна комірка	Точкова група симетрії	Графічне зображення
Косокутна	паралелограм, $a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$	1, 2	
Квадратна	квадрат, $a = b, \varphi = 90^\circ$	4, $4mm$	
Гексагональна	60° -ний ромб, $a = b, \varphi = 120^\circ$	3, $3m$, 6, $6m$	
Примітивна прямокутна	прямокутник, $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	m , $mm2$	
Центрована прямокутна	прямокутник, $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	m , $mm2$	

Браве елементарні комірки розбив не лише на чотири типи, але і на сім сингоній. Сім простих типів відрізняються один від одного набором елементів симетрії. Ребра цих комірок співпадають з напрямком кристалографічних осей і є найкоротшими трансляціями. Крім них можливі ще 7 елементарних комірок, де найкоротші трансляції йдуть не по ребрам, а по просторовим діагоналям комірок або діагоналям граней цих комірок. Ґратки, в яких такі комірки є елементарними, можна розглядати як складні. Необхідність застосування складних ґраток Браве виникає тоді, коли використання примітивної трансляційної комірки

супроводжується зниженням її симетрії та одночасно призводить до більш низької сингонії кристалів. Тому існує 14 видів трансляційних ґраток, за допомогою яких може бути описана довільна кристалічна ґратка (табл. 1.6).

Таблиця 1.6. Ґратки Браве.

Сингонія	Елементарна комірка	Точкова група симетрії	Графічне зображення	Пояснення
Триклинна	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1		Дана ґратка має центр симетрії в центрі елементарної комірки
Моноклінна	пряма призма з ребрами різної довжини $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$2/m$		Площина симетрії, паралельна до основи прямої призми, та вісь 2-го порядку, яка проходить через середини основ
Ромбічна	Прямокутний паралелепіпед з ребрами різної довжини $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm		Три площини симетрії, які паралельні до граней, та три осі обертання 2-го порядку, що проходять через середини протилежних однакових граней

Тригональна (ромбоедрична)	ромбоедр $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	$\bar{3}m$		Координатні ребра ромбоедра утворюють однакові куті з головною віссю симетрії
Тетрагональна	прямокутний паралелепіпед з квадратною основою $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$4/mmm$		Вісь 4-го порядку та декілька площин симетрії
Гексагональна	призма з ребром, паралельним осі 6, і основою у формі ромба $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	$6/mmm$		Комірка визначається двома параметрами a і c . Тому користуються гексагональною призмою, яка складена з трьох примітивних комірок
Кубічна	куб $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$m\bar{3}m$		

Кожну з 14 ґраток Браве можна вибрати таким чином, щоби вона містила один атом – була примітивною, тобто так, щоби в кожній з цих ґраток усі атоми займали еквівалентні положення і картина розташуван-

ня оточуючих атомів, які розглядаються з довільного вузла ґратки, була би однаковою. Одночасно довільний вузол ґратки може бути суміщений довільним вектором трансляції.

Отже, ґратки Браве вичерпують усі можливі варіанти простих ґраток, що складаються з атомів одного сорту, які можуть бути побудовані на основі 7 сингоній кристалів.

За допомогою ґраток Браве в реальних структурах кристалів виводять однакові частки структури (атоми, іони, молекули), які розташовуються в паралельних рядах.

Тому кожний тип ґратки Браве є групою трансляцій, за допомогою якої здійснюється паралельний перенос окремих деталей структури (атомів, іонів, молекул). Сукупність елементів симетрії конкретного кристала містить в собі ґратки Браве як свої вмістовні частини.

Складні ґратки, які утворені різними атомами, складаються з декількох (по кількості різних атомів) взаємно проникаючих простих ґраток Браве.

Щоби виділити в структурі елементарну комірку Браве, потрібно знайти три найкоротші некомпланарні трансляції a , b , c , причому кожна трансляція повинна починатися і закінчуватися на однакових вузлах. Далі потрібно перевірити основні вимоги:

1) чи можна на цих трансляціях побудувати комірку, яка відповідає правилам вибору комірки Браве;

2) чи всі частки в структурі можна отримати за допомогою такого набору трансляцій.

Сукупність координат вузлів, які входять в елементарну комірку, називають *базисом комірки*. Всю кристалічну структуру можна отримати, повторюючи вузли базису сукупністю трансляцій комірки Браве. При цьому початок координат обирається у вершині комірки та координати вузлів виражаються в долях елементарних трансляцій a , b , c . В табл. 1.7 вказані базиси різних типів комірок.

Таблиця 1.7. Базиси комірок Браве.

Тип ґратки та її символ	Основні трансляції	Базис	Кількість вузлів в комірці
Примітивна P	a, b, c	000	1
Об'ємно-центрована I	$a, b, c, \frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
Гранецентрована F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{c+a}{2}, a, b, c$	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	4

Базоцентрована A	$a, b, c, \frac{b+c}{2}$	$000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	2
$- - B$	$a, b, c, \frac{a+c}{2}$	$000; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	2
$- - C$	$a, b, c, \frac{a+b}{2}$	$000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	2

Комірка Вігнера-Зейца. Існує ще один спосіб вибору елементарної комірки, яка називається коміркою *Вігнера-Зейца*. Для вибору комірки виділяють область простору "найбільш наближену" до даного вузла кристалічної ґратки, ніж до інших. Для цього з'єднують обраний вузол з одним із найближчих (або іноді також і наступним за найближчими) його сусідами відрізком, знаходять його середину і через неї проводять перпендикулярну до даного відрізка площину, яка поділяє простір на два напівпростора. Виділяють напівпростір, який містить обраний вузол. Таку операцію повторюють із всіма сусідами обраного вузла. Перетин усіх виділених напівпросторів дасть комірку Вігнера-Зейца. У випадку примітивних кубічної, тетрагональної та ромбічної ґраток комірка Вігнера-Зейца по формі та розмірам співпадають з елементарною коміркою, а її центр співпадає з вузлом ґратки. У випадку ОЦК та ГЦК ґраток комірка Вігнера-Зейца має більш складну форму.

Контрольні питання:

1. Що таке паралелепіпед повторювальності? Як він обирається?
2. Скільки можна виділити ґраток Браве на плоскій сітці?
3. Тривимірні ґратки Браве. Основні типи комірок.
4. Як розраховується базис комірок Браве?
5. Комірки Вігнера-Зейца.

§14. ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ ПРОСТОРОВИХ ГРАТОК. ТЕРЕМИ ПРО СПОЛУЧЕННЯ ОПЕРАЦІЙ СИМЕТРІЇ СТРУКТУР

Усі елементи симетрії кристалічних багатогранників зустрічаються також і у кристалічних ґраток, у яких додатково ще з'являється новий елемент симетрії – вісь трансляцій. Трансляція – паралельний перенос в одному напрямку і на однакову віддаль, при якому кожній точці вихідної фігури відповідає аналогічна точка іншої фігури, властива усім ґраткам.

Розглянемо можливі комбінації трансляцій з відображеннями та поворотами. Сполучення трансляції з площинами та осями симетрії дає

ще два нових елемента симетрії – площини ковзаючого відображення та гвинтові осі симетрії.

Площиною ковзаючого відображення називається сукупність сумісно діючих площин симетрії та паралельної до неї трансляції. При цьому перенос відбувається на величину, рівну половині періоду трансляції (рис.58).

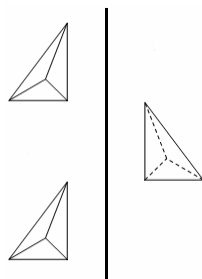


Рис.58. Ковзаюче відображення.

Розглянемо як діє площина ковзаючого відображення.

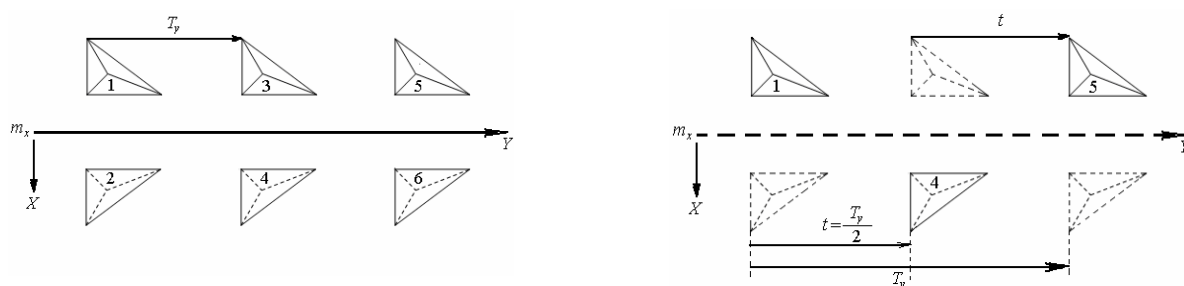


Рис.59. Дія площини ковзаючого відображення.

Якщо довільну фігуру 1 (рис.59) відобразити в дзеркальній площині симетрії, перпендикулярної до осі X (m_x), то отримаємо енантіоморфну до неї фігуру 2. Трансляція $\vec{T}_y$ розмножить ці фігури в напрямку осі Y : із фігури 1 отримаємо фігуру 3, потім 5 і т.д., із фігури 2 – фігури 4, 6 і т.д. Для того щоб перейти від фігури 1 до фігури 4, необхідно провести дві послідовно симетричні операції: відображення в дзеркальній площині m_x та перенос на величину вектора $\vec{T}_y$. Результуючим рухом виявиться ковзаюче відображення, а отже, з'явиться новий елемент симетрії 2-го роду – площина ковзаючого відображення.

Площини ковзаючого відображення умовно зображають пунктирними або штрих-пунктирними лініями і позначають символами a , b , c , коли ковзання направлено відповідно вздовж осей X , Y , Z і величина його складає $a/2$, $b/2$, $c/2$ відповідно вздовж осей X , Y , Z . Із зміною орієнтації трансляційної компоненти змінюються і позначення цих площин.

Є ще один вид площин ковзаючого відображення, які характеризуються трансляційними векторами, що орієнтовані одночасно в двох координатних напрямках (тобто вздовж двох ребер елементарної комі-

рки), і, отже, результуюче ковзання співпадає з діагоналлю грані (вузлової сітки) елементарної комірки і утворює косий кут з координатними осями. Звідси і назва таких площин ковзаючого відображення – *клиноплощини*.

Є два види таких площин: *n*-типу та *d*-типу.

Площини першого типу містять трансляційні компоненти, які дорівнюють половинам координатних трансляцій $\vec{T}_x$, $\vec{T}_y$, $\vec{T}_z$ елементарної комірки. Вектор ковзання відповідає половині діагоналей «пустих» (нецентрованих) граней елементарної комірки: $\vec{t}_n = \frac{\vec{T}_D}{2}$, де $\vec{T}_D$ - діагональ грані елементарної комірки. Такі площини зустрічаються в ОЦК-гратках.

Площини ковзаючого відображення типу *d*, або так звані *алмазні*, характерні тільки для гранецентрованих ґраток. Тут клиноплощина розташована паралельно до центрованої грані (сітки). Вектор ковзання виявляється в 2 рази коротшим істинної трансляції, яка центрує грань (сітку) комірки, тобто $\vec{t}_d = \frac{\vec{T}_D}{4}$, і відповідає половині більш короткої, що центрує дану грань трансляції. Їх можна побачити, наприклад, в структурі алмаза.

На площинах типу *d* ставлять значки, які вказують напрямки ковзання.

Розглянемо сполучення двох операцій симетрії 1-го роду: повороту навколо вісі симетрії та одночасного переносу в паралельному до осі напрямку, тобто взаємодію повороту з трансляцією вздовж осі *Z*. Виникає новий елемент симетрії гвинтова вісь симетрії.

Гвинтовою віссю симетрії називається сукупність осі симетрії та паралельного їй переносу, які діють *сумісно*.

По аналогії із простими інверсійними та дзеркально-поворотними осями гвинтові осі симетрії кристалічної структури можуть бути тільки подвійними, потрійними, четверними та шестерними (рис.60). Порядок гвинтової осі визначається елементарним кутом повороту α .

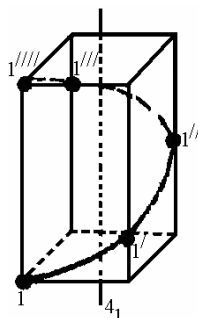


Рис. 60. Гвинтова вісь 4-го порядку.

Розрізняють праві та ліві гвинтові осі (рис.61). У випадку правої гвинтової осі переміщення вздовж осі спряжено із обертанням за годинниковою стрілкою а у випадку лівої – проти годинникової стрілки. Гвинтова вісь позначається двома цифрами, наприклад 4_1 . Велика цифра вказує порядок осі. Частка від ділення цифри, яка стоїть в індексі (1), на велику (4), тобто $1/4$, дає величину переносу вздовж осі, виражену через елементарну трансляцію вздовж цієї осі. Вектор переносу ще називають *ходом гвинтової осі*.

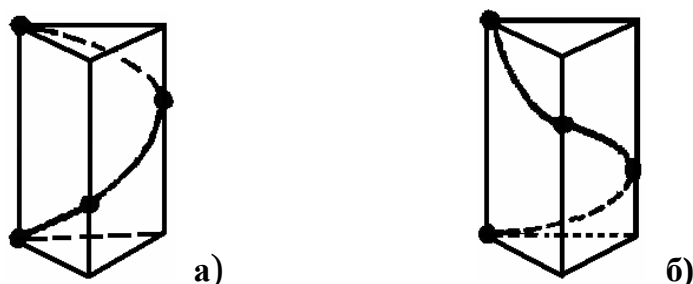


Рис. 61. Гвинтові осі симетрії 3_1 : а – права, б – ліва.

Деякі гвинтові осі є еквівалентними. Наприклад, ліва вісь 3_2 та права 3_1 .

Еквівалентність відповідних лівих та правих гвинтових осей дозволяє при описі симетрії структур користуватися тільки правими або тільки лівими осями.

Елементи симетрії просторових ґраток	
Прості елементи симетрії	Трансляції
	Осі обертання
	Дзеркальні площини симетрії
	Центр симетрії
Складні елементи симетрії	Дзеркально-поворотні осі
	Гвинтові осі
	Площини ковзання

Для графічного зображення сукупності симетричних операцій, які пов'язують між собою правильні системи точок і відповідають певному просторовому розподілу точок (атомів) в кристалічних ґратках (просторових групах), використовують складну систему позначень різних елементів мікроскопічної симетрії та їх взаємних орієнтацій (рис.62). Ці позначення інтернаціональними.



Рис. 62. Міжнародні позначення елементів симетрії структур

n1. Теорема про сполучення елементів симетрії структур.

Сполучення двох елементів кінцевих фігур завжди породжує третій елемент симетрії. Повний набір елементів симетрії кінцевої фігури складає одну з 32 точкових груп симетрії, або класів симетрії.

При сполученні елементів симетрії нескінченних структур так само два елемента симетрії (ті, що породжують) приводять до появи третього елемента симетрії (породженого).

Повний набір елементів симетрії структури складає *просторову*, або *Федорівську, групу симетрії*. Всього є 230 просторових груп симетрії. Вони виводяться на основі теорем про сполучення операції симетрії структур.

Теорема 1. Послідовне відображення в двох паралельних площинах симетрії рівносильне трансляції на параметр $t=2a$, де a – віддаль між площинами (рис. 63).

Теорема 1а. (обернена). Довільну трансляцію можна замінити відображенням в двох паралельних площинах, які знаходяться одна відносно одної на віддалі $a=t/2$, де t – параметр трансляції (рис. 63).

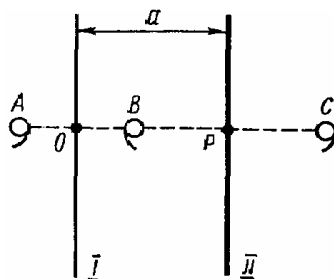


Рис. 63. До теорем 1, 1а.

Теорема 2. Площина симетрії та перпендикулярна їй трансляція з параметром t породжують нові вставлені площини симетрії, що паралельні породжуючій, аналогічні їй по типу і знаходяться від неї на віддалі $t/2$ (рис.64).

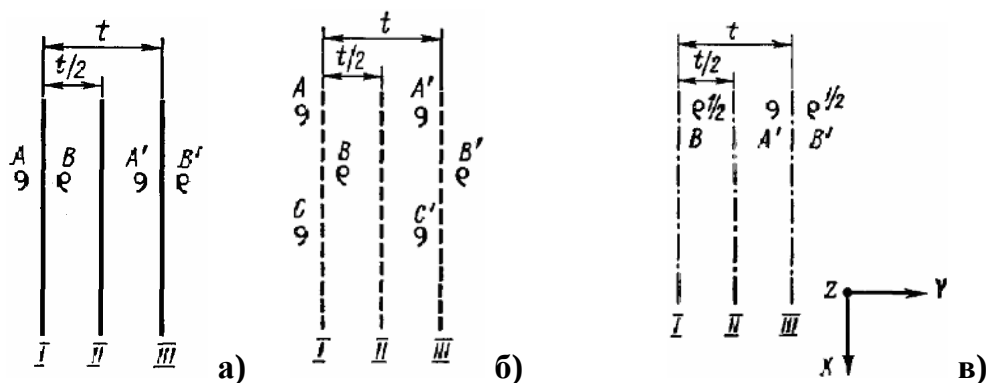


Рис. 64. До теореми 2 для випадків: а) – дзеркальної площини m ; б), в) – площин ковзаючого відображення a і c .

Теорема 3. Площина симетрії m і трансляція t , яка складає з площиною кут α , породжують площину ковзаючого відображення, яка паралельна породжуючій площині та знаходиться на віддалі від неї в сторону трансляції на $t/2 \sin \alpha$. Величина ковзання вздовж породженої площини рівна $t \cos \alpha$ (рис.65).

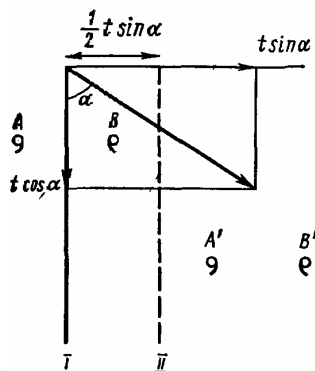


Рис. 65. До теореми 3.

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 осі рівний подвоєному куту між площинами (рис. 66).

Теорема 4а (обернена). Вісь симетрії, просту або гвинтову, можна замінити парою площин симетрії, простих або ковзаючого відображення, які перетинаються під кутом, який відповідає порядку осі.

Теорема. 5. Трансляція, перпендикулярна осі симетрії, породжує таку саму вісь симетрії, паралельну та зміщену на $t/2$ в напрямку трансляції (рис. 67).

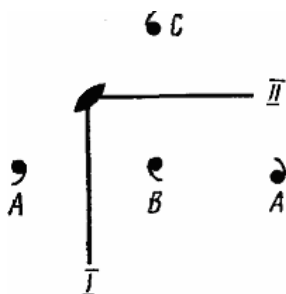


Рис. 66. До теореми 4.

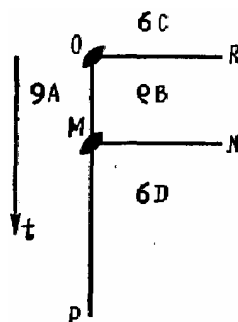


Рис. 67. До теореми 5.

Ця теорема відноситься до довільних осей симетрії – простих, гвинтових та інверсійних, в тому числі і до осі $\bar{1}$, тобто до центру симетрії.

Наведені теореми та приклади не вичерпують можливі сполучення симетричних перетворень, але по ним можна скласти уяву про те, як отримується різноманітність просторових груп, коли до сполучення елементів симетрії кожної з 32 точкових груп додається набір трансляцій, які визначаються комірками Браве, які можливі для даної групи.

Контрольні питання:

1. Перерахувати усі елементи симетрії кристалічних структур.
2. Охарактеризувати площину ковзаючого відображення. Які є види цих площин?
3. Що таке клиноплощина? Її типи.
4. Дати означення гвинтовим осям симетрії.
5. Сформулювати теореми про сполучення елементів симетрії структур.

§15. АНАЛІТИЧНИЙ ОПИС КРИСТАЛІВ.

п.1. Формула Вульфа-Брегга.

Довільна тривимірна ґратка складається з нескінченної кількості паралельних атомних площин, розташованих на рівних віддальх одна від одної. Брегг показав, що довільний дифрагований промінь можна розглядати як результат відбивання від однієї з цих плоских систем – ніби промінь був відбитий дзеркалом, паралельним до цих площин.

Але відбивання рентгенівських променів від даної площини кристала може відбутися при умові:

$$2d\sin\theta = n\lambda (*), \text{ - закон Вульфа – Брегга.}$$

де λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що падає; θ - кут, додатковий до 90° до кута падіння (або до кута відбивання); d – міжплощинна віддаль для сімейства паралельних площин, що відбивають; n – порядок дифракційного спектра (ціле число).

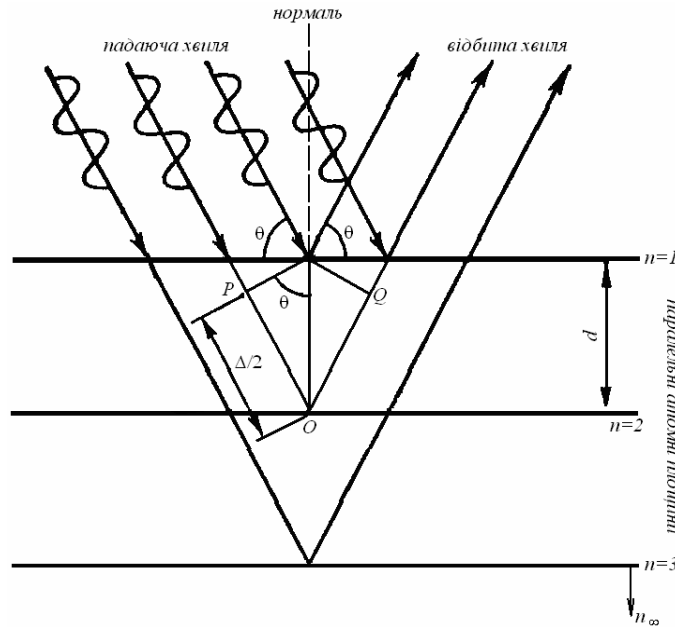


Рис.68. До виводу умови Вульфа — Брегга.

Згідно цього рівняння, для даної серії площин кристала, для даного n) і даної довжини хвилі λ існує єдине значення кута θ . Тому, падаюче випромінювання з даною довжиною хвилі повинно проходити через кристал вздовж конічної поверхні з певним кутом нахилу твірної по відношенню до даної серії площин.

Справедливе і зворотне положення: якщо спостерігається дифрагований промінь, то можна стверджувати, що в кристалі є набір площин, нормаль до яких співпадає з напрямком бісектриси кута між падаючими та дифрагованими хвилями. Тому віддаль між цими площинами пов'язана з величинами λ та θ рівнянням (*).

Розглянемо сімейство паралельних атомних площин, які знаходяться одна відносно одної на рівних віддальях з міжплощинною віддаллю d . Промінь, що падає лежить в площині креслення рис. 69. S_0 - пучок монохроматичних рентгенівських променів, що падають під кутом θ на сімейство паралельних атомних площин, S – пучок дифрагованих променів. Дифраговані промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу Δ між ними рівна цілому числу довжин хвиль, тобто

$$\Delta = n\lambda \quad (n=1,2,3, \dots).$$

З рисунка видно, що різниця ходу між падаючим і дифрагованим променями дорівнює

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d\sin\theta.$$

Щоб хвилі, розсіяні двома сусідніми плоскими сітками (а значить і всім сімейством паралельних плоских сіток), дали максимум інтенсивності, необхідне виконання основного закону дифракції рентгенівських променів в кристалах:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3, \dots). \quad (5)$$

Ця рівність виражає умову *Вульфа – Брегга*.

Інакше кажучи, якщо промінь з довжиною хвилі λ , падає на сукупність паралельних атомних площин, розташованих на віддалі d , то він породжує дифрагований промінь, що йде так, як йшов би промінь відбитий під кутом θ . Отже, при певних кутах падіння плоскі сітки в структурі кристала можуть «відбивати» рентгенівські промені. Ці відбивання (точніше, максимуми інтенсивності дифрагованих променів) можна зареєструвати на фотографічній пластинці. По рентгенограмах на підставі умови (5) можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані d , проводити діагностику кристалічних речовин. Також ця формула пояснює той факт, що для структурного аналізу кристала найбільш зручно використовувати рентгенівську частину спектра.

Міжатомна віддаль в твердих тілах $d \approx 2\text{\AA}$. Оскільки $\sin$ не може перевищувати 1, брегівське відбивання першого порядку від сусідніх паралельних площин можливе при $\lambda = 2\text{\AA}$ (або менше). Отже, для дослідження кристалів найбільш ефективні рентгенівські промені з довжиною хвилі менше $2\text{\AA}$.

З умови Вульфа – Брегга випливає, що при постійній λ , більшому d відповідає малий кут θ , тобто чим більша міжплощинна віддаль, тим ближче напрямлення відбитих променів до напрямку падаючого пучка. Відбивання рентгенівських променів від нескінченно протяжних ідеальних кристалів повинні бути точковими.

На рис. 69 зображені деякі системи паралельних площин в простій кубічній ґратці, відмічені відповідними індексами Міллера. Для кожної системи паралельних площин на рисунку показані лише дві площини. Найкоротша віддаль між паралельними площинами зменшується по мірі збільшення індексів Міллера. Отже, для того щоби закон Брегга виконувався для площин з великими значеннями індексів Міллера, необхідно використовувати більш короткохвильове випромінювання.

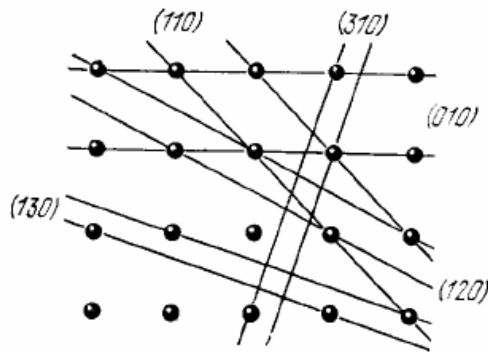


Рис. 69. Деякі системи відбиваючих площин в простій кубічній гратці.

Закон Вульфа-Брегга є наслідком періодичності просторової ґратки. Він не пов'язаний із розташуванням атомів в комірці або базисом в кожному вузлі ґратки. Розташування атомів в базисі визначає лише відносну інтенсивність дифрагованих пучків в різних порядках n для даного сімейства паралельних площин.

п.2. Обернена ґратка

Для спрощення досліджень структур кристалів, а також для опису періодичного розподілу відбиваючої здатності кристала по відношенню до рентгенівських променів, в якості допоміжного засобу використовують обернену ґратку, тобто ґратку в якій кожна точка відповідає плоскій сітці прямої ґратки. Отже, кожній кристалічній структурі відповідають дві ґратки: пряма кристалічна ґратка і *обернена ґратка*.

Розглянемо як будується обернена ґратка.

Нульова точка оберненої ґратки відповідає початковому вузлу кристалічної ґратки. Уявімо собі точку як точку перетину нормалей до усіх груп плоских сіток (hkl) кристала. На нормалях відкладають відрізки, обернено пропорційні міжплощинним віддалям сіток d_{hkl} . Кінцеві точки цих відрізків лежать на прямих або на площинах ґратки та утворюють тривимірну обернену ґратку (рис.70).

Звичайна пряма ґратка побудована на векторах трансляцій **a**, **b**, **c**. Осі оберненої до неї ґратки **a***, **b***, **c*** визначаються як векторні добутки:

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c}, \quad \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \quad \mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b}; \quad (6)$$

Вектори **a***, **b***, **c*** являють собою площадки елементарних паралелограмів в координатних площинах прямої ґратки, а по абсолютному значенню вони обернено пропорційні міжплощинним віддалям прямої ґратки:

$$|a^*| = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}, \quad |b^*| = \frac{c \times a}{b \cdot c \times a}, \quad |c^*| = \frac{a \times b}{c \cdot a \times b}, \quad (7)$$

в знаменнику – змішаний добуток векторів. Трійка векторів **a***, **b***, **c*** обирається так, щоби вони, як і вектори **a**, **b**, **c**, складали праву трійку.

Осьові параметри оберненої ґратки a^* , b^* , c^* дорівнюють оберненим величинам міжплощинних віддалей плоских сіток прямої ґратки, що перпендикулярні до цієї осі.

$$\begin{aligned} |a^*| &= 1/d_{100}, |b^*| = 1/d_{010}, |c^*| = 1/d_{001}, \\ |a| &= 1/d_{100}^*, |b| = 1/d_{010}^*, |c| = 1/d_{001}^* \end{aligned} \quad (8)$$

Основні вектори $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ оберненої ґратки визначаються векторними добутками (6) або скалярними добутками:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1, \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0. \quad (9)$$

Кожній площині (hkl) прямої ґратки в оберненій ґратці відповідає вузол $[[hkl]]^*$. Нескінченному сімейству паралельних площин $\{hkl\}$ в просторі прямої ґратки відповідає в просторі оберненої ґратки нескінченне сімейство точок $[[hkl]]^*$ вздовж напрямку, нормального до цих площин. Віддалі цих точок від точки, прийнятої за початок координат в оберненому просторі, рівні $1/d$, $2/d$, $3/d$, де $d = d_{hkl}$ – віддаль між площинами $\{hkl\}$ в прямій ґратці (рис. 71).

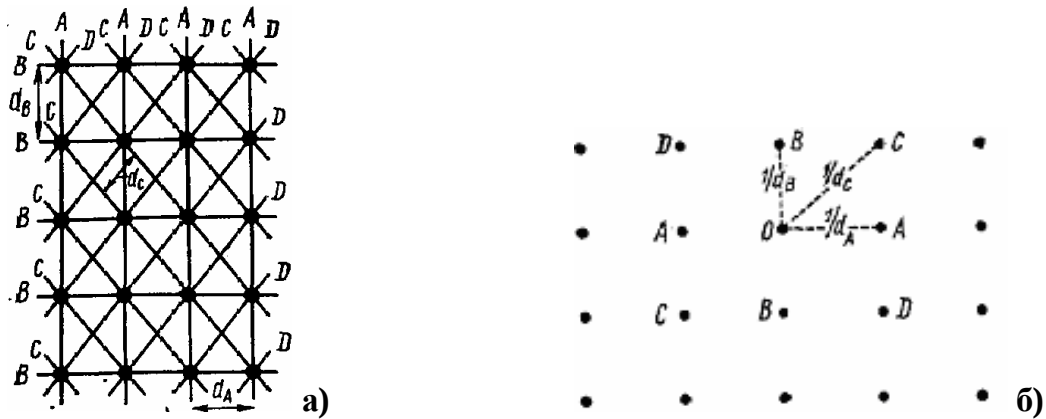


Рис. 70. Прямая (а) та обернена до неї ґратки (б).

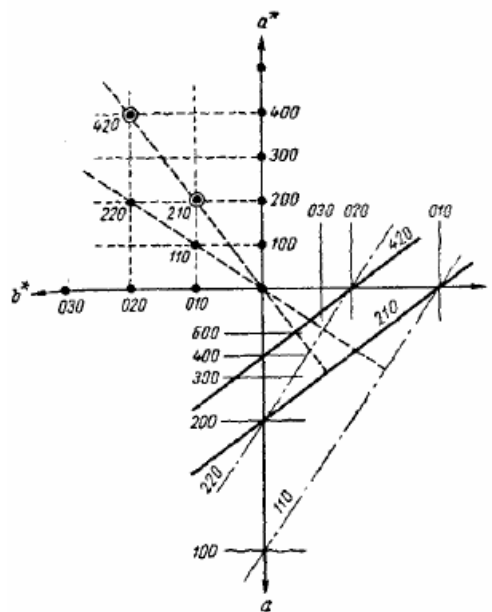


Рис. 71. Сліди плоских сіток зони $[001]$ ромбічної ґратки та вузли відповідних обернених ґраток.

Зоні площин прямої ґратки відповідає сітка з точок (вузлів) оберненої ґратки, причому вісь зони прямої ґратки нормальна до площини сітки оберненої ґратки (рис. 71). Отже, прямій просторовій ґратці з площин $\{hkl\}$ відповідає обернена тривимірна ґратка з точок $[[hkl]]^*$.

Обернена та пряма (кристалічні) ґратки відносяться до однієї і тієї ж кристалічної сингонії рис. 72.

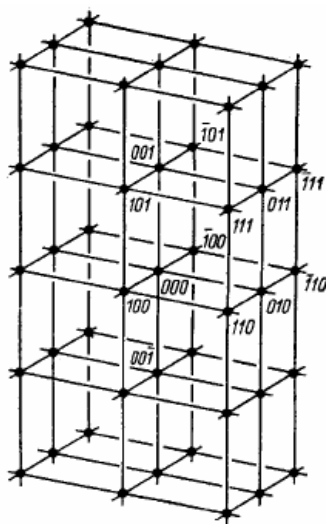


Рис.72. Обернена ґратка ромбічної ґратки.

Пряма й обернена ґратки спряжені взаємно, тобто ґратка, яка побудована на осях $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ є оберненою по відношенню до ґратки $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$, а ґратка, що побудована на векторах $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ - оберненою по відношенню до ґратки $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$.

п.3. Деякі особливості оберненої ґратки та важливі формули.

1. Вектор оберненої ґратки:

$$\mathbf{H}_{hkl}^* = \left| h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \right| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (10)$$

відноситься до її вузла $[[hkl]]^*$, де цілі числа h , k , l (кристалографічні індекси відповідної площини (hkl)) є координатами найближчого до початку координат вузла оберненої ґратки в даному напрямку. Вектор оберненої ґратки перпендикулярний до площини (hkl) прямої ґратки, а довжина цього вектора дорівнює оберненій величині віддалі d між площинами $\{hkl\}$ прямої ґратки.

2. Об'єм V^* елементарної комірки оберненої ґратки рівний оберненій величині об'єму V елементарної комірки прямої ґратки (і обернено):

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* = \frac{1}{V};$$

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{1}{V^*}. \quad (11)$$

3. Співвідношення між параметрами комірок прямої $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \alpha, \beta, \gamma$ і оберненої $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{1}{V} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}}, \end{aligned} \quad (12)$$

звідки

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{1}{V} ca \sin \beta, \quad |\mathbf{c}^*| = \frac{1}{V} ab \sin \gamma \quad (13)$$

4. Визначення кутів між осями оберненої ґратки (в загальному випадку)

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \end{aligned} \quad (14)$$

5. Визначення кутів між координатними векторами прямої та оберненої ґраток

$$\cos \varphi_a = \frac{V}{abc \cdot \sin \alpha} \text{ і т.д.}$$

Так як, кожній площині (hkl) прямої ґратки відповідає вузол $[[hkl]]^*$ оберненої ґратки, пряма та обернена ґратки спряжені взаємно, то такі ж самі відповідності є між вузлами прямої ґратки та площинами оберненої ґратки.

Наприклад, оберненою до гранецентрованої ґратки буде об'ємно-центрована ґратка. Кубічній об'ємно-центрованій ґратці відповідає обернена кубічна гранецентрована (рис.73).

Міллерівські індекси системи паралельних площин прямої ґратки є координатами ряду оберненої ґратки.

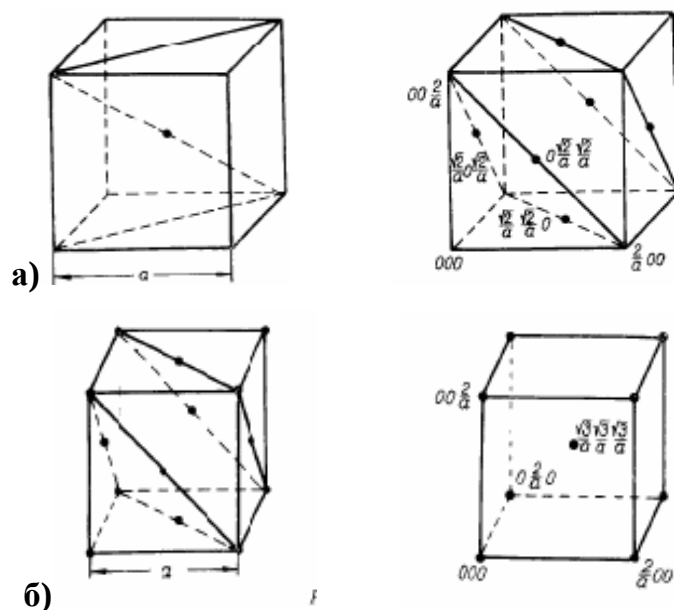


Рис. 73: а) пряма об'ємно-центрована і обернена до неї гранецентрована гратки;
 (б) пряма гранецентрована і обернена до неї об'ємно-центрована (б) гратки.

У випадку прямої гратки говорять про відстані між атомами (вузлами) вздовж атомних рядів. В оберненій гратці відстані між її вузлами вздовж вузлового ряду є величиною, обернено пропорційною віддалям між відповідними вузловими площинами прямої гратки. Тому, вузлові площини прямої гратки з малими кристалографічними індексами (hkl) будуть мати великі міжплощинні віддалі і, відповідно, в оберненій гратці їм будуть відповідати вузлові прямі з великою ретикулярною густиною (ці площини будуть більш щільно, ніж інші заселені атомами). Площини з малими індексами, як правило, є площинами зовнішньої огранки, а їх перетини – ребра кристала – також є кристалографічними напрямками з мінімальним періодом ідентичності.

Підіб'ємо підсумки.

1. Обернена гратка символізує сукупність орієнтацій площин прямої гратки, за допомогою їх нормалей і сукупність значень міжплощинних віддалей прямої гратки, за допомогою їх обернених величин. Вузли оберненої гратки розташовуються в просторі строго закономірно відповідно до закономірного розташування атомних площин (і самих атомів) прямої гратки. Одночасно розташування точок (вузлів) в оберненій гратці аналогічне розташуванню дифракційних максимумів, обумовлених прямою граткою. Обернена гратка дає нам повне формальне уявлення про сукупність дифракційних максимумів, утворених прямою граткою.

2. Обернена гратка являє собою абстрактну просторову побудову, в якій для спрощення різних кристалографічних задач орієнтація в просторі задається напрямком нормалі до неї, а міжплощинна віддаль d_{hkl} – оберненою до неї величиною $1/d_{hkl}$. Простір оберненої гратки

принципово не відрізняється від простору хвильового вектора $k=2\pi/\lambda$, за допомогою якого у фізиці твердого тіла описується рух електронів в кристалічній ґратці. Відмінність двох абстрактних просторів зводиться лише до масштабного множника 2π . Завдяки цьому усі задачі, які пов'язані з розподілом та рухом в кристалічній ґратці як атомів так і електронів, можуть розглядатися в єдиному просторі.

3. Отже, обернена ґратка становить зручний математичний образ, за допомогою якого описується дифракція рентгенівського проміння в кристалах.

п.4. Фізичний зміст оберненої ґратки. Сфера Евальда.

Кожний вузол оберненої ґратки відповідає можливому відбиванню від площин прямої ґратки кристала. Напрямок вектора оберненої ґратки $\mathbf{H}_{hkl}^*$ співпадає з напрямком відбивання від площин $\{hkl\}$, а n -й вузол оберненої ґратки в цьому ряду відповідає відбиванню n -го порядку від цих площин.

Обернена ґратка просторово відображає усі можливі відбивання, які виникають під дією рентгенівських променів різних довжин хвиль, сфера відбивання П.П. Евальда визначає конкретні умови експерименту. В умову експерименту входять: λ - довжина рентгенівського випромінювання, $\mathbf{S}_0$ – напрямок первинного променя, $\mathbf{S}$ – напрямок відбитого променя, $R=1/\lambda$ - радіус сфери, $\mathbf{d}^*$ - обернений вектор відбиваючих груп плоских сіток з міжплощинною віддалю d , $[d^*]=1/d$, O – нульова точка оберненої ґратки (вихід осі обертання кристала), θ - кут відбивання, A – точка оберненої ґратки.

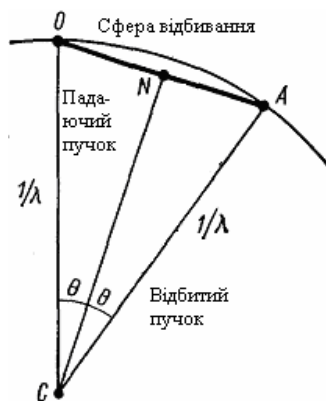


Рис. 74. Побудова Евальда.

Побудуємо цю сферу.

Нехай рентгенівський пучок падає на кристал в напрямку CO (рис. 74), CN – напрямок $\mathbf{r}_{hkl}^*$, тобто нормаль до площин $\{hkl\}$. Приймемо точку O за початок координат оберненої ґратки та проведемо з точки C сферу радіусом $1/\lambda$ - так звану сферу відбивання, або **сферу Евальда**. Якщо сфера Евальда пройде через інший вузол A оберненої

гратки, то напрямок CA є можливим напрямком дифрагованого променя даної падаючої хвилі. На справді,

$$OC=AC=1/\lambda,$$

$$ON=AO/2=n/(2d), \sin \theta = \frac{n/(2d)}{1/\lambda},$$

звідси отримаємо вже відому нам формулу (5)

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

Отже, закон Вульфа – Брегга задовольняється для довільного вузла оберненої ґратки, який знаходиться на сфері Евальда.

З побудови Евальда видно, кут між первинним та відбитим променем дорівнює 2θ . Відбивання від даної площини сітки відбувається тільки, коли виконується закон Вульфа-Брегга: $2\sin\theta = \frac{\lambda}{d} = d^*$, тобто,

якщо відповідний вузол оберненої ґратки лежить на поверхні сфери. Із збільшенням λ зменшується діаметр сфери відбивання до тих пір, поки при дуже великих λ ($\sim 6000 \text{ \AA}$) він не досягне найменшої віддалі між точками оберненої ґратки. Промені з такою довжиною хвилі не дадуть відбивань.

Побудова Евальда дозволяє отримати загальне уявлення про можливі відбивання при даних умовах експерименту. Відповідні точки оберненої ґратки повинні лежати на поверхні сфери Евальда.

Так як для структурного аналізу визначається максимальна кількість відбивань, то умови зйомки повинні відповідати найбільш вигідному взаємному розташуванню оберненої ґратки та сфери Евальда. Це досягається поворотом оберненої ґратки, тобто кристала по відношенню до сфери Евальда або по відношенню до напрямку первинного променя.

На основі представлення про обернену ґратку Евальдом дана побудова, яка дозволяє наглядно геометрично тлумачити просторовий розподіл відбивань рентгенівських променів від кристала. Побудова Евальда дає можливість вирішувати основну задачу рентгеноструктурного аналізу: визначати, чи виникнуть дифраговані промені і в яких напрямках, якщо на кристал падає пучок рентгенівських променів з довжиною хвилі λ .

Контрольні питання:

1. Рівняння Вульфа-Брегга. Фізичний зміст рівняння.
2. Що таке обернена ґратка?
3. Яким чином обернена ґратка пов'язана із рівнянням Вульфа-Брегга?
4. Взаємозв'язок d^*_{hkl} з d_{hkl} ?
5. Побудова Евальда. Який її фізичний зміст?

§16 Експериментальне визначення структури кристалів.

Атомна структура кристала визначається по дифракції та розсіянню рентгенівських променів, електронів та нейтронів. Розвиток структурного аналізу почався із відкриття М. Лауе у 1912 році. Він показав, що пучок рентгенівських променів, який проходить через кристал зазнає дифракцію, причому симетрія розподілу дифракційних максимумів (плями на фотопластинці) відповідає симетрії кристала. Тобто, кристал по відношенню до рентгенівських променів є тривимірною дифракційною ґраткою, так як довжини хвиль рентгенівського випромінювання (вимірюються в Ангстремах $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ см}$) та міжатомні віддалі в кристалах ($\sim 10^{-8}\text{ см}$) по порядку величини співрозмірні. Промені, що проходять крізь плоску дифракційну ґратку утворюють інтерференційну картину, яка складається з ліній, а проходячи скрізь об'ємну ґратку, повинні утворювати інтерференційну картину, яка складається з плям (рефлексів). Це припущення було підтверджено прямим експериментом (В.Г. Брегг та В.Л. Брегг). Експеримент показав, що дифракційні максимуми виникають в усіх напрямках, які відповідають основному закону рентгеноструктурного аналізу – рівнянню Вульфа – Брегга. Отже, з моменту відкриття М. Лауе стало можливим з одного боку, за допомогою кристалів досліджувати рентгенівські промені, з іншої – за допомогою рентгенівських променів досліджувати кристали.

Для дослідження структури кристалічної речовини застосовують різні методи, при яких використовується або поліхроматичне (біле) рентгенівське випромінювання, тобто неперервний спектр, або монохроматичне рентгенівське випромінювання, тобто промені однієї довжини хвилі.

В основному рівнянні Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d\sin\theta$ в першому випадку змінюється довжина хвилі λ , в другому – кут відбивання θ .

п.1. Метод Лауе.

Цей метод ще називають методом нерухомого монокристала.

М. Лауе застосував біле рентгенівське випромінювання. Схема методу представлена на рис.75.

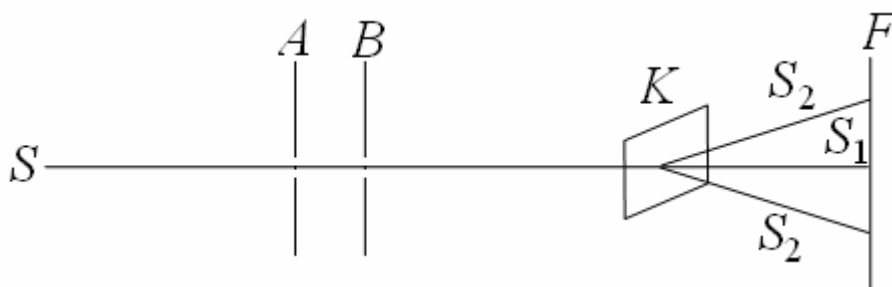


Рис.75. Схема методу Лауе.

S – джерело, A, B – щілини, K – кристал, F – фотопластина

На тонку орієнтовану під певним кутом по відношенню до променя, кристалічну пластинку K направляється з рентгенівської трубки паралельний поліхроматичний пучок променів (біле випромінювання) S_1 – первинний промінь. Рентгенівський промінь проходить через кристал в напрямку S_1 і викликає на фотопластинці F утворення чорної плями, яке називається первинним. Відхилені промені S_2 дають інтерференційну картинку з плям різної степені почорніння.

Кожна почорніла пляма являє собою вихід вторинного рентгенівського променя, відбитого в кристалі від групи плоских сіток (рис.76).

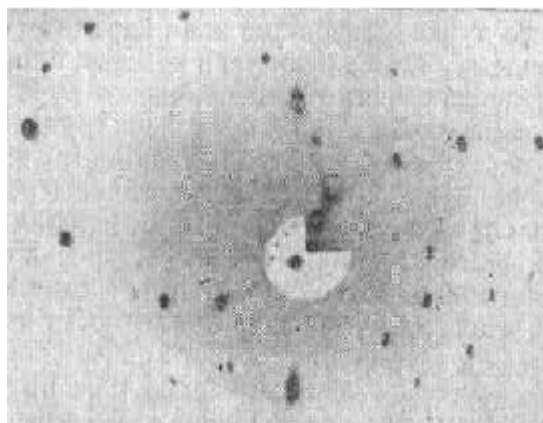


Рис.76. Типова лауєграма.

Якщо промінь проходить в кристалі вздовж довільної вісі або площини, то розташування точок на лауєграмі також виявиться симетричним.

В залежності від нахилу осі зони (найбільш щільно заповнений ряд) до первинного пучка плями розташовуються по еліпсам, гіперболам, параболам та прямим. Наприклад, плями, що розташовуються на одному еліпсі, утворюються в результаті відображення від плоских сіток, які належать одній зоні. Ці плоскі сітки паралельні до осі зони.

По розташуванню плям можна говорити про симетрію того напрямку в кристалі, вздовж якого проходив пучок рентгенівських променів.

Лауєграми наочно передають симетрію кристалів. Але, так як ефект Лаує центросиметричний, то він дозволяє розрізнити тільки 11 класів симетрії.

Від лауєграми неважко перейти до стереографічної проекції нормалей до плоских сіток кристалічної ґратки.

п.2. Метод Бреггів.

У.Г. та У.Л. Брегги встановили закон відбивання рентгенівських променів від плоских сіток кристалів і вивели просту формулу, яка дозволила їм дати перші розшифровки кристалічних структур.

На кристал, що обертається направляється пучок монохроматичних рентгенівських променів. Відбивання виникають при умові виконання інтерференції $n\lambda = 2d\sin\theta$. За допомогою лічильника також визначають інтенсивність відбитого променя.

Положення та відносну інтенсивність відбитого променя визначають брегівським рентгеноспектрометром. Кристал встановлюється на гоніометрі. Відбиті промені попадають або на фотоплівку, або на рухливий лічильник. Кут між первинним та вторинними пучком променів SKI дорівнює $180^\circ - 2\theta$ та визначається по лімбі гоніометра (рис.77).

Знаючи завчасно довжину хвилі, цим методом можна визначати міжплосинні віддалі.

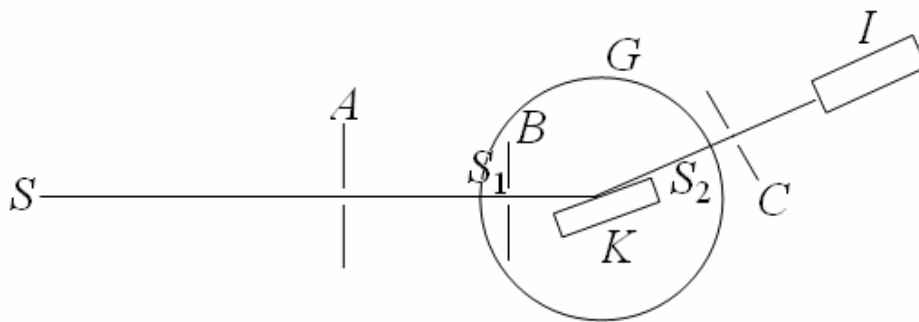


Рис.77. Схема Бреггів:

S – джерело, A, B, C – щілини, K – кристал, G – гоніометр, I – лічильник

п.3. Метод кристала, що обертається.

В основу цього методу, розробленого у 1919-1922 рр., покладено принцип методу Бреггів.

Вузький пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання направляється на орієнтований монокристал, що обертається перпендикулярно до первинного пучка променів. Відбиті від кристалічних сіток промені фіксуються на циліндричній плівці, вісь якої розташована паралельно до осі кристала. При цьому, на відміну від методу Бреггів, фіксуються відбивання не тільки від плоских сіток, які паралельні до осі обертання O, але також і від сіток, що розташовані під кутом до O.

При обертанні кристала плоскі сітки поступово змінюють свої кути відносно пучка SK. Отже, в певний момент деяка плоска сітка виявиться розташованою під кутом θ до напрямку падаючого пучка променів SK і, отже, дасть відбитий промінь (рис.78).

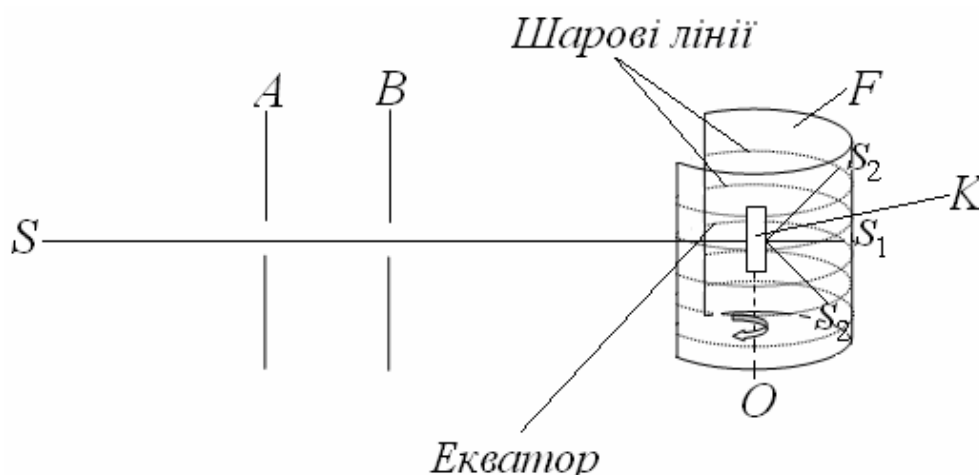


Рис.78. Схема методу кристала, що обертається:

S – джерело, A, B – щілини, K – кристал, F – фотоплівка, O – вісь обертання.

Виявляється, що при повному повороті на 360° вертикальна плоска сітка (сітка, що паралельна до осі обертання кристала) дає два таких відбивання. При повному повороті кристала на 360° від косо орієнтованої плоскої сітки отримується чотири відбитих променя.

Рефлекси лягають на лінії перетину фотоплівки з горизонтальними площинами. Лінії по яким розподіляються плями рентгенограми, називаються *шаровими*. На екваторі розташовуються рефлекси, які відповідають усім можливим плоским сіткам, які відносяться до зони, віссю якої є вісь обертання. Відбивання плоских сіток, що розташовані під кутом до осі обертання, лягають на шарові лінії (рис.79).

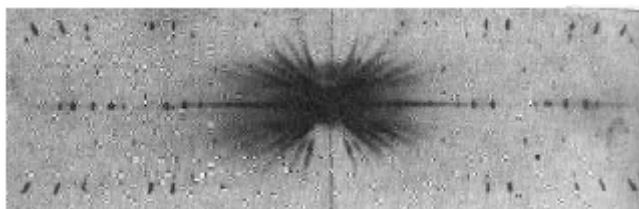


Рис.79. Рентгенограма обертання кристала кам'яної солі.

Віддалі між шаровими лініями залежать від віддалей між однотипними атомами рядів кристалічної ґратки, що є паралельними до осі обертання.

Отже, по віддалі між шаровими лініями від екватора легко провести розрахунок періодів ідентичності, паралельних до напрямку обертання. Також, за допомогою рентгенограми обертання можна легко визначити тип елементарної комірки (ОЦК чи ГЦК).

Різновидом цього методу є **метод качання**. Кристал відхиляється на певний кут, величина якого обирається в залежності від симетрії кристала, приблизно на $20-30^\circ$. Перевага цього методу полягає у тому, що рефлекси на рентгенограмах не перекриваються.

п.4. Метод Порошку (Дебая-Шеррера та Хелла).

В методах, що були вище описані, застосовували в якості досліджуваного зразка монокристали. Дебай і Шеррер (1916) та Хелл (1917) незалежно один від одного змінили метод Брегга, застосувавши при цьому замість монокристала тонкий кристалічний порошок, що складається з великої кількості мілких ($<10^{-2}$ мм) кристалітів (зерен), які мають довільне орієнтування в просторі. Порошок пресувався в стержень або розміщувався в тонкий скляний капіляр. На зразок падає монохроматичний промінь. В цьому методі, завдяки великій кількості по-різному орієнтованих кристаліків, обов'язково знаходяться такі, які розташовуються в положенні, що відповідає умові Вульфа-Брегга. При опроміненні таких зразків монохроматичним або характеристичним рентгєнівським випромінюванням виникає чіткий інтерференційний ефект у вигляді системи коаксіальних конусів, віссю яких є первинний промінь.

При хаотичному розташуванні кристалітів обернена ґратка являє собою сукупність концентричних сфер з радіусами H_i , де H_i – довжина векторів оберненої ґратки. Сфера розповсюдження перетинає по колам вказані вище сфери, в результаті чого виникають інтерференційні конуси з кутами отвору 4θ .

Кількість інтерференційних конусів обмежена, так як сфера розповсюдження перетинає тільки ті сфери оберненої ґратки, радіуси якої $H_i < 2/\lambda$; це відповідає умові $d_i > \lambda/1$. Зменшуючи довжину хвилі, тобто збільшуючи радіус сфери розповсюдження, можна збільшити кількість площин, що перетинаються сферою оберненої ґратки, і, отже, кількість інтерференційних конусів.

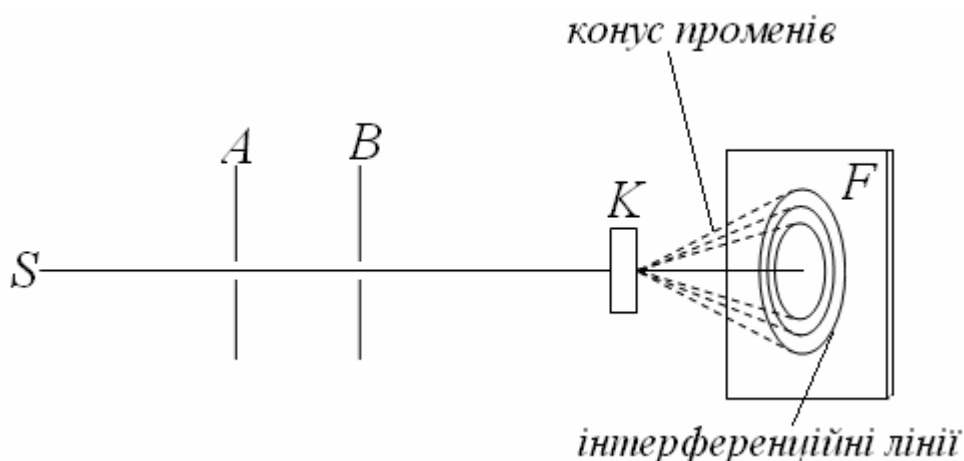


Рис.80. Схема методу Дебая-Шеррера з плоскою плівкою:
S – джерело, A, B – щілини, K – зразок, F – фотоплівка.

Промені, що інтерферують фіксуються на плоскій (рис.80) або на циліндричній фотоплівці, яка розміщується навколо зразка (рис.81).

В першому випадку на емульсії утворюються круги, в другому – в різній степені викривлені або прямі лінії (рис.82) .

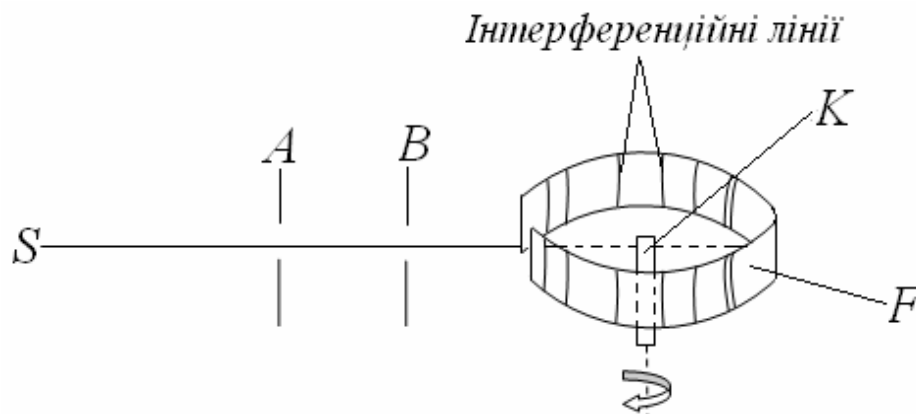


Рис.81. Схема методу Дебая-Шеррера з циліндричною плівкою:
S – джерело, A, B – щілини, K – зразок, F – фотоплівка.

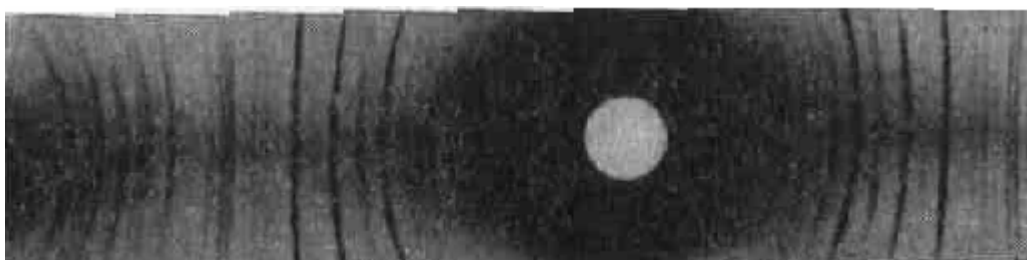


Рис.82. Дебаєграма кварцу.

Введення зазначеного методу розширило область застосування рентгенівських променів. Цей метод застосовується для діагностики невідомих речовин, а також в кристалоструктурних дослідженнях матеріалів з відносно простими та високо симетричними структурами, металів і сплавів, мінералів, хімічних осадів та ін.

п.5. Інші рентгенівські методи.

В структурній кристалографії використовують ряд інших методів. Розглянемо лише деякі з них.

Метод Вейссенберга. Принцип методу полягає в суміщенні обертання кристала із рухом плівки, причому діафрагмою вирізається тільки одна єдина шарова лінія.

В цьому методі циліндрична плівка переміщується паралельно до осі обертання. При нерухомій плівці в одній плямі рентгенограми суміщується декілька інтерферуючих променів. В результаті одночасного обертання кристала та переміщення плівки замість одного інтерференційної плями виникають чотири рефлекси.

Отримані рентгенограми називаються вейссенбергограмами. По них можна визначити розташування окремих внутрішніх плоских сіток відносно системи координат, а також кути між внутрішніми плоскими сітками та просто встановлюють співвідношення інтенсивностей.

Метод Шибольда – Саутера. В цьому методі кристал обертається навколо вертикальної осі (осі зони), а пучок рентгенівських променів падає перпендикулярно до неї. Кристал та плівка обертаються синхронно. Цінність цього методу полягає в швидкості отримання наочної картинки відображення від плоских сіток. Крім того, цей метод дає уявлення про геометрію ґратки кристала без складних математичних викладок.

Метод Боумана – Де Йонга. Цей метод дозволяє отримувати зображення оберненої ґратки. При використанні екрану з кільцевою щілиною метод Боцмана та де Йонга дозволяє отримувати на плівці зображення тільки однієї площини оберненої ґратки. Тут дуже легко співставляються інтенсивності вторинних променів та встановлюються «погасання» (як нульова інтенсивність). Цей метод застосовується при роботі з органічними кристалами.

Метод Косселя (метод широко розбіжних пучків). Є два різновиди цього методу. Перший полягає у тому, що пучок швидких електронів фокусується на малій ділянці поверхні досліджуваного монокристала. Дифракційні лінії, що реєструються на фотоплівці називаються *косселівськими лініями* на честь В. Косселя, який запропонував даний метод. Другий – пучок електронів фіксується на металічній фользі, яка розташовується поблизу кристала. Дифракційні лінії, що реєструються фотоплівкою, називаються *псевдокосселівськими*.

Цей метод застосовується для прецизійних (з похибкою $\geq 0.0003\%$) визначень періодів ґратки монокристалів, дезорієнтування елементів їх субструктури*, для вивчення структури деформованих кристалів.

*Кристаліти (зерна) метала розбиваються на ряд дезорієнтованих відносно один одного фрагменти (субзерна), утворюють субструктуру I-го порядку; якщо всередині субзерен спостерігається розбиття на більш тонкі утворення (субструктура II-го та III-го порядків).

Лінії Косселя не спостерігаються, якщо кристал дуже досконалий або дуже недосконалий, а також якщо кристал дуже товстий або тонкий для вивчення даної довжини хвилі. Для деформованих кристалів лінії Косселя стають ширшими. Данні по зміні ширини та форми ліній Косселя дозволяють визначити дезорієнтацію окремих ділянок кристала при його деформації. Зміна косселівських ліній дозволяє робити ви-

сновки про розворот субструктурних складових I-го порядку, що відбувається в опроміненому об'ємі кристала. Ширина косселівських ліній характеризує досконалість області кристала протяжністю 0.01 – 0.05 мм (субструктура II-го порядку). Різні точки дифракційних ліній характеризують досконалість різних ділянок кристала. Неоднорідне уширення косселівських ліній дозволяє визначити анізотропію дезорієнтації субструктурних складових та знайти напрямки осі їх вірогіднішого розвороту.

Методи оберненої зйомки. Для цих методів характерним є те, що враховуються тільки рефлекси, які відповідають великим кутам відбивання (оберненому відбиванню). Спосіб оберненої зйомки успішно застосовують в методі Лауе, Дебая – Шеррера, що значно розширює області їх застосування.

Так, наприклад, метод оберненої зйомки лауеграм полегшує дослідження кристалів, що сильно поглинають або дуже твердих великих кристалів, а також кристалів, що важко розколюються.

Обернена зйомка в методі Дебая – Шеррера використовується для визначення періодів ґраток крупних кристалів та при вивченні сплавів. Головна перевага методу – застосування до крупних об'єктів без порушення їх цілісності.

Контрольні питання:

1. Пояснити метод Лауе.
2. Дати пояснення методу Брегів.
3. Описати метод кристала, що обертається.
4. описати метод порошку.
5. Які інші методи ви знаєте? Описати їх.