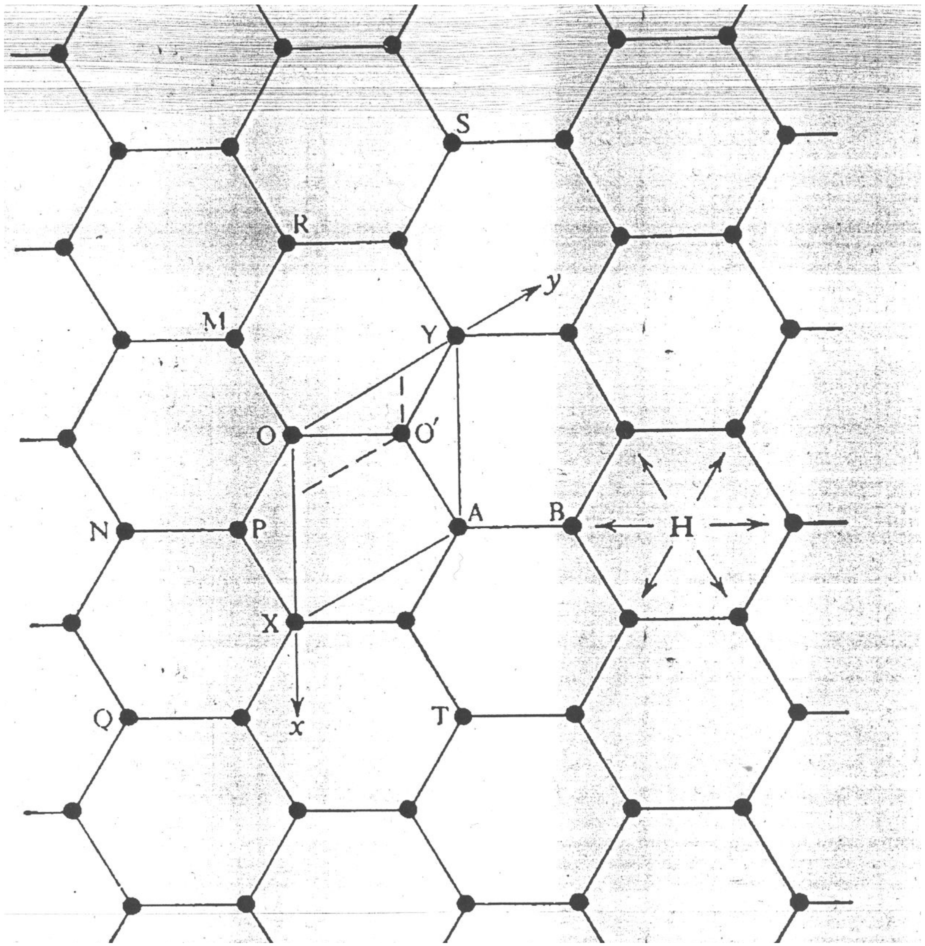
Микроскопическая симметрия.
Пространственные решетки. Решетки Бравэ.

Истинным критерием кристаллического строения твердых тел является периодичность расположения в пространстве элементов его образующих. Микроскопическая регулярность кристаллов долго оставалось лишь гипотезой, позволяющей наиболее естественным способом объяснить простые геометрические закономерности формы макроскопических кристаллов, в частности, закон постоянства углов, которые образуют друг с другом плоские грани макроскопических кристаллов.

Геометрические свойства трехмерных периодических структур используются при описании физических свойств твердых тел, в анализе дифракции рентгеновских лучей лежат в основе почти всякого теоретического построения в физике твердого тела.

При описании любого кристаллического твердого тела используют фундаментально понятие решеток Бравэ, которые характеризует периодическую структуру, образуемую повторяющимися элементами кристалла. Эти элементы могут представлять собой отдельные атомы, группы атомов, молекулы, ионы, и т.п., однако в понятии решетки Бравэ находит свое отражение только геометрия расположения элементов независимо от того, что в действительности представляют собой эти элементы.

Рассмотрим кристалл графита, в котором атомы углерода соединены друг с другом так, что образуют плоские сети.



Расположение атомов углерода в плоских слоях кристалла графита

Пространственная решетка – это такая совокупность точек в пространстве, окружении каждой из которых идентично окружение каждой из которых идентично окружению всех остальных точек. Тип симметрии, находящий выражение в понятии решетки, называется трансляционной симметрией.

Структура кристалла – это конкретное расположение частиц в пространстве. Пространственная решетка – геометрическое построение, помогающее вывить законы симметрии или наборы симметрических преобразований кристаллической структуры.

Дадим два эквивалентных определения решетки Бравэ.

А. Решетка Бравэ – это бесконечная периодическая решетка, образованная дискретными точками и имеющая абсолютно одинаковый пространственный порядок и ориентацию независимо от того, какую ее точку мы принимаем за исходную.

Б. Трехмерная решетка Бравэ образована всеми точками с радиус-векторами $\vec{R}$ *вида*

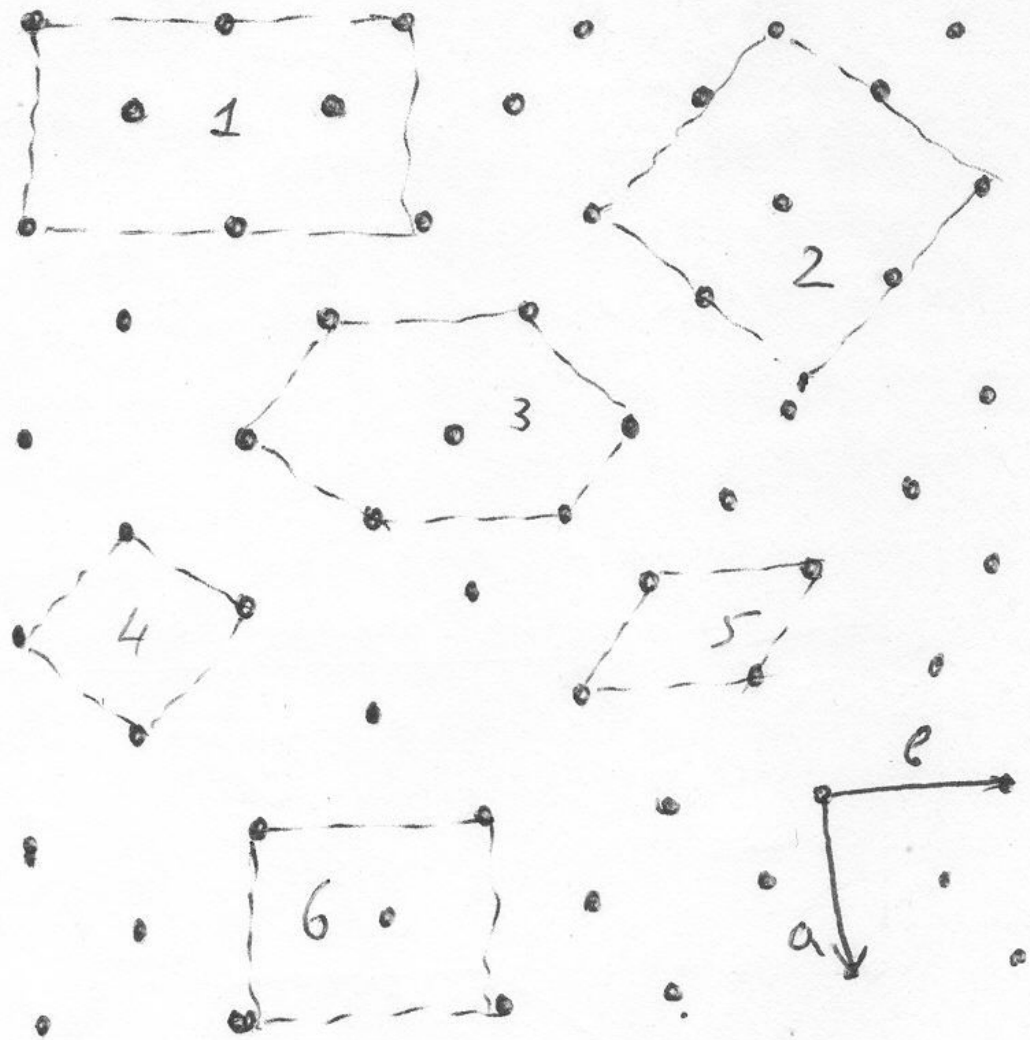
$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3,$$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - любые три вектора, не лежащие в одной плоскости

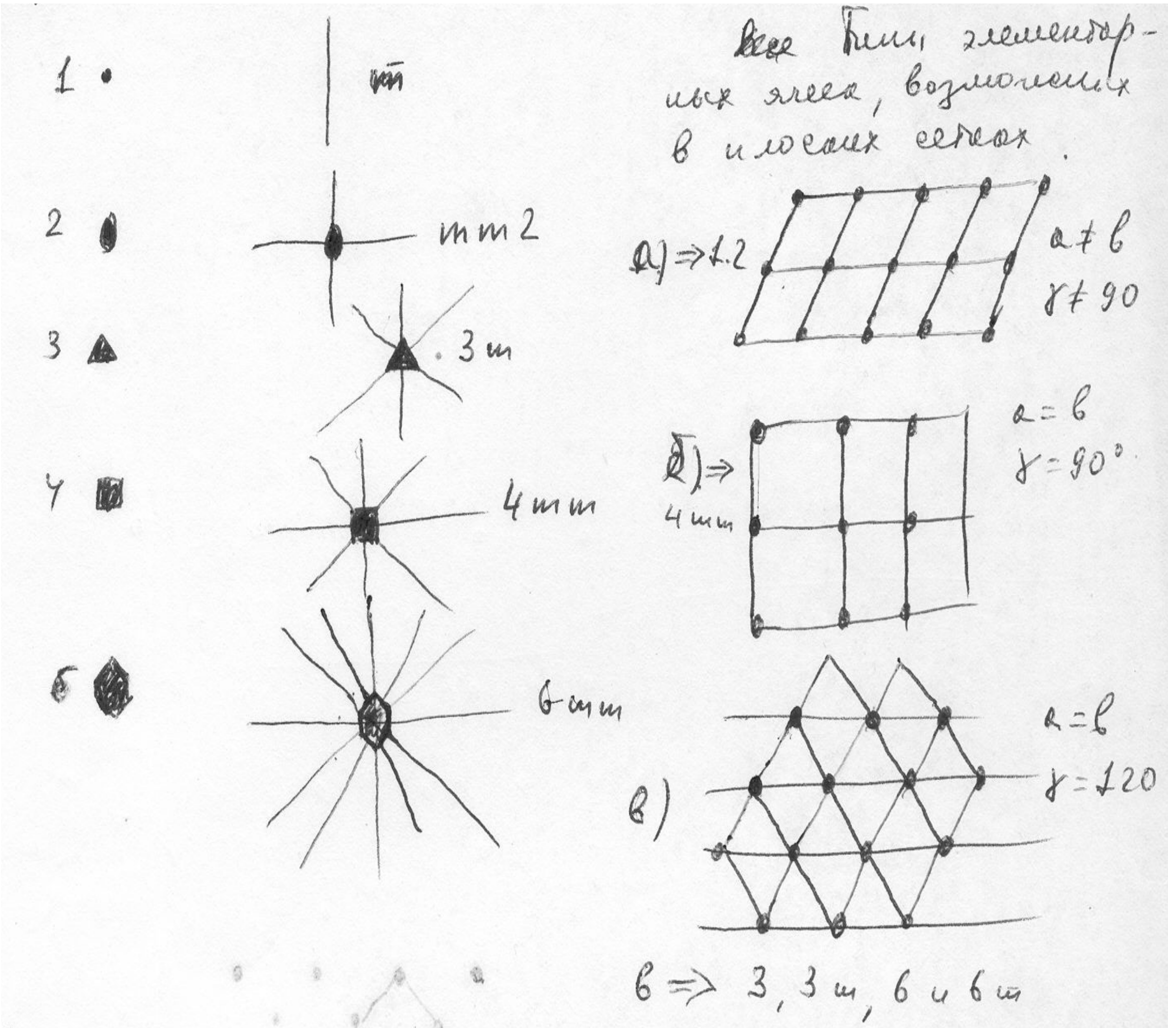
n_1, n_2, n_3 - целые числа

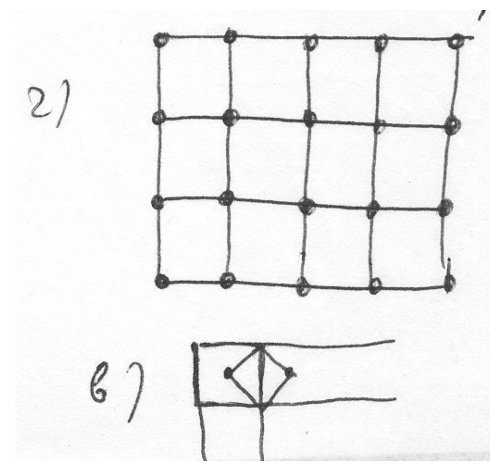
Любой вектор **R** определяет некоторую трансляцию или сдвиг, при котором вся совокупность элементов системы смещается как жесткое целое в пространстве на R. Поэтому термин «решетка Бравэ» используется и для обозначения множества трансляций определяемых этими векторами, а не только для обозначения этих векторов.

Элементарная ячейка кристалла, - это тот минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют как из кирпичиков построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом.


1
2
3
4
5
6
e
a

Все возможные типы ячеек Бравэ для плоских сеток. В плоской сетке могут существовать только повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных плоскости сетки. Все остальные преобразования вывели бы сетку из её плоскости.





Характерной особенностью кристалла является периодичность его внутренней структуры. Идеальный кристалл можно получить путем регулярного повторения примитивной ячейки в трех направлениях без изменения ориентации. Можно говорить об инвариантности идеального бесконечного кристалла относительно трансляций вида:

$$\vec{t}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

Параллелепипед, построенный на трех некомпланарных векторах образует примитивную ячейку кристалла.

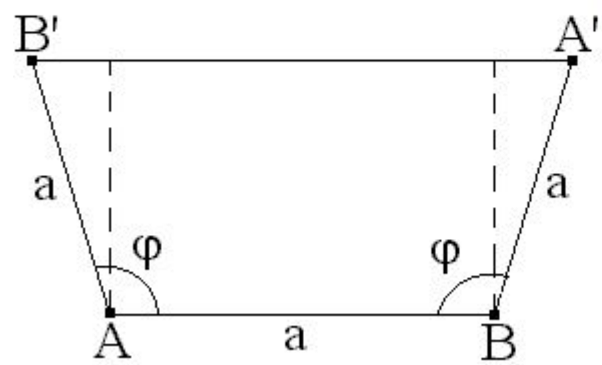
Кроме трансляционной симметрии кристалл обладает и вращательной симметрией. Для обозначения операций симметрии, связанных с поворотами вокруг оси, вводится своя символика. Так, поворот на угол 2π/n вокруг оси обозначается символом Cn, где n - порядок оси. Отражение в плоскости обозначается символом σ, к которому добавляется нижний индекс, указывающий направление нормали к плоскости (индексом h обозначают горизонтальную плоскость, а индексом v - вертикальную). Инверсия обозначается символом J. Для описания составных операций можно пользоваться операторной символикой. Так, запись BA означает, что выполняется операция A, а затем операция B. Результат обозначается буквой C: C=BA.

Две операции равны, если их результат идентичен. Зеркальный поворот обозначают символом Sn. Для этой операции получаем по определению:

$$S_n = \sigma_n C_n = C_n \sigma_n$$

Между операциями разных видов существуют определенные соотношения эквивалентности. Например, результатом последовательных отражений в двух плоскостях, образующих между собой угол , θ=π/n будет поворот на угол 2π/n вокруг линии их пересечения.

Периодичность кристалла накладывает ограничения на порядок n осей поворотов и зеркальных поворотов. А именно, в кристалле могут существовать только оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Это видно из следующего рисунка.



Пусть a - наименьший период кристалла в направлении AB. Пусть через точку A проходит (перпендикулярно плоскости рисунка) ось симметрии. Точка B является трансляционно эквивалентной и через нее проходит другая такая же ось симметрии.

Произведем поворот вокруг оси, проходящей через A на угол $\varphi=2\pi/n$. Тогда точка B перейдет в точку B'. Аналогично поворот вокруг B переводит точку A в A'. Если повороты являются операциями симметрии кристалла, то точки A' и B' должны быть трансляционно эквивалентными и расстояние A'B' должно быть равно ap с целым p. Это приводит к уравнению

$$a + 2a\sin(\varphi-\pi/2) = a - 2a\cos = ap$$

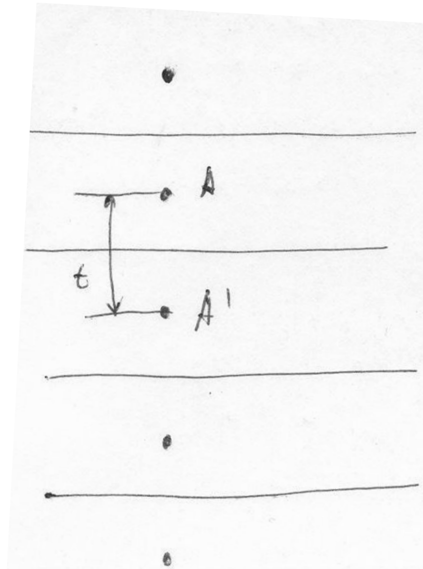
или

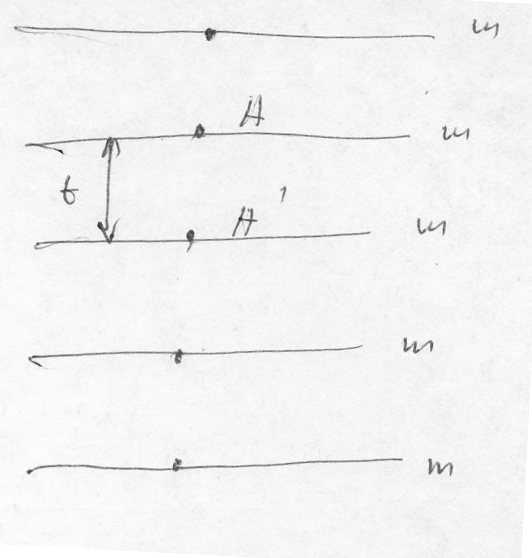
$$\cos\varphi = (1 - p) / 2$$

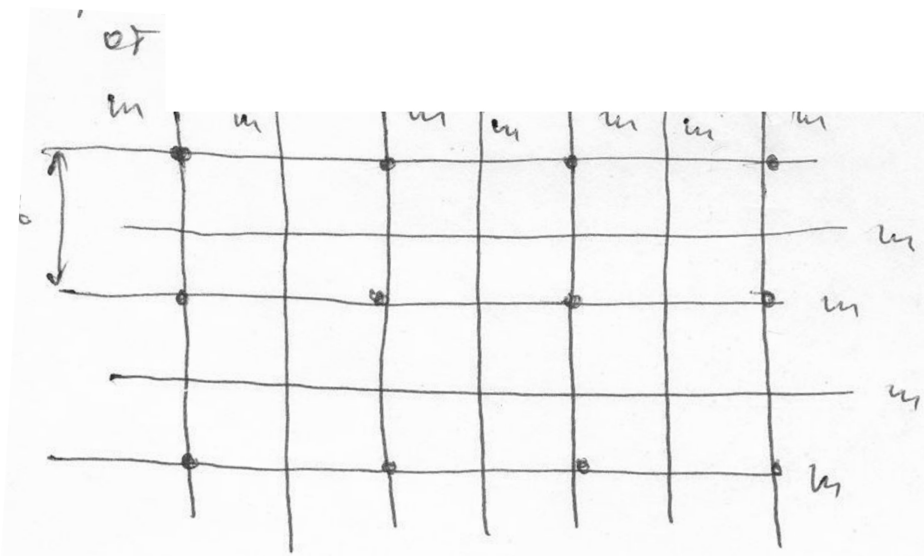
Так как , то p=3, 2, 1, 0, а n=2, 3, 4, 6.

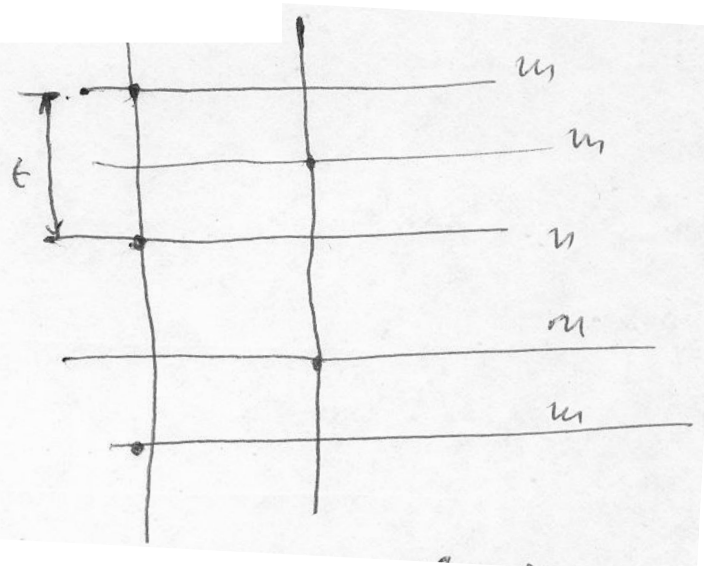
Кроме чистых поворотов и чистых трансляций кристаллическая решетка может обладать еще и особыми элементами симметрии, представляющими собой комбинации параллельных переносов с поворотами и отражениями. Например, комбинация поворота с трансляцией приводит к появлению винтовой оси. Решетка обладает винтовой осью n-ого порядка, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг оси на угол $2\pi/n$ и одновременной трансляции на расстояние d вдоль этой оси. Причем $d = pa/n$, ($p = 1, 2...n-1$), где a - наименьший период решетки вдоль этой оси. Кроме того, комбинация отражения в плоскости с трансляцией на полпериода решетки вдоль направления, лежащим в плоскости отражения, называется плоскостью скольжения.

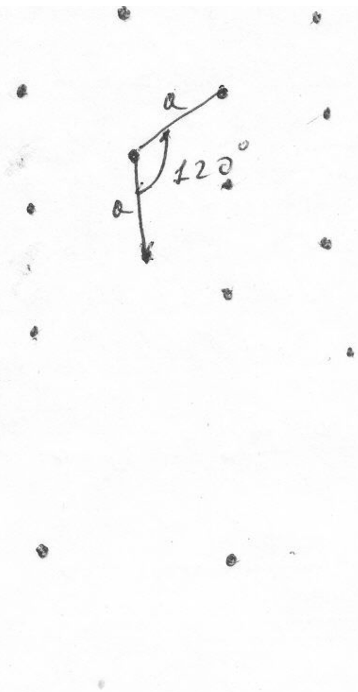
N	-1	0	1	2	3
cos γ	1	1/2	0	-1/2	-1
γ	0°	60°	90°	120°	180°

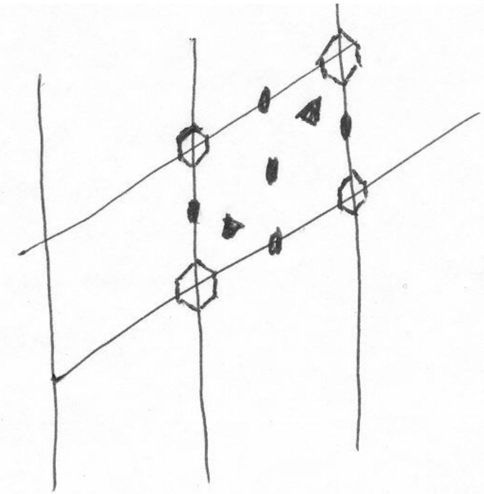

A
t
A'

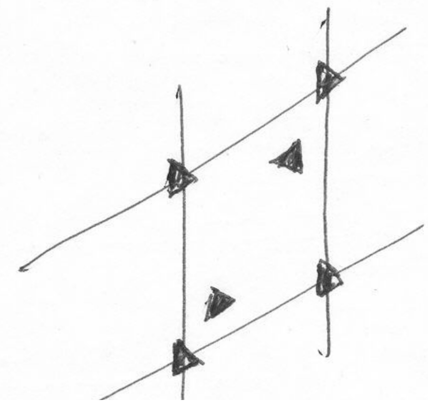

m
A
m
t
A'
m
m
m

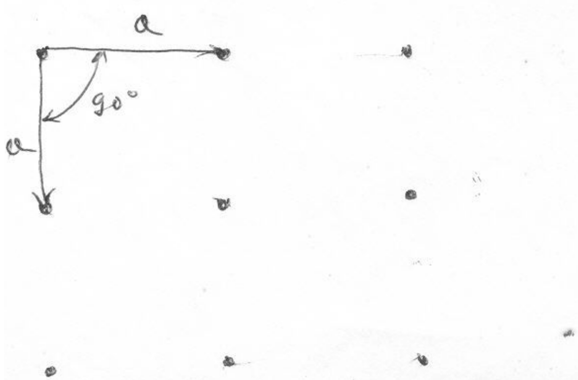

OF
m
m
m
m
m
m
m
m
m
m
m

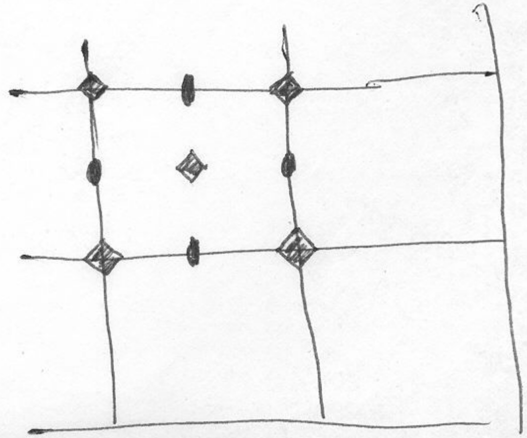

m
m
t
n
m
m


a
120°
a





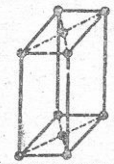
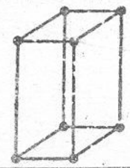
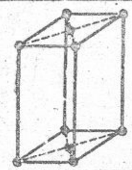
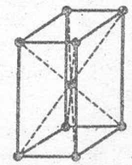
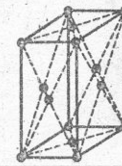
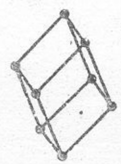
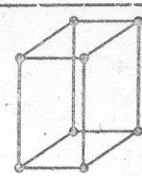
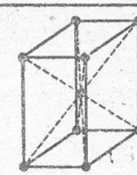
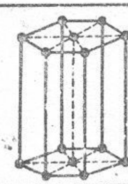
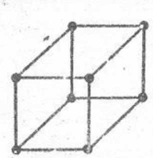
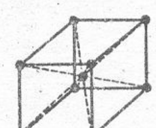
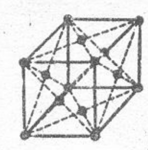

a
90°
a

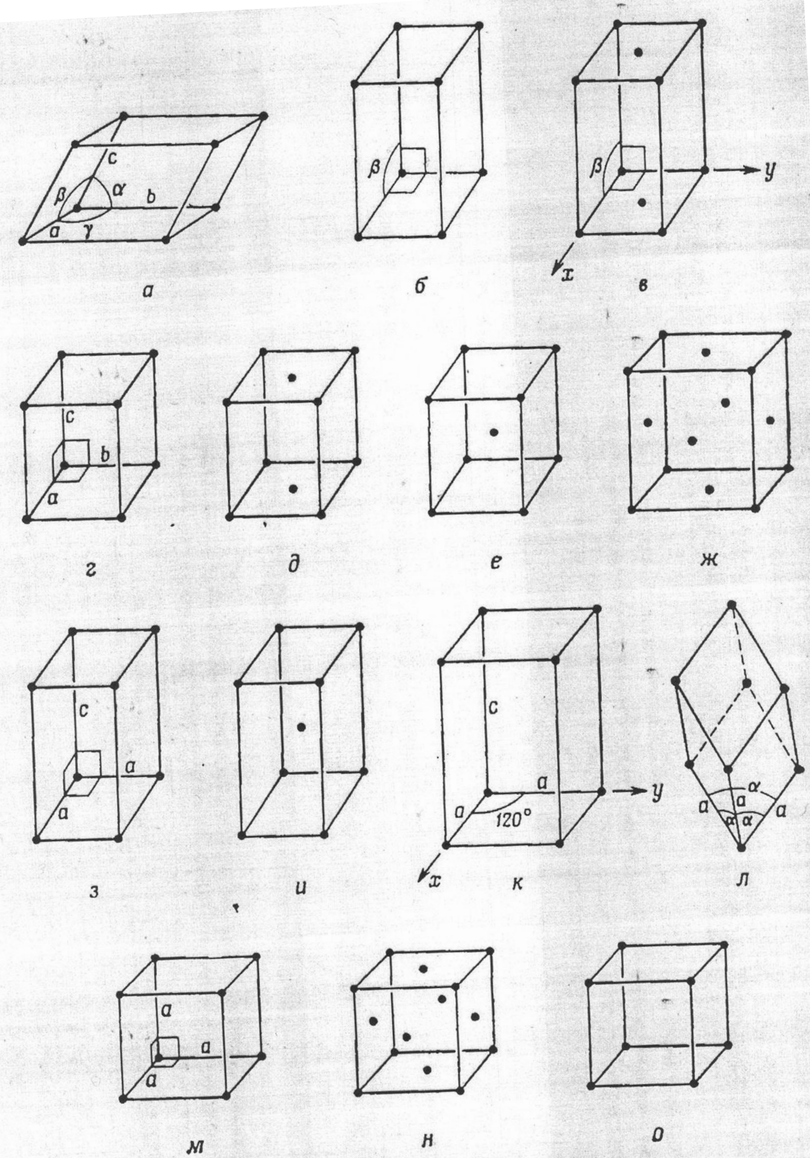


Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе О.Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 типов решеток, отличающихся по формам элементарных ячеек и по симметрии и подразделяющихся на 7 кристаллографических сингоний. Решетки Бравэ играют исключительно важную роль в кристаллографии. Любую кристаллическую структуру можно представить с помощью одной из 14 решеток Бравэ.

Бравэ сумел установить существование только 14 различных типов. Т.о., классификация, произведенная с точки зрения дисконтинуума, оказалась менее полной, чем классификация в рамках континуума. Ограниченность классификации Бравэ вызвана тем, что он считал частицы, из которых построен дисконтинуум имеющими сферическую симметрию (или, что то же, точками). Установленные им типы поэтому далеко не соответствуют всем возможным в дисконтинууме комбинациям элементов симметрии.

Решетки Бравэ различаются между собой только характером элементарных трансляций. Несмотря на эту ограниченность классификации Бравэ, установленные им типы решеток имеют весьма важное значение. Они являются основными типами, из которых могут быть получены остальные виды пространственных решеток.

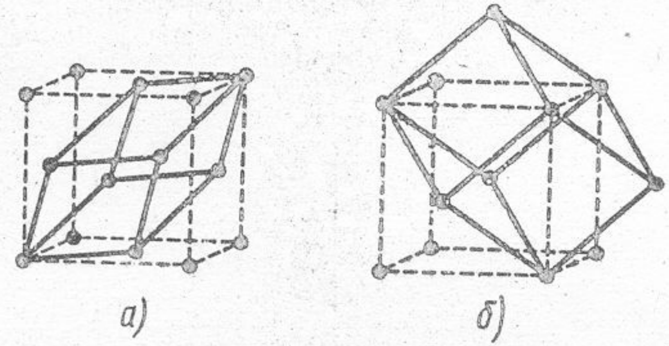
Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентрированная	Объемно-центрированная	Гранцентрированная
Триклинная	 P			
Моноклинная	 P	 C		
Ромбическая	 P	 C	 I	 F
Тригональная (ромбоэдрическая)	 R			
Тетрагональная	 P		 I	
Гексагональная	 P			
Кубическая	 P		 I	 F



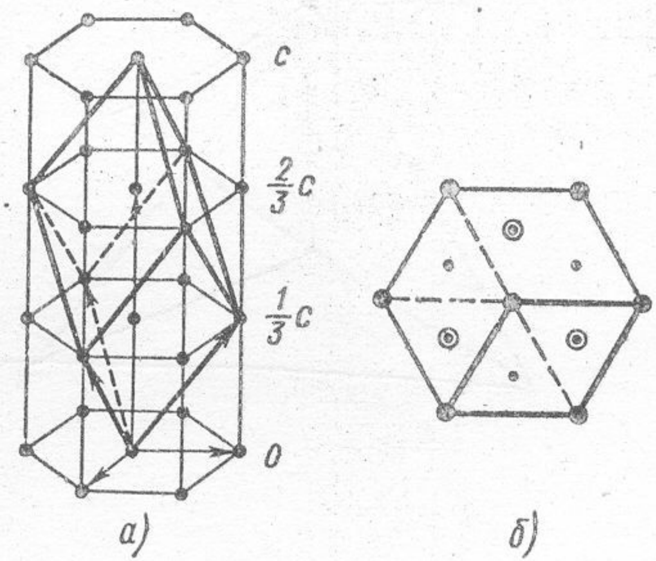
Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Бравэ.

а — примитивная триклинная; *б* — примитивная моноклинная; *в* — базоцентрированная моноклинная. Обычно за ось *y* принимается ось второго порядка, а центрируется грань (001) (*C*-центрированная решетка); *г* — примитивная ромбическая; *д* — базоцентрированная ромбическая. Обычно центрирована грань (001), т. е. это *C*-решетка; *е* — объемноцентрированная ромбическая; *ж* — гранецентрированная ромбическая; *з* — примитивная тетрагональная; *и* — объемноцентрированная тетрагональная; *к* — примитивная гексагональная; *л* — примитивная ромбоэдрическая (тригональная); *м* — примитивная кубическая; *н* — гранецентрированная кубическая; *о* — объемноцентрированная кубическая (здесь в центре куба должен располагаться атом, который по ошибке опущен).

Тип ячейки и ее символ	Основные трансляции	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная P	$a,\ b,\ c$	000	1
Объемно-центрированная I	$a,\ b,\ c,\ \frac{a+b+c}{2}$	000; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	2
Гранецентрированная 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
Базоцентрированная 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



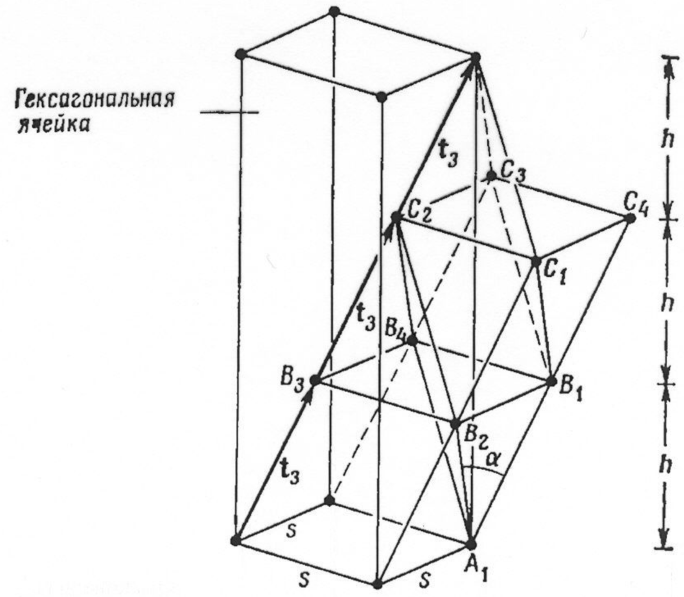
95
Ромбоэдр, эквивалентный гранецентрированной кубической ячейке (*а*) или объемноцентрированной кубической ячейке (*б*)



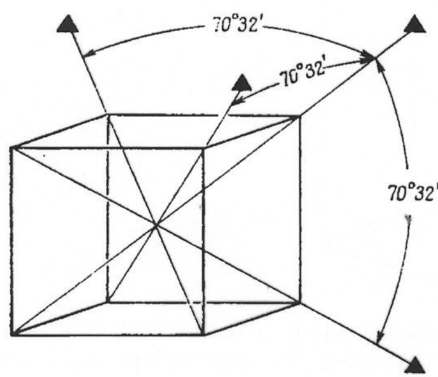
96

Трижды примитивная гексагональная ячейка, эквивалентная ромбоэдрической (*а*), и проекции узлов этой ячейки на ее основание (*б*)
Узлы лежат:

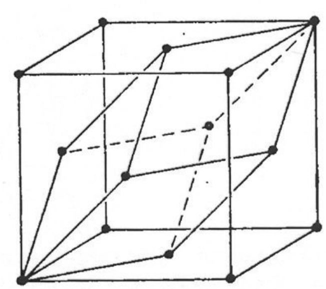
⊛ в плоскости чертежа; • на высоте 1/3; ⊙ на высоте 2/3



Соотношение между примитивной элементарной ячейкой тригональной решетки и трижды примитивной гексагональной ячейкой.



Взаимное расположение тройных осей в кубических кристаллах.



Соотношение между примитивным элементарным ромбоэдром и обычной ячейкой в гранецентрированной кубической решетке.

Зоны и правило зон

Любые две плоскости решетки пересекаются вдоль прямой линии. Эта линия, которая лежит в обеих плоскостях, называется осью зоны. Часто множество важных плоскостей кристалла лежит в одной и той же зоне. Например, плоскости (100), (0-10) и (110) все параллельны направлению [001], т.е. принадлежат зоне [001], поскольку это общее направление, лежащие во всех этих плоскостях. Перпендикуляры ко всем этим плоскостям перпендикулярны и к [001].

Если даны индексы каких либо двух плоскостей, скажем (h_1, k_1, l_1) и (h_2, k_2, l_2), то индексы зоны, в которой они лежат, даются выражениями

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - l_1 k_2 \\ \upsilon &= l_1 h_2 - h_1 l_2 \\ \omega &= h_1 k_2 - k_1 l_2 \end{aligned} \qquad (*)$$

Уравнение прямой, проходящей через начало координат параллельно направлению [υvω], имеет вид

$$\frac{x}{ua} = \frac{y}{\upsilon b} = \frac{z}{\omega c}$$

Уравнения плоскостей, проходящих через начало координат параллельно плоскостям с миллеровскими индексами (h_1, k_1, l_1) и (h_2, k_2, l_2) имеют вид

$$\frac{h_1 x}{a} + \frac{k_1 y}{b} + \frac{l_1 z}{c} = 0 \qquad \frac{h_2 x}{a} + \frac{k_2 y}{b} + \frac{l_2 z}{c} = 0.$$

Уравнения линии пересечения этих двух плоскостей получается исключением сначала x, затем z из этих двух уравнений, что дает

$$\frac{x}{a(k_1 l_2 - l_1 k_2)} = \frac{y}{b(l_1 h_2 - h_1 l_2)} = \frac{z}{c(h_1 k_2 - k_1 h_2)} = 0$$

Это уравнение прямой, которая проходит через начало координат, т.к. оно удовлетворяет значениям x=y=z=0. Пусть теперь прямая проходит через точку с координатами ua, vb, ωc. Если мы подставим эти значения вместо x, y и z, то получим (*).

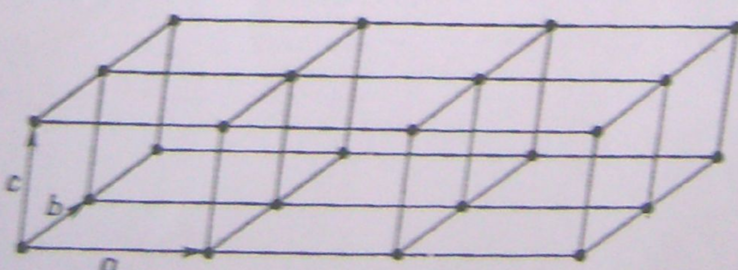
Существует мнемоническое правило для запоминания порядка букв и индексов

$$
\begin{array}{c|cccc|c}
\cancel{h_1} & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & \cancel{l_1} \\
\cancel{h_2} & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & \cancel{l_2}
\end{array}
$$

$$\underbrace{k\ \ l}_{u}\quad \underbrace{l\ \ h}_{v}\quad \underbrace{h\ \ k}_{w}$$

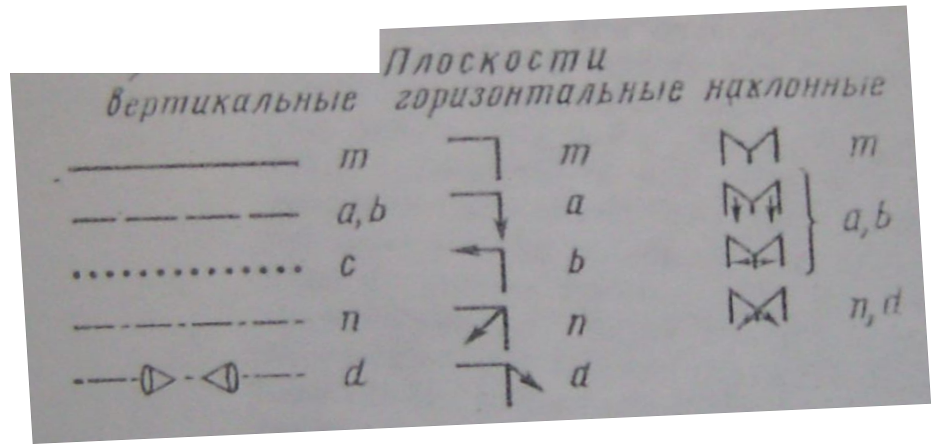
$$hu + kv + lw = 0.$$

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

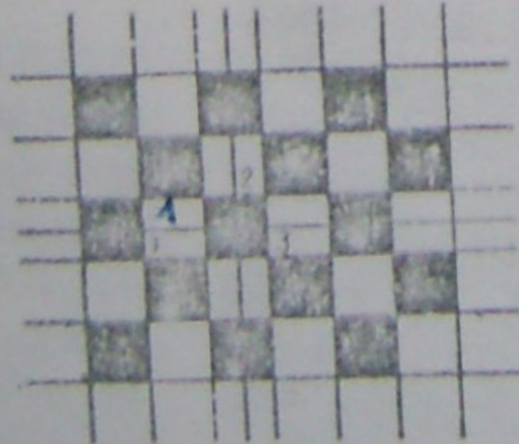


Трансляционная симметрия кристалла.

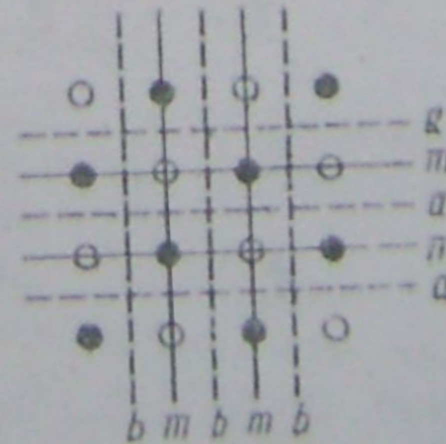
Элементы симметрии кристаллических структур



Международные обозначения элементов симметрии структур



а)

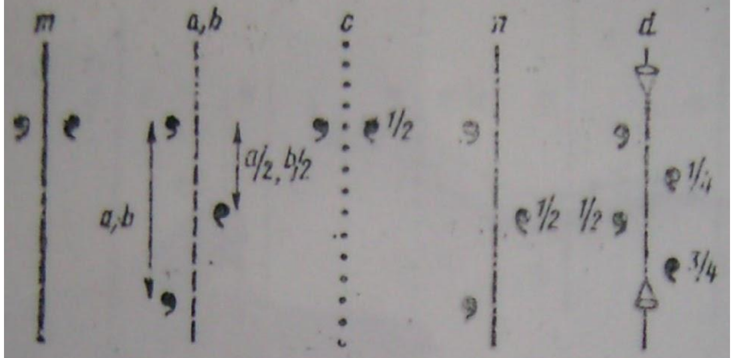


б)

99

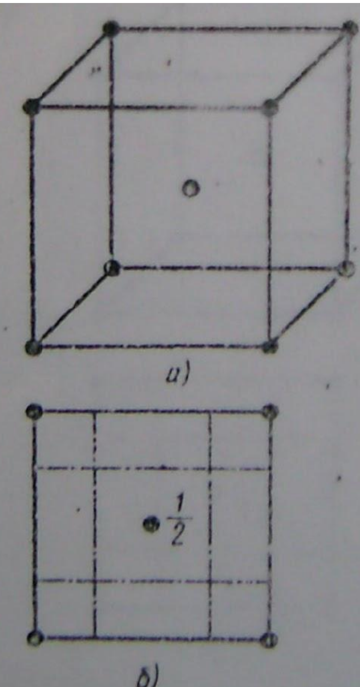
Плоскости симметрии m и плоскости скользящего отражения a, b:

а—в узоре шахматной доски; б—в плоской сетке структуры NaCl



100

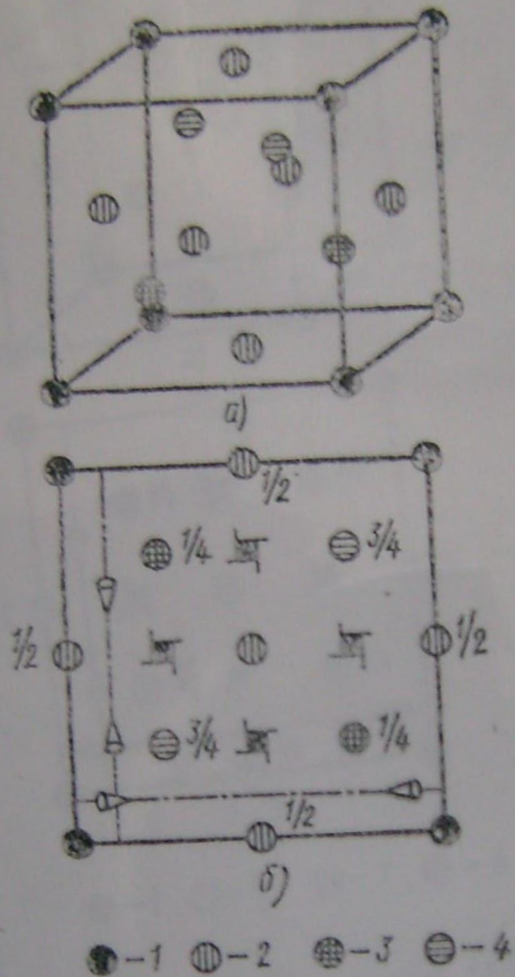
Действие плоскостей симметрии *m* и плоскостей скользящего отражения *a, b, c, n, d*



101

Объемно-центрированная кубическая ячейка (а) и ее проекция на плоскость (001) (б)

На проекции показаны плоскости скользящего отражения типа *n* в этой ячейке

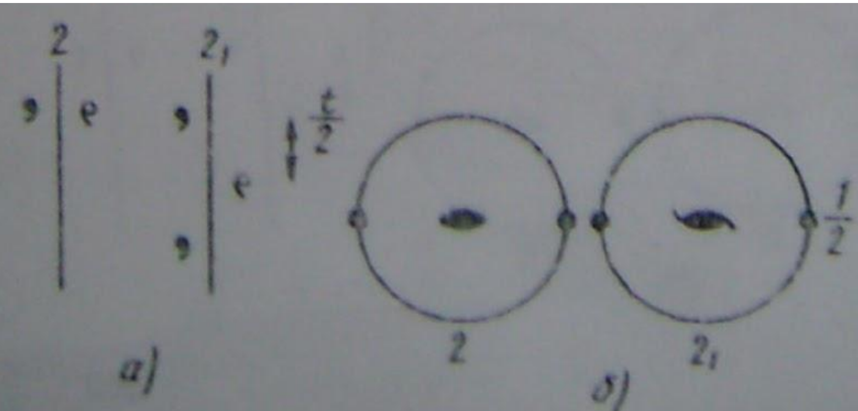


102

Элементарная ячейка структуры алмаза (а) и ее проекция на плоскость (001) (б)

Для простоты на чертеже показаны только две плоскости d; такие же плоскости, параллельные этим, проходят через каждые 1/4 параметра ячейки

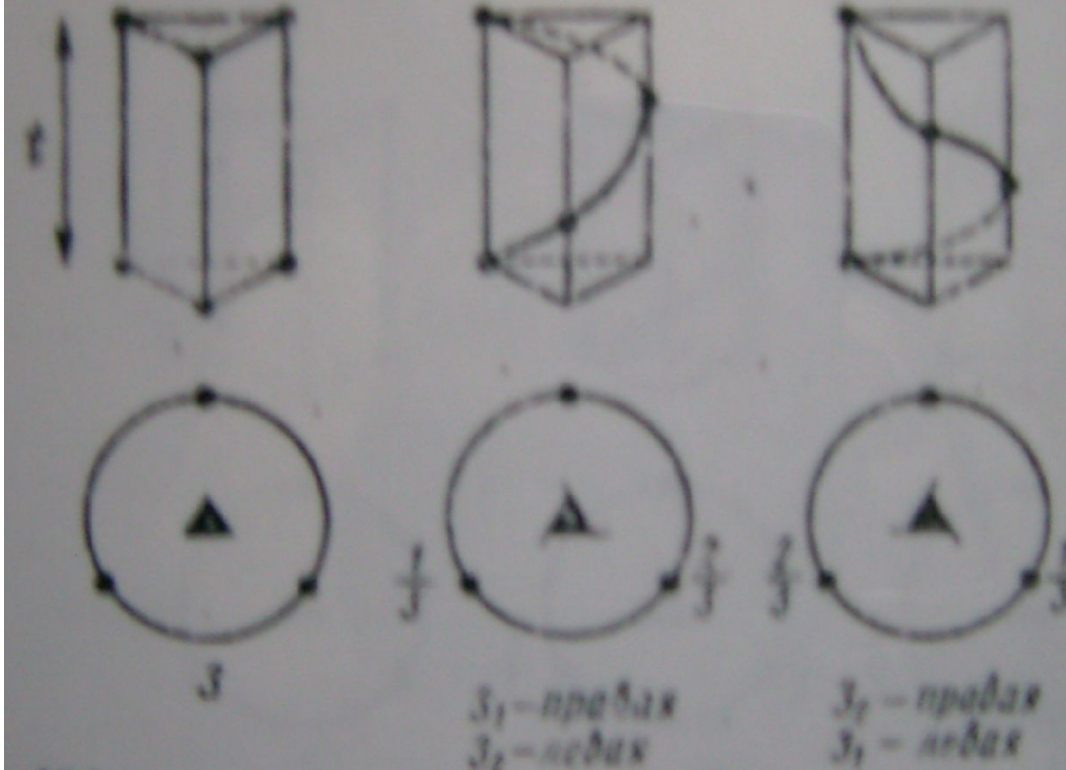
Разными кружками обозначены одинаковые атомы, находящиеся: 1—в вершинах ячейки, 2—в центрах граней, 3— в центрах пары квадрантов на высоте 1/4, 4—в центрах противоположной пары квадрантов на высоте 3/4



108

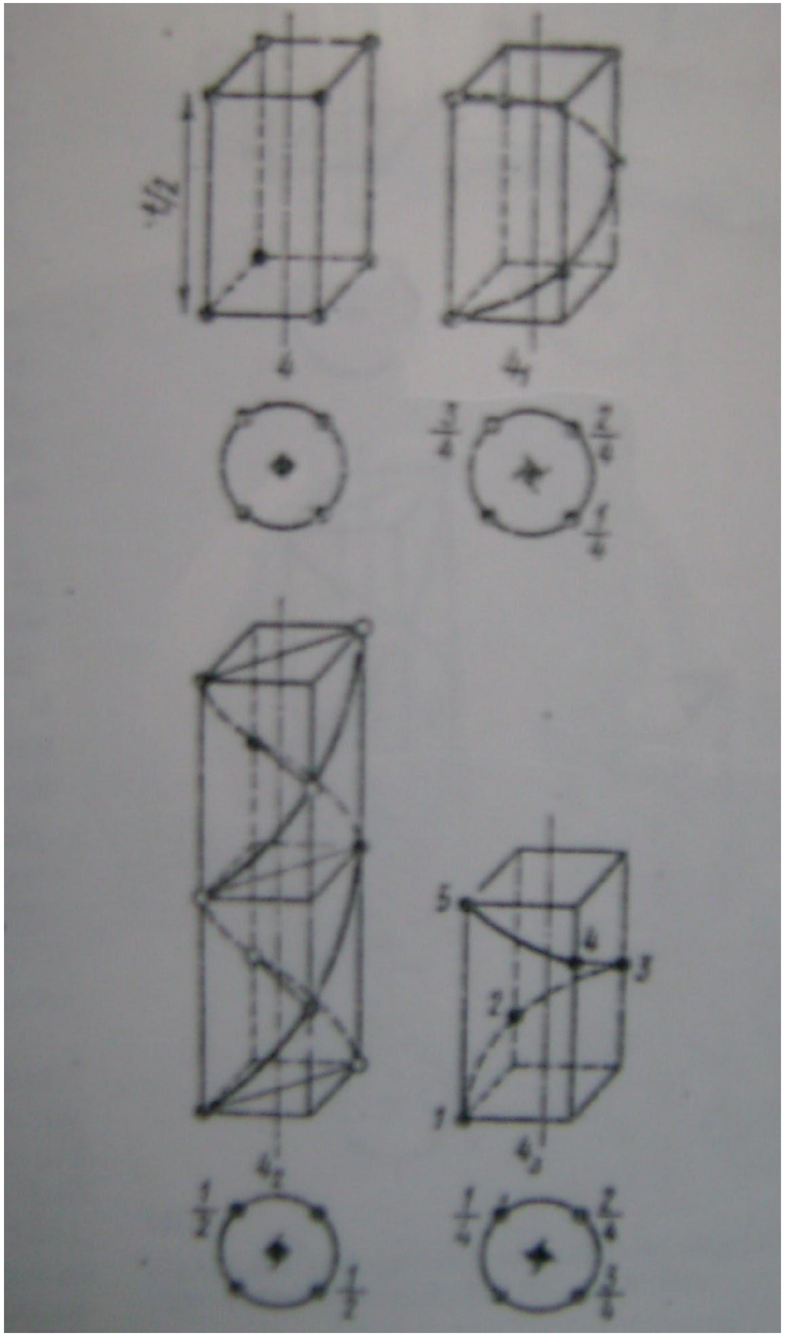
Действие поворотной оси симметрии 2 и винтовой оси симметрии 2_1, расположенных:

а — в плоскости чертежа; б—перпендикулярно плоскости чертежа

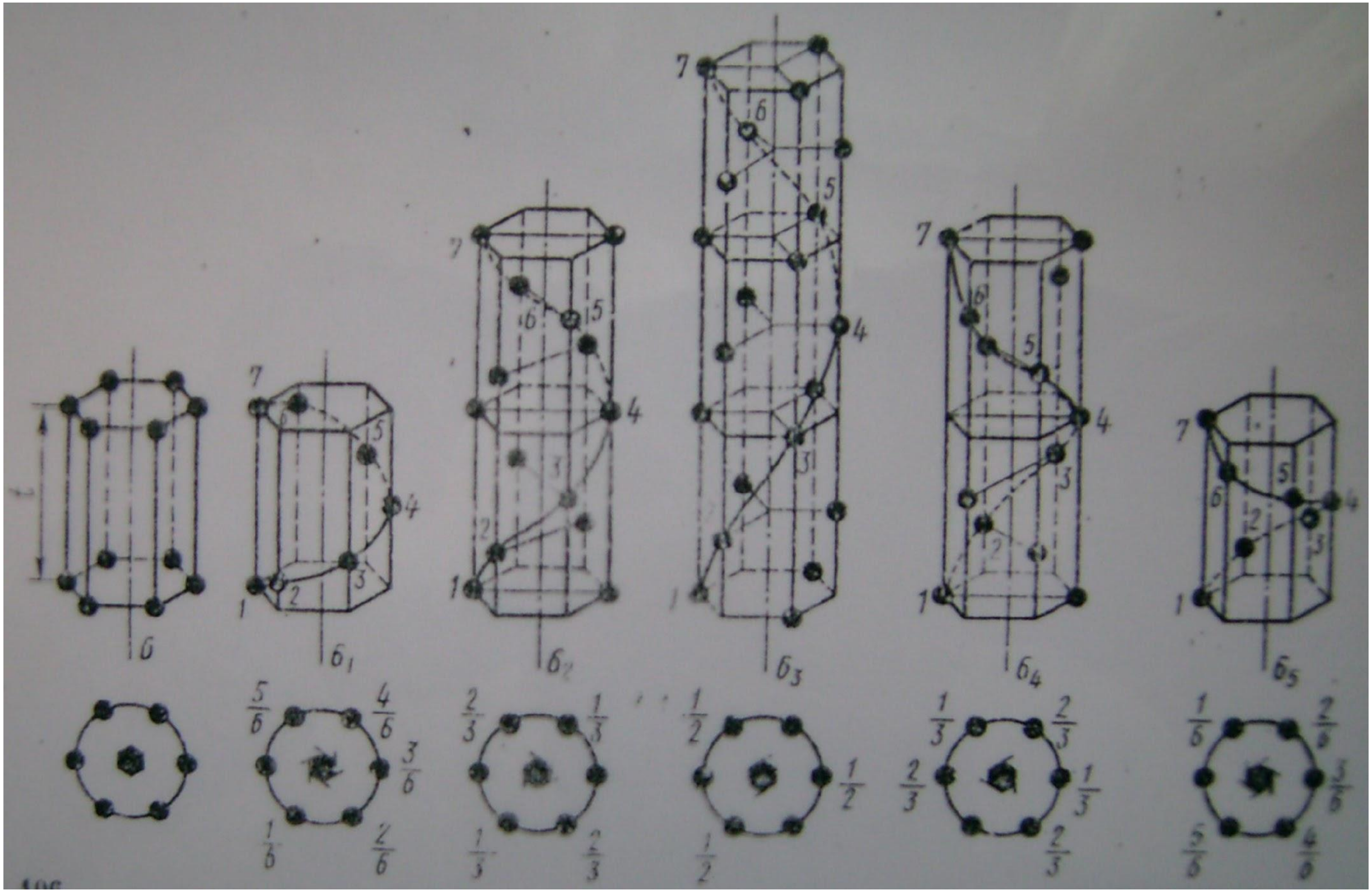


104

Действие поворотной оси симметрии 3 и винтовых осей симметрии 3_1 и 3_2



Действие поворотной оси симметрии и винтовых осей симметрии 4_1, 4_2 и 4_3



Действие поворотной оси симметрии 6 и и винтовых осей симметрии 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5

Теоремы о сочетании элементов симметрии структур

При сочетании элементов симметрии бесконечных структур точно так же два элемента симметрии (порождающие) приводят к появлению третьего элемента симметрии (порожденного). Полный набор элементов симметрии структуры составляет пространственную, или Федоровскую, групу симметрии. Всего имеется 230 пространственных групп симметрии. Они выводятся на основании теорем о сочетании элементов симметрии.

Теорема 1. Последовательное отражение в двух параллельных плоскостях симметрии равносильно трансляции на параметру t=2a, где a – расстояние между плоскостями.

Теорема 1а. (обратная) Любую трансляцию можно заменить отражением в двух параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на расстоянии a=t/2, где t – параметр трансляции.

Теорема 2. Плоскость симметрии и перпендикулярная ей трансляция с параметром t порождают новые вставление плоскости симметрии, параллельные ей по типу и отстоящие от нее на расстоянии t/2.

Теорема 3. Плоскость симметрии m и трансляция t, составляющая с плоскостью угол α, порождают плоскость скользящего отражения, параллельную порождающей плоскости и отстоящую от нее в сторону трансляции на 1/2tsinα. Величина скольжения вдоль порожденной плоскости равна tcosαα.

Теорема 4. Отражение в двух пересекающихся плоскостях симметрии можно заменить вращением вокруг оси симметрии, совпадающей с линией пересечения этих плоскостей. Угол поворота вокруг этой оси равен удвоенному углу между плоскостями.

Теорема 4а. (обратная) Ось симметрии, простую или винтовую, можно заменить парой плоскостей симметрии, простых или скользящего отражения, пересекающихся под углом, соответствующим порядку оси.

Теорема 5. Трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождают такую же ось симметрии на t/2 в направлении трансляции.

Пространственные группы симметрии

Пространственной группой симметрии называется совокупность всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры.

Из пространственной группы симметрии кристалла легко получить его точечную группу. Для этого надо мысленно уничтожить все трансляции, т.е. плоскости ск. отражения превратить в зеркальные, винтовые оси – в поворотные и все оставшиеся элементы симметрии перенести, чтобы они пересекались в одной точке.

Правила записи символа пространственной группы

Сингония	Позиция в символе: 1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	Тип решетки Браве	Имеющийся элемент симметрии	—	—
Моноклинная		Ось 2 или 2_1 и плоскость, ей перпендикулярная	—	—
Ромбическая		Плоскость перпендикулярная или ось параллельная оси X	оси Y	оси Z
Тригональная и гексагональная; Тетрагональная		Ось высшего порядка и плоскость, ей перпендикулярная	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Кубическая		Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось

Элементы кристаллохимии

Кристаллохимия изучает связь структуры кристаллов с их физико-химическими свойствами. Различие и многообразие кристаллических структур зависит от их химической природы веществ, от размеров атомов или ионов, от сил связи между ними.

Атомные и ионные связи

Под эффективным радиусом атома (иона) понимают радиус сферы его действия. Он зависит от заполненности электронных оболочек, но не равен радиусу наружной орбиты. Определяют экспериментально по рентгеновским измерениям межплоскостных расстояний и вычисляют теоретически на основе квантово-механических представлений. Для определения эф. радиуса атомы (ионы) представляют как жесткие шары, так что расстояние между их центрами равно сумме их радиусов.

Размеры ионов подчиняются следующим закономерностям:

1. Внутри вертикального ряда периодической системы радиусы ионов с одинаковым зарядом увеличиваются, поскольку растет число электронных оболочек. Так, например,

	Li	Na	K	Rb	Cs
A	1,56	1,86	2,23	2,36	2,55

2. Для одного и того же элемента ионный радиус увеличивается по мере увеличения отрицательного заряда и уменьшается по мере увеличения положительного заряда. Радиус аниона больше радиуса катиона из-за избытка электронов. Например,

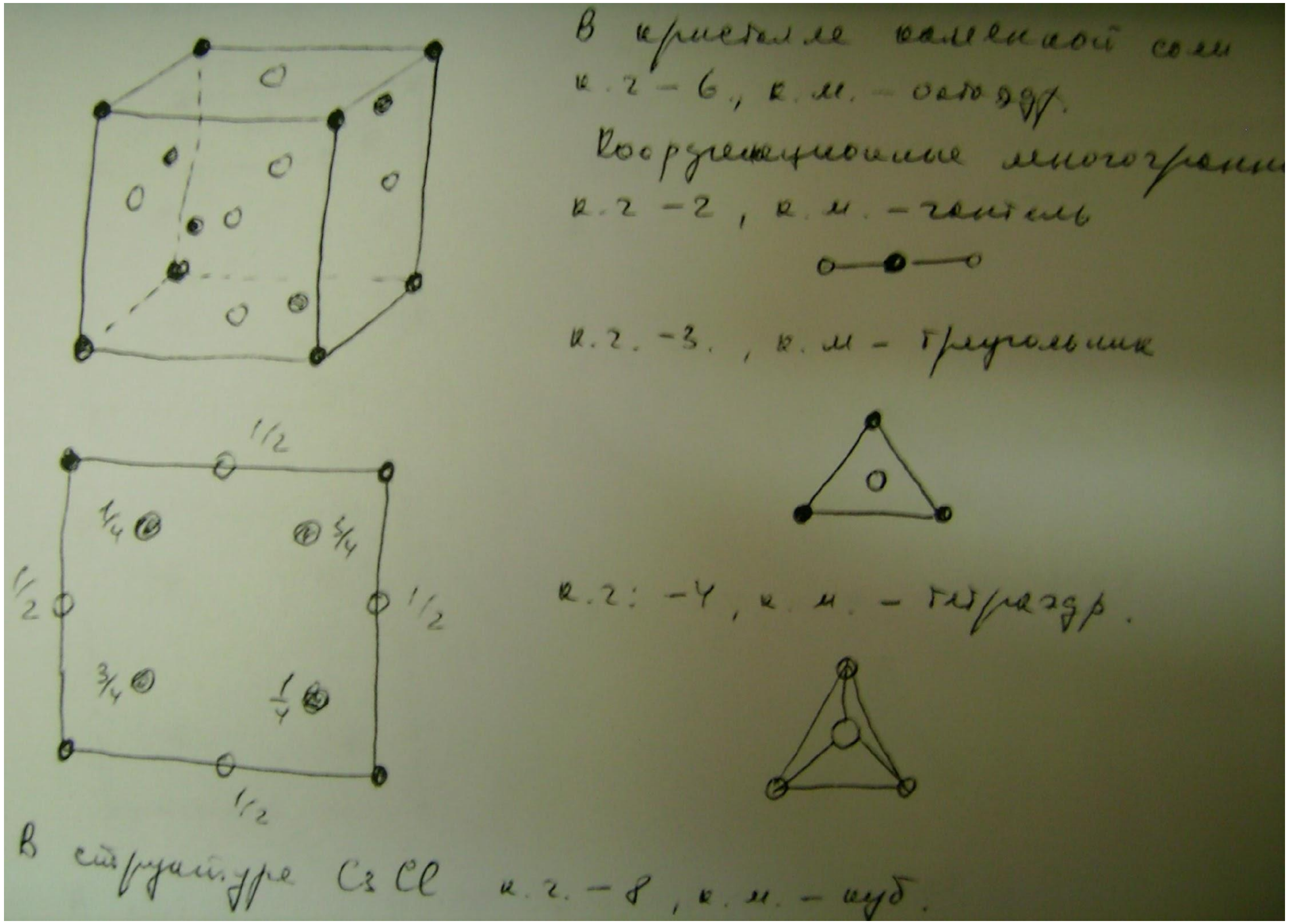
Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Si^{4-}	Si	Si^{4+}
1,26	0,80	0,67	1,98	1,18	0,40

3. Размер атомов и ионов следует периодичности системы М, исключение составляет элементы от лантана (N57) долютеция (N71), для которых радиусы атомов не растут, а сжимаются (лантаноидное сжатие) и актиноидное сжатие, начиная от актиния (N89).

Координационное число, координационный многогранник

Координационное число – число ближайших, однотипных соседних атомов (ионов) в кристаллической структуре. Если центры таких элементов соединить друг с другом, то получим координационный многогранник. Он не связан с внешней формой кристалла и не соответствует ей.

Для алмаза к.ч. – 4, к.м. - тетраэдр



Число атомов в ячейке. Определение стехиометрической формулы вещества

В кристаллической структуре положение частиц вещества совпадает с узлами решетки, либо частицы располагаются вокруг узлов симметрическими группами. Определение химической (стехиометрической) ф-лы вещества основано на подсчете числа атомов каждого сорта, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Число структурных единиц (Z) показывает, сколько надо взять атомов (молекул) данного хим. соед., чтобы построить одну элементарную ячейку. Так, для кристаллов типа АВ (NaCl) на одну ячейку приходится по4 атома А и В, следовательно Z=4. Z всегда больше 1 и целочисленное.

Для CsCl Z=2.

Плотнейшие упаковки частиц в структуре

Для устойчивости кр. Структуры требуется минимум её энергии. Одним из факторов, уменьшающим энергично, является максим. Сближение структурных единиц, их плотнейшая упаковка, т.е. к.ч. должно быть максимальным. Коэф. Компактности

$$K = \frac{объем\, шаров}{общий\, объем}$$

Плотнейшие упаковки две – двухслойные АВАВАВ ГПУ

трехслойные АВСАВС ГЦК

Коэф. К у них равен 74,05% (~3/4 объема). Для ОЦК К=68%.

Известны ст-ры с многослойной плотнейшей упаковкой, состоящей из многих слоев (политиния).

Л.Полинг предложил изображать структуры не шарами а координационными многогранниками, к-ые получается при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих катион. Число вершин многогранника равно к.ч. катиона, а пространственное расположение многогранников наглядно показывает узор распределения катионов.