

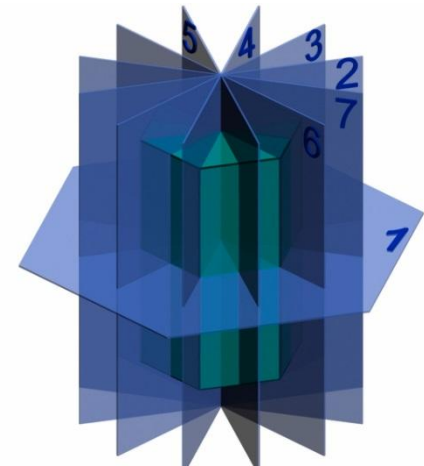
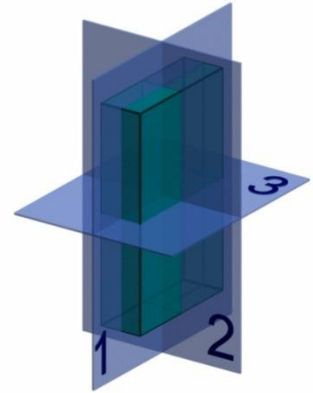
Лекция № 4.

Геометрическая кристаллография

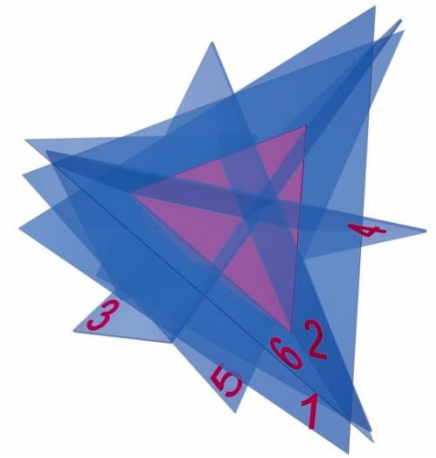
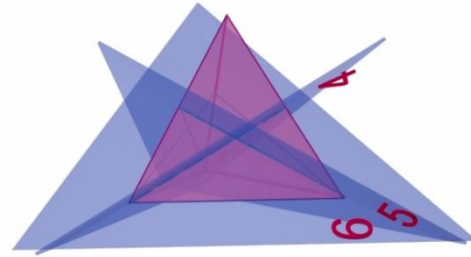
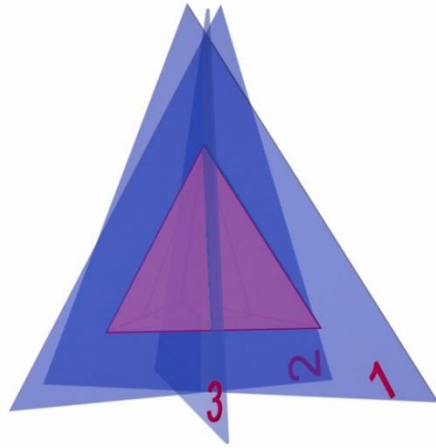
Греческое слово «симметрия» в переводе на русский язык означает «соразмерность».

Вспомогательные геометрические образы: точки, прямые, плоскости, позволяющие установить симметрию фигуры называются **элементами симметрии**

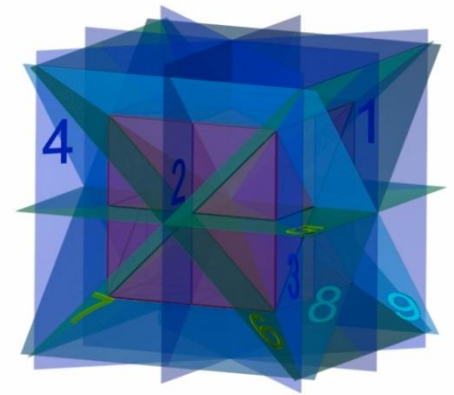
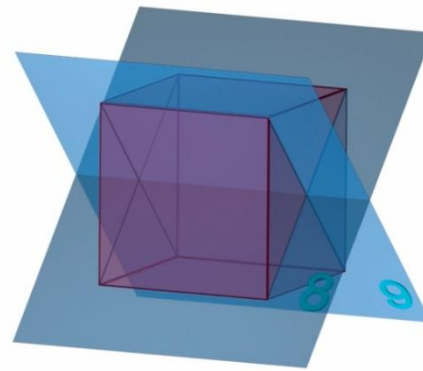
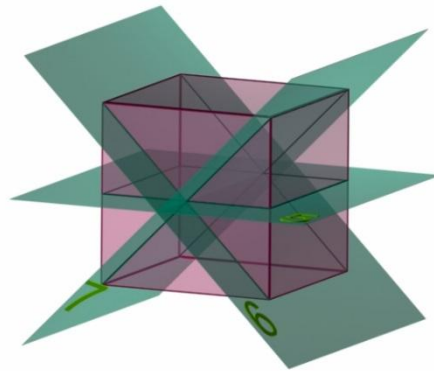
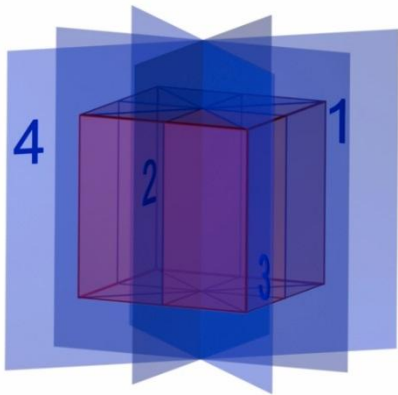
Плоскостью симметрии называется такая плоскость, которая делит фигуру на две зеркально совместимые части. Для конечных многогранников плоскость симметрии обозначается латинской буквой **P** - начальной от слова "plane", коэффициент, стоящий перед ней, показывает количество плоскостей симметрии в многограннике.



Плоскости симметрии тетраэдра

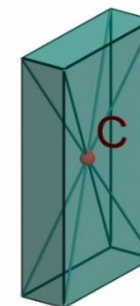
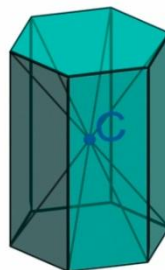
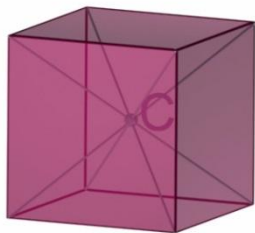


Плоскости симметрии куба



Центром инверсии называется такая точка внутри фигуры, которая делит отрезки, соединяющие соответственные точки фигуры, пополам. Для конечных многогранников центр инверсии обозначается буквой «С».

При наличии центра симметрии в кристалле каждой грани отвечает другая грань, равная и параллельная (обратно параллельная) первой. В кристаллах не может быть более одного центра симметрии



Осью симметрии называется такая ось, при повороте вокруг которой на определенный угол фигура совмещается сама с собой. Наименьший угол поворота, при котором достигается совмещение, называется элементарным углом - α . Количество совмещений при повороте на 360° называется порядком оси и обозначается значком "n". Порядок оси и элементарный угол связаны соотношением - $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$. Ось симметрии обозначается буквой L_n , где значок справа внизу обозначает порядок оси:

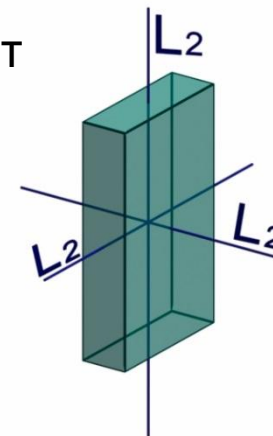
L_1 - ось первого порядка с элементарным углом 360° . Таким элементом симметрии обладают самые бесформенные тела - они совмещаются при полном повороте на 360° . Это своеобразный "0" в кристаллографии - отсутствие симметрии;

L_2 - ось второго порядка - совмещение достигается при повороте на 180° ,

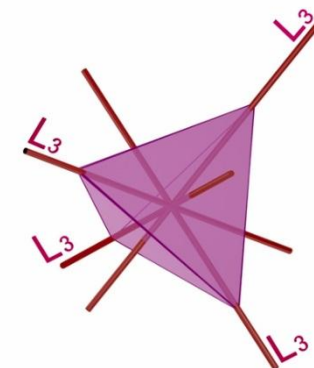
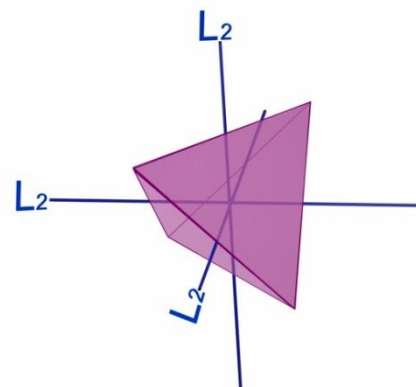
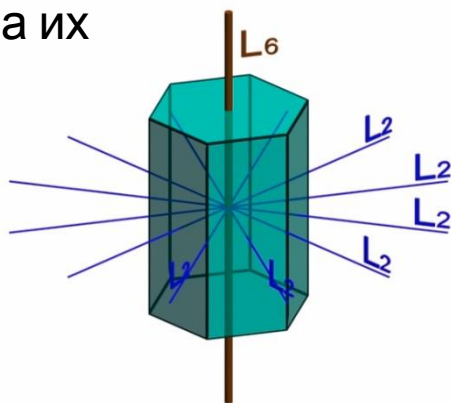
L_3 - ось третьего порядка - совмещение достигается при повороте на 120° ;

L_4 - ось четвертого порядка - совмещение достигается при повороте на 90° ;

L_6 - ось шестого порядка - совмещение достигается при повороте через 60° .



Осей пятого порядка и выше шестого в кристаллах не существует, из-за их решетчатого строения.



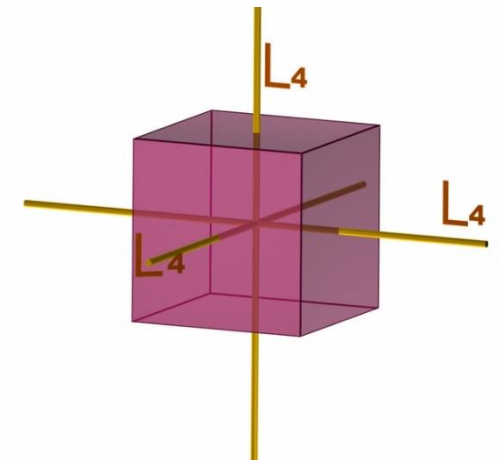
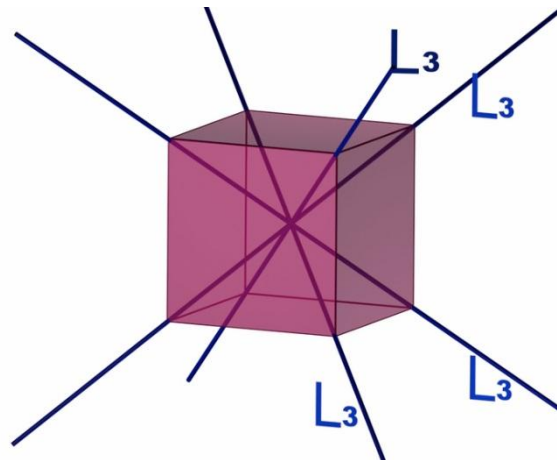
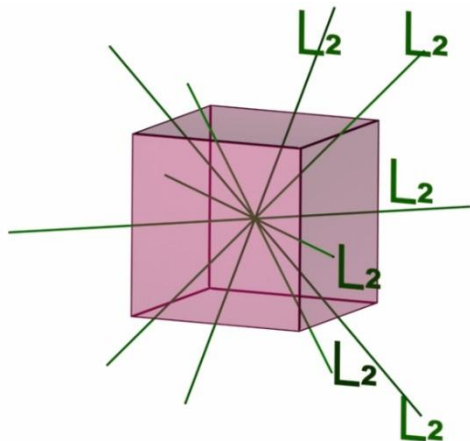
Инверсионной осью симметрии называется такой элемент, действие которого складывается из действия простой оси и центра инверсии, участвующих совместно. Оси симметрии обозначаются также буквой **L** со значком "in":

L_{i1} - инверсионная ось первого порядка по определению складывается из $L_1 + C$, то есть просто C . По международной номенклатуре обозначается "Т";

L_{i2} - инверсионная ось второго порядка складывается из $L_2 + C$, нетрудно убедиться, что эти два элемента можно заменить плоскостью симметрии (P), перпендикулярной этому направлению;

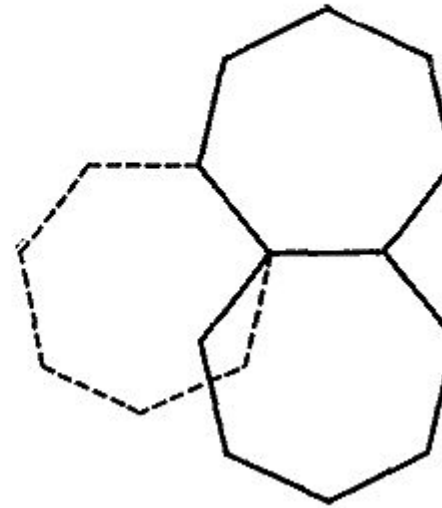
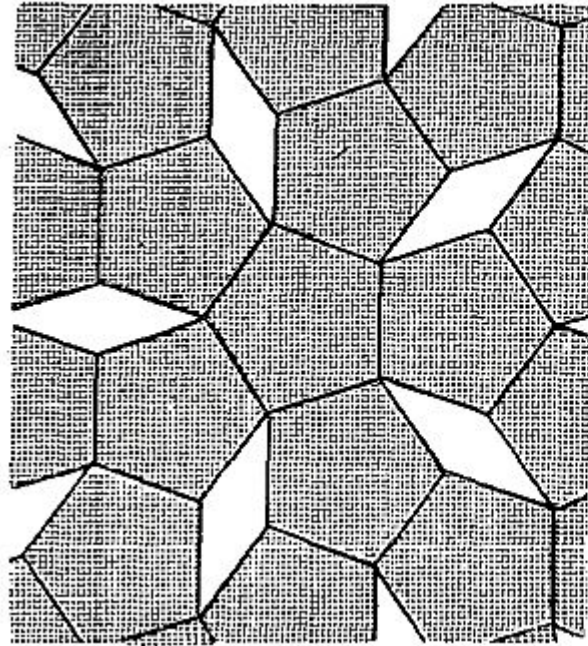
L_{i3} - инверсионная ось третьего порядка складывается из $L_3 + C$, но они всегда встречаются вместе и проще выявлять L_3 и C ;

L_{i4} и L_{i6} - соответственно инверсионные оси четвертого и шестого порядка.



Не существует кристаллической оси пятого или седьмого порядков

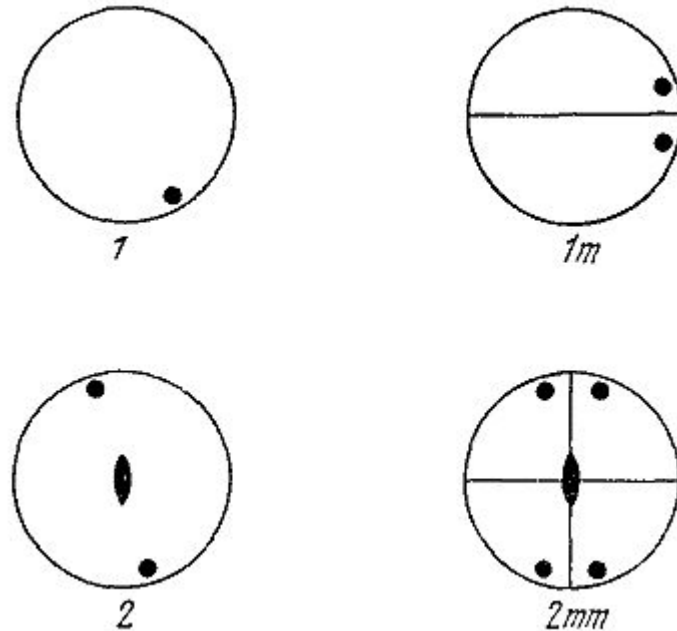
Кристалл может состоять из молекул, каждая из которых имеет поворотную ось пятого порядка, но кристаллическая решетка в целом не будет иметь эту ось.



Симметрия двумерных кристаллических групп

Точечную группу (класс) симметрии кристаллической решетки можно определить как совокупность операций симметрии, т.е. симметричных преобразований осуществленных относительно какой-нибудь точки решетки, в результате которых решетка совмещается сама с собой.

Зеркальное
отражение
Инверсия



Эквивалентные
точки

Типы кристаллических решеток

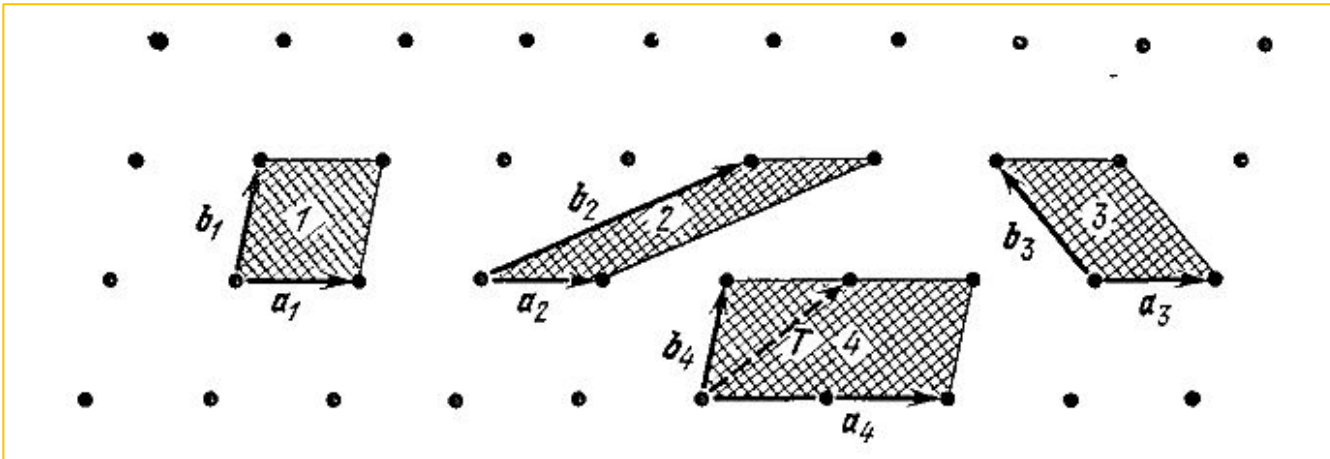
Двумерные кристаллические решетки

Косоугольные кристаллические решетки инвариантны только относительно поворота на π и 2π .

Четыре типа специальных кристаллических решеток.

Четыре типа ограничений, налагаемых на вектора $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ для получения инвариантности по отношению к повороту на $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ или по отношению к операции зеркального отражения.

Двумерные решетки Бравэ



Элементарная ячейка – параллелограмм. Точечная группа симметрии: 2.

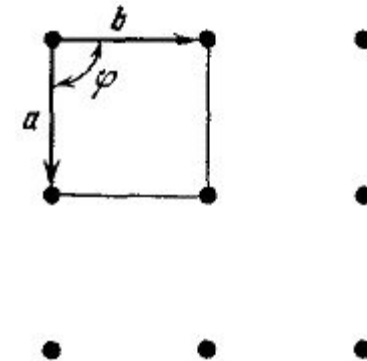
Типы кристаллических решеток

Двумерные кристаллические решетки

Квадратная: $|a| = |b|$, $\varphi = 90^\circ$

Элементарная ячейка –
квадрат.

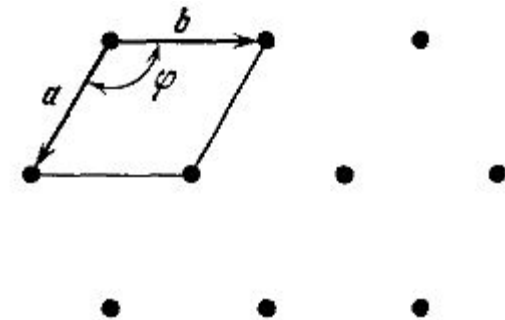
Точечная группа симметрии:
 $4mm$.



Гексагональная: $|a| = |b|$, $\varphi = 120^\circ$

Элементарная ячейка – ? .

Точечная группа симметрии:
 $6mm$.



Типы кристаллических решеток

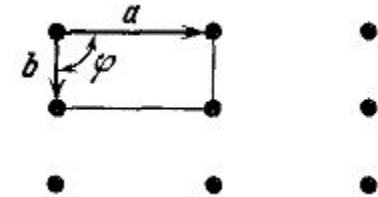
Двумерные кристаллические решетки

Прямоугольная: $|a| \neq |b|, \varphi = 90^\circ$

Элементарная ячейка – ? .

Точечная группа симметрии:

$2mm$.



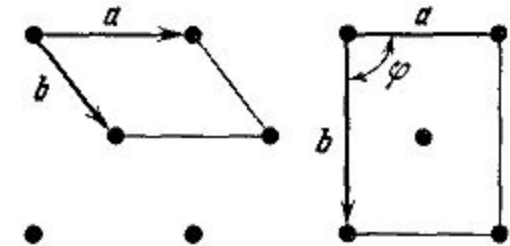
Центрированная

прямоугольная: $|a| \neq |b|, \varphi = 90^\circ$

Элементарная ячейка – ? .

Точечная группа симметрии:

$2mm$.

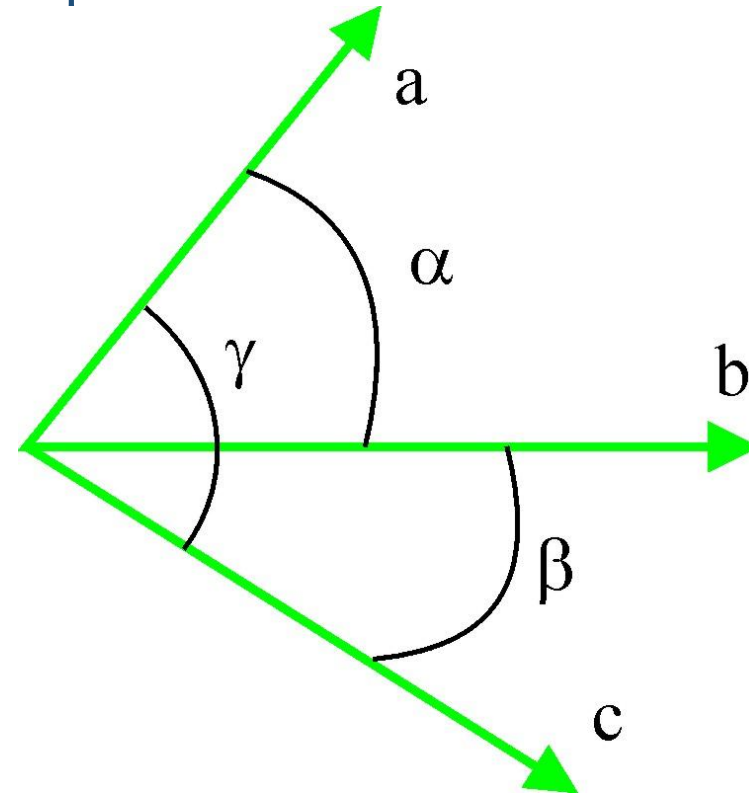


Типы кристаллических решеток

Трёхмерные кристаллические решетки

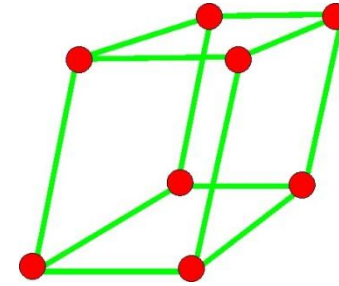
Семь кристаллических систем (сингоний),
характеризующих тип симметрии

Сингония - классификация кристаллографических групп симметрии, кристаллов и кристаллических решёток в зависимости от системы координат (*координатного репера*); группы симметрии с единой координатной системой объединяются в одну сингонию. Кристаллы, принадлежащие к одной и той же сингонии, имеют подобные углы и рёбра элементарных ячеек.



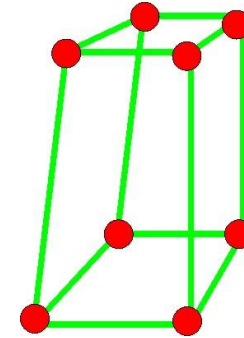
Триклинная: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

1. Простая (примитивная ячейка P)

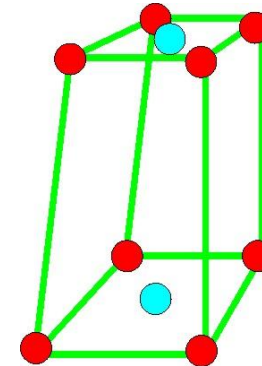


Моноклинная: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$

1. Простая (P)

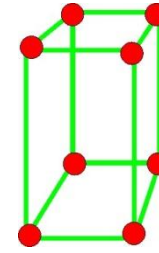


2. Базоцентрированная
(с центрированными основаниями) (C)

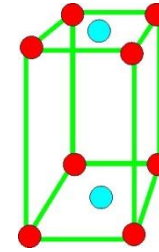


Ромбическая: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

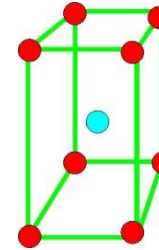
1. Простая (примитивная P)



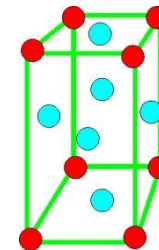
2. Базоцентрированная (C)



3. Объемноцентрированная (I)

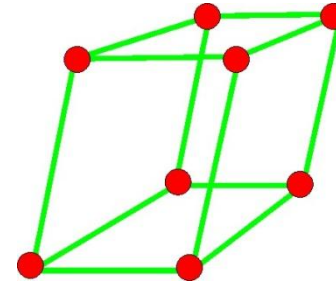


4. Гранецентрированная (F)



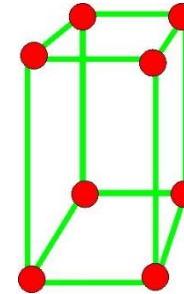
Тригональная (Ромбоэдрическая): $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$

1. Простая (R)

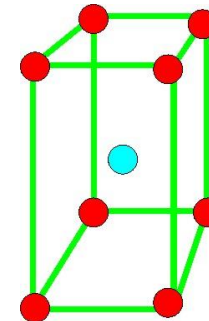


Тетрагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

1. Простая (P)

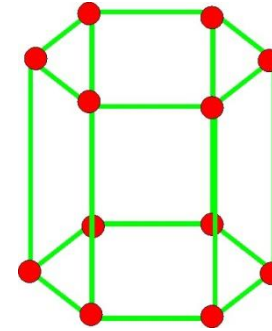


3. Объемноцентрированная (I)



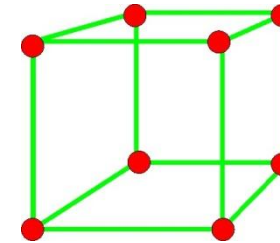
Гексагональная: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

1. Простая

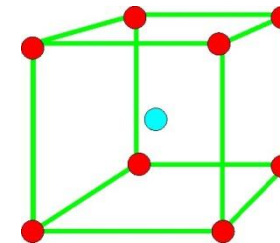


Кубическая: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

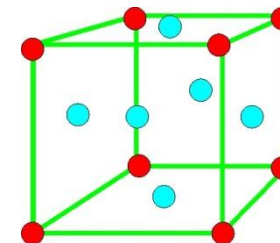
1. Простая (P)



3. Объемноцентрированная (I)



4. Гранецентрированная (F)



Характеристики кубических решеток

	Тип решетки		
	Простая кубическая	ОЦК	ГЦК
Объем элементарной ячейки	a^3	a^3	a^3
Число точек решетки на одну ячейку	1	2	4
Объем примитивной решетки	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Число точек решетки на единицу объема	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Число ближайших соседей	6	8	12
Число соседей, следующих за ближайшими	12	6	6

Пространственные группы

Пространственная группа – система плоскостей отражения, скольжения, осей вращения, винтовых осей, зеркально-поворотных осей, центров инверсии.

Пространственная группа – пространственная комбинация элементов симметрии.

230 пространственных групп: символика Шёнфлиса

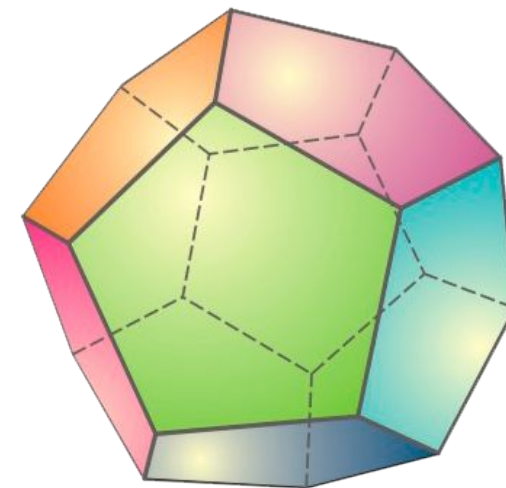
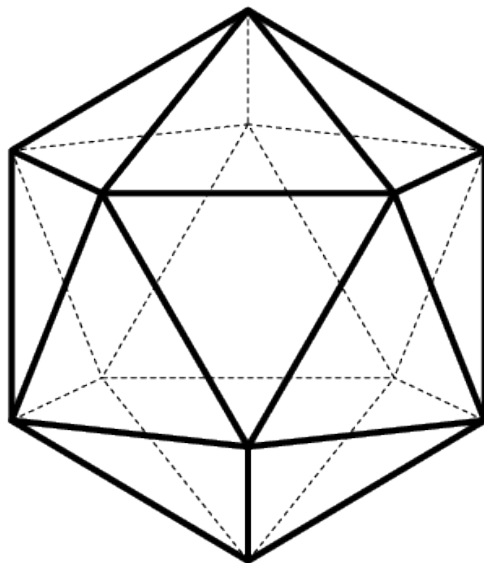
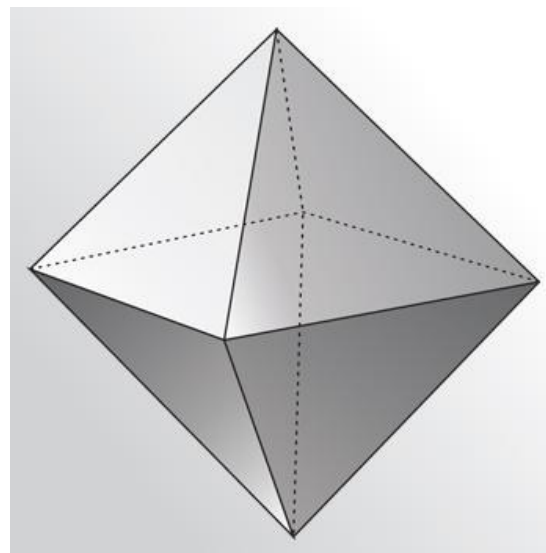
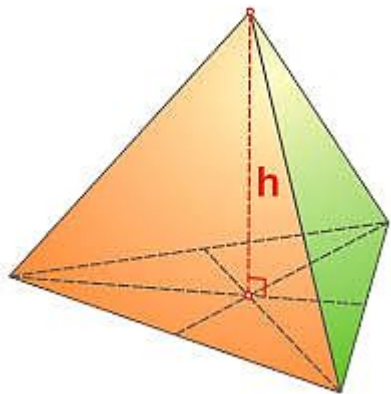
32 класса кристаллов: символика Германа-Могена

Пространственные группы

При точечной симметрии хотя бы одна точка сохраняет своё положение. Точечные группы симметрии в трёхмерном пространстве можно разделить на несколько семейств. В символах Шёнфлиса они описываются следующим образом:

- C_n , циклические группы, группы с единственным особым направлением, представленным поворотной осью симметрии,
- C_{nv} — группы с n вертикальными плоскостями симметрии, расположенными вдоль оси симметрии, которая всегда мыслится вертикальной,
- C_{nh} — группы с горизонтальной плоскостью симметрии, перпендикулярной к оси симметрии,
- S_{2n} — группы с единственной зеркальной осью симметрии,
- C_s — для плоскости неопределённой ориентации, то есть не фиксированной ввиду отсутствия в группе иных элементов симметрии,
- C_{ni} — группы с единственной инверсионной осью симметрии сопровождаются нижним индексом i ,
- D_n — является группой C_n с дополнительными n осями симметрии второго порядка, перпендикулярными исходной (главной) оси,
- D_{nh} — также имеет горизонтальную и n вертикальных плоскостей симметрии,
- D_{nd} — также имеет n вертикальных плоскостей симметрии, идущих по диагонали между горизонтальными осями второго порядка,
- T, O, I — группы симметрии с несколькими осями высшего порядка (порядок оси n больше или равен 3):
- T, T_h, T_d - совокупность поворотных осей в тетраэдре (только поворотные оси 2-го и 3-го порядков),
- O, O_h - совокупность поворотных осей в октаэдре или кубе (поворотные оси 2-го, 3-го и 4-го порядков),
- I, I_h - совокупность поворотных осей в икосаэдре или додекаэдре (поворотные оси 2-го, 3-го и 5-го порядков)

Пространственные группы



Классы симметрии

	X	$\bar{X}$	X/m	Xm	$\bar{X}m$	$X2$	X/mm
ОДНООСНЫЕ Ось первого порядка $X=1$ ТРИКЛИННЫЕ			Внимание! Пунктирные линии используются для обозначения основного круга, осей симметрии и кристаллографических осей при отсутствии плоскости симметрии Сплошными линиями обозначены плоскости симметрии Значок в центре стереограмм обозначает центр симметрии, например $\bar{1} \triangle 0$ и т.д.				
			$1/m = 2$	$1m = \bar{2}$	$\bar{1}m = 2/m$	$12 = 2$	$1/mm = 2m$
ДВУОСНЫЕ $X=2$ МОНОКЛИННЫЕ РОМБИЧЕСКИЕ					$2m = 2m$		
			$2/m$	$(2m)$	mm	222	$(2/mm)$ mmm
ТРЕХОСНЫЕ $X=3$ ТРИГОНАЛЬНЫЕ (ИЛИ РОМБОЭДРИЧЕСКИЕ)					$3/m = \bar{6}$		$3mm = \bar{6}m$
			$3m$	$\bar{3}m$	32		
ТРЕХОСНЫЕ- ДВУОСНЫЕ И ТРЕХОСНЫЕ- ЧЕТЫРЕХОСНЫЕ Всегда присутствуют четыре тройных оси $X=2$ или 4 КУБИЧЕСКИЕ					$\bar{2}3 = 2/m\bar{3}$		
			$(2/m\bar{3})$ $m\bar{3}$	$2m\bar{3} = 2/m\bar{3}$	$\bar{4}3m$ (432) 43 $(4/m\bar{3}m)$ $m\bar{3}m$		
ЧЕТЫРЕХОСНЫЕ $X=4$ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЕ					$4/m$		
			$4mm$	$\bar{4}2m$	42	$4/mmm$	
ШЕСТИОСНЫЕ $X=6$ ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ					$6/m$		
			$6mm$	$\bar{6}m2$	62	$6/mmm$	

Классы симметрии

В символе Германа — Могена обозначаются симметрически неэквивалентные элементы симметрии.

Поворотные оси симметрии обозначают арабскими цифрами — 1, 2, 3, 4 и 6.

Инверсионные оси обозначают арабскими цифрами с чёрточкой сверху.

Ось $\bar{2}$, которая является просто плоскостью симметрии, обозначается символом m (англ. mirror — зеркало).

Низшая категория — точечные группы, в которых максимальный порядок любой оси (поворотной или несобственного вращения) равен двум. К ней относятся группы $1, \bar{1}, 2, m, \frac{2}{m} 222, mm2$ и $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

Средняя категория — точечные группы, в которых присутствует одна ось порядка выше двух (ось высшего порядка). К этой категории относятся группы $3, 4, 6, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}, 32, 422, 622, 3m, 4mm, 6mm, \bar{3} \frac{2}{m}, \bar{4}2m, \bar{6}2m, \frac{4}{m}, \frac{6}{m}, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ и $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$.

Высшая категория — точечные группы, в которых присутствуют несколько осей высшего порядка.

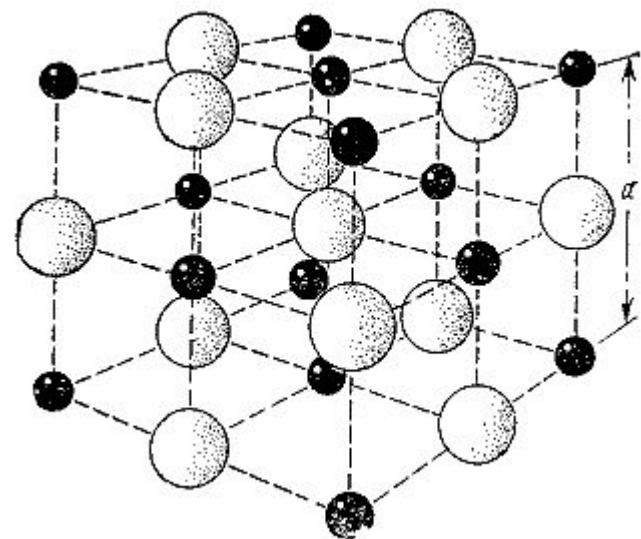
Реальные кристаллические структуры

Структура хлористого натрия – ГЦК

Базис: ??

Расстояние между атомами базиса равно половине длины пространственной диагонали элементарного куба, который содержит четыре молекулы NaCl.

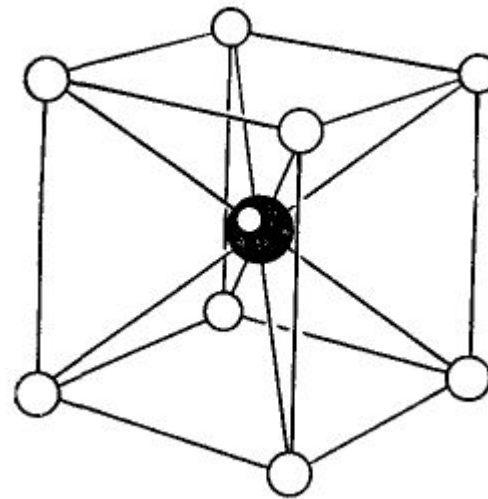
Координационное число = ??



Структура хлористого цезия – простая К

Базис: ??

Координационное число = ??

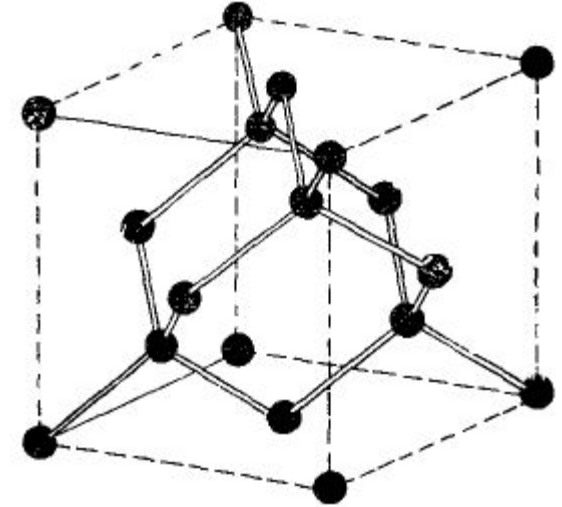


Реальные кристаллические структуры

Структура алмаза – ГЦК

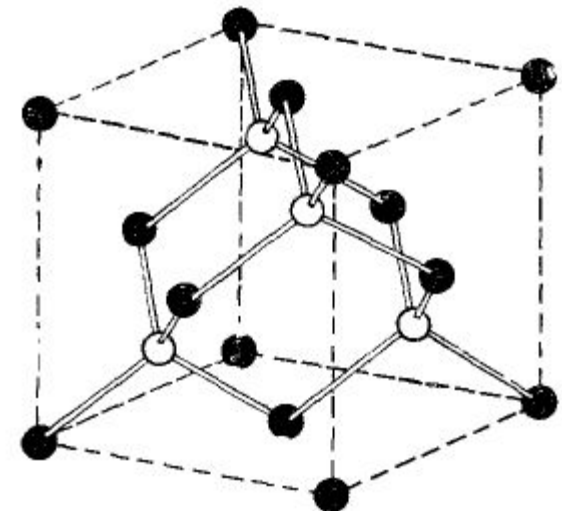
Базис состоит из двух одинаковых атомов

Координационное число = 4



Кубическая структура сульфида цинка (цинковой обманки) – две идентичные ГЦК решетки, смещенных одна относительно другой в направлении диагонали куба на четверть длины этой диагонали.

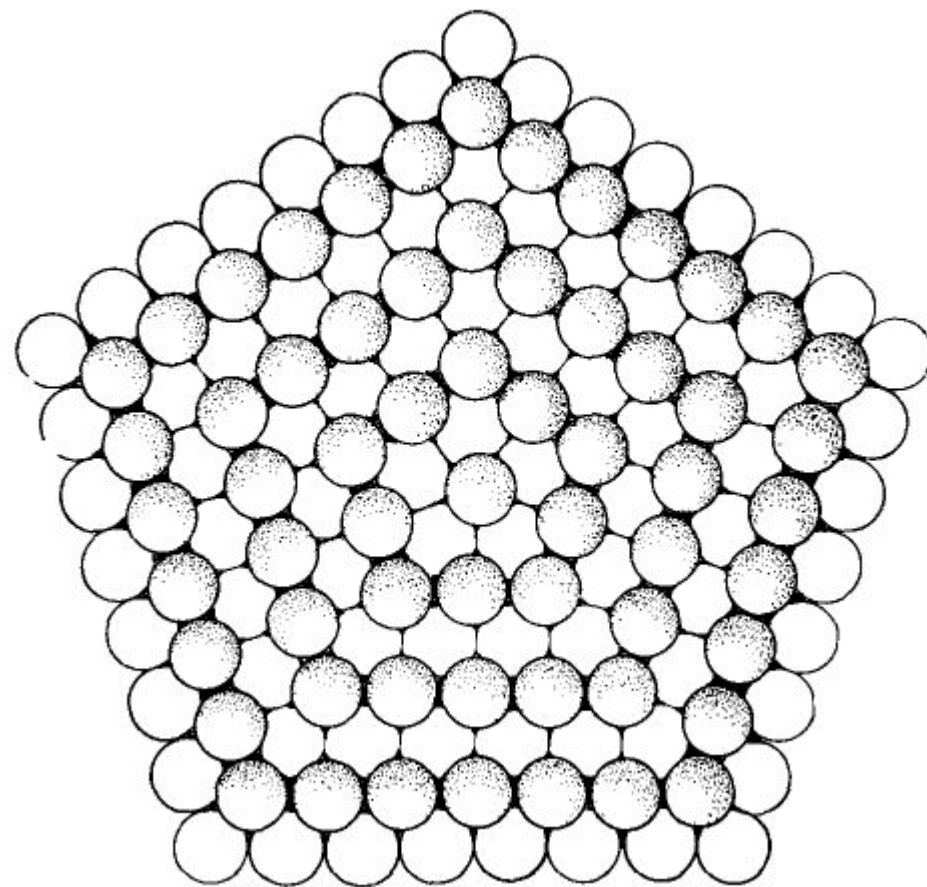
Элементарная ячейка – куб



Политипизм – одно и то же вещество может кристаллизоваться в нескольких модификациях, отличающихся типом упаковки

Реальные кристаллические структуры

Существование оси симметрии пятого порядка



Классификация диэлектрических кристаллов

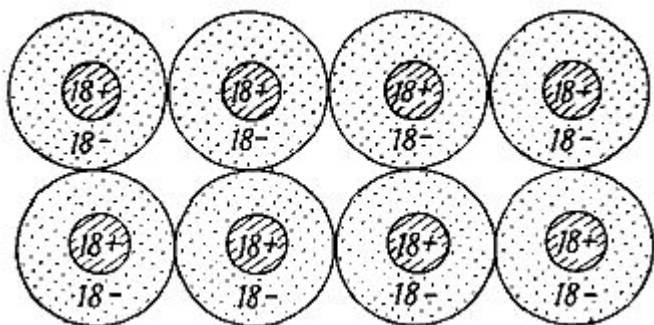
Вид химической связи	Энергия (на атом)
Ионная связь	6-7 эВ
Ковалентная связь	4-5 эВ
Металлическая связь	2,5-3 эВ
Связь Ван-дер-Ваальса	~0,07-0,1 эВ
Водородная связь	0,3-0,5 эВ

Электроотрицательностью атома в ионных кристаллах называют энергию, которая выделяется (поглощается) при добавлении к элементу лишнего электрона (удалении электрона).

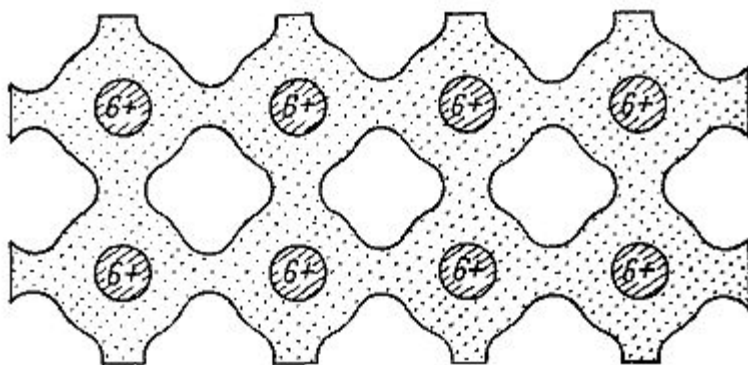
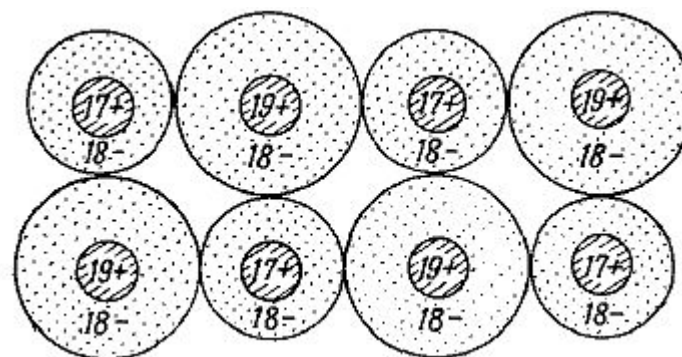
Положительная	Отрицательная
атомы Cl, O, S	щелочные и щелочноземельные металлы

Классификация диэлектриков

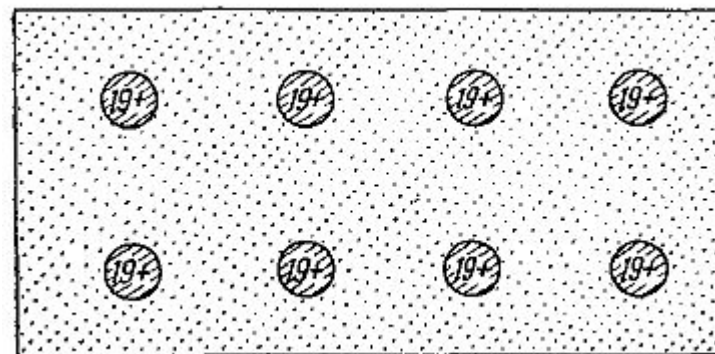
Молекулярный кристалл
(двумерный «аргон»)



Ионный кристалл
(хлорид калия)

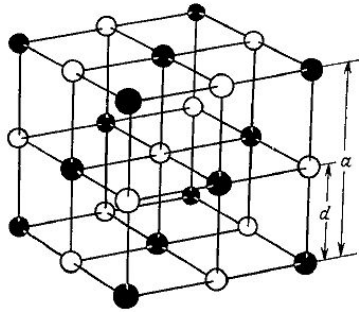


Ковалентный кристалл
(углерод)



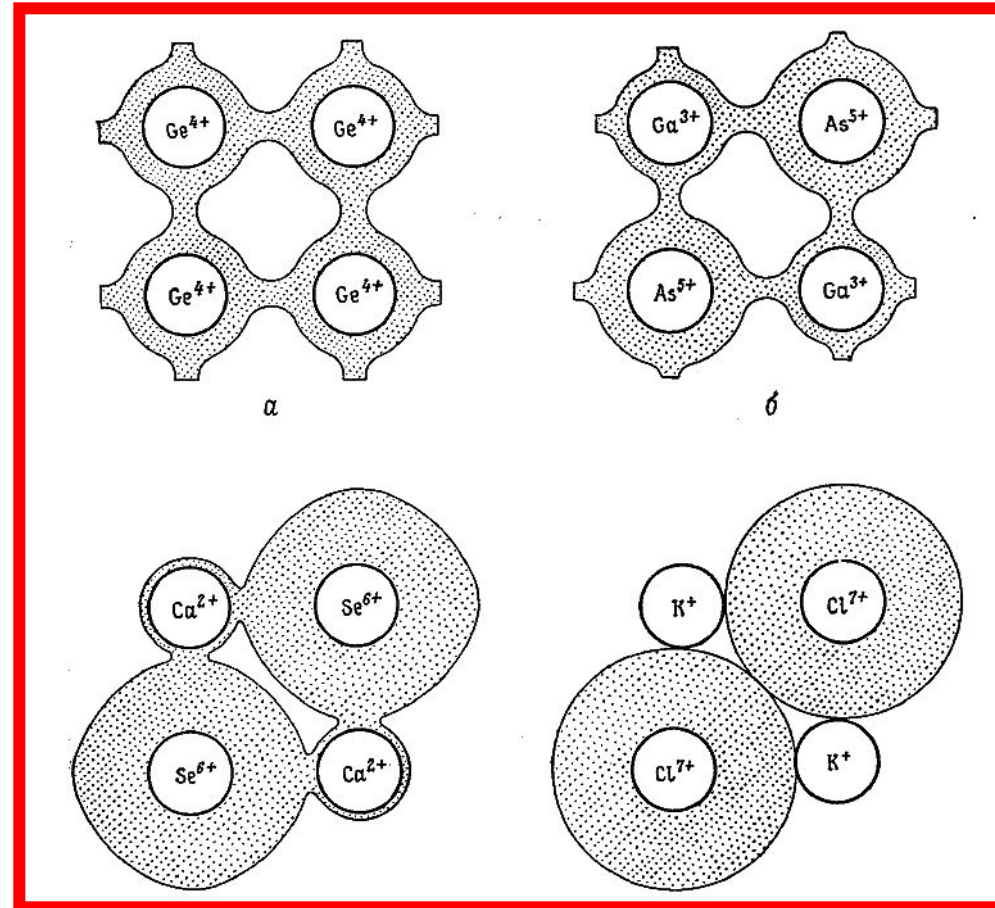
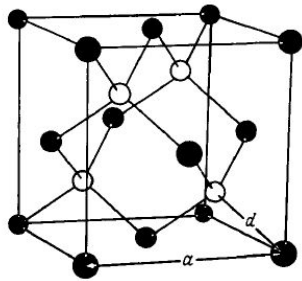
Металл
(калий)

Структура хлорида натрия



Переход от чисто ковалентных к чисто ионным кристаллам

Структура сфалерита

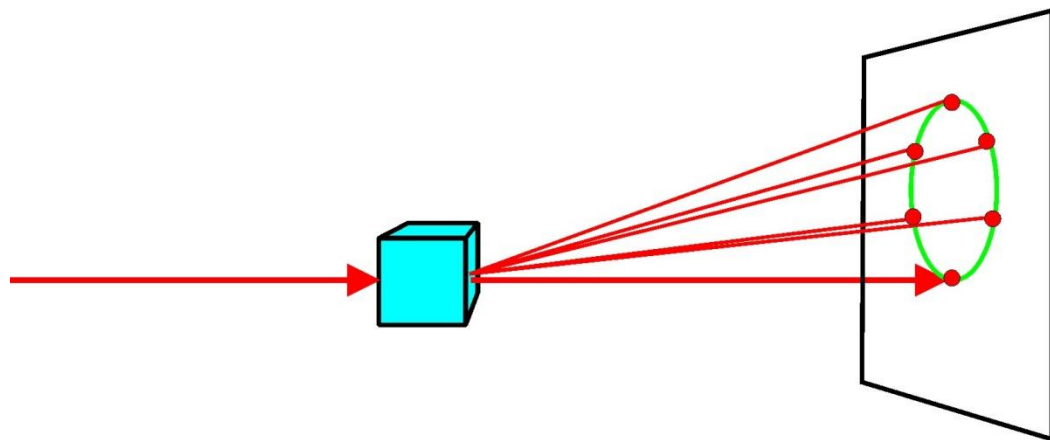


Методы исследования структуры кристаллов

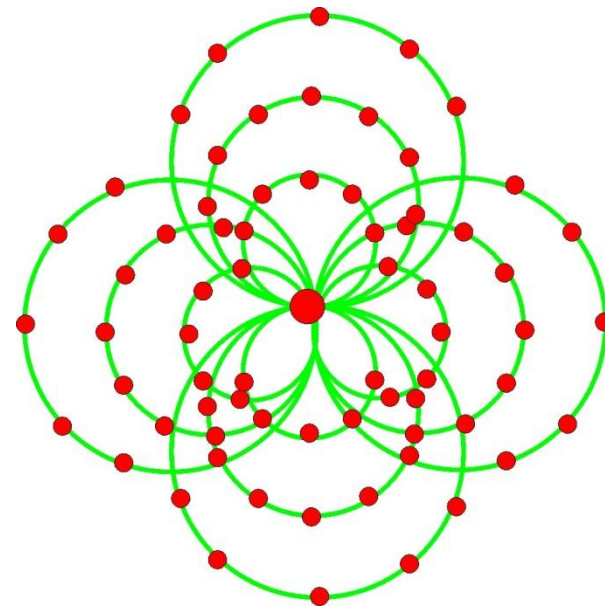
Дифракция рентгеновских лучей

Рентгенограмма Лауэ

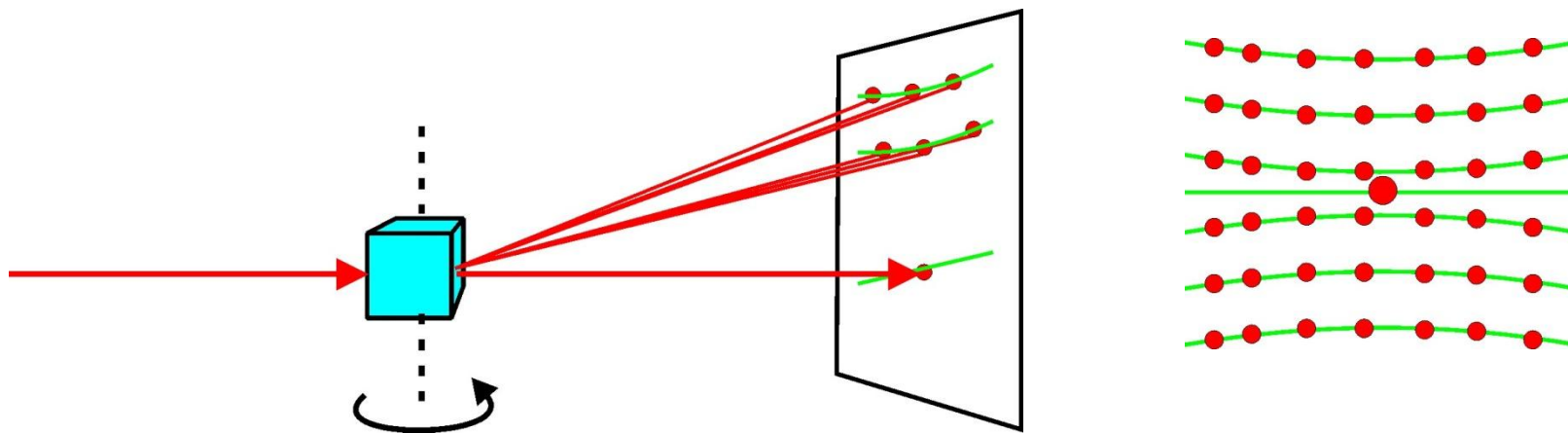
$$\lambda < \Lambda$$



Спектральный интервал: $0.2 - 1 \text{ \AA}$

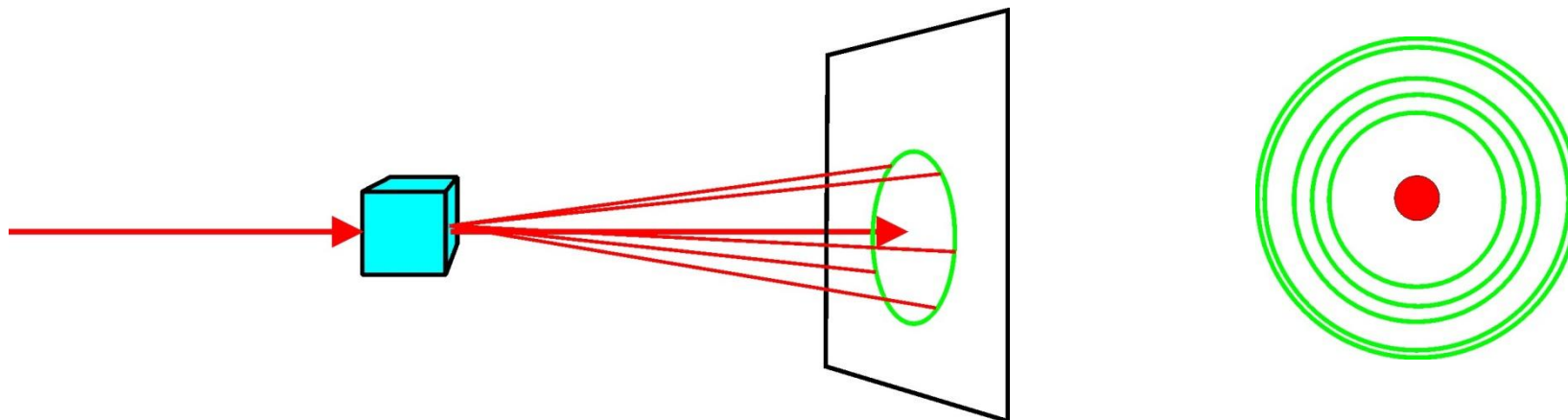


Рентгенограмма вращения



Монохроматичный пучок

Порошковая рентгенограмма



Монохроматичный пучок

Дифракция электронов

