Лекция 1

Введение

Методические рекомендации по изучению курса «Коррозия и защита металлов»

Цель курса — формирование у студентов знаний основ структурной и геометрической кристаллографии и элементов кристаллохимии.
Курс является комплексной дисциплиной и базируется на знаниях, полученных при изучении фундаментальных дисциплин.
В результате изучения дисциплины студенты должны

знать:
- элементы симметрии кристаллов, символы узлов, ребер и граней, симметрию кристаллических структур; основы кристаллохимии ;

Используя эти знания, студенты должны *уметь*:
определять элементы симметрии кристаллов и структур, определять координационное число и координационный многогранник, описывать основные типы структур;
владеть (методами, приёмами):
-методикой кристаллографического индицирования.
Курс включает лекционные и практические занятия.
Основная литература:

1. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учебное пособие для втузов.– 2-е изд. перераб и доп. – М.: 1974, – 376 с.
2. Кузьмичева Г.М. Основные разделы кристаллографии. Учебное пособие. – М., 2002. – 80 с.

Дополнительная литература:

1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. акад. В.С. Урусова. – М., 2005. – 592 с.
2. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М., 1974.– 486 с.

Программное обеспечение и *Internet*-ресурсы:
http://www.materialscience.ru/
http://elibrary.ru/ http://www.ph4s.ru/

ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных конструкционных материалов, в том числе и композиционных — это кристаллические вещества. Кристалл представляет собой совокупность правильно расположенных атомов, образующих закономерную структуру, возникшую самопроизвольно из окружающей его неупорядоченной среды.

Причиной, вызывающей симметричное расположение атомов является *стремление кристалла к минимуму свободной энергии.*

Кристаллизация (возникновение порядка из хаоса, то есть из раствора, пара) происходит с такой же неизбежностью, как, например, процесс падения тел. В свою очередь минимум свободной энергии достигается при наименьшей доле поверхностных атомов в структуре, поэтому внешним проявлением правильного внутреннего атомного строения кристаллических тел является огранение кристаллов.

В 1669 г. датский ученый Н. Стенон обнаружил *закон постоянства углов:* углы между соответствующими гранями кристалла постоянны и характерны для данного вещества. Любое твердое тело состоит из взаимодействующих частиц. Этими частицами, в зависимости от природы вещества, могут быть отдельные атомы, группы атомов, молекулы, ионы и т.п. Соответственно связь между ними бывает: атомная (ковалентная), молекулярная (связь Ван – дер – Вальса), ионная (полярная) и металлическая.

В современной кристаллографии можно выделить четыре направления, которые в известной мере связаны одно с другим:

- *геометрическую кристаллографию*, изучающую различные формы кристаллов и законы их симметрии;
- *структурную кристаллографию и кристаллохимию*, которые изучают пространственное расположение атомов в кристаллах и зависимость его от химического состава и условий образования кристаллов;
- *кристаллофизику*, изучающую влияние внутреннего строения кристаллов на их физические свойства;
- *физико-химическую кристаллографию*, которая изучает вопросы образования искусственных кристаллов.

Тема 1 АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК

1. 1. Понятие о пространственной решетке и элементарной ячейке

При изучении вопроса кристаллического строения тел прежде всего необходимо иметь четкое представление о терминах: «пространственная решетка» и «элементарная ячейка». Эти понятия используются не только в кристаллографии, но и в целом ряде смежных наук для описания, как расположены в пространстве материальные частицы в кристаллических телах.

Как известно, в кристаллических телах, в отличие от аморфных, материальные частиц» (атомы, молекулы, ионы) располагаются в определенном порядке, на определенном расстоянии друг от друга.

Пространственная решетка — это схема, которая показывает расположение материальных частиц в пространстве. Пространственная решетка (рис. 1.1.) фактически состоит из множества одинаковых параллелепипедов, которые целиком, без промежутков, заполняют пространство. Материальные частицы обычно располагаются в *узлах* решетки — точках пересечения ее *ребер*.

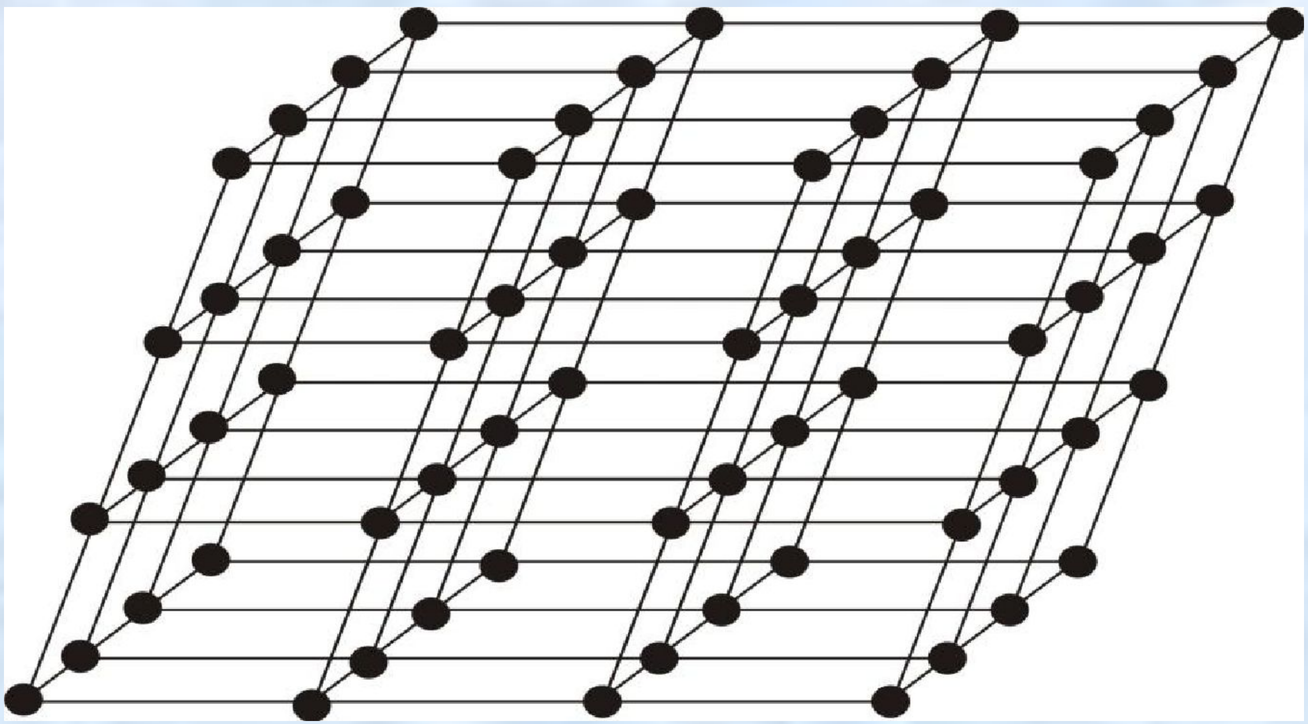


Рис. 1.1. Пространственная решетка

Элементарная ячейка — это наименьший параллелепипед, с помощью которого можно построить всю пространственную решетку путем непрерывных параллельных переносов (*трансляций*) в трех направлениях пространства. Вид элементарной ячейки представлен на рис.1.2.

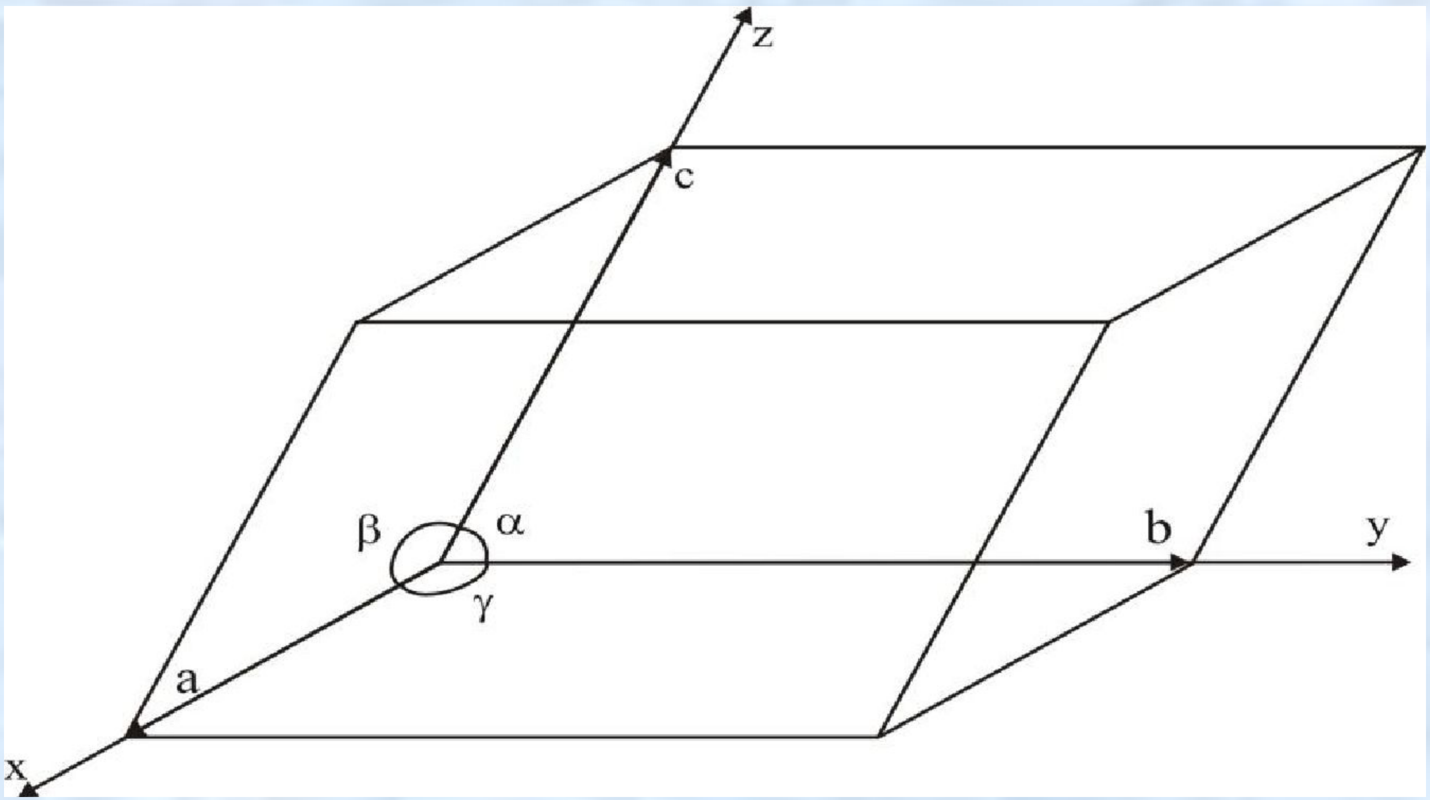


Рис. 1.2. Элементарная ячейка

Три вектора ***a, b, c*** являющиеся ребрами элементарной ячейки, называют *векторами трансляции*. Их абсолютная величина (**a, b, c**) — это *периоды решетки*, или осевые единицы. Вводят в рассмотрение и *углы между векторами трансляций* — **α** (между векторами ***b, c***), **β** (между ***a, c***) и **γ** (между ***a, b***). Таким образом, элементарную ячейку определяют шесть величин: три значения периодов (***a, в, c***) и три значения углов между ними (**α, β, γ**).

1.2. Правила выбора элементарной ячейки

При изучении представлений об элементарной ячейке следует обратить внимание на то, что величину и направление трансляций в пространственной решетке можно выбрать по-разному, поэтому форма и размеры элементарной ячейки будут различны.

На рис. 1.3 рассмотрен двумерный случай. Показана плоская сетка решетки и разные способы выбора плоской элементарной ячейки.

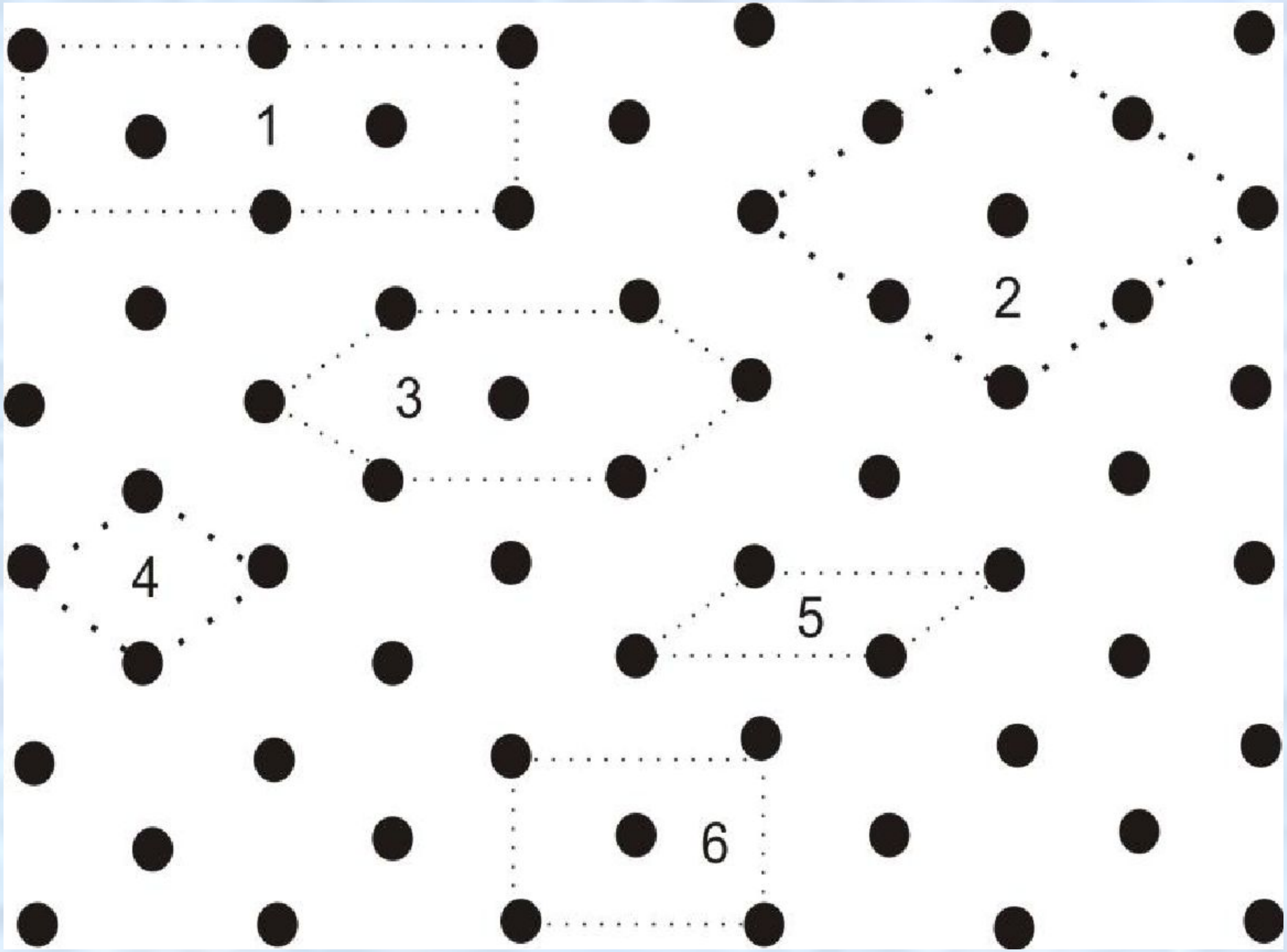


Рис. 1. 3. Способы выбора элементарной ячейки

В середине XIX в. французский кристаллограф О. Браве предложил следующие условия выбора элементарной ячейки:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии пространственной решетки;

2) число равных ребер и равных углов между ребрами должно быть максимальным;

3) при наличии прямых углов между ребрами их число должно быть максимальным;

4) при соблюдении этих трех условий объем элементарной ячейки должен быть минимальным.

На основании этих правил Браве доказал, что существует только 14 типов элементарных ячеек, которые получили название *трансляционных*, поскольку строятся они путем *трансляции* — переноса. Эти решетки отличаются друг от друга величиной и направлением трансляций, а отсюда вытекает различие в форме элементарной ячейки и в числе узлов с материальными частицами.

1.3. Примитивные и сложные элементарные ячейки

По числу *узлов* с материальными частицами элементарные ячейки подразделяется на *примитивные* и *сложные*. В примитивных ячейках Браве материальные частицы находятся только в вершинах, в сложных — в вершинах и дополнительно внутри или на поверхности ячейки.

К числу сложных ячеек относятся *объемноцентрированная I* , *гранецентрированная F* и *базоцентрированная C*. На рис.1.4 показаны элементарные ячейки Браве.

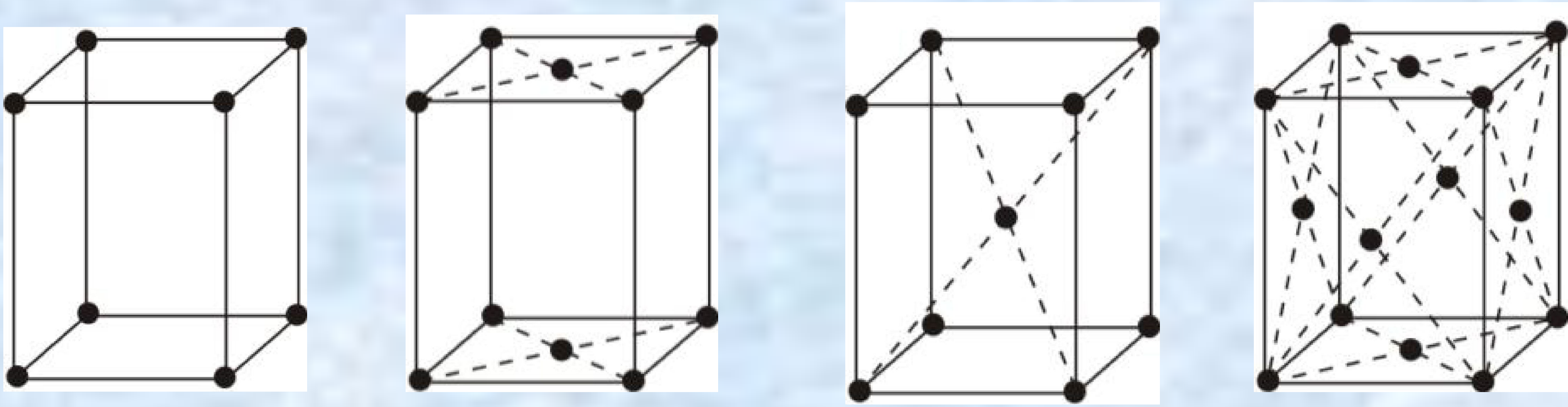


Рис. 1.4. Элементарные ячейки Браве: а – примитивная, б – базоцентрированная, в – объемноцентрированная, г – гранецентрированная

В объемноцентрированной ячейке имеется дополнительный узел в центре ячейки, принадлежащий только данной ячейке, поэтому здесь имеется два узла (1/8x8+1 = 2).
В гранецентрированной ячейке узлы с материальными частицами находятся, кроме вершин ячейки, еще в центрах всех шести граней. Такие узлы принадлежат одновременно двум ячейкам: данной и другой, смежной с ней. На долю данной ячейки каждый из таких узлов принадлежит 1/2 часть. Поэтому в гранецентрированной ячейке будет четыре узла (1/8x8+1/2x6 = 4).
Аналогично в базоцентрированной ячейке находятся 2 узла (1/8x8+1/2x2 = 2) с материальными частицами. Основные сведения об элементарных ячейках Браве приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные сведения о примитивных и сложных ячейках Браве

Тип решетки Браве	**Число узлов**	**Основные трансляции**	**Базис**
Примитивная *P*	**1**	***a,b,c***	**[[000]]**
Объемноцентрированная *I*	**2**	***a,b,c*,(*a*+*b*+*c*)/2**	**[[000;1/2 1/2 1/2]]**
Гранецентрированная *F*	**4**	***a,b,c*,(*a*+*b*)/2,(*a*+*c*)/2, (*b*+*c*)/2**	**[[000;1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2;0 1/2 1/2]]**
Базоцентрированная С	**2**	***a,b,c*,(*a*+*b*)/2**	**[[000;1/2 1/2 0]]**

Примитивная ячейка Браве содержит трансляции ***a,b,c*** только вдоль координатных осей. В объемноцентрированной ячейке добавляется еще трансляция вдоль пространственной диагонали — к узлу, расположенному в центре ячейки. В гранецентрированной, кроме осевых трансляций ***a,b,c*** имеются дополнительная трансляция вдоль диагоналей граней, а в базоцентрированной — вдоль диагонали грани, перпендикулярной оси *Z*.

Под *базисом* понимают совокупность координат минимального числа узлов, выраженную в осевых единицах, трансляцией которых можно получить всю пространственную решетку. Базис записывается в сдвоенных квадратных скобках. Координаты базиса для различных типов ячеек Браве приведены в табл.1.1.

1.4. Элементарные ячейки Браве

В зависимости от формы все ячейки Браве распределяются между семью кристаллическими системами (сингониями). Слово «сингонИя» означает сходноугольность (от греч. σΰν - «согласно, вместе, рядом», и γωνία - «угол»). Каждой сингонии соответствуют определенные элементы симметрии. В табл.1.2 указаны соотношения между периодами решетки ***а, в, с*** и осевыми углами α, β, γ для каждой сингонии

Таблица 1.2
Характеристики сингоний кристаллов

Сингонии	Соотношения между периодами решетки и углами
Триклинная	$a \neq в \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$
Моноклинная	$a \neq в \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^o \neq \beta$
Ромбическая	$a \neq в \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Тетрагональная	$a = в \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$
Гексагональная	$a = в \neq c$, $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$
Ромбоэдрическая	$a = в = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$
Кубическая	$a = в = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$

На рис. 1.5 представлены все четырнадцать типов элементарных ячеек Браве, распределенные по сингониям. Гексагональная ячейка Браве представляет собой базоцентрированную шестигранную призму. Однако очень часто ее изображают иначе — в виде четырехгранной призмы с ромбом в основании, которая представляет одну из трех призм, составляющих шестигранную (на рис. 1.5 она представлена сплошными линиями). Такое изображение проще и удобнее, хотя связано с нарушением принципа соответствия симметрии (первый принцип выбора элементарной ячейки по Браве).

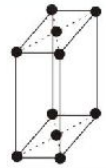
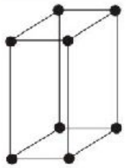
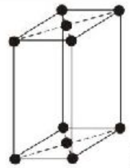
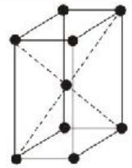
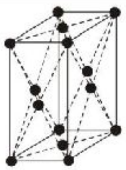
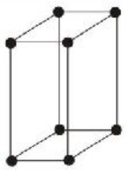
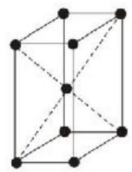
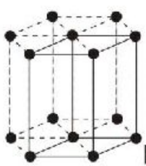
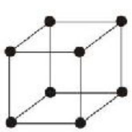
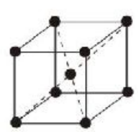
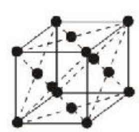
Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированая	Обьемно-центрированная	Гране-центрированная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F
Тригональная (ромбоэдрическая)	 R			
Тетрагональная	 P		 I	
Гексагональная	 P			
Кубическая	 P		 I	 F

Рис. 1.5. 14 типов элементарных ячеек Браве

Для ромбоэдрической сингонии элементарной ячейкой, удовлетворяющим условиям Браве, является примитивный ромбоэдр *R*, у которого ***а=в=с*** и **α=β=γ≠** 90º. Наряду с *R*-ячейкой для описания ромбоэдрических структур пользуются и гексагональной ячейкой, поскольку ромбоэдрическую ячейку всегда можно свести к гексагональной (рис. 1.6) и представить ее как три примитивные гексагональные ячейки. В связи с этим в литературе ромбоэдрическую сингонию иногда отдельно не рассматривают, представляя, ее как разновидность гексагональной.

Принято сингонии с одинаковыми соотношениями между осевыми единицами объединять в одну категории. Поэтому триклинную, моноклинную и ромбическую сингонии объединяют в *низшую категорию* (***а≠в≠с***), тетрагональную, гексагональную (и производную от нее ромбоэдрическую) – в *среднюю* (***а=в≠с***), к *высшей категории* (***а=в=с***) относится кубическая сингония.

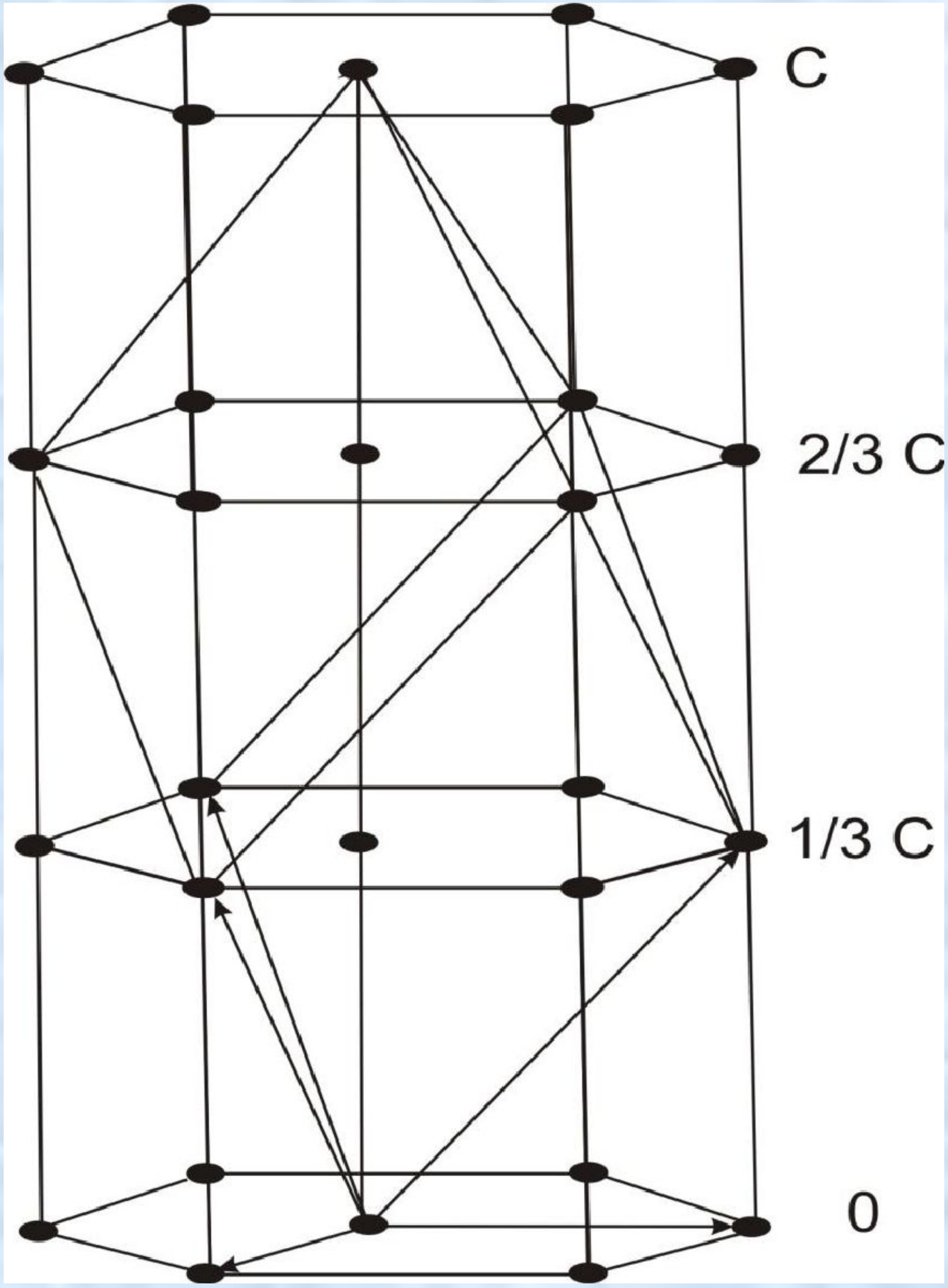


Рис. 1.6. Три примитивные гексагональные ячейки, эквивалентные ромбоэдрической

1.5. Понятие о координационном числе

В сложных ячейках материальные частицы уложены более плотно, чем в примитивных, более полно заполняют объем ячейки, больше связаны друг с другом. Для характеристики этого вводят понятие о координационном числе.

Под координационным числом данного атома понимают число ближайших соседних атомов. Если речь идет о координационном числе иона, то подразумевается число ближайших к нему ионов противоположного знака. Чем больше координационное число, тем с большим числом атомов или ионов связан данный, тем больше места занято частицами, тем компактнее решетка.

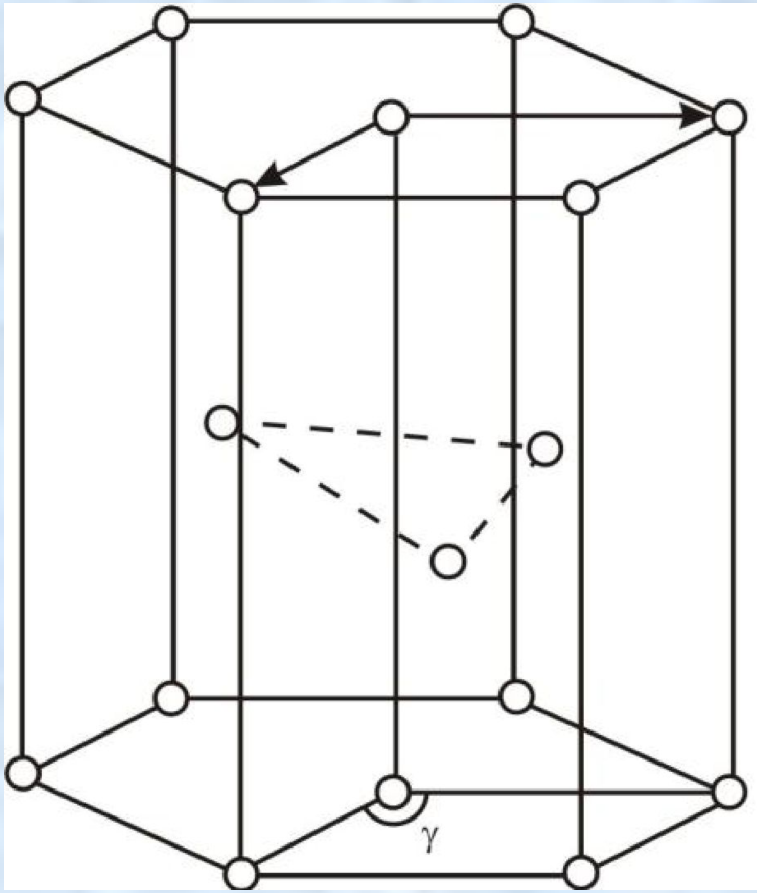
1.6. Пространственные решетки металлов

Наиболее распространенные среди металлов пространственные решетки относительно просты. Они большей частью совпадают с трансляционными решетками Браве: кубической объемноцентрированной и гранецентрированной. В узлах этих решеток располагаются атомы металлов. В решетке объемноцентрированного куба (ОЦК - решетки) каждый атом окружен восемью ближайшими соседями, и координационное число КЧ = 8. Решетку ОЦК имеют металлы: α-Fe, Li, Na, K, V, Cr, Ta, W, Mo, Nb и др.
В решетке гранецентрированного куба (ГЦК - решетки) КЧ = 12: любой атом, расположенный в вершине ячейки имеет двенадцать ближайших соседей, которыми является атомы, находящиеся в центрах граней. Решетку ГЦК имеют металлы: Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Ir, Pt, Pb и др.

Наряду с этими двумя, среди металлов (Be, Mg, Sc, α-Ti, α-Co, Zn, Y, Zr, Re, Os, Tl, Cd и др.) встречается еще гексагональная компактная. Эта решетка не является трансляционной решеткой Браве, так как простыми трансляциями ее нельзя описать.

На рис. 1.7 представлена элементарная ячейка гексагональной компактной решетки. Элементарная ячейка гексагональной компактной решетки представляет собой шестигранную призму, однако чаще всего ее изображают в виде четырехгранной призмы, основанием которой является ромб ($a=b$) с углом $\gamma = 120°$. Атомы (рис. 1.7, б) расположены в вершинах и в центре одной из двух трехгранных призм, образующих элементарную ячейку. Ячейке принадлежат два атома: 1/8х8 + 1 =2, ее базис [[000; 2/3 1/3 1/2]].

Отношение высоты элементарной ячейки c к расстоянию a, т. е. c/a, равно 1,633; сами же периоды c и a для разных веществ различны.



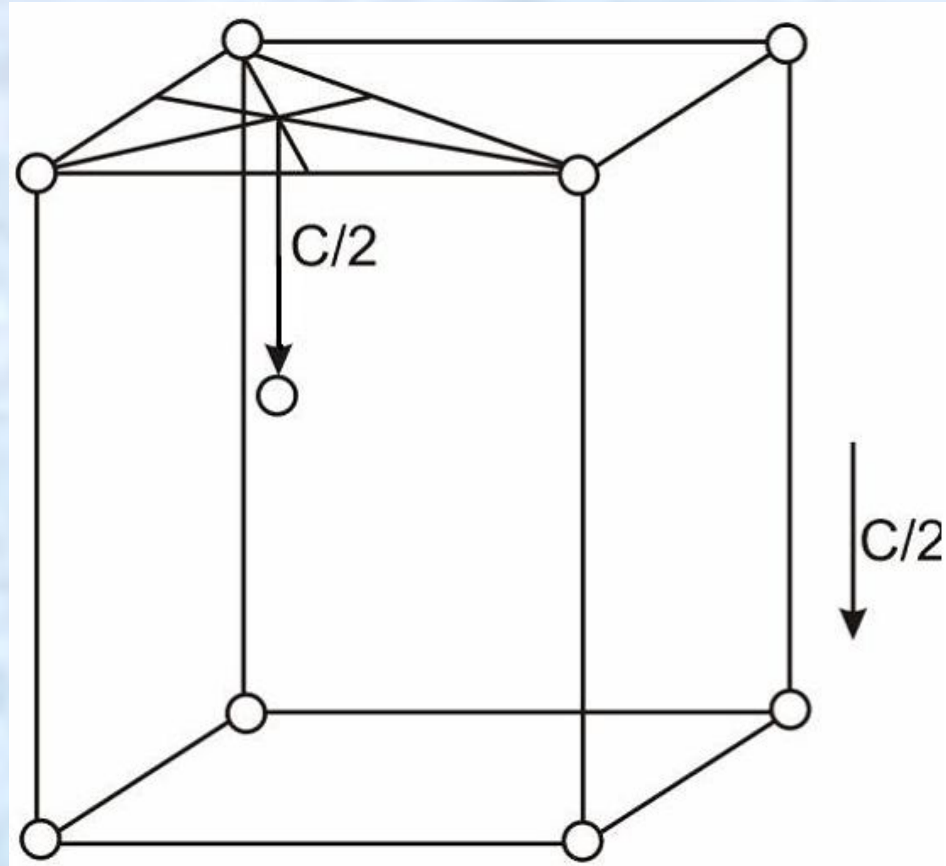


Рис. 1.7. Гексагональная компактная решетка: а – шестигранная призма, б – четырехгранная призма.

ТЕМА 2 КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ

2.1. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ ПЛОСКОСТИ

В кристаллографии часто приходится описывать взаимное расположение отдельных плоскостей кристалла, его направлений, для чего удобно пользоваться кристаллографическими индексами. Кристаллографические индексы дают представление о расположении плоскости или направления относительно системы координат. При этом не имеет значения, прямоугольная или косоугольная система координат, одинаковые или разные масштабные отрезки по координатным осям. Представим себе ряд параллельных плоскостей, проходящих через одинаковые узлы пространственной решетки. Эти плоскости расположены на одинаковом расстоянии друг от друга и составляют семейство параллельных плоскостей (рис. 2.1). Они одинаково ориентированы в пространстве и потому характеризуются одинаковыми индексами.

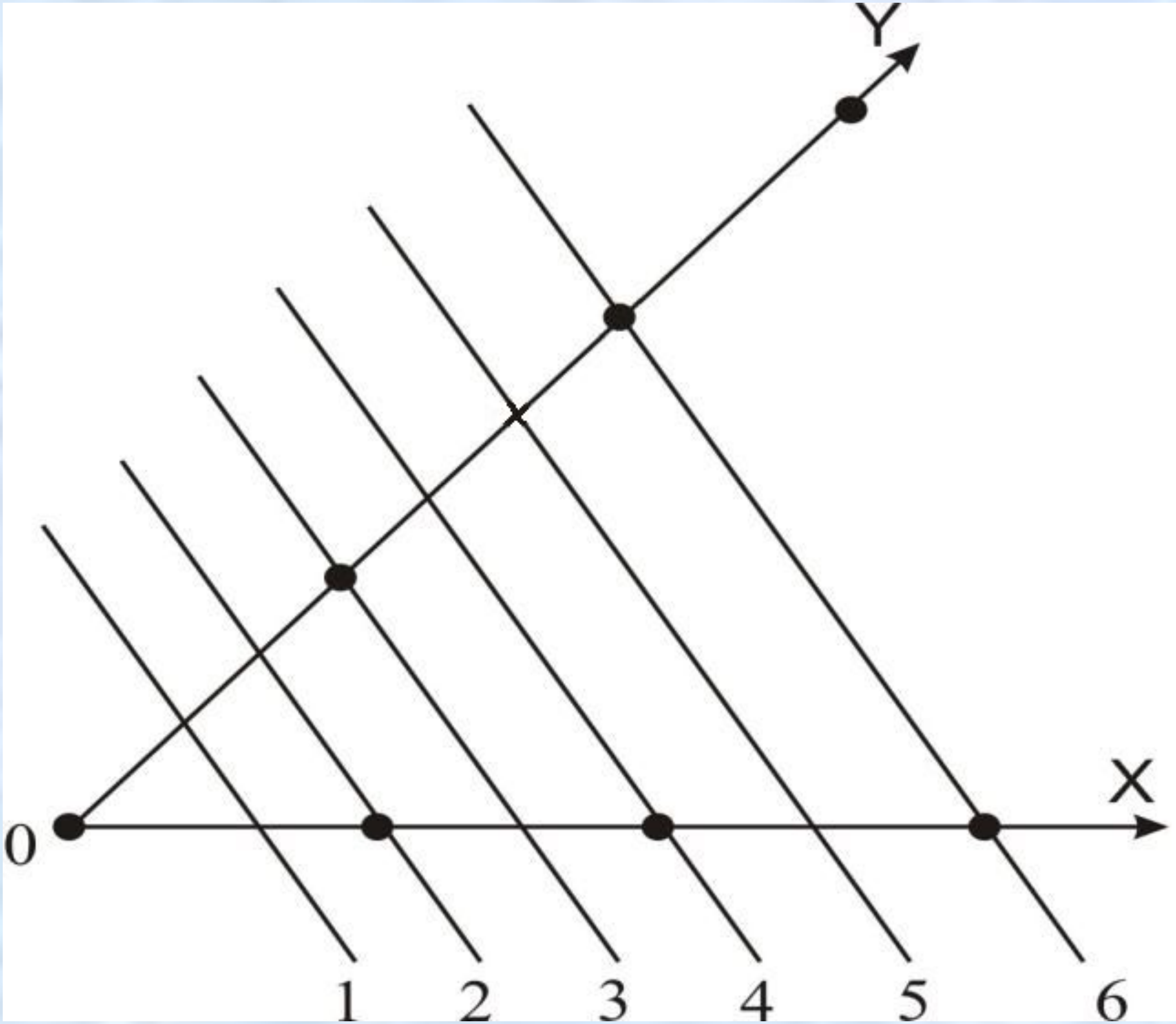


Рис. 2.1. К определению кристаллографических индексов семейства параллельных плоскостей

Выберем из этого семейства какую-либо плоскость и введем в рассмотрение отрезки, которые плоскость отсекает по координатным осям (координатные оси *x, y, z* обычно совмещают с ребрами элементарной ячейки, масштаб по каждой оси равняется соответствующей осевой единице — периоду *a*, или *b*, или *c*). Величины отрезков выражают в осевых единицах.

Кристаллографические индексы плоскости (индексы Миллера) — это три наименьших целых числа, которые обратно пропорциональны числу осевых единиц, отсекаемых плоскостью на координатных осях.

Индексы плоскости обозначаются буквами *h*, *k*, *l*, записываются подряд и заключаются в круглые скобки—(*hkl*).

Для семейства параллельных плоскостей (рис. 2.1) имеем (табл. 2.1):

Таблица 2.1

Определение индексов плоскостей по отсекаемым отрезкам

Номер плоскости	Отрезки по осям x	y	z	Отношение индексов	Индексы плоскости (*hkl*)
1	1/2	1/3	∞	2:3:0	(230)
2	1	2/3	∞	1:3/2:0	(230)
3	3/2	1	∞	2/3:1:0	(230)
4	2	4/3	∞	1/2:3/4:0	(230)

Индексами (*hkl*) характеризуются все плоскости семейства параллельных плоскостей. **Этот символ означает, что семейство параллельных плоскостей рассекает осевую единицу вдоль оси *x* на *h* частей, вдоль оси *y* на *k* частей и вдоль оси *z* на *l* частей.**

При этом плоскость ближайшая к началу координат, отсекает на координатных осях отрезки *1/h* (по оси *x*), *1/k* (по оси *y*), *1/l* (по оси *z*).

Порядок нахождения кристаллографических индексов плоскости.

1. Находим отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях, измеряя их в осевых единицах.
2. Берем обратные значения этих величин.
3. Приводим отношение полученных чисел к отношению трех наименьших целых чисел.
4. Полученные три числа заключаем в круглые скобки.

Пример. Найти индексы плоскости, которая отсекает на координатных осях следующие отрезки: 1/2; 1/4; 1/4.
Поскольку длины отрезков выражены в осевых единицах, имеем $1/h=1/2$; $1/k=1/4$; $1/l=1/4$.
Находим обратные значения и берем их отношение
$h : k : l = 2 : 4 : 4$.
Сократив на два, приведем отношение полученных величин к отношению трех целых наименьших чисел: $h : k : l = 1 : 2 : 2$.
Индексы плоскости записываем в круглых скобках подряд, без запятых — (122). Они читаются порознь — "один, два, два".

Если плоскость пересекает кристаллографическую ось в отрицательном направлении, над соответствующим индексом сверху ставится знак "минус". Если плоскость параллельна какой-либо координатной оси, то в символе плоскости индекс, соответствующий этой оси, равен нулю. Например, символ (hko) означает, что плоскость пересекается с осью z в бесконечности и индекс плоскости по этой оси будет $1/\infty = 0$.

Плоскости, отсекающие на каждой оси по равному числу осевых единиц, обозначаются как (111). В кубической сингонии их называют плоскостями октаэдра, т. к. система этих плоскостей, равноотстоящих от начала координат, образует восьмигранник – *октаэдр* (рис. 2.2).

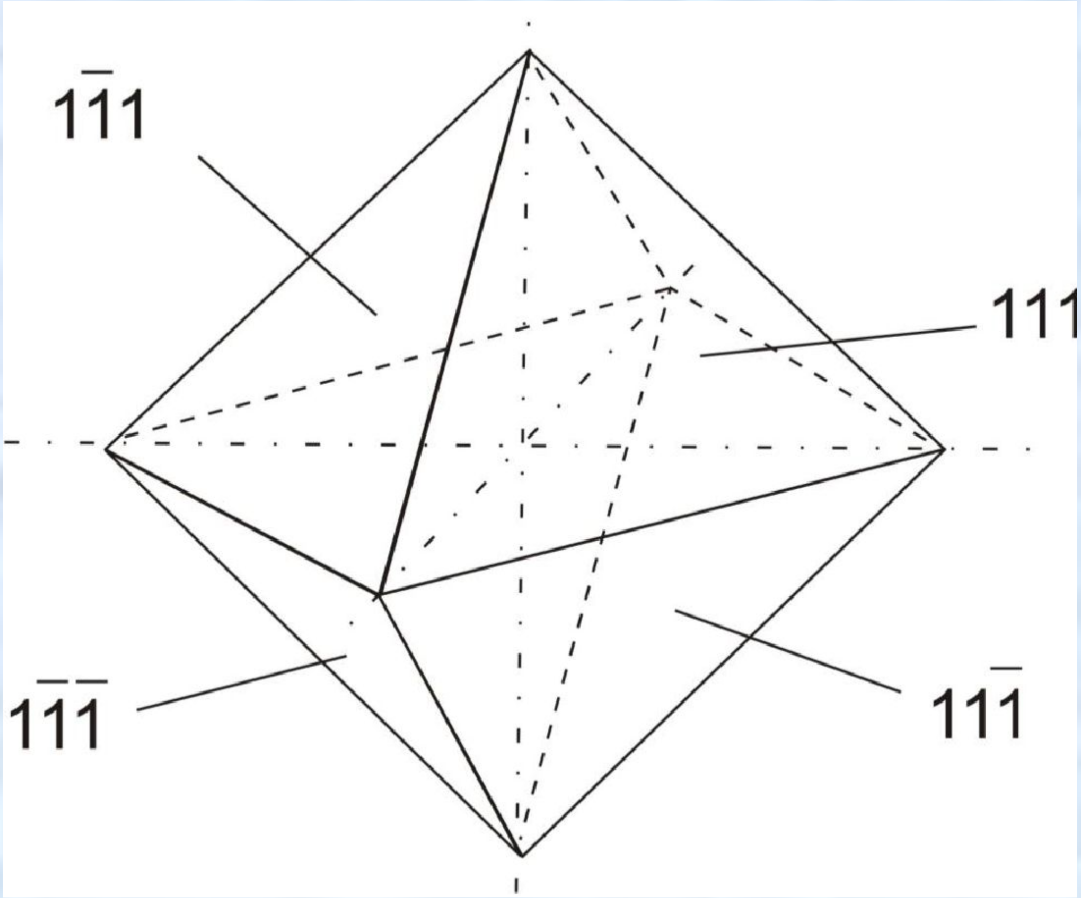


Рис. 2.2. Октаэдр

Плоскости, отсекающие по двум осям равное число осевых единиц и параллельные третьей оси (например, оси *z*) обозначаются (110). В кубической сингонии подобные плоскости называют плоскостями ромбического додекаэдра, так как система плоскостей типа (110) образует двенадцатигранник (додека – двенадцать), каждая грань которого – *ромб* (рис. 2.3).

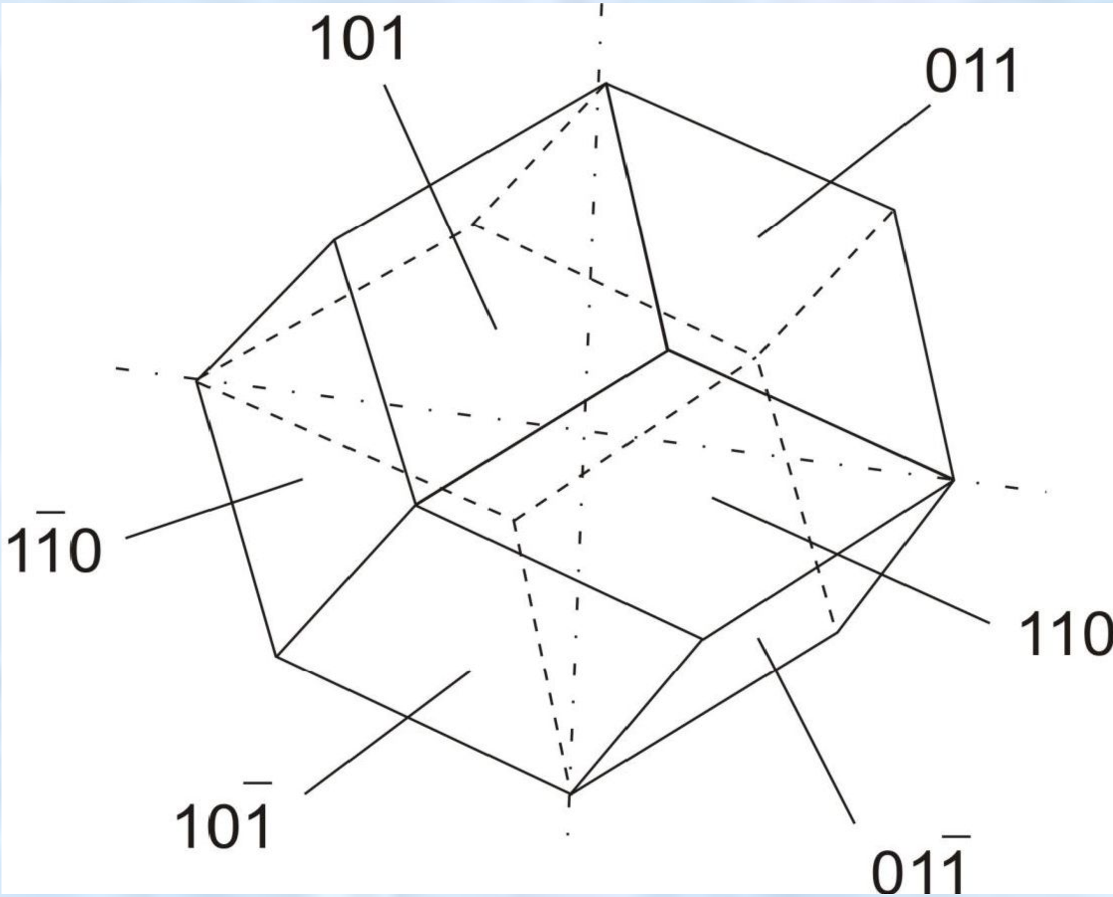


Рис. 2.3. Ромбический додекаэдр

Плоскости, пересекающие одну ось и параллельные двум другим (например, осям *y* и *z*), обозначают — (100) и называют в кубической сингонии плоскостями куба, то есть система подобных плоскостей образует *куб*.

При решений различных задач, связанных с построением в элементарной ячейке плоскостей, систему координат целесообразно выбрать так, чтобы искомая плоскость располагалась в заданной элементарной ячейке. Например, при построении плоскости $(\bar{2}11)$ в кубической ячейке начало координат удобно перенести из узла *O* в узел *O'* (рис 2.4).

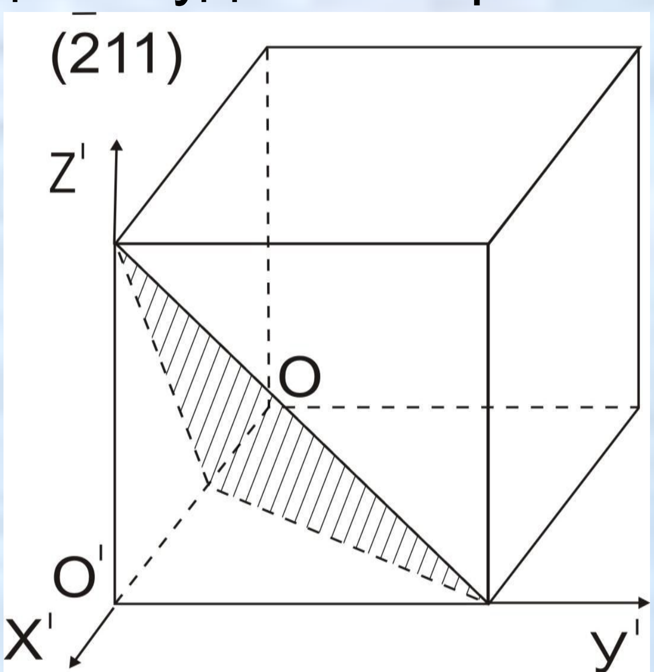


Рис. 2.4 Плоскость куба $(\bar{2}11)$

Иногда индексы плоскости записывают в фигурных скобках *{hkl}*.Эта запись означает символ совокупности идентичных плоскостей. Такие плоскости проходят через одинаковые узлы в пространственной решетке, симметрично расположены в пространстве и характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием (понятие о межплоскостном расстоянии рассматривается в следующей теме).

Плоскости октаэдра в кубической сингонии принадлежат к одной совокупности {111}, они представляют грани октаэдра и имеют следующие индексы: {111} →(111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.
Символы всех плоскостей совокупности находят путем перестановки местами и изменения знаков отдельных индексов.
Для плоскостей ромбического додекаэдра обозначение совокупности: {110} → (110), $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, (101), $(\bar{1}01)$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}0\bar{1})$, (011), $(0\bar{1}1)$, $(01\bar{1})$, $(0\bar{1}\bar{1})$.

2.2. ОСОБЕННОСТИ ИНДИЦИРОВАНИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ

В гексагональной сингонии индицирование плоскостей имеет некоторые особенности. Рассмотрим боковые плоскости шестигранной призмы (рис. 2.5). Они принадлежат одной совокупности идентичных плоскостей. Однако по индексам отдельных плоскостей не видно, что это идентичные плоскости. Например, передняя грань имеет индексы (100), боковая левая (110) и т. д.

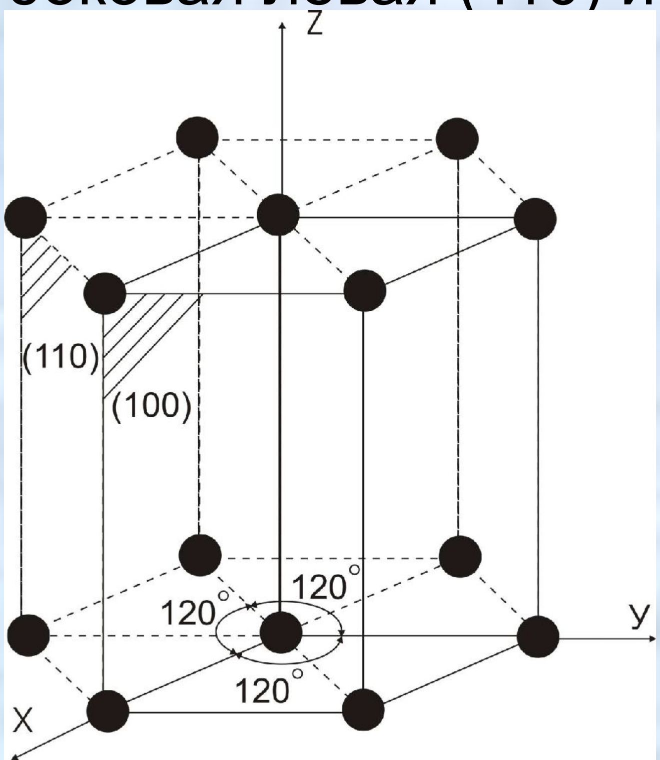


Рис. 2.5. Некоторые плоскости гексагональной решетки

В связи с этим для гексагональной сингонии рассматривается система координат из четырех осей: вертикальной *z* и трех горизонтальных *x*, *y*, *t*, параллельных ребрам оснований и составляющих друг с другом угол 120° (рис. 2.6).

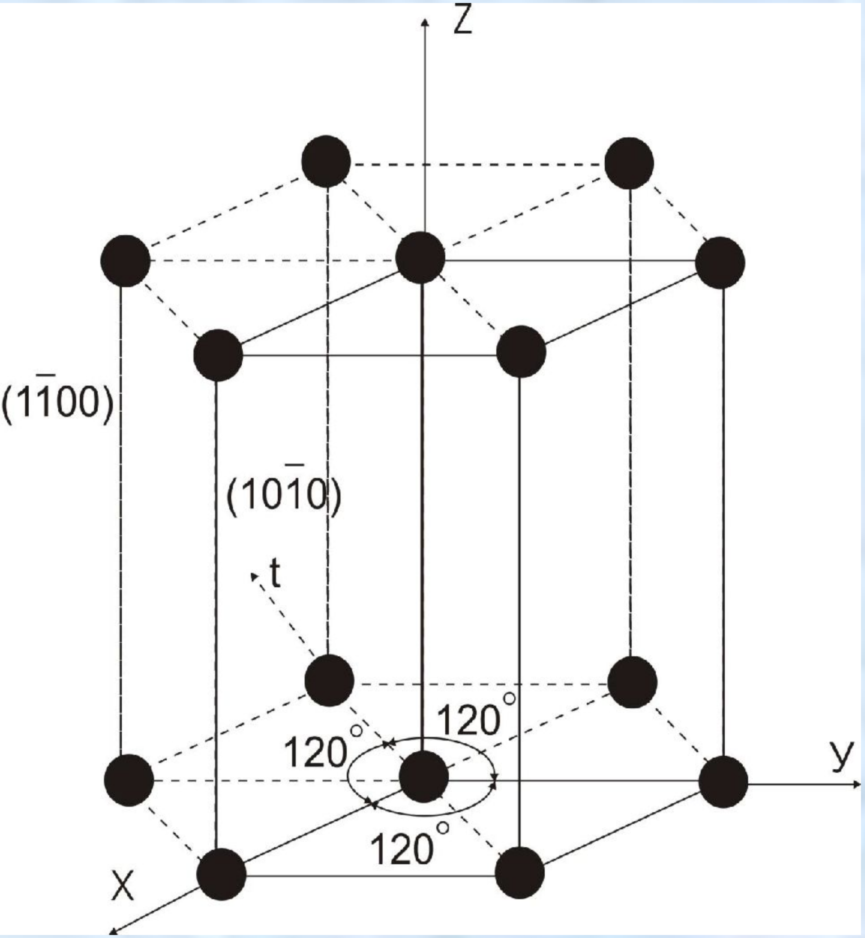


Рис. 2.6. Система координат в гексагональной сингонии

Любая плоскость характеризуется четырьмя индексами (*hkil*), где третий индекс *i* соответствует оси *t*. Индекс *i* не является независимым, *i=-(h+k)*, он определяется значениями *h* и *k*. Индексом *i* часто пренебрегают и ставят на третьем месте в символе плоскости точку: (*hkl*).

В новой системе координат индексы рассматриваемых боковых граней шестигранной призмы будут, соответственно, (1010) и (1100).

Индексы указывают, что плоскости принадлежат к одной совокупности, и их индексы можно получить перестановкой и переменой знака первых трех индексов. Все они параллельны оси *z*. {1100} → $(\bar{1}100)$, $(1\bar{1}00)$,$(\bar{1}010)$, $(10\bar{1}0)$, $(0\bar{1}10)$, $(01\bar{1}0)$.

2.3. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ УЗЛА

Кристаллографические индексы узла — это его координаты, взятые в долях осевых единиц и записанные в сдвоенных квадратных скобках. При этом координата, соответствующая оси *x*, обозначается в общем виде буквой *u*, для оси *y* – *v*, для оси *z* — *w*. Символ узла имеет вид [[*uvw*]]. Символы некоторых узлов в элементарной ячейке показаны на рис. 2.7.

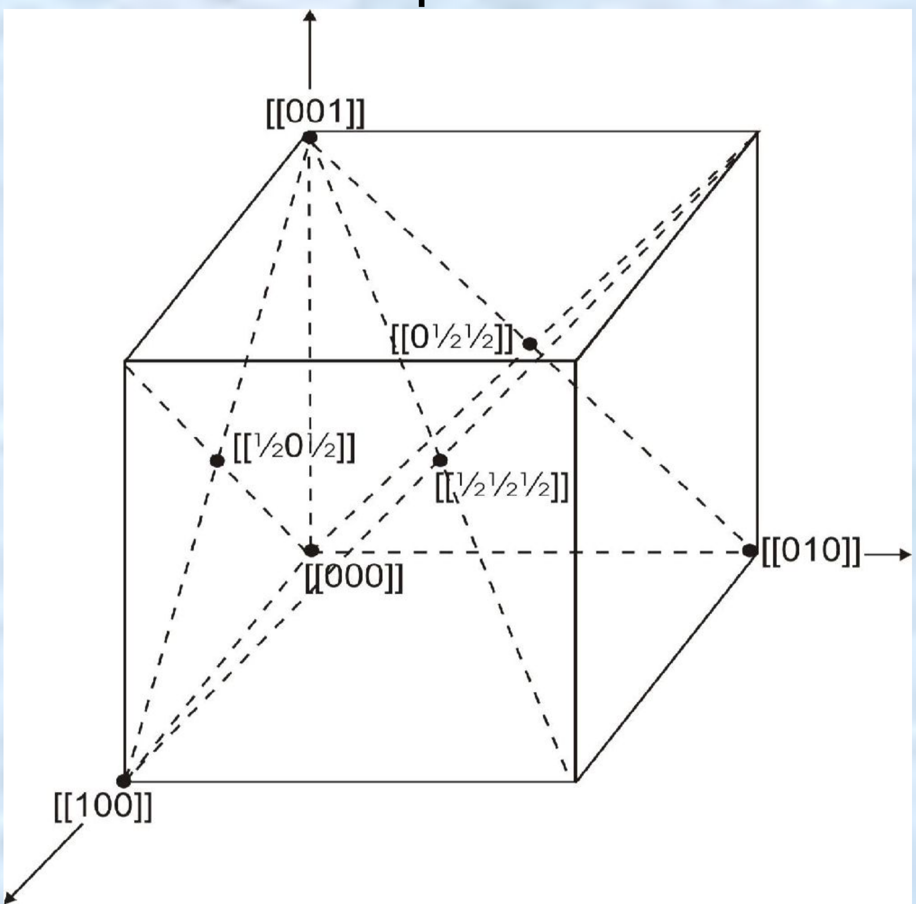


Рис. 2.7. Некоторые узлы в элементарной ячейке

(Иногда узел обозначают как [[*mnp*]])

2.4. Кристаллографические индексы направления

В кристалле, где все параллельные направления идентичны друг другу, направление, проходящее через начало координат, характеризует все данное семейство параллельных направлений.
Положение в пространстве направления, проходящего через начало координат, определяется координатами любого узла, лежащего на этом направлении. Координаты любого узла, принадлежащего направлению, выраженные в долях осевых единиц и приведенные к отношению трех целых наименьших чисел, и есть кристаллографические индексы направления. Они обозначаются целыми числам *u, v, w* и записываются слитно в квадратных скобках [*uvw*] или [*rst*].

2.4.1. Порядок нахождения индексов направления

1. Из семейства параллельных направлений выбрать такое, которое проходит через начало координат, или перенести данное направление параллельно самому себе в начало координат, или перенести начало координат в узел, лежащий на данном направлении.
2. Найти координаты любого узла, принадлежащего данному направлению, выразив их в осевых единицах.
3. Взять отношение координат узла и привести его к отношению трех целых наименьших чисел.
4. Полученные три числа заключить в квадратные скобки.

Важнейшие направления в кубической решетке и их индексы представлены на рис. 2.8.

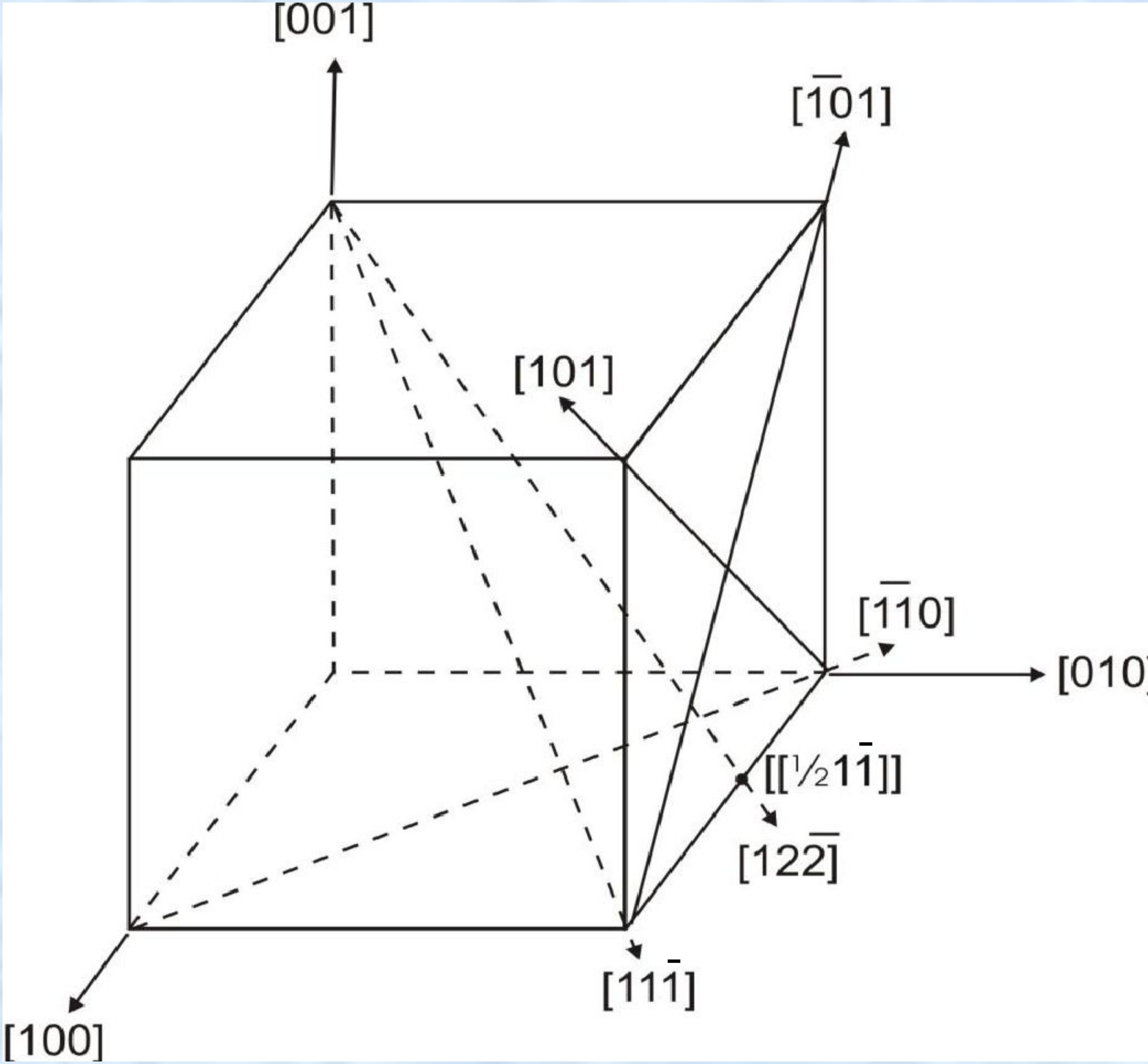


Рис. 2.8. Некоторые направления в кубической решетке

2.4.2. ПОРЯДОК ПОСТРОЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ ПО ИЗВЕСТНЫМ ИНДЕКСАМ

Для того, чтобы построить в элементарной ячейке направление с индексами *[uvw]*, нужно:

)Найти положение характерного узла *[[uvw]]*, через который должно проходить направление. При этом следует иметь в виду, что индексы направления не обязательно численно равны координатам узла. Они должны быть им прямо пропорциональны. Например, если проводится направление с индексами $[12\bar{2}]$, то необязательно строить узел с индексами $[[12\bar{2}]]$. Такой узел находится за пределами элементарной ячейки, поэтому можно взять в качестве характерного узла следующий: $[[1/2\ 1\bar{1}]]$ (рис. 2.8, если начало координат поднять вверх на 1).

2) Из начала координат в характерный узел *[[uvw]]* провести прямую, — это и есть искомое направление *[uvw]*.

В кристаллографии рассматривается представление о совокупности идентичных направлений. Это направления, которые проходят через аналогичные узлы, характеризуются одинаковой плотностью расположения частиц и симметрично расположены в пространстве.

Совокупность идентичных направлений обозначают индексами одного из направлений и заключают в ломаные скобки.

Например, совокупность ребер куба может обозначаться <100>, она содержит шесть направлений <100> → [100], [010], [001], $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$.

ТЕМА 3 ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКЕ

При решении ряда задач в кристаллографии, рентгеноструктурном анализе и других науках приходится вычислять межплоскостные расстояния, узлы между отдельными плоскостями, кристаллографическими направлениями, углы между прямой и плоскостью и т.п. В данной теме рассматриваются основные формулы и приемы определения подобных величин.

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ

Любое семейство параллельных плоскостей имеет определенные кристаллографические индексы *(hkl)* и характеризуется определенным межплоскостным расстоянием *d*. Под *межплоскостным расстоянием* понимают кратчайшее расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями данного семейства параллельных плоскостей.

Между индексами *(hkl)* семейства параллельных плоскостей, его межплоскостным расстоянием и периодами решетки существует математическая связь. Формула, показывающая зависимость между этими величинами, получила название *квадратичной формы.* Вид квадратичной формы различен в разных сингониях. Для ортогональных сингоний (осевые углы прямые) квадратичные формы имеют следующий вид:

кубическая сингония $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

тетрагональная сингония $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

ромбическая сингония $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Из формул видно, что чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей.

Межплоскостное расстояние является важнейшим признаком кристаллографически идентичных плоскостей. Пользуясь выражением квадратичной формы, можно проверить, принадлежит ли какая-то плоскость к данной совокупности идентичных плоскостей, так как у всех плоскостей, принадлежащих к одной совокупности, должно быть одинаковое межплоскостное расстояние.

Например, в кубической сингонии плоскость с индексами (310) будет принадлежать к совокупности {103}, так как для всех плоскостей этой совокупности межплоскостное расстояние одинаково:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{10}{a^2}; d = \frac{a}{\sqrt{10}}.$$

В тетрагональной сингонии рассматриваемая плоскость не будет принадлежать к совокупности {103}, поскольку для плоскостей совокупности {103} $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{9}{c^2}$,

а для плоскости (310) $\frac{1}{d^2} = \frac{10}{a^2}$.

Количество кристаллографически идентичных плоскостей равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, без изменения величины межплоскостного расстояния. Кристаллографически идентичные плоскости симметрично расположены в пространстве. В качестве примера рассмотрим двенадцать плоскостей ромбического додекаэдра в кубической решетке:

$$\{110\} \to (110),(101),(011),(\bar{1}10),(1\bar{1}0),(\bar{1}\bar{1}0),(\bar{1}01),$$

$$(10\bar{1}),(\bar{1}0\bar{1}),(0\bar{1}1),(01\bar{1}),(0\bar{1}\bar{1}).$$

Все эти плоскости симметрично расположены в пространстве, образуя грани многогранника на рис. 11, характеризуются одинаковым межплоскостным расстоянием $d = \dfrac{a}{\sqrt{2}}$,

и кристаллографически идентичны, входят в одну совокупность.

В случае тетрагональной сингонии они разбиваются на две совокупности с разным межплоскостным расстоянием.

Для совокупности {110} межплоскостное расстояние $d = \dfrac{a}{\sqrt{2}}$,

в нее входят четыре плоскости $(011), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0)$.

Вторая совокупность {110} объединяет восемь плоскостей $(101), (011), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$,

для нее межплоскостное расстояние имеет другое значение:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2}.$$

Количество плоскостей в совокупности принято обозначать буквой *P*. В кубической сингонии $P_{\{110\}}=12$. В тетрагональной сингонии $P_{\{110\}}= 4$ и $P_{\{101\}}= 8$. В ромбической сингонии, где

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2},$$

данная совокупность {110} разобьется уже на три. Наибольшее значение *P* имеет в кубической сингонии и составляет 48 – для случая, когда все индексы *hkl* разные числа и не равны нулю.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА МЕЖДУ НАПРАВЛЕНИЯМИ, ПЛОСКОСТЯМИ, ПЛОСКОСТЬЮ И ПРЯМОЙ.

Исходя из кристаллографических индексов, можно зачислить углы между направлениями в пространственной решетке, между плоскостями, между направлением и плоскостью, не прибегая к графическим построениям. Наиболее простой вид имеет формулы в случае кубической сингонии. Если через φ обозначить угол между двумя какими-то направлениями, то в кубической сингонии

$$\cos\varphi = \frac{U_1U_2 + V_1V_2 + W_1W_2}{\sqrt{U_1^2 + V_1^2 + W_1^2}\sqrt{U_2^2 + V_2^2 + W_2^2}}$$

где $[u_1v_1w_1]$ и $[u_2v_2w_2]$ — кристаллографические индексы направлений. Если направления взаимно перпендикулярны (φ = 90°), то $u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2 = 0$.

Это уравнение представляет условие перпендикулярности двух направлений в кубической решетке.

Угол ψ между плоскостями с индексами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ в кубической сингонии вычисляется по аналогичной формуле:

$$\cos\psi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}\sqrt{h_2^2 k_2^2 l_2^2}}$$

Условие перпендикулярности двух плоскостей в кубической сингонии: $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2 = 0.$

Угол между направлением и плоскостью вычисляем следующим образом. В кубической сингонии используется формула:

$$\cos\delta = \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

[uvw] — кристаллографические индексы направления; δ — угол между направлением *[uvw]* и нормалью к плоскости *(hkl)*, (рис. 3.1).

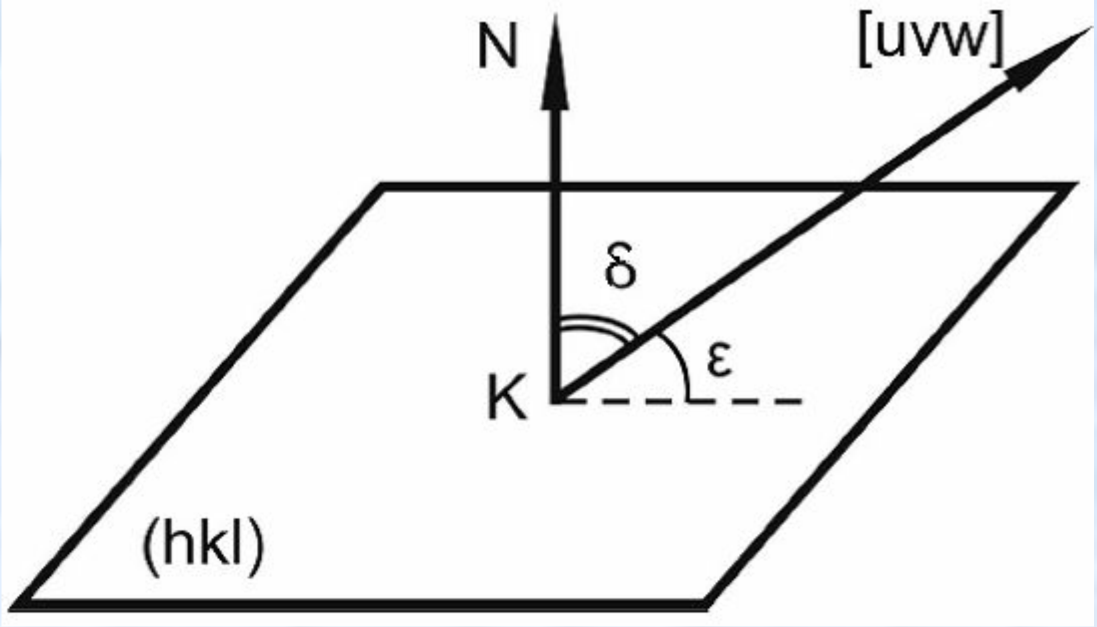


Рис. 3.1. К вычислению угла между направлением и плоскостью

Если прямая и плоскость перпендикулярны: (ε = 90°, δ = 0), то

$$\frac{uh+vk+wl}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}}=1$$

Это выполняется при *h=u, k=v, l=w* - условие перпендикулярности прямой к плоскости: индексы взаимоперпендикулярных направления и плоскости в кубической сингонии одинаковы.

Если прямая и плоскость параллельны ($\varepsilon = 0$, $\delta = 90°$), то

$$\boldsymbol{uh + vk + wl = 0.}$$

Формулы для нахождения углов в других сингониях можно найти в учебной литературе по кристаллографии.

3.3. ПОНЯТИЕ О КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗОНЕ И УСЛОВИИ ЗОНАЛЬНОСТИ

Понятие о кристаллографической зоне применяется в кристаллографии, в рентгеноструктурном анализе. Под кристаллографической зоной понимают серию плоскостей, параллельных какому-то направлению *[uvw]* в решетке, а само направление называют осью зоны. На рис. 3.2 показано несколько плоскостей, принадлежащих к одной зоне, осью которой является направление [001].

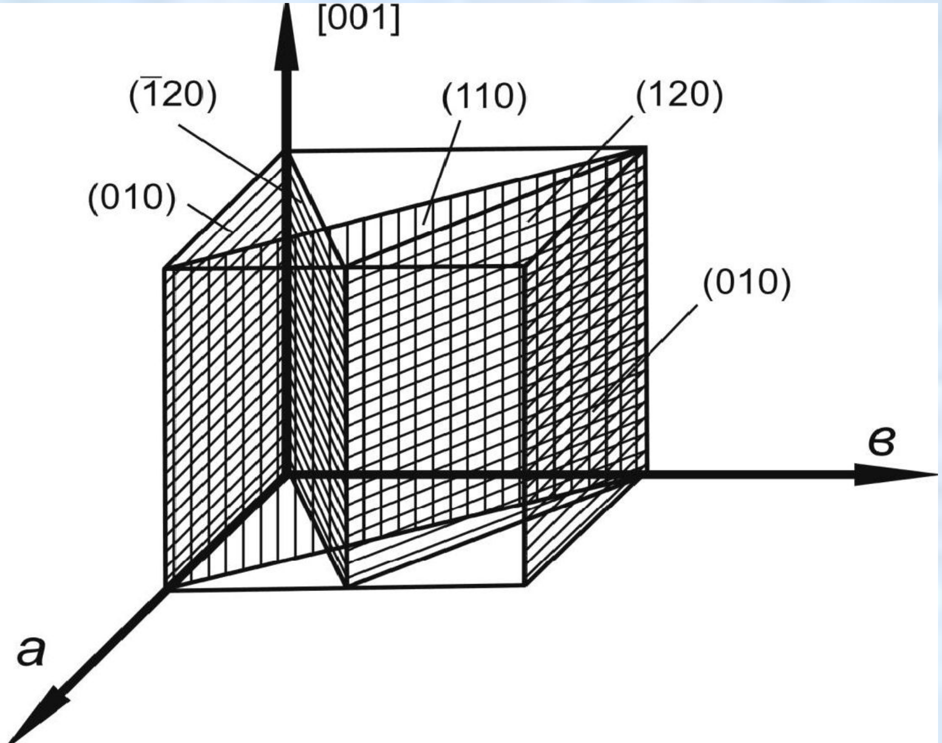


Рис. 3.2. Зона [001]

Условие, параллельности прямой и плоскости $uh + vk + wl = 0$ применительно к зоне плоскостей, характеризует принадлежность какой-либо плоскости и индексами *(hkl)* к зоне с осью зоны *[uvw]*. Для того чтобы проверить, принадлежит ли какая-то плоскость к рассматриваемой зоне плоскостей, нужно индексы этой плоскости подставить в уравнение $uh + vk + wl = 0$ и убедиться в том, что ее индексы удовлетворяют этому уравнению. Поэтому данное уравнение применительно к зоне плоскостей получило название ***условия зональности.***

Пример. Проверить, что плоскость (120) принадлежит зоне [001], представленной на рис. 3.2. Проверку можно провести, не прибегая к построению положения плоскости в ячейке.

С этой целью индексы плоскости подставляем в уравнение:

$1 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot 1 = 0.$

Индексы плоскости удовлетворяют условию зональности, значит, данная плоскость принадлежит рассматриваемой зоне.

Используя условие зональности, можно определять индексы направления *[uvw]*, по которому пересекаются две плоскости в решетке. Если направление считать осью зоны, к которой принадлежат рассматриваемые плоскости $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ записав условие зональности применительно к каждой плоскости, мы получим систему двух уравнений с тремя неизвестными величинами – u, v, w.

$$uh_1+vk_1+wl_1=0$$
$$uh_2+vk_2+wl_2=0\ .$$

Составляем определитель 2-го порядка:

$$\begin{matrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{matrix}$$

Вычеркивая поочередно, первый, второй, третий столбец, находим u, v, w:

$$u=\begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}= k_1l_2-k_2l_1,\quad k=\begin{vmatrix} h_1 & l_1 \\ h_2 & l_2 \end{vmatrix}= h_1l_2 - h_2l_1,\quad l=\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}= h_1k_2- h_2k_1.$$

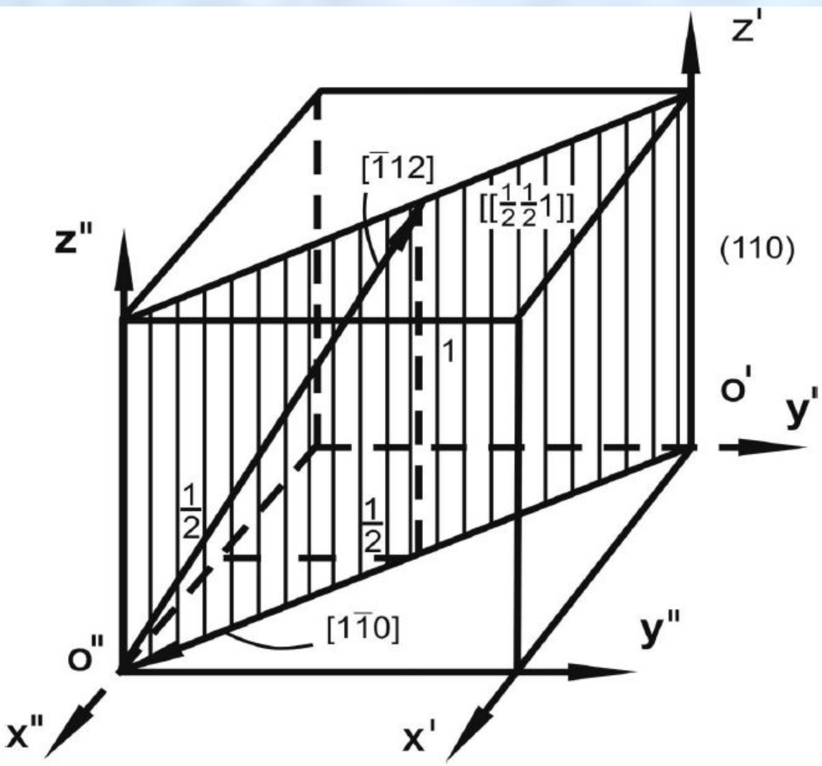
Аналогично решается задача о нахождении индексов плоскости, если известна индексы любых двух направлений, принадлежащих этой плоскости.

Пример: Найти индексы плоскости в кубической сингонии, в которой находятся направления $[1\bar{1}0]$ и $[\bar{1}12]$.

Решение. Составляем таблицу коэффициентов: $\left\| \begin{matrix} 1\bar{1}0 \\ \bar{1}12 \end{matrix} \right\|$

и находим *(hkl)*:

$$h = \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = -2; \quad k = -\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \bar{1} & 2 \end{vmatrix} = -2; \quad l = \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 \end{vmatrix} = 0.$$



0.

10). Расположение плоскости и

рис. 3.3.

ПОНЯТИЕ О КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ПОЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ

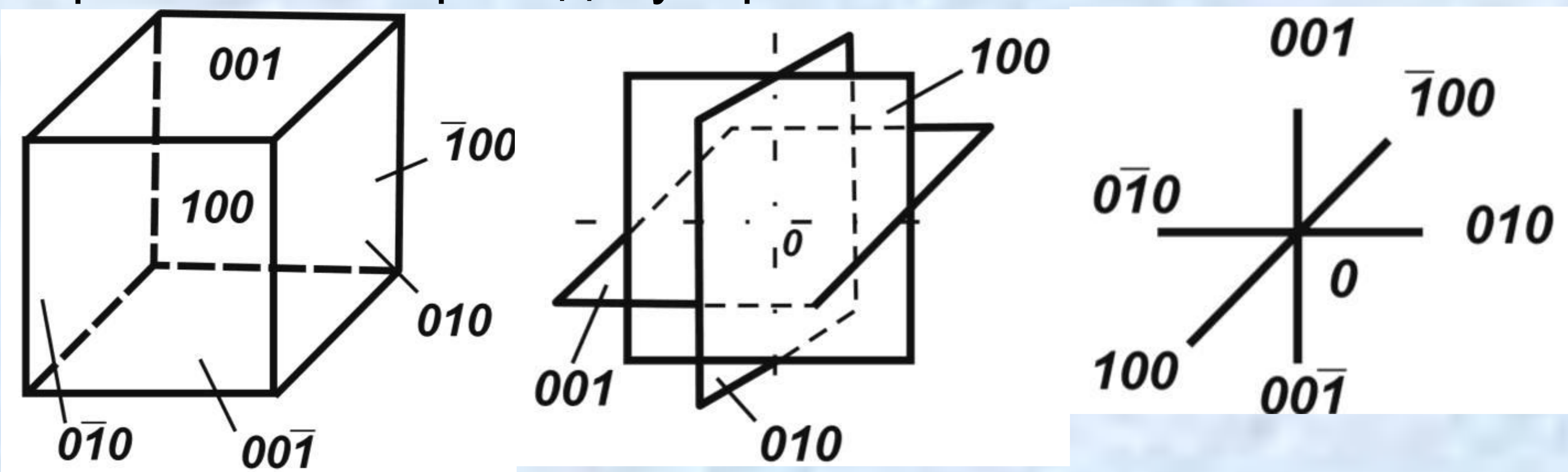
Метод кристаллографических проекций основан на одной из характерных особенностей кристаллов — *законе постоянства углов*: **углы между определенными гранями и ребрами кристалла всегда постоянны.**

Так, когда кристалл растет, меняются размеры граней, их форма, но углы остаются неизменными. Поэтому в кристалле можно перенести все ребра и грани параллельно самим себе в одну точку пространства; угловые соотношения при этом сохраняется.

Такая совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям и направлениям в кристалле и проходящая через одну точку, получила название *кристаллического комплекса*, а сама точка называется *центром комплекса*. При построении кристаллографических проекций кристалл всегда заменяют кристаллическим комплексом.

Чаще рассматривают не кристаллический комплекс, а *полярный (обратный*).

Полярный комплекс, получают из кристаллического (прямого) путем замены плоскостей нормалями к ним, а направлений - перпендикулярными к ним плоскостями.



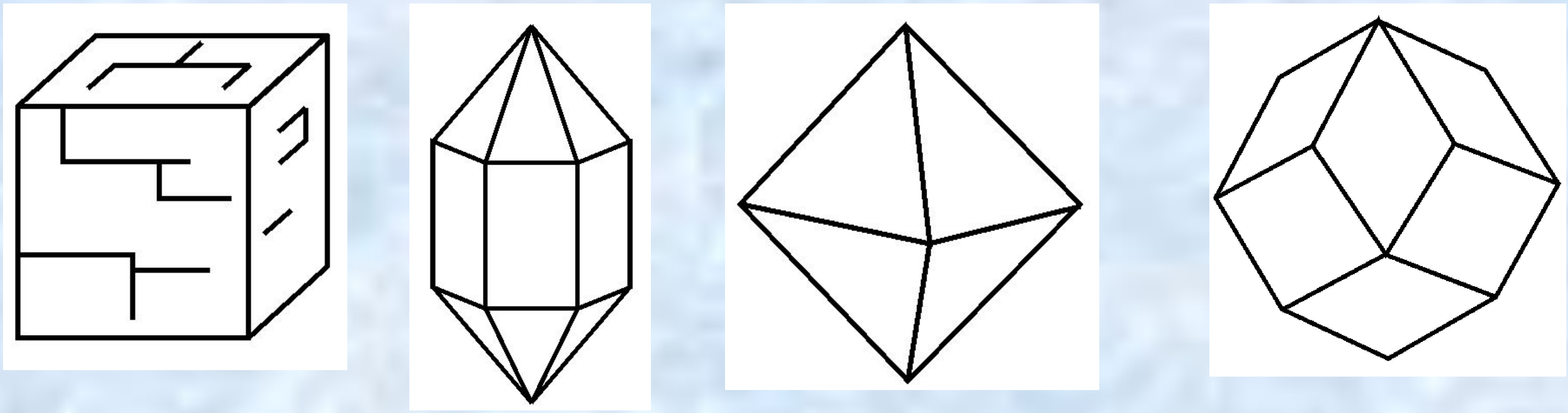
а б в

Рис. 4.1. Куб (а), его кристаллический (б) и полярный комплекс (в)

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ (СИММЕТРИЯ КОНТИНУУМА)

5.1. ПОНЯТИЕ О СИММЕТРИИ

Кристаллы существуют в природе в виде кристаллических многогранников. Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга по своим формам. Каменная соль — это кубики; горный хрусталь — шестигранные призмы, заостренные на концах; алмаз — чаще всего правильные восьмигранники (октаэдры); кристаллы граната — двенадцатигранники (рис. 5.1).



Такие кристаллы обладают *симметрией*.

Характерной особенностью кристаллов является *анизотропия* их свойств: в различных направлениях они разные, но в параллельных направлениях одинаковы, а также одинаковы и в симметричных направлениях.

Не всегда кристаллы имеют форму правильных многогранников. В реальных условиях роста, при затруднении в свободном росте симметричные грани могут развиваться неравномерно и правильная внешняя форма может не получиться, однако правильное внутреннее строение при этом полностью сохраняется, а также сохраняется симметрия физических свойств.

Греческое слово "симметрия" означает соразмерность. Симметричная фигура состоит из равных, одинаковых частей. Под симметрией понимают свойство тел или геометрических фигур совмещать отдельные части друг с другом при некоторых симметрических преобразованиях. Геометрические образы, с помощью которых задаются и осуществляются симметрические преобразования, называют *элементами симметрии*.

Рассматривая симметрию внешней огранки кристалла, кристаллическую среду представляют себе как непрерывную, сплошную, так называемый *континуум* (в переводе с латинского на русский - означает непрерывный, сплошной). Все точки такой среде совершенно одинаковы.

Элементы симметрии континуума описывают внешнюю форму кристаллического многогранника, поэтому их еще называют *макроскопическими элементами симметрии*.

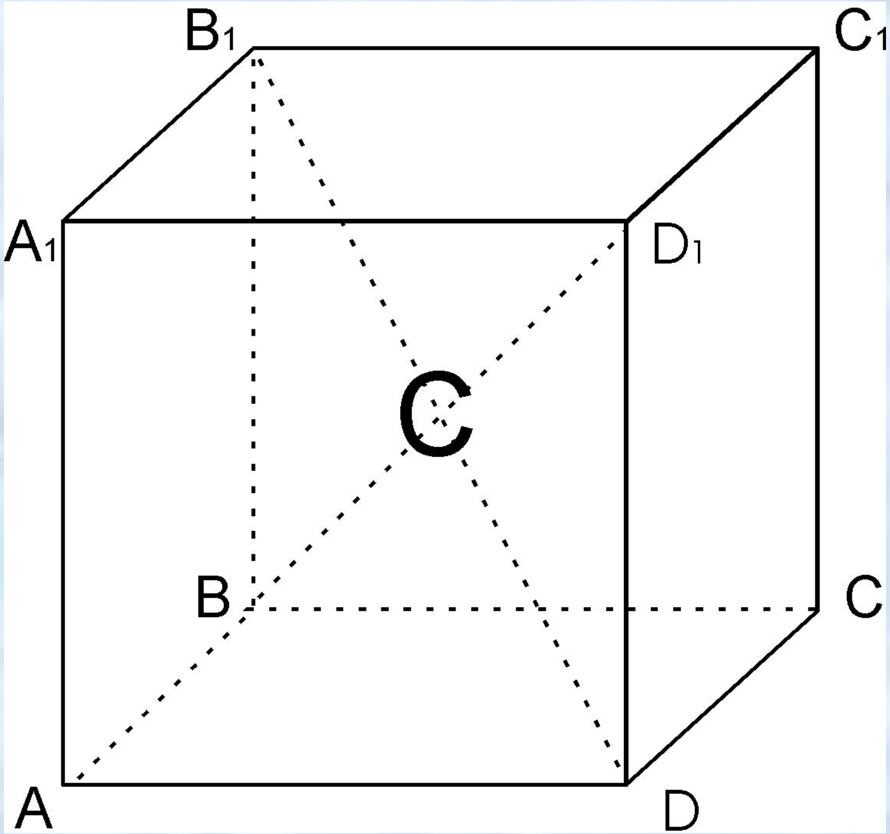
Фактически же кристаллическая среда является дискретной. Кристаллы состоят из отдельных частиц (атомов, ионов, молекул), которые расположены в пространстве в виде бесконечно простирающихся пространственных решеток. Симметрия в расположении этих частиц сложнее и богаче, чем симметрия внешних форм кристаллических многогранников. Поэтому наряду с континуумом рассматривается и *дисконтинуум* — дискретная, реальная структура материальных частиц со своими элементами симметрии, получившими название *микроскопических элементов симметрии.*

5.2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

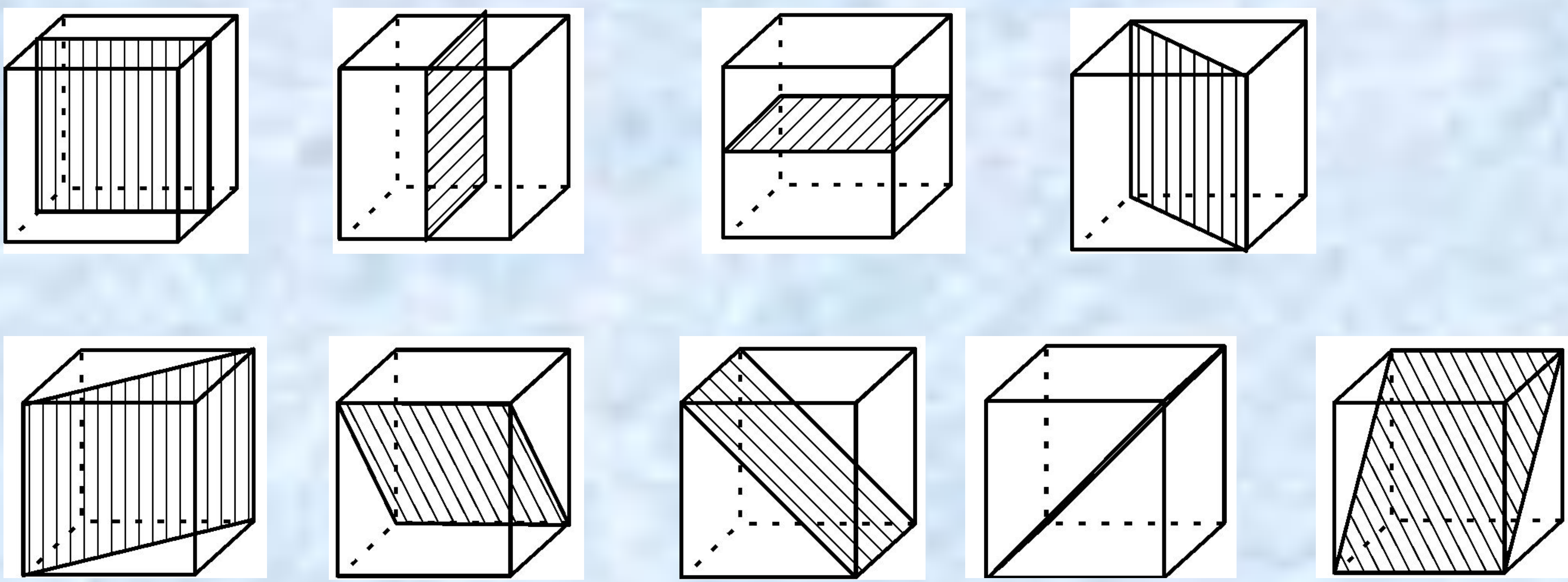
В кристаллических многогранниках встречаются простые элементы симметрии (центр симметрии, плоскость симметрии, поворотная ось) и сложный элемент симметрии (инверсионная ось).

Центр симметрии (или центр инверсии) — особая точка внутри фигуры, при отражении в которой любая точка фигуры имеет эквивалентную себе, то есть обе точки (например, пара вершин) расположены на одной прямой, проходящей через центр симметрии, и равноудалены от него. При наличии центра симметрии каждая грань пространственной фигуры имеет параллельную и противоположно направленную грань, каждому ребру соответствует равноудаленное, равное, параллельное, но противоположно направленное ребро. Поэтому центр симметрии представляет собой как бы зеркальную точку.

На рисунке показан куб, который имеет центр симметрии, расположенный в точке пересечения его пространственных диагоналей. Обозначается центр симметрии двояко: буквой *C* (старое обозначение) и $\bar{I}$ (международное обозначение). Графически отмечается буквой *C*.



Плоскость симметрии — это такая плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение, то есть на две зеркально равные части Обозначения плоскости симметрии – *P* (старое) и *m* (международное). Графически плоскость симметрии обозначается сплошной линией. У фигуры может быть одна или несколько плоскостей симметрии, и все они пересекаются друг с другом. В кубе имеется девять плоскостей симметрии.



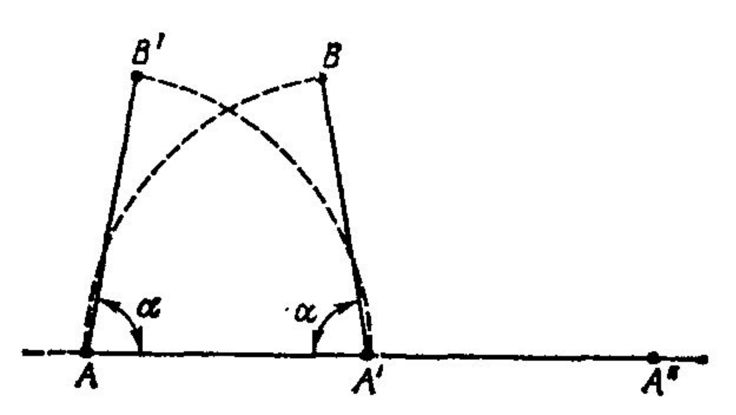
Поворотная ось — это такая прямая, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол □ фигура совмещается сама с собой. Величина угла поворота □ определяет порядок поворотной оси *n*, который показывает, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси (на 360°):

$$n = \frac{360°}{\alpha}$$

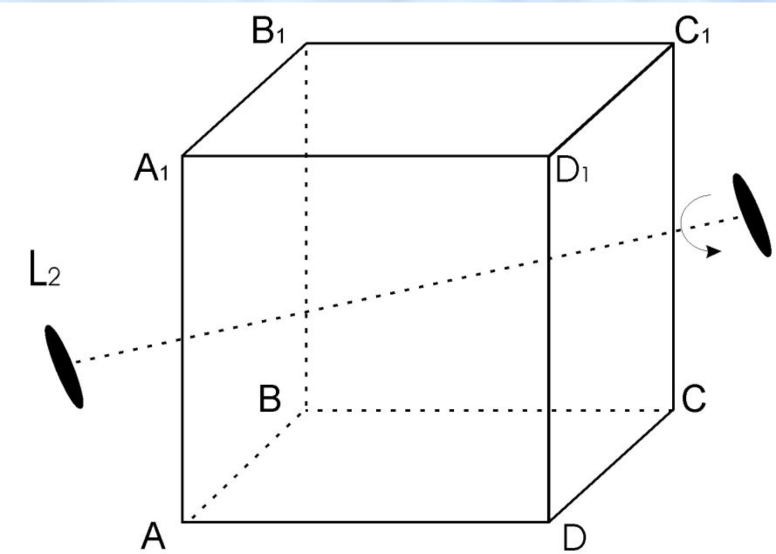
В геометрических фигурах возможны оси симметрии любых порядков, но в кристаллических многогранниках порядок оси ограничен, он может иметь только следующие значения: n= 1, 2, 3, 4, 6. В кристаллических многогранниках невозможны оси симметрии пятого и выше шестого порядков. Это вытекает из принципа непрерывности кристаллической среды. Обозначения осей симметрии: старые - L_n (L_1, L_2, L_3, L_4, L_6) и международные - арабскими цифрами, соответствующими порядку поворотной оси (1, 2, 3, 4, 6).

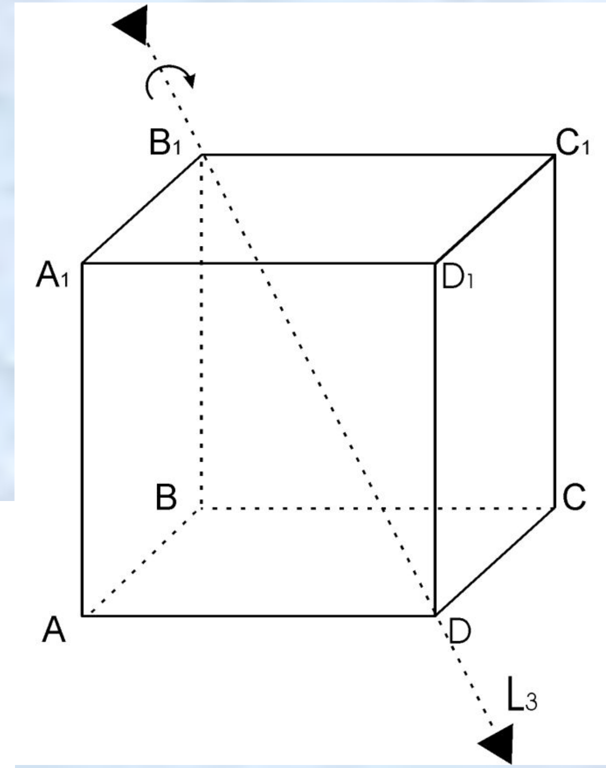
Пусть ось симметрии с углом поворота $\alpha=2\pi/n$ перпендикулярна плоскости в узле *A.* Тогда в ряду узлов *A*, …*A*'', … с трансляцией *a* выходит такая же ось. При поворотах вокруг этих осей формируется параллельный ряд узлов *B*, *B*', …, причем $BB'=Na$. $BB'=a-2a\cos\alpha$, откуда $a-2a\cos\alpha=Na$ и $\cos\alpha=(1-N)/2$. При условии $-1\leq\cos\alpha\leq+1$ находим возможные значения *n*:

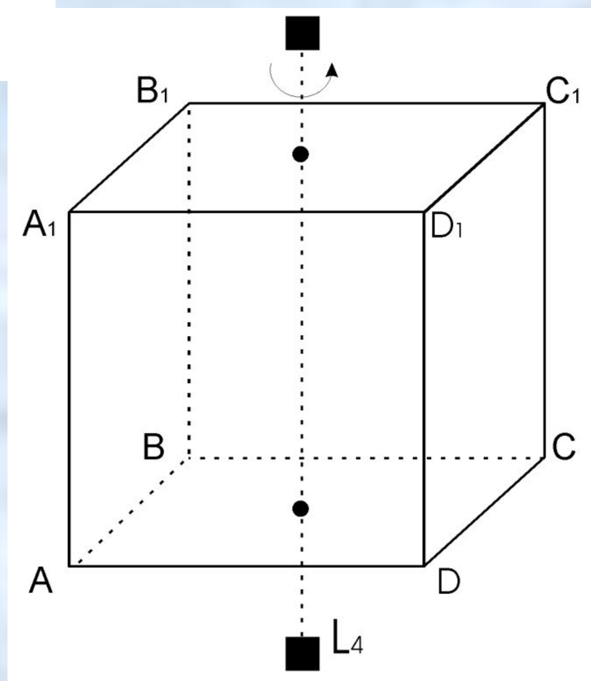
N	−1	0	1	2	3
$\cos\alpha$	1	1/2	0	−1/2	−1
α	0°	60°	90°	120°	180°
Порядок оси симметрии	1	6	4	3	2



Графически поворотные оси изображаются многоугольниками: 





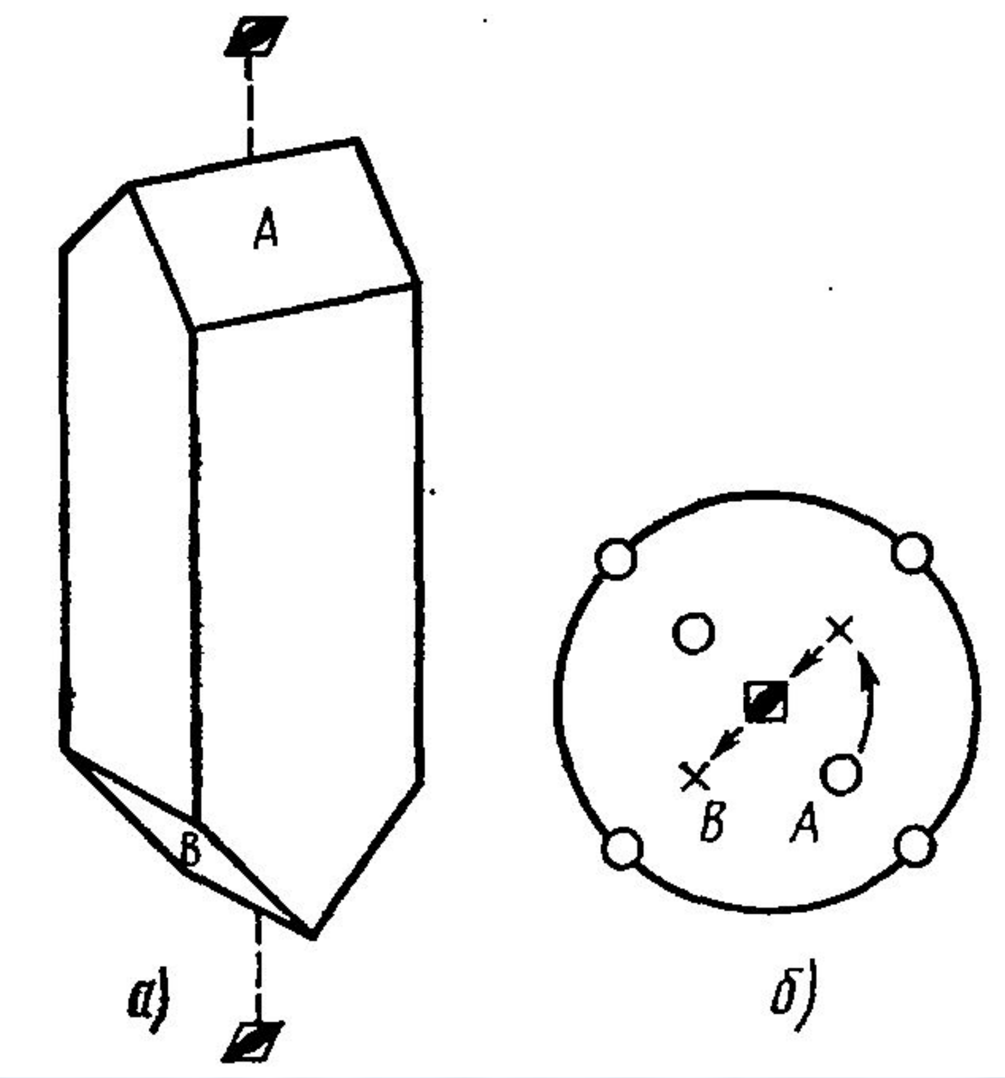


На рисунке показан куб, который имеет центр симметрии, расположенный в точке пересечения его пространственных

⬡ — 6; □ — 4; △ — 3; ⬭ — 2.

диагоналей. Обозначается центр симметрии двояко: буквой С (старое обозначение) и $\bar{I}$ (международное обозначение). Графически отмечается буквой С.

На рисунке показан куб, который имеет центр симметрии, расположенный в точке пересечения его пространственных диагоналей. Обозначается центр симметрии двояко: буквой С (старое обозначение) и $\bar{I}$ (международное обозначение). Графически отмечается буквой С.



5.3. ПОНЯТИЕ О КЛАССЕ СИММЕТРИИ

Каждый кристаллический многогранник обладает набором элементов симметрии. Сочетаясь друг с другом, элементы симметрии кристалла обязательно пересекаются, и при этом возможно появление новых элементов симметрии.

В кристаллографии доказываются следующие *теоремы сложения элементов симметрии*:

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

5. Число плоскостей симметрии, пересекающихся по глазной оси высшего порядка, равно порядку этой оси.

Число сочетаний элементов симметрии друг с другом в кристаллах строго ограничено. Все возможные сочетания элементов симметрии в кристаллах выводятся строго математически, принимая во внимание теоремы сложения элементов симметрии.

Полный набор элементов симметрии, присущих данному кристаллу, называется его *классом симметрии*. Строгий математический вывод показывает, что все возможные для кристаллических многогранников сочетания элементов симметрии исчерпываются *<u>тридцатью двумя классами</u> симметрии.*

5.4. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКОЙ И ЭЛЕМЕНТАМИ СИММЕТРИИ

Наличие тех или иных элементов симметрии определяет геометрию пространственной решетки, накладывая определенные условия на взаимное расположение координатных осей и равенство осевых единиц.

Существуют общие правила выбора координатных осей, учитывающие набор элементов симметрии кристалла.

1. Координатные оси совмещают с *особыми или единичными направлениями*, неповторяющимися в кристалле - поворотными или инверсионными осями, для которых порядок оси больше единицы, и нормалями к плоскости симметрии.
2. Если в кристалле только одно особое направление, с ним совмещают одну из координатных осей, обычно ось *Z*. Две другие оси располагают в плоскости, перпендикулярной особому направлению параллельно ребрам кристалла.

3. При отсутствии особых направлений координатные оси выбирают параллельно трем не лежащим в одной плоскости ребрам кристалла.

Исходя из этих правил, можно получить все семь кристаллических систем, или сингоний. Они отличаются друг от друга соотношением масштабных единиц *a, b, c* и осевыми углами α, β, γ. Три возможности: $a \neq b \neq c$, $a = b \neq c$, $a = b = c$ позволяют распределить все кристаллографические координатные системы (сингонии) по трем категориям - низшей, средней и высшей.

Каждая категория характеризуется наличием определенных элементов симметрии. Так, у кристаллов низшей категории нет осей высшего порядка, то есть осей 3, 4 и 6, а могут быть оси второго порядка, плоскости и центр симметрии.

У кристаллов средней категории имеется ось высшего порядка, а также могут быть оси второго порядка, плоскости симметрии, центр симметрии.

Самые симметричные кристаллы относятся к высшей категории. У них имеется несколько осей высшего порядка (третьего и четвертого), могут быть оси второго порядка, плоскости и центр симметрии. Однако отсутствуют оси шестого порядка.

Классы симметрии кристаллов

Категория		Сингония			Классы симметрий
…ание	Характерная симметрия	Название	Характерная симметрия	Расположение осей	Обозначение
…з- …я	Нет осей симметрии высшего порядка	Триклинная	Ось 1 или $\bar{1}$	По ребрам кристалла	$1(L_1), \bar{1}(C)$
		Моноклинная	Ось 2 или m	Ось оси 2 или перпендикулярна m	$2(L_2), m(P)$ $2/m(L_2PC)$
		Ромбическая	Три взаимно перпендикулярные оси 2 или плоскости m	Оси $X, Y, Z \parallel$ оси 2 или перпендикулярны m	$222(3L_2)$, $mmm(3L_23PC)$, $mm2(L_22PC)$
…ед- …я	Одна ось высшего порядка	Тетрагональная	Одна ось 4 или $\bar{4}$	Главная ось вдоль Z, остальные в плоскости XY	$4(L_2)$, $422(L_44L_2)$, $4mm$ (L_44P), $4/m(L_4PC)$ $4/mmm$ (L_44L_25PC), $\bar{4}2m(L_{i4}2L_22P)$, $\bar{4}(L_{i4})$
		Гексагональная	Одна ось 6 или $\bar{6}$		$6(L_6)$, $622(L_66L_2)$, $6mm(L_66P)$, $6/m(L_6PC)$, $6/mmm(L_66L_27PC)$ $\bar{6}m2(L_{i6}3L_23P)$, $\bar{6}(L_{i6}=L_3P)$
		Ромбоэдрическая	Одна ось 3 или $\bar{3}$		$3(L_3)$, $32(L_33L_2)$, $3m(L_33P)$, $\bar{3}(L_{i3})$, $\bar{3}m(L_{i3}3L_23P=$ $L_33PC)$
…ая	Несколько осей высшего порядка	Кубическая	Четыре оси 3	Оси $X, Y, Z \parallel$ трем взаимно перпендикулярным осям 4, или $\bar{4}$, или 2	$23(3L_24L_3)$, $3(3L_24L_33PC)$, $432(3L_44L_36L2)$, $m3m$ $(3L_44L_36L_29PC)$, $\bar{4}3m(3L_{i4}4L_36P)$

На рисунке показан куб, который имеет центр симметрии, расположенный в точке пересечения его пространственных диагоналей. Обозначается центр симметрии двояко: буквой С (старое обозначение) и $\bar{I}$ (международное обозначение). Графически отмечается буквой С.

На рисунке показан куб, который имеет центр симметрии, расположенный в точке пересечения его пространственных диагоналей. Обозначается центр симметрии двояко: буквой С (старое обозначение) и $\bar{I}$ (международное обозначение). Графически отмечается буквой С.

Международный символ класса симметрии средней категории обязательно на первом месте содержит обозначение оси высшего порядка (третьего, четвертого, шестого), совпадающего с осью *Z* элементарной ячейки. На втором месте в символе класса симметрии ставится обозначение элемента симметрии, совпадающего с осями *X* и *Y*, если он есть. На третьем месте указывается элемент симметрии (если он есть), расположенный вдоль биссектрисы угла между осями *X* и *Y*.

В кубической сингонии главным элементом симметрии являются четыре оси третьего порядка - пространственные диагонали куба. Координатные оси *X* ,*Y*, *Z* элементарной ячейки выбирают так, чтобы они были равно наклонены к осям третьего порядка. Обозначения классов симметрии кубической сингонии : на первом месте ставится обозначение элемента симметрии совпадающего с координатными осями *X* ,*Y*, *Z*, т.е. с направлениями <100>, на втором - с <111>, на третьем - с <110>.

Правила составления международного символа класса симметрии.

Сингония	Место символа		
	Первое	Второе	Третье
Триклинная	Только один символ, соответствующий любому направлению в кристалле		
Моноклинная	Единственная ось *2* или плоскость *m* по оси *Y*		
Ромбическая	Ось *2* или плоскость m вдоль *X*	ось *2* или плоскость m вдоль *Y*	ось *2* или плоскость m вдоль *Z*
Ромбоэдрическая, гексагональная, тетрагональная	Главная ось симметрии (вдоль *Z*)	Оси *2* или m вдоль *X*, *Y*	Диагональные оси 2 или плоскости m
Кубическая	Координатные элементы симметрии (вдоль *X*, *Y*, *Z*)	Оси *3*	Диагональные элементы симметрии

СИММЕТРИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ (СИММЕТРИЯ ДИСКОНТИНУУМА)

6.1. ПОНЯТИЕ О СИММЕТРИИ ДИСКОНТИНУУМА И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЕ

Наличие 32 классов симметрии кристаллических многогранников показывает, что все многообразие внешних форм кристалла подчиняется законам симметрии.

Симметрия внутренней структуру кристаллов, расположения частиц (атомов, ионов, молекул) внутри кристаллов должна быть сложнее, поскольку внешняя форма кристаллов ограничена, а кристаллическая решетка простирается бесконечно во все стороны пространства.

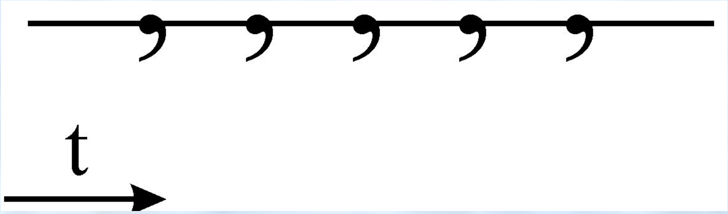
Законы расположения частиц в кристаллах были установлены великим русским кристаллографом Е. С. Федоровым в 1891 г. Им было найдено 230 способов расположения частиц в пространственной решетке — 230 *пространственных групп симметрии*.

6.2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РЕШЕТОК

Помимо описанных выше элементов симметрии (центр симметрии, плоскость симметрии, поворотные и инверсионные оси), в дискретной среде возможны и другие элементы симметрии, связанные с бесконечностью пространственной решетки и периодической повторяемостью в расположении частиц.

Рассмотрим новые виды симметрии, присущие только дисконтинууму. Их три: *трансляция, плоскость скользящего отражения и винтовая ось*.

Трансляция — это перенос всех частиц по параллельным направлениям в одну и ту же сторону на одинаковую величину.

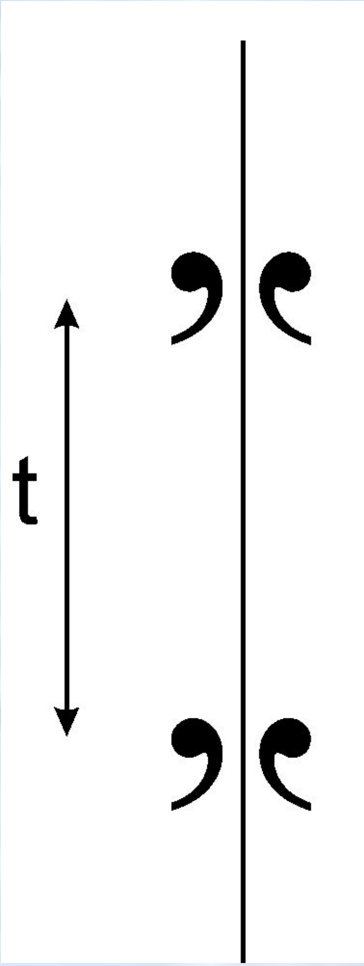


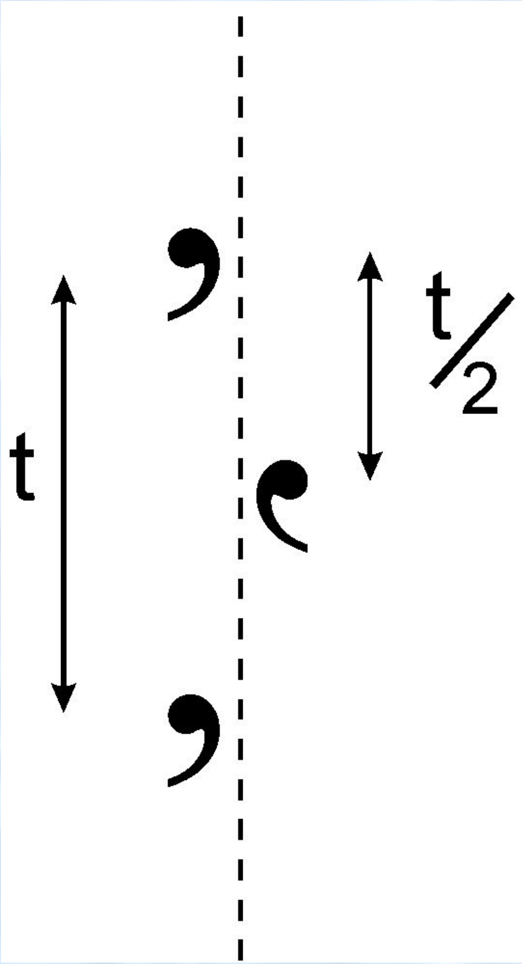
Трансляция является простым элементом симметрии, присущим каждой пространственной решетке.

Комбинация трансляции с плоскостью симметрии приводит к появлению плоскости скользящего отражения, сочетание трансляции с поворотной осью создает винтовую ось.

Плоскость скользящего отражения, или плоскость скольжения — это такая плоскость, при отражении в которой как в зеркале с последующей трансляцией вдоль направления, лежащего в данной плоскости, на величину, равную половине периода идентичности для данного направления, совмещаются все точки тела. Под периодом идентичности, как и ранее, будем понимать расстояние между точками вдоль какого-то направления (например, периоды *a*, *b*, *c* в элементарной ячейке — это периоды идентичности вдоль координатных осей *X*, *Y*, *Z*).

Действие плоскости симметрии и плоскости скольжения .
На чертежах плоскость скольжения обозначается штриховой линией.





В зависимости от вида трансляции различают пять типов плоскостей скольжения.

Плоскости скользящего отражения

Обозначение плоскости скольжения	Направление трансляции	Величина трансляции
1	2	3
a	$\vec{a}$ (вдоль [100])	$\frac{\bar{a}}{2}$
b	$\vec{b}$ (вдоль [010])	$\frac{\bar{b}}{2}$
c	$\vec{c}$ (вдоль [001])	$\frac{\bar{c}}{2}$
n	Диагональ нецентрированной грани (типа <110>)	$\frac{\bar{a}+\bar{b}}{2}$, или $\frac{\bar{a}+\bar{c}}{2}$, или $\frac{\bar{b}+\bar{c}}{2}$
d	Диагональ центрированной грани (типа <110>)	$\frac{\bar{a}+\bar{b}}{4}$, или $\frac{\bar{a}+\bar{c}}{4}$, или $\frac{\bar{b}+\bar{c}}{4}$

Винтовая ось — это прямая, поворот вокруг которой на некоторый угол, соответствующий порядку оси, с последующей трансляцией вдоль оси на величину, кратную периоду идентичности t, совмещает точки тела.

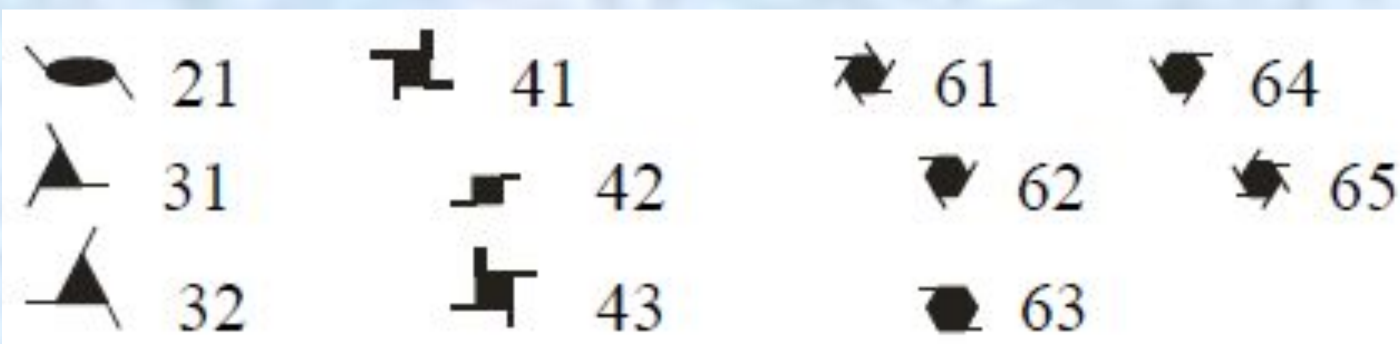
Обозначение винтовой оси в общем виде nS ,где n характеризует порядок поворотной оси (n=1, 2, 3, 4, 6), а - величину трансляции вдоль оси. При этом $S<n$, S - целое число, оно может принимать следующие значение S=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6. Итак, для винтовой оси второго порядка трансляция составляет $t/2$, для винтовой оси третьего порядка наименьший перенос $t/3$.

Обозначение винтовой оси второго порядка будет 21. Совмещение частиц произойдет после поворота вокруг оси на 180° с последующей трансляцией вдоль направления, параллельного оси, на $t/2$.

Обозначение винтовой оси третьего порядка будет 31. Однако возможны оси с переносом, кратным наименьшему. Поэтому возможна винтовая ось 32 с трансляцией $2t/3$.

Оси 31 и 32 означают поворот вокруг оси на 120° по часовой стрелке с последующим переносом. Эти винтовые оси называются правыми. Если же поворот производить против часовой стрелки, то центровые оси симметрии называются левыми. При этом действие оси 31 правой тождественно действию оси 32 левой и 32 правой — 31 левой.

Так же могут рассматриваться винтовые оси симметрии четвертого и шестого порядков: оси 41 и 43 оси 61 и 65, 62 и 64. могут быть правам и левыми. Действие осей 21, 42 и 63 не зависит от выбора направления вращения вокруг оси. Поэтому они являются нейтральными. Условные обозначения винтовых осей симметрии:



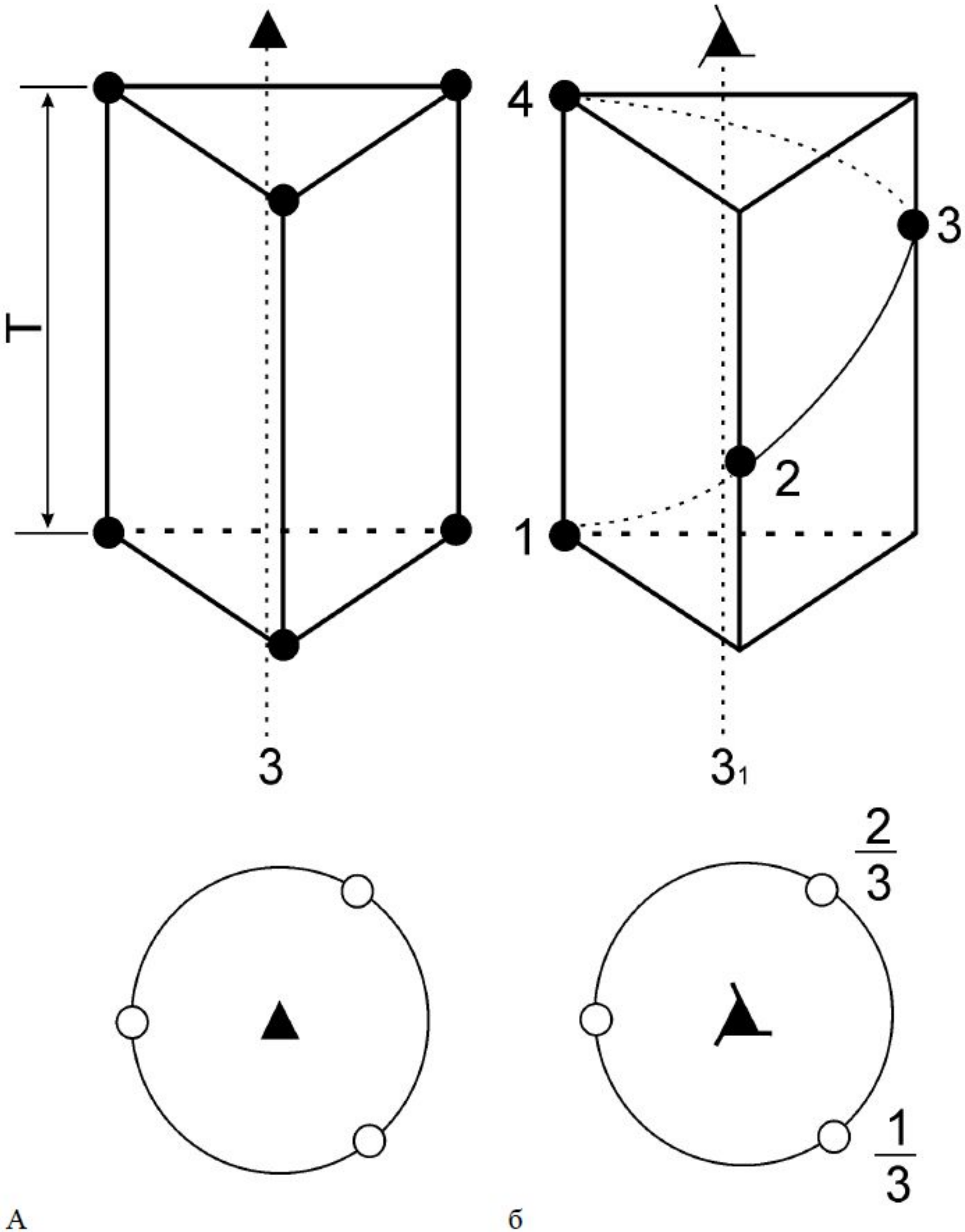


Рис. 6.3. Действие поворотной оси 3 (а) и винтовой 31 (б)

6.3. ОБОЗНАЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Символ пространственной группы содержит полную информацию о симметрии кристаллической структуры. На первом месте в символе пространственной группы ставится буква, характеризующая тип решетки Браве: *P* - примитивная, *C* - базоцентрированная, *I* - обьемноцентрированная, *F* - гранецентрированная. В ромбоэдрической сингонии на первом месте ставят букву *R*.

Далее следуют одно, два или три числа или буквы, указывающие элементы симметрии в главных направлениях, аналогично тому, как это делается при составлении обозначения класса симметрии.

Если в структуре в каком-нибудь из главных направлений одновременно располагаются и плоскости симметрии и оси симметрии, предпочтение отдается плоскостям симметрии, и в символ пространственной группы записываются плоскости симметрии.

При наличии нескольких осей предпочтение отдается простым осям — поворотным и инверсионным, поскольку их симметрия является более высокой, чем симметрия винтовых осей.

Имея символ пространственной группы, легко можно определить тип решетки Браве, сингонию ячейки, элементы симметрии в главных направлениях. Так, пространственная группа $P4_2/mnm$ характеризует примитивную ячейку Браве в тетрагональной сингонии (винтовая ось четвертого порядка 42 определяет тетрагональную сингонию).

В главных направлениях расположены следующие элементы симметрии. С направлением [001] — оси *Z* совпадает винтовая ось 42 ,которая перпендикулярна симметрии *m*. В направлениях [100] и [010] (оси *X* и *Y)* расположена плоскость скользящего отражения типа *n*, в направлении [110] проходит плоскость симметрии *m*.