

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания по проведению практических работ
По дисциплине «Кристаллохимия»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
Направленность (профиль)
Неорганическая и аналитическая химия

Ставрополь, 2026 г.

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих вопросов физики твердого тела и материаловедения базируется на кристаллографии и физике дефектов кристаллической решетки. Практически все научные и технические достижения последнего времени (микро- и нанoeлектроника, компьютерная техника, квазикристаллы, высокотемпературные сверхпроводники и т. д.) непосредственно связаны с этими разделами науки.

Пособие написано на основе курса «Кристаллография и дефекты кристаллической решетки», читаемого авторами на физическом факультете Белорусского государственного университета.

Издание состоит из 12 лабораторных работ, включающих в себя краткий теоретический материал, задания, контрольные вопросы и списки литературы.

Поскольку в ряде случаев требуется проведение серьезных экспериментов с использованием сложного оборудования, студенты получают готовые экспериментальные данные и осуществляют необходимую обработку, что позволяет выполнять задания в режиме онлайн.

Материал пособия охватывает основные разделы кристаллографии и все виды дефектов кристаллической решетки.

Издание также может быть полезным для студентов других специальностей.

Тема: Предмет кристаллохимии. Краткая история кристаллохимии. Основные свойства кристаллов.

Цель: научиться пользоваться сеткой Вульфа для построения стереографических проекций прямых и плоскостей, а также для графического решения кристаллографических задач.

В основе всей геометрической кристаллографии лежит закон Стено – Ломоносова – Ромэ де Лиля (закон постоянства углов): во всех кристаллах, принадлежащих одной полиморфной модификации данного вещества, при одинаковых условиях углы между соответственными гранями (и ребрами) постоянны.

Согласно этому закону, кристаллы определенного вещества характеризуются определенными углами между плоскостями. По этой причине измерением углов можно доказать принадлежность исследуемого кристалла к тому или иному веществу.

Кроме измерения углов кристалла, важной задачей является его изображение. В кристаллографии для этого пользуются двумя методами: перспективным (ортогональные и аксонометрические проекции) и графическим (графические проекции). В последнем случае кристалл проектируется на поверхность сферы (сферическая проекция), экваториальную плоскость сферы (стереографическая и гномостереографическая проекции) и плоскость, касательную к верхнему (северному) полюсу сферы (гномоническая проекция).

Сферическая проекция. Помещаем кристалл в центр сферы проекций. Пересечение нормалей к граням кристалла с поверхностью сферы представляет собой сферическую проекцию нормалей к граням кристалла. Каждая нормаль проектируется на поверхность сферы проекций в виде точки (рис. 1). Совокупность таких точек называется полярным комплексом.

Для численного выражения сферических проекций на сфере определяется система сферических координат (рис. 2). Для определения сферической координаты φ точки P один из меридианов принимается за нулевой. Координата φ определяется как угловое расстояние QM , отложенное вдоль экватора по часовой стрелке; соответствующий центральный угол называется долготой или азимутом точки P . Вторая координата

называется полярным углом ρ и представляет собой угловое расстояние от северного полюса до точки P , отложенное вдоль меридиана, на котором расположена эта точка. Азимут ϕ и полярный угол ρ однозначно определяют положение произвольной точки на сфере проекций.

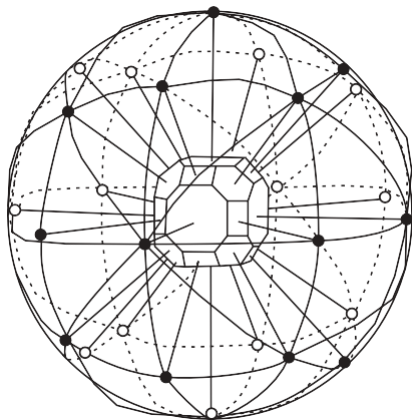


Рис. 1. Сферическая проекция кристалла

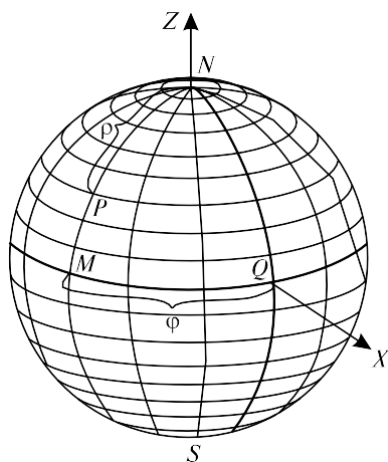


Рис. 2. Сферическая система координат:
 Z – полярная ось; X – азимутальная ось;
 P – произвольная точка на поверхности сферы
с угловыми координатами ϕ и ρ ;
 N и S – северный и южный полюсы соответственно;
 Q – точка на экваторе с $\phi = 0$

Сферическая проекция удобна, но для практического применения ее лучше спроектировать на плоскость. Для этого используются стереографическая, гностереографическая и гномоническая проекции.

Стереографическая проекция. Принцип построения стереографической проекции показан на рис. 3.

Для построения стереографической проекции прямой OA переносим ее параллельно самой себе так, чтобы она прошла через центр сферы проекций. Затем продолжим прямую до пересечения со сферой проекций (точка a) и соединим точку пересечения a с точкой S . Точка пересечения луча Sa с плоскостью проекций является стереографической проекцией прямой OA (точка a_1).

Для построения стереографической проекции плоскости необходимо соединить каждую точку окружности, по которой данная плоскость пересекается со сферой проекций с полюсами N или S . Пересечение отрезков с плоскостью проекций даст множество точек, которое и является стереографической проекцией плоскости (рис. 4).

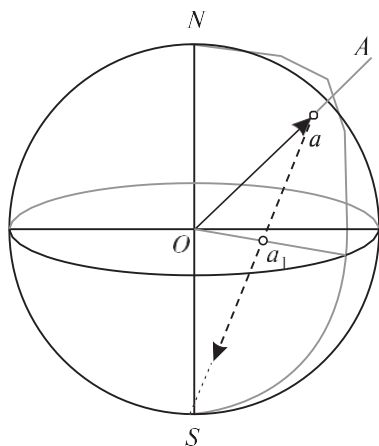


Рис. 3. Построение стереографической проекции прямой

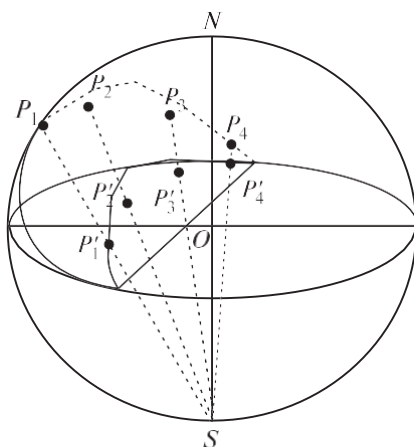


Рис. 4. Построение стереографической проекции плоскости

В общем случае стереографическая проекция плоскости – это дуга большого круга. В частном случае, если плоскость перпендикулярна плоскости проекций, стереографическая проекция является диаметром

круга проекций.

Гномостереографическая проекция. Чтобы получить гномостереографическую проекцию, берется кристалл, строится его полярный комплекс, который и проецируется на плоскость проекции. Для гномостереографической проекции плоскостью служит та же экваториальная плоскость сферы проекций P , что и для стереографической проекции. Гномостереографическая проекция кристалла представляет собой совокупность стереографических проекций нормалей к граням кристалла.

Гномостереографической проекцией плоскости является точка. Гномостереографические проекции направлений изображаются дугами больших кругов.

Горизонтальные грани проецируются в центр круга проекций, вертикальные находятся на круге проекций, а наклонные грани – внутри круга проекций.

Гномоническая проекция. Эта проекция широко используется в рентгеноструктурном анализе. Принцип построения гномонической проекции такой же, как и гномостереографической. Разница заключается в том, что плоскость проекций располагается касательно к сфере проекций, а точка зрения находится в ее центре. На рис. 5 приведены соотношения между гномонической, стереографической и гномостереографической проекциями.

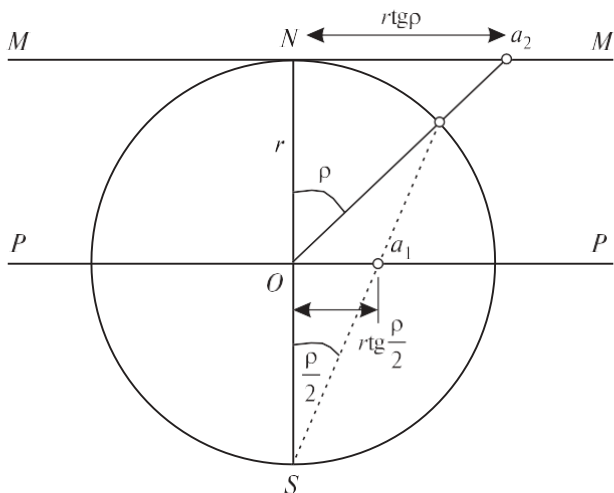


Рис. 5. Соотношения между гномонической, стереографической и гномостереографической проекциями

Сетка Вульфа представляет собой совокупность стереографических проекций меридианов и параллелей на вертикальную меридиональную плоскость, проходящую через полюсы N, S . Для построения данной сетки точку зрения помещают на экваторе (радиус сетки – 10 см, цена деления – 2°) (рис. 6).

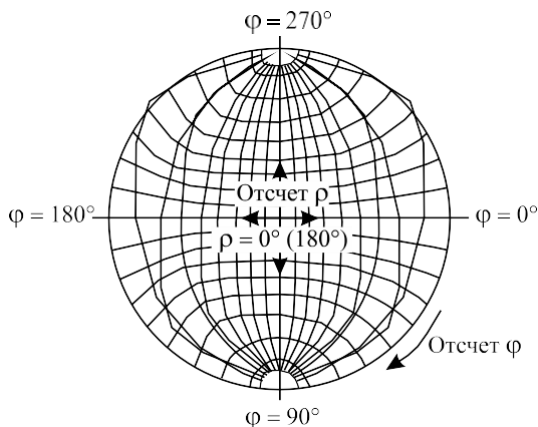


Рис. 6. Сетка Вульфа и направления отсчета сферических координат

Все построения проводятся на кальке, наложенной на сетку. Центр сетки отмечается на кальке точкой, а у правого конца горизонтального диаметра сетки ставится небольшая черточка, проведенная вне круга, – нулевой индекс для долгот 0.

Рассмотрим примеры решения некоторых кристаллографических задач с помощью сетки Вульфа.

Задача 1. Построить стереографическую проекцию направления, заданного сферическими координатами φ и ρ .

Изображаем стереографическую проекцию направления A с координатами $\varphi = 122^\circ$ и $\rho = 37^\circ$: $A(122^\circ, 37^\circ)$.

1. Накладываем кальку на сетку, проводим окружность диаметром 20 см, ставим центральную точку и черточку для нулевого индекса 0_φ .

2. От 0_φ отсчитываем по часовой стрелке долготу $\varphi = 122^\circ$ и делаем отметку на внешнем круге.

3. Вращением кальки совмещаем эту отметку с концом ближайшего диаметра сетки.

4. От центра сетки отсчитываем полярное расстояние $\rho = 37^\circ$ в сторону отметки и наносим искомую точку a небольшим кружком.

5. Возвращаем кальку в исходное положение. Точка *a* является искомым стереографическим проекцией направления *A*.

Изобразите стереографические проекции направлений *B* (309° , 55°), *C* (51° , 68°), *D* (205° , 90°). Для точек нижней полусферы полярные расстояния превышают 90° . Такие ρ отсчитываются от центра до круга проекций и далее назад от круга проекций к центру сетки. Получающиеся при этом проекции отмечаются крестиками (например, стереографическая проекция направления *E* (267° , 124°)).

Задача 2. Определить сферические координаты направления, заданного стереографической проекцией.

1. Вращением кальки приводим заданную точку (например, *a*) на ближайший диаметр сетки. От центра сетки до точки *a* отсчитываем ρ и отмечаем вспомогательной точкой на круге проекций конец диаметра, в направлении которого лежит точка *a*.

2. Приводим кальку в исходное положение и по кругу проекций отсчитываем ρ от нулевого индекса по часовой стрелке до вспомогательной точки.

Задача 3. Провести дугу большого круга через заданные стереографические проекции двух направлений.

Проводим дугу большого круга через проекции *a* и *b* направлений *A* (122° , 37°) и *B* (309° , 55°).

1. Вращением кальки добиваемся того, чтобы заданные точки *a* и *b* оказались на одной из меридиональных дуг сетки Вульфа.

2. Найденную дугу обводим карандашом и возвращаем кальку в исходное положение.

3. Проводим дугу большого круга через проекции *c* и *d*.

Задача 4. Измерить угол между двумя направлениями, заданными их стереографическими проекциями (например, между направлениями *A* и *B*).

1. Вращением кальки совмещаем точки *a* и *b* с меридиональной дугой сетки.

2. Отсчитываем по меридиональной дуге количество градусов, заключенных между точками *a* и *b*.

Задача 5. Найти полюс дуги большого круга, заданной на стереографической проекции (полюс – точка, отстоящая от всех точек дуги на 90°).

Находим полюс дуги *ab*.

1. Вращением кальки совмещаем дугу *ab* с соответствующей меридиональной дугой сетки.

2. Отсчитываем по горизонтальному диаметру сетки от точки пересечения заданной дуги с этим диаметром в сторону центра сетки 90°

и отмечаем найденную точку P_{ab} . Если заданная дуга ab – стереографическая проекция грани, то полюс дуги P_{ab} – стереографическая проекция направления, перпендикулярного к ней (или гномостереографическая проекция этой грани).

Задача 6. По заданному полюсу найти дугу большого круга.

1. Вращением кальки приводим заданный полюс на горизонтальный диаметр сетки.

2. Отсчитываем по горизонтальному диаметру в направлении центра сетки 90° и обводим проходящую здесь меридиональную дугу.

Отметим, что решения задач 5 и 6 содержат механизм перехода от стереографической проекции к гномостереографической и обратно.

ЗАДАНИЯ

В таблице приведены измеренные на гониометре сферические координаты граней кристалла.

Грань	$\varphi, ^\circ$	$\rho, ^\circ$
1	0	0
2	11	42
3	101	42
4	191	42
5	281	42
6	56	90
7	146	90
8	236	90
9	326	90

1. Изобразить гномостереографические и стереографические проекции всех граней (задачи 1 и 6).

2. Измерить углы между гранями (задача 4).

3. Изобразить стереографические и гномостереографические проекции ребер (задачи 3 и 5).

4. Найти сферические координаты ребер (задача 2).

5. Измерить углы между ребрами (задача 4).

Соответствующие построения для граней и ребер выполнять карандашами разного цвета.

Контрольные вопросы

1. Чем является и как строится стереографическая проекция прямой? Как расположены в плоскости проекций стереографические проекции вертикальных, горизонтальных и наклонных прямых?
2. Чем является и как строится стереографическая проекция плоскости? Как расположены в плоскости проекций стереографические проекции вертикальных, горизонтальных и наклонных плоскостей?
3. Что такое гномостереографическая проекция прямой; плоскости?
4. Что такое сетка Вульфа?
5. Как отсчитываются сферические координаты φ и ρ ?
6. Как построить гномостереографическую проекцию грани, имея ее стереографическую проекцию?
7. В чем преимущества стереографических проекций перед другими видами проекций?

Список литературы

- Кристаллография. Лабораторный практикум / под ред. Е. В. Чупрунова. М. : Физматлит, 2005. 412 с.
- Попенко, Н. И., Железнякова, А. В. Кристаллография. Лабораторный практикум / Н. И. Попенко, А. В. Железнякова. М. : МИЭТ, 2010. 76 с.
- Попов, Г. М. Кристаллография / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. М. : Высш. шк., 1972. 356 с.
- Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. М. : Высш. шк., 1984. 376 с.

Основные свойства кристаллов

Цель: освоить методику построения гномостереографических проекций кристаллов по углам между нормальными к граням.

Ориентировка направлений и плоскостей в решетке определяется кристаллографическими индексами. Кристаллографическими индексами плоскости (грани) называют три взаимно простых целых числа h, k, l , обратно пропорциональных числу осевых единиц m, n, p (параметров решетки), отсекаемых плоскостью на координатных осях X, Y, Z (рис. 1). Три индекса, записанные в круглых скобках – (hkl) , представляют собой символ грани. Совокупность симметрично эквивалентных граней записывается в фигурных скобках – $\{hkl\}$. Чтобы найти индексы плоскости, необходимо определить отрезки, отсекаемые данной плоскостью на осях X, Y, Z , взять обратные величины, привести отношения этих обратных значений к общему знаменателю и отбросить его. Оставшиеся числители и есть индексы плоскости (индексы Миллера). Плоскости, параллельные какой-либо координатной оси (отсекаемый отрезок равен ∞), имеют соответствующий индекс, равный нулю.

На рис. 1 приведены индексы Миллера для основных плоскостей кубического кристалла.

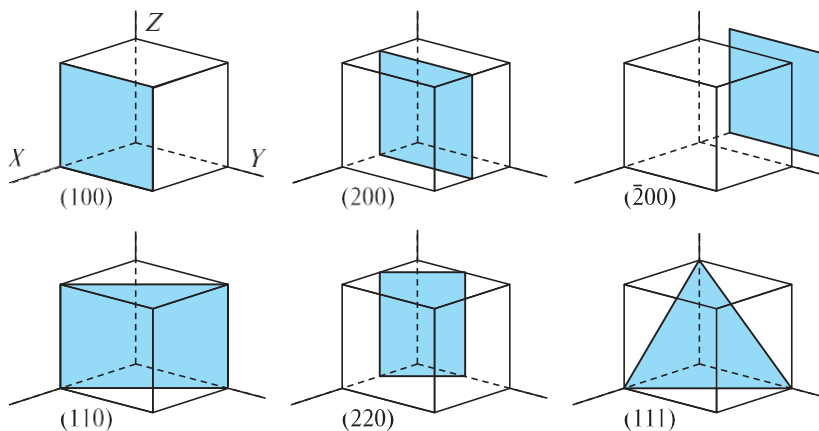


Рис. 1. Индексы Миллера для основных плоскостей кубического кристалла

Для определения кристаллографических индексов направления необходимо перенести его параллельно самому себе в начало координат; найти координаты ближайшего узла (лежащего на данном направлении) в единицах параметра решетки и записать их в квадратных скобках, например $[100]$. Это и есть индексы направления. Полная система эквивалентных направлений обозначается $\langle uvw \rangle$. В кубических кристаллах направление $[hkl]$ перпендикулярно плоскости (hkl) .

Стандартной проекцией называется стереографическая проекция полюсов всех важнейших плоскостей кристалла, на которой изображены плоскости с малыми индексами. Точки на проекции обозначают выходы нормалей к плоскостям, индексы которых обозначены цифрами около точек.

На рис. 2, а приведена стандартная проекция кубического кристалла и схема ее построения (рис. 2, б). Оси X и Y кристалла лежат на плоскости проекции, поэтому полюсы плоскостей (100) и (010) расположены на основном круге. Ось Z перпендикулярна к плоскости проекции, поэтому полюс плоскости (001) находится в центре этого круга.

Для построения стандартной проекции кубического кристалла можно воспользоваться тем, что направление $[hkl]$ перпендикулярно плоскости (hkl) и угол между нормальными к плоскостям равен углу между плоскостями.

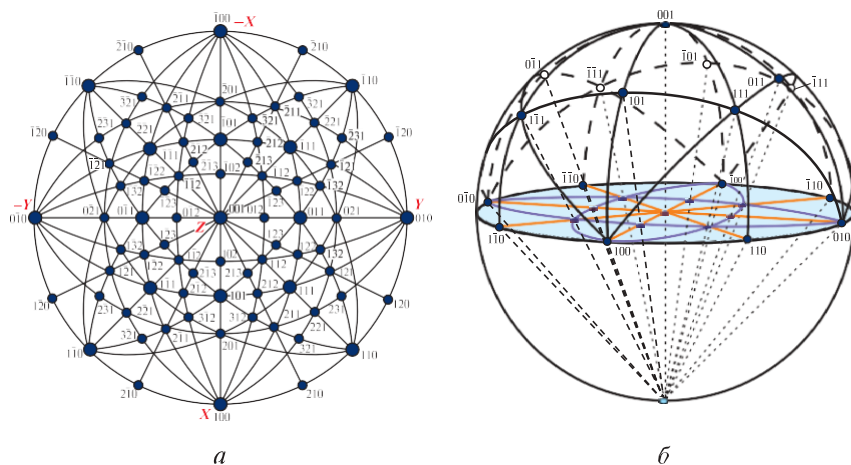


Рис. 2. Стандартная проекция кристалла кубической системы (а) и схема ее построения (б)

Углы между плоскостями рассчитываются по следующей формуле:

$$\cos\varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}},$$

где h_i, k_i, l_i – индексы плоскостей.

В качестве примера рассмотрим построение стандартной проекции кубического кристалла с полюсом [001] в центре проекции.

Совместим кальку с сеткой Вульфа так, чтобы центр сетки совпадал с направлением (полюсом) [001], вертикальный и горизонтальный диаметры обозначим на кальке [100] и [010] соответственно. По данным рассчитанной таблицы построим проекцию плоскости (110). Проекция (110) лежит на внешнем круге, так как [001] и [110] перпендикулярны.

Найдя на сетке Вульфа точку, которая отстоит от осей [100] и [010] на 45° , получим гномостереографическую проекцию плоскости (110). Для построения проекции плоскости (111) необходимо найти направление, удаленное от направлений (полюсов) [100], [010] и [001] на угол $\approx 55^\circ$ (точка $54,74^\circ$). Наложим кальку с проекцией на сетку Вульфа так, чтобы выход направления [100] совпадал с южным полюсом сетки. Проведем линию (широтный круг), соответствующую точкам, удаленным на 55° от полюса. Затем повернем кальку так, чтобы с южным полюсом сетки совпал выход направления [010], и снова проведем линию, соответствующую углу 55° от полюса. Точка пересечения линий – проекция плоскости (111) (или направления [111]).

Совокупность граней, пересекающихся в параллельных ребрах, называется зоной или поясом. Прямая в кристалле, параллельная всем граням данной зоны, т. е. параллельная ребрам, по которым пересекаются грани зоны, называется осью зоны.

Проекция зоны – это стереографическая проекция плоскости (дуга окружности), перпендикулярная к оси зоны, соответственно – ко всем граням зоны. Гномостереографические проекции всех граней данной зоны ложатся на эту дугу.

Зону и ее проекцию определяют две пересекающиеся (непараллельные) грани.

Символ зоны – это символ ребра, по которому пересекаются любые две грани. Существует простое соотношение между индексами ребра и грани, проходящей через ребро. Пусть (hkl) – символ грани, а $[rst]$ – символ ребра. Тогда $hr + ks + lt = 0$, т. е. сумма произведений индексов ребра на соответствующие индексы грани, параллельной ребру, равна нулю.

Отсюда легко установить зависимость между символами граней $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и символом ребра их пересечения $[rst]$, т. е. символом зоны, в которой лежат обе грани:

$$r:s:t = (k_1l_2 - l_1k_2):(l_1h_2 - h_1l_2):(h_1k_2 - k_1h_2).$$

Для ускорения вычислений удобно пользоваться перекрестным умножением. Два символа, по которым определяется третий, записываются по два раза друг под другом, как это сделано ниже:

$$\frac{\begin{array}{c|c|c} h_1 & k_1l_1h_1k_1 & l_1 \\ \times & \times & \times \\ h_2 & k_2l_2h_2k_2 & l_2 \end{array}}{(k_1l_2 - l_1k_2):(l_1h_2 - h_1l_2):(h_1k_2 - k_1h_2)} = r:s:t.$$

Крайние индексы отделяются чертой и не участвуют в дальнейших вычислениях. Затем перемножаются все индексы, соединенные черточками. Отношение разностей полученных произведений равно отношению искомых индексов.

В случае кристаллов других сингоний необходимо учитывать соотношение параметров кристаллической решетки и углов между ее ребрами (прил. 1, 6).

ЗАДАНИЯ

1. Рассчитать углы между плоскостями, индексы которых приведены ниже, и каждой из плоскостей:

а) (100) и (010) ;

б) $(1\bar{1}0)$ и $(00\bar{1})$;

в) (110) и (112) .

Индексы плоскостей (h_kl_i) : 100, 201, 301, 101, 102, 103, 012, 013, 011, 021, 031, 010, 115, 113, 112, 111, 221, 331, 110, 123, 313, 212, 121, 131, 151, 133, 122, 211, 311, 511, 310, 210, 120, 130.

Данные занести в таблицу.

$h_i k_i l_i$	$\varphi, ^\circ$					
	(100)	(010)	(110)	(001)	(110)	(112)
100						
201						
301						
...						

2. Построить гномостереографическую проекцию кубического кристалла. В ее центр поместить направление:

а) $[001]$;

б) $[110]$;

в) $[111]$.

3. Построить полную гномостереографическую проекцию кристалла, учитывая порядок оси симметрии.

4. Провести проекции зон, в точках пересечения которых находятся наиболее часто встречающиеся грани, т. е. грани с наиболее простыми индексами.

5. Найти зоны, символы которых равны $[011]$, $[111]$, $[010]$, $[001]$.

6. Определить индексы зон, содержащих грани:

а) (311) , (122) ; г) (100) , (010) ; ж) (312) , (021) ;

б) (021) , (013) ; д) (123) , (110) ; з) (001) , (111) ;

в) (111) , (212) ; е) (210) , (210) ; и) (010) , (113) .

7. Построить гномостереографическую проекцию тетрагонального кристалла. В ее центр поместить направление $[001]$.

8. Построить гномостереографическую проекцию кристалла указанной преподавателем сингонии.

Контрольные вопросы

1. Что такое гномостереографическая проекция плоскости? Как она строится?
2. В каких случаях гномостереографические проекции плоскостей совпадают со стереографическими проекциями осей симметрии?
3. Что такое стандартная проекция кристалла?
4. Что называется зоной; поясом; осью зоны?
5. Что называется проекцией зоны; полюсом зоны?
6. Как определить символ зоны?

Список литературы

Келли, А. Кристаллография и дефекты в кристаллах / А. Келли, Г. Гровс. М. : Мир, 1974. 504 с.

Кристаллография. Лабораторный практикум / под ред. Е. В. Чупрунова. М. : Физматлит, 2005. 412 с.

Попов, Г. М. Кристаллография / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. М. : Высш. шк., 1972. 356 с.

Симметрия внешних форм кристаллов

Цель: познакомиться с элементами симметрии кристаллических многогранников и построить их проекции с помощью сетки Вульфа.

Симметрия – это важнейшее свойство кристалла. Конкретный вид симметрии кристалла определяет спектр его физических свойств.

Симметричной называется такая фигура, отдельные части которой мысленно могут быть совмещены друг с другом посредством симметрического преобразования.

Симметрическим называется такое преобразование, в результате которого все равные части фигуры совмещаются друг с другом и фигура совмещается сама с собой.

Каждому симметрическому преобразованию соответствует некоторый геометрический образ, называемый элементом симметрии.

В кристаллических многогранниках встречаются простые элементы симметрии: центр симметрии (центр инверсии), плоскость симметрии и ее оси (поворотные), а также сложные элементы – инверсионные оси.

Для элементов симметрии обычно используются две системы обозначений (табл. 1, прил. 2):

- 1) международная символика (обозначение Германа – Могена), принятая Интернациональным союзом кристаллографов;
- 2) символика, основанная на формулах симметрии (обозначение Браве).

Следует отметить, что обычно символика Браве не используется для описания симметрии кристаллических структур.

Центром симметрии (инверсии) называется точка, находящаяся внутри фигуры и характеризующаяся тем, что на любой прямой, проведенной через эту точку, на равных расстояниях по обе стороны от нее будут расположены одинаковые точки фигуры (см. табл. 1, рис. 1).

В кристалле, имеющем центр симметрии, каждой грани отвечает другая грань, равная и параллельная первой. Следовательно, обязательным условием наличия центра симметрии в кристалле является

присутствие в нем попарно параллельных граней. Если в кристалле есть хотя бы одна грань, не имеющая себе равной и параллельной, то в таком случае кристалл центра симметрии не имеет.

Таблица 1

Элементы симметрии конечных фигур и их обозначения

Название	Обозначение		Изображение по отношению к плоскости чертежа	
	Международный символ	По формуле симметрии	Перпендикулярное	Параллельное
Плоскость симметрии	m	P	$\parallel // =$	
Центр симметрии	$\bar{1}$	C	$C \cdot \bigcirc$	
Поворотные оси симметрии:	n	L_n		
двойная	2	L_2		
тройная	3	L_3		
четвертная	4	L_4		
шестерная	6	L_6		
Инверсионная ось симметрии:	$\bar{n}$	$L_{\bar{n}} = L_{in}$		
тройная	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{i3}$		
четвертная	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{i4}$		
шестерная	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{i6}$		

Плоскость симметрии (зеркального отражения) разделяет фигуру на две зеркально равные части (см. табл. 1, рис. 2). В кристаллическом многограннике плоскости симметрии могут отсутствовать или присутствовать в количестве от одной до девяти.

Осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый элементарный угол α фигура самосовмещается ($\alpha = 360^\circ/n$). Порядок оси симметрии n показывает, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси (см. табл. 1, рис. 3).

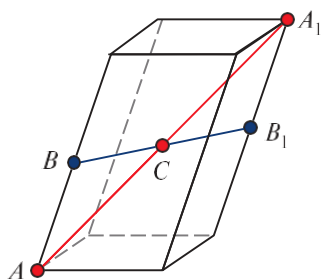


Рис. 1. Центр симметрии

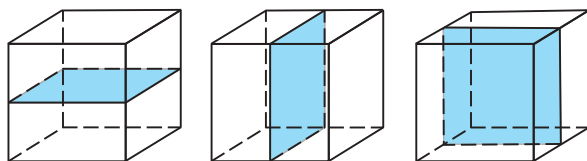


Рис. 2. Плоскости симметрии

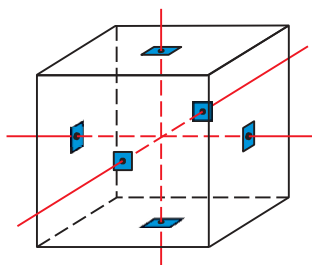


Рис. 3. Оси симметрии

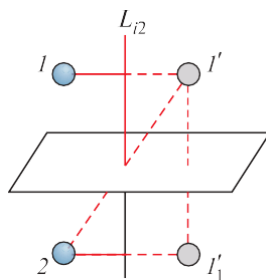


Рис. 4. Инверсионная ось симметрии L_2

Инверсионной осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на элементарный угол с последующим отражением в центре симметрии фигура самосовмещается (рис. 4).

Класс (вид) симметрии – это полная совокупность элементов симметрии кристаллического многогранника.

Взаимосвязь между элементами симметрии рассматривается в теоремах об их сложении. Знание теорем оказывает ощутимую помощь при отыскании элементов симметрии у многогранников. Ниже приводятся теоремы без доказательств, поскольку доказательства содержит любой учебник по кристаллографии.

Теорема 1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии есть простая ось симметрии, равнодействующая этих плоскостей. Элементарный угол поворота данной оси вдвое больше угла между плоскостями. На рис. 5 плоскости симметрии m и m' перпендикулярны к плоскости чертежа. Угол между плоскостями равен α . В результате отражения асимметричной фигуры в m она из положения 1 перемещается в положение 2. Последующее отражение в m' переводит ее в положение 3. Из рисунка видно, что фигура из положения 1 может быть переведена в положение 3 поворотом на угол 2α вокруг линии пересечения плоскостей симметрии. Значит, линия пересечения m и m' является осью симметрии с элементарным углом поворота 2α .

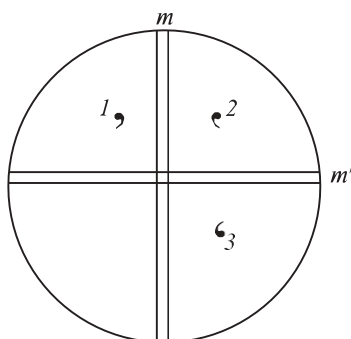


Рис. 5. Иллюстрация к теореме 1

Остальные теоремы предлагается проиллюстрировать с помощью кристаллографических проекций самостоятельно.

Теорема 2. При наличии двух пересекающихся осей симметрии присутствует третья ось симметрии, равнодействующая их и проходящая через точку пересечения.

Теорема 3.

1. При наличии центра инверсии C и четной оси L_{2n} перпендикулярно последней проходит плоскость симметрии (см. рис. 4).

2. При наличии центра инверсии C и проходящей через него плоскости симметрии перпендикулярно последней находится четная ось симметрии.

3. При наличии четной оси симметрии L_{2n} и перпендикулярной к ней плоскости симметрии всегда присутствует центр инверсии.

Следствие из теоремы 3. При наличии центра инверсии сумма четных осей равна сумме плоскостей симметрии, причем каждая четная ось перпендикулярна плоскости симметрии.

Теорема 4. В присутствии оси симметрии порядка n и перпендикулярной к ней двойной оси L_2 всегда имеется n осей L_2 .

Теорема 5. В присутствии оси симметрии порядка n и плоскости симметрии, проходящей вдоль этой оси, имеется всего n таких плоскостей.

Разнообразие симметрии кристаллических многогранников исчерпывается 32 видами симметрии (табл. 2).

Вывод нижеприведенных видов симметрии основан на использовании теорем о взаимодействии элементов симметрии и производится по следующим схемам:

1) примитивные: с единичным направлением (единичным называется единственное, неповторяющееся направление в кристалле; симметрично-равные направления выводятся одно из другого с помощью элементов симметрии) совмещаются оси симметрии (для многогранников, не имеющих единичного направления, в качестве примитивного вида симметрии выбирается совокупность осей тетраэдра $3L_24L_3$);

2) центральные: к примитивным видам симметрии добавляется центр инверсии;

3) планальные: к примитивным видам симметрии добавляется плоскость симметрии, проходящая вдоль оси симметрии;

4) аксиальные: к примитивным видам симметрии добавляется ось второго порядка, перпендикулярная оси симметрии;

5) планаксиальные (или аксиально-центральные): к аксиальным видам симметрии добавляется центр инверсии;

6) инверсионно-примитивные: с единичным направлением совмещаются инверсионные оси;

7) инверсионно-планальные: к инверсионно-примитивным видам симметрии добавляется плоскость симметрии, проходящая вдоль оси симметрии.

32 вида симметрии

Таблица 2

Низшая			Категория	
Ромбическая	Моноклиная	Триклинная	Сингония	
		(1)	Примитивный	Вид симметрии
		C (1)	Центральный	
$L_2 2P$ (mm2)	P (m)		Планальный	
$3L_2$ (222)	L_2 (2)		Аксиальный	
$3L_2 3PC$ (mmm)	$L_2 PC$ (2/m)		Планак- сиальный	
			Инверсионно- примитивный	
			Инверсионно- планальный	

Высшая	Средняя		
	Гексагональная	Тетрагональная	Тригональная
Кубическая	L_6 $3L_24L_3$ (23)	L_4 L_4PC (4)	L_3 (3)
	L_6PC $(6/m)$	L_4PC $(4/m)$	L_3C $(\bar{3})$
	L_6P $(6mm)$	L_4P $(4mm)$	L_3P $(3m)$
	L_6L_2 (622)	L_4L_2 (422)	L_3L_2 (32)
	L_6L_27PC $(6/mmm)$	L_4L_25PC $(4/mmm)$	L_3L_23PC $(\bar{3}m)$
	L_6 $(=L_3P)$ $(\bar{6})$	L_{14} $(\Rightarrow L_2)$ $(\bar{4})$	
	L_63L_23P $(=L_33L_24P)$ $\bar{6}2m$	L_42L_22P $(\Rightarrow 3L_22P)$ $(\bar{4}2m)$	

Тридцать два вида симметрии делятся на семь сингоний, объединяющих группы видов симметрии с одним или несколькими сходными элементами симметрии при одинаковом числе единичных направлений. Сингонии объединяются в три категории, характеристика которых дана в табл. 3.

Таблица 3

Кристаллографические сингонии и их характеристика

Категория	Сингония	Число единичных направлений	Характерные элементы симметрии	Соотношение между периодами элементарной ячейки	Углы между осями
Низшая (нет осей порядка выше 2)	Три- клинная	Все	$C (\bar{1})$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	Моно- клинная	Мно- жество	$P (m)$ $L_2 (2)$ $L_2 PC (2/m)$		$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
	Ромби- ческая	Три	$L_2 2P (mm2)$ $3L_2 (222)$ $3L_2 3PC (mmm)$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Средняя (одно единичное направление, совпадающее с единственной осью порядка выше 2)	Триго- нальная	Одно	$L_3 (3)$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	Тетраго- нальная	Одно	L_4 или $L_{i4} (4, \bar{4})$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Гексаго- нальная	Одно	L_6 или $L_{i6} (6, \bar{6})$		$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Высшая (присутствует несколько осей порядка выше 2)	Кубиче- ская	—	$4L_3$ (3 на втором месте в формуле)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Международный символ вида симметрии складывается из символов лишь некоторых характерных элементов симметрии, входящих в формулу симметрии. Полная формула легко может быть выведена из международного символа с учетом приведенных выше теорем взаимодействия элементов симметрии и правил записи ее международных символов. Так, символ nm означает, что плоскость симметрии m проходит вдоль оси n -го порядка и, согласно теореме 5, общее число плоскостей должно быть n . В символе n/m плоскость m перпендикулярна оси n , и, по теореме 3, если n – четное, имеется еще центр симметрии. Символ $n2$ означает, что ось второго порядка перпендикулярна оси n , а из теоремы 4 следует, что число осей второго порядка равно n .

В символах видов средней категории на первой позиции стоит главная ось симметрии, на второй – координатные элементы симметрии, на третьей – диагональные. Например, символ $4mm$ означает: ось четвертого порядка (ось L_4), две координатные плоскости симметрии (XOZ и YOZ) и две плоскости симметрии, проходящие через ось Z и биссектрисы углов между осями X и Y .

В видах симметрии высшей категории в международном символе сначала записывается символ трех одинаковых элементов симметрии, располагающихся в трех взаимно перпендикулярных (координатных) направлениях ($3L_2$, $3L_4$ -или $3L_4$), или плоскостей симметрии; затем пишется цифра 3, указывающая, что содержится $4L_3$, расположенных как пространственные диагонали в кубе; наконец, приводятся элементы симметрии (если они имеются) в диагональном направлении (так, в виде 432 – шесть осей L_2).

В видах симметрии низшей категории преимущество отдается плоскостям симметрии (при их отсутствии записываются оси симметрии).

Ниже приведены схемы формирования международных символов некоторых видов симметрии:

$$1) \underset{4}{L} \underset{2}{4L} \underset{4}{5PC} = \underset{4}{L^B} \underset{4}{4L^\Gamma} \underset{2}{1P^\Gamma} \underset{4}{4P^B} \quad C = 4/mmm;$$

$$2) \underset{4}{3L_4} \underset{3}{4L_3} \underset{2}{6L_2} = 432;$$

$$3) \underset{m}{3L_4} \underset{4}{4L_3} \underset{3}{6L_2} \underset{2}{9PC} = \underset{m}{3P_{\text{коорд}}} \underset{4}{3L} \underset{3}{4L} \underset{2}{6L} \underset{m}{6P} \quad C = m3m.$$

При построении графических проекций элементов симметрии используют условные изображения (см. табл. 1).

Рассмотрим несколько примеров.

1. Вывести формулу симметрии и построить стереографическую проекцию элементов симметрии вида симметрии $2/m$.

Цифра 2 указывает ось L_2 , $/m$ – перпендикулярную этой оси плоскость симметрии. По теореме 3, взаимодействие этих элементов симметрии вызывает появление центра симметрии C . Таким образом, искомая формула симметрии – L_2PC . Стереографическая проекция представлена на рис. 6.

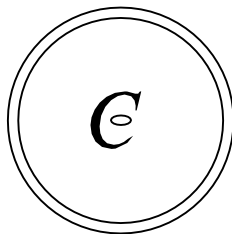


Рис. 6. Стереографическая проекция L_2PC

2. Построить проекцию элементов симметрии вида симметрии mmm .

Каждая плоскость симметрии расположена перпендикулярно координатному направлению. Поскольку данный вид симметрии относится к ромбической сингонии, то оси координат взаимно перпендикулярны (рис. 7, а). Линии пересечения плоскостей симметрии являются осями симметрии (теорема 1). Так как плоскости перпендикулярны, элементарный угол поворота равен $90^\circ \cdot 2 = 180^\circ$, следовательно, оси симметрии – второго порядка.

Наличие четных осей симметрии и перпендикулярных к ним плоскостей симметрии свидетельствует о присутствии центра симметрии C (теорема 3). В результате формула симметрии – $3L_23PC$ (рис. 7, б).

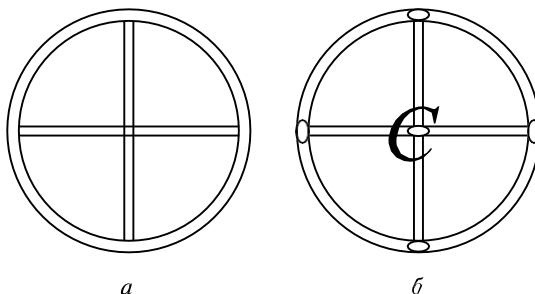


Рис. 7. Стереографическая проекция $3L_23PC$

3. Построить проекцию элементов симметрии вида симметрии $4/m\bar{m}m$. Цифра 4 указывает на наличие единственной (и вертикальной) оси симметрии L_4 , символ $/m$ означает, что перпендикулярно этой оси расположена горизонтальная плоскость симметрии. Третий и четвертый символы говорят о плоскостях, параллельных L_4 (рис. 8, а). Согласно теореме 5, вдоль L_4 проходят 4 плоскости симметрии, углы между которыми равны 45° (рис. 8, б).

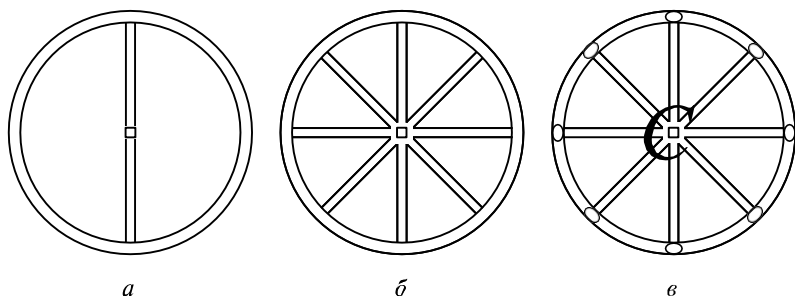


Рис. 8. Стереографическая проекция L_44L_25PC

В соответствии с теоремой 1 каждая линия пересечения вертикальной плоскости симметрии с горизонтальной является осью симметрии второго порядка. Кроме того, присутствие взаимно перпендикулярных осей четного порядка и плоскостей симметрии свидетельствует о наличии центра симметрии (теорема 3) (рис. 8, в).

Полная формула симметрии – L_44L_25PC .

ЗАДАНИЯ

1. Найти полную формулу симметрии планаксиального вида симметрии кубической сингонии $m\bar{3}m$ и с помощью сетки Вульфа построить стереографическую проекцию элементов симметрии этого вида:

- определить символы осей и плоскостей симметрии;
- в соответствии с правилами установки кристаллов кубической сингонии нанести на кальку координатные оси;
- рассчитать углы между координатными осями и другими осями симметрии, нанести проекции последних на кальку;
- построить проекции плоскостей симметрии, предварительно определив символ их полюсов;
- обозначить центр симметрии.

При расчете углов между направлениями использовать формулу

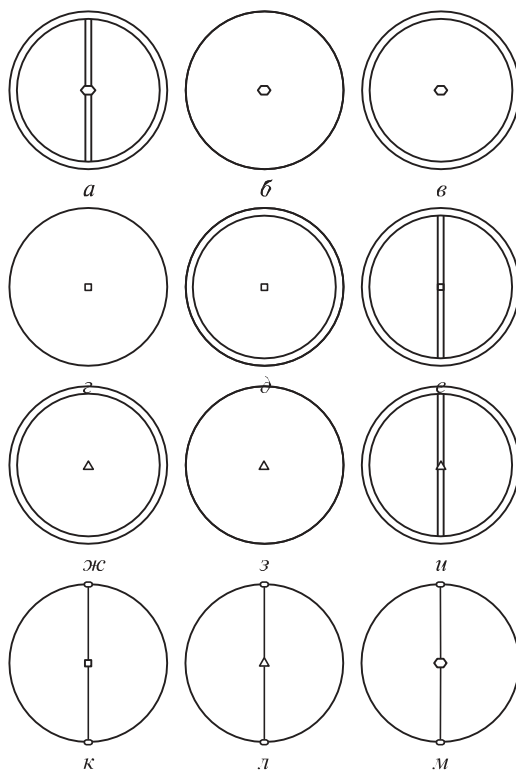
$$\cos\varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}},$$

где h_i, k_i, l_i – индексы плоскостей.

2. Определить полную формулу симметрии и построить соответствующие стереографические проекции элементов симметрии одного из следующих видов симметрии:

- | | | | |
|---------|-----------|-----------|---------|
| а) 32; | г) 3m; | ж) 4mm; | к) 4/m; |
| б) 23; | д) 6/mmm; | з) 4/mmm; | л) 6; |
| в) 422; | е) 3; | и) 222; | м) m3m. |

3. Дополнить на одной из приведенных на рисунке стереографических проекций недостающие элементы симметрии и записать международный символ полученного вида симметрии.



Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте действие элементов симметрии кристаллографических многогранников.
2. Какие оси симметрии возможны в многогранниках; в кристаллах?
3. Какие виды симметрии содержат центр симметрии; плоскости симметрии; только оси симметрии?
4. Объясните действие инверсионной оси симметрии.
5. Опишите взаимодействие элементов симметрии.
6. Как вывести 32 вида симметрии кристаллических многогранников?
7. Что называют сингонией? Дайте характеристику категорий сингоний.
8. Как обозначают виды симметрии?

Список литературы

- Кузьмичева, Г. М.* Основные разделы кристаллографии / Г. М. Кузьмичева. М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2002. 80 с.
- Попов, Г. М.* Кристаллография / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. М. : Высш. шк., 1972. 356 с.
- Шаскольская, М. П.* Кристаллография / М. П. Шаскольская. М. : Высш. шк., 1984. 376 с.

Простые формы многогранников

Цель: освоить методику вывода простых форм с помощью стереографических проекций элементов симметрии.

Нередко различные многогранники принадлежат к одному и тому же виду симметрии. Например, многогранники в виде куба и октаэдра, несмотря на резко отличную внешнюю форму, имеют одинаковые элементы симметрии: $m\bar{3}m$ ($3L_44L_36L_29PC$). Следовательно, при описании кристаллов недостаточно ограничиваться одними элементами симметрии, необходимо также принимать во внимание их внешний вид. Форма многогранника определяется не только количеством граней, но и их взаимным расположением, количеством сортов граней (отличающихся друг от друга по величине и очертаниям) и соотношением размеров граней разных сортов.

В любом выпуклом многограннике (см. таблицу) число вершин V , граней G и ребер P связано формулой Эйлера:

$$V + G = P + 2.$$

Характеристики правильных выпуклых многогранников

Многогранник	Число			Встречаемость в кристаллах
	вершин	граней	ребер	
Тетраэдр	4	4	6	+
Гексаэдр	8	6	12	
Октаэдр	6	8	12	
Икосаэдр	12	20	30	Только в квазикристаллах
Додекаэдр	20	12	30	

Для описания формы кристаллических многогранников, кроме представления об их симметрии, необходима классификация граней. В основе такой классификации лежит понятие о простой форме.

Все равные грани многогранника, т. е. грани, связанные друг с другом элементами симметрии, называются простой формой. Другими словами, простая форма — это многогранник, который может быть получен из одной грани с помощью элементов симметрии. Грани одной

простой формы должны быть одинаковыми по физическим и химическим свойствам, а в идеально развитом кристалле – также по очертаниям и величине. Число граней, входящих в одну простую форму, различно и изменяется от единицы (моноэдр) до 48 (гексаоктаэдр) в зависимости от вида простой формы.

Название простых форм в большинстве своем происходит от греческих слов: моноэдр (*mono* – ‘один’ и *hedra* – ‘грань’), диэдр (*di* – ‘два’), тетраэдр (*tetra* – ‘четыре’), гексаэдр (*hex* – ‘шесть’), октаэдр (*okto* – ‘восемь’), додекаэдр (*dodeka* – ‘двенадцать’). Прибавление к коренному слову приставки ди-, три- и других указывает на удвоение, утроение и т. д. числа граней. Вторая приставка указывает на форму отдельной грани. Например, название «пентагонтриоктаэдр» означает, что в октаэдре с утроенным числом граней последние имеют форму пятиугольников. Кроме того, в названиях простых форм используются греческие слова: *pinax* – ‘доска’, *scalenos* – ‘неравносторонний треугольник’.

В качестве примера простой формы рассмотрим октаэдр (рис. 1).

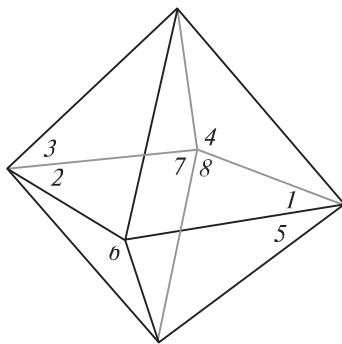


Рис. 1. Простая форма – октаэдр

Все грани такого многогранника связаны между собой элементами симметрии ($3L_44L_36L_29PC$) и выводятся из одной заданной грани: грани 2, 3, 4 можно получить из грани 1 путем поворотов последней вокруг вертикальной оси L_4 , нижние грани 5, 6, 7, 8 – из верхних с помощью отражения в горизонтальной плоскости симметрии.

Каждый класс симметрии характеризуется соответствующими простыми формами. Они могут быть общими и частными в зависимости от расположения исходной грани по отношению к элементам симметрии. Если она расположена косо, т. е. в общем положении, то и простая форма, полученная из нее, будет общей; если же параллельно или

перпендикулярно к элементам симметрии либо образует равные углы с двумя равными ее элементами, то получается частная простая форма.

Заметим, что чем меньше число элементов симметрии, проходящих через исходную грань, тем больше количество симметрично повторяемых граней у получающегося многогранника. Общая простая форма имеет максимально возможное для данного вида симметрии число граней.

В каждом виде симметрии может быть одна общая форма и несколько частных, поэтому класс симметрии обычно называют по общей форме. Одна и та же простая форма может встречаться в различных кристаллографических классах, но симметрия граней геометрически одинаковых простых форм в разных классах различна. Так, например, моноэдр имеет 10 разновидностей, гексагональная призма – 11, пинакоид – 21 и т. д. На реальных кристаллах это различие выступает при изучении физических свойств поверхностей граней и в первую очередь фигур их роста, растворения, травления и других особенностей скульптуры граней.

В качестве примера рассмотрим кубические кристаллы двух минералов: PbS – свинцовый блеск и FeS₂ – пирит (рис. 2, прил. 8). Грани этих кристаллов несут на себе разные системы штрихов, что соответствует различным классам симметрии: для FeS₂ – $3L_24L_33PC (m\bar{3})$, а для PbS – $3L_44L_36L_29PC (m\bar{3}m)$.

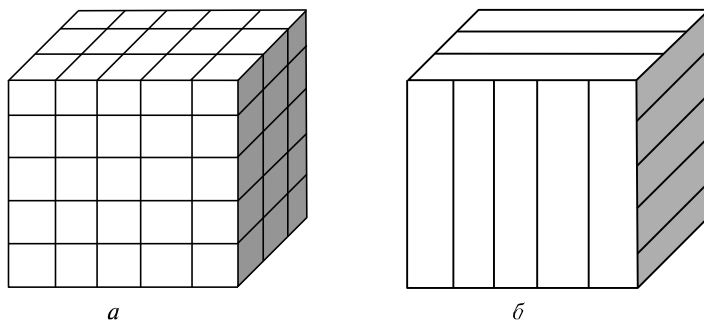


Рис. 2. Штриховка на гранях куба свинцового блеска (а) и пирита (б)

Простые формы подразделяются на открытые (не замыкающие пространство полностью): моноэдр, диэдр, пинакоид, призма, пирамида, и закрытые (замыкающие пространство полностью): дипирамида, ромбоэдр, трапецоэдр, гексаэдр, октаэдр, тетраэдр, скаленоэдр, додекаэдр и др.

Кристаллический многогранник не может быть образован одной открытой простой формой. Сочетание нескольких простых форм

в одном кристаллическом многограннике называется комбинацией простых форм. Она может состоять из двух или более простых форм. Все ее грани целиком не связываются элементами симметрии и, следовательно, могут быть различными по очертаниям, величине и другим свойствам.

Примером комбинации служит шестигранная пирамида. Шесть ее одинаковых треугольных граней, будучи связанными друг с другом элементами симметрии, представляют одну простую форму (гексагональную пирамиду). Эти грани могут быть получены вращением одной вокруг оси L_6 . Резко отличная по очертанию грань основания не выводится из предыдущих, т. е. принадлежит к другой простой форме – моноэдру. В результате получаем комбинацию, состоящую из двух простых форм.

В кристаллографии имеем всего 47 типов простых форм. Все они выводятся исходя из 32 видов симметрии. Комбинаций может быть бесконечное количество. Учет отличающихся по симметрии одинаковых простых форм (см. рис. 2) увеличивает их число до 146, учет правых и левых энантиоморфных форм повышает последнюю цифру до 193.

Энантиоморфными формами называются две равные фигуры, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, другими словами, несовместимые друг с другом путем переносов и поворотов. Различают правые и левые формы (рис. 3). Совместить энантиоморфно равные фигуры можно лишь посредством отражения.

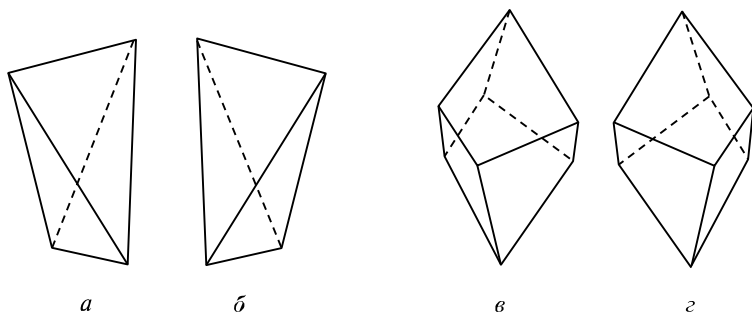


Рис. 3. Правые (а, в) и левые (б, г)
ромбические тетраэдры (а, б) и тригональные трапецоэдры (в, г)

Один и тот же минерал может быть представлен во множестве форм. Так, кальцит (CaCO_3) встречается приблизительно в 600 кристаллических формах и более чем в 2000 комбинаций этих форм (рис. 4).

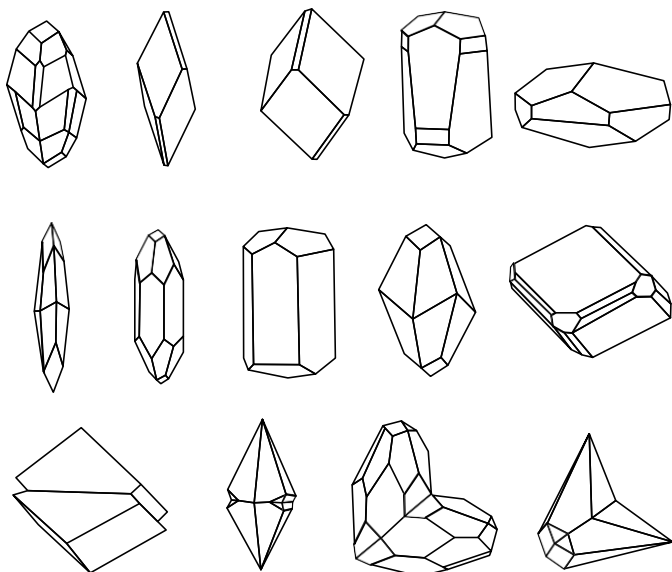


Рис. 4. Возможные комбинации простых форм кальцита

Для выяснения сущности вывода простых форм разберем несколько примеров.

В планальном виде симметрии моноклинной сингонии содержится лишь одна плоскость симметрии $m(P)$. Возможны три расположения исходной грани относительно этой плоскости:

а) грань перпендикулярна к m . При отражении в плоскости она совмещается сама с собой. В этом случае получаем простую форму, состоящую из одной грани, — моноэдр;

б) грань параллельна m . За счет отражения в плоскости симметрии получаем вторую грань, параллельную первой. Такие две равные и параллельные грани образуют простую форму — пинакоид;

в) грань расположена косо относительно m . После отражения получаем простую форму, состоящую из двух плоскостей, лежащих под углом друг к другу и связанных плоскостью симметрии, — диэдр.

Никаких иных ориентировок исходной грани представить нельзя, следовательно, в планальном виде моноклинной сингонии возможны простые формы трех типов: моноэдры, пинакоиды и диэдры.

Аналогично, по-разному ориентируя грани относительно элементов симметрии в 32 видах симметрии, можно вывести все простые формы кристаллов.

Большую помощь при выводе простых форм оказывают стереографические проекции. Взяв проекцию элементов симметрии одного из 32 видов и задав на ней какую-либо точку (проекцию нормали к грани), можно вывести все остальные точки, связанные с первой элементами симметрии. Все эти точки принадлежат одной простой форме, понятие о которой получаем по числу и взаимному расположению их на проекции.

В качестве примера вывода простых форм с помощью стереографических проекций рассмотрим планаксиальный вид ромбической сингонии – mmm ($3L_23PC$), элементы симметрии которого изображены на рис. 5.

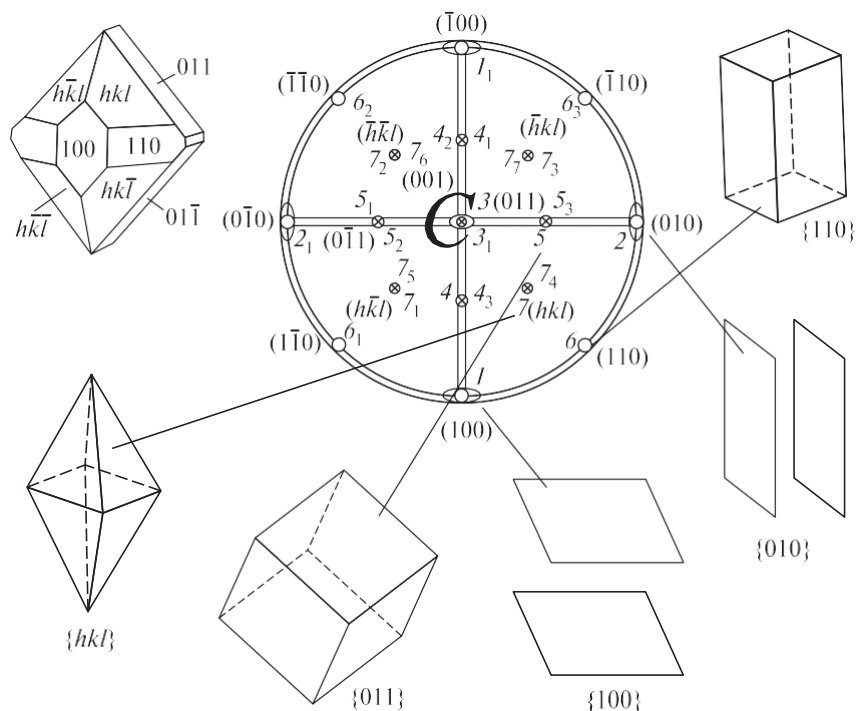


Рис. 5. К выводу простых форм планаксиального вида симметрии ромбической сингонии: некоторые простые формы кристаллов планаксиального вида симметрии ромбической сингонии и кристалл в аксонометрической и стереографической проекциях, представляющих комбинацию этих простых форм (частные простые формы: $\{100\}$ и $\{010\}$ – пинакоиды, $\{110\}$ и $\{011\}$ – ромбические призмы; общая закрытая форма – $\{hkl\}$ – ромбическая дипирамида)

Точка, соответствующая нормали к некоторой грани, может располагаться:

- а) на выходах двойных осей (случаи 1, 2, 3);
- б) на линиях, изображающих плоскости симметрии (случаи 4, 5, 6);
- в) внутри круга, но вне проекций осей и плоскостей симметрии (случай 7).

В случаях 1, 2 и 3 заданная грань, отражаясь в параллельной ей плоскости симметрии или в центре инверсии или же вращаясь на 180° вокруг оси L_2 , дает парную параллельную грань (для 1 выводим 1_1 , для 2 — 2_1 , для 3 — 3_1 , последняя грань располагается внизу и обозначается крестиком, в отличие от граней, расположенных в верхней части сферы проекций, которые обозначаются кружочками).

Каждая из таких трех пар граней, взятая отдельно, образует одну простую форму пинакоид (см. рис. 5).

В случаях 4, 5 и 6 из каждой заданной грани получается всего четыре грани. Разберем случай 4.

Отражаясь в вертикальной плоскости симметрии или вращаясь на 180° вокруг вертикальной двойной оси, грань 4 дает новую грань 4_1 .

Далее, отражаясь в горизонтальной плоскости или центре инверсии либо вращаясь вокруг одной из горизонтальных осей, грани 4 и 4_1 дают две нижние грани — 4_2 и 4_3 . В результате получаем простую форму, состоящую из четырех попарно параллельных граней, — ромбическую призму (см. рис. 5). К аналогичному решению придем и в случаях 5 и 6.

В случае 7 заданная грань, отражаясь в вертикальных плоскостях, дает грани $7_1, 7_2, 7_3$. Отражаясь в горизонтальной плоскости симметрии или в центре инверсии либо вращаясь вокруг горизонтальных осей L_2 , верхние четыре грани дают нижние грани $7_4, 7_5, 7_6, 7_7$. Получаем простую форму, состоящую из восьми граней — ромбическую дипирамиду (см. рис. 5).

Таким путем выведены типы простых форм, возможных в планаксиальном виде симметрии ромбической сингонии: пинакоиды, ромбические призмы и ромбические дипирамиды.

Таким образом, с помощью стереографических проекций элементов симметрии и гномостереографических проекций граней можно легко и наглядно вывести все простые формы, возможные в каждом виде симметрии.

Для построения гномостереографических проекций граней рассчитывают углы между плоскостями, используя для этого формулы

структурной кристаллографии. Для кристаллов кубической сингонии косинус угла между плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ находят по формуле

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

ЗАДАНИЯ

С помощью стереографических проекций вывести простые формы кристаллов планаксиального вида симметрии кубической сингонии $m\bar{3}m$:

а) на кальке при помощи сетки Вульфа нанести проекции элементов симметрии;

б) с помощью стереографической проекции элементов симметрии вывести простые формы, возможные в данном виде симметрии. В качестве исходных граней взять следующие:

$$1 - (111), 2 - (100), 3 - (110), \\ 4 - (210), 5 - (221), 6 - (112), 7 - (123).$$

Для построения гномостереографических проекций исходных граней рассчитать по вышеприведенной формуле углы между заданной гранью и (100) и (010) .

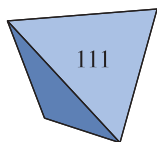
Данные занести в таблицу.

hkl	$\varphi, ^\circ$	
	(100)	(010)
111		
100		
110		
...		

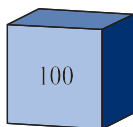
Гномостереографические проекции заданных граней нанести на кальку с проекцией элементов симметрии;

в) действием элементов симметрии с помощью сетки Вульфа раз-

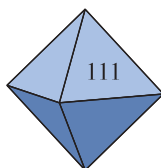
множить заданные грани.



Тетраэдр



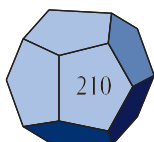
Гексаэдр



Октаэдр



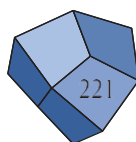
Ромбододекаэдр



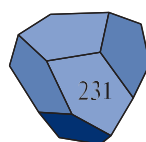
Пентагондodeкаэдр



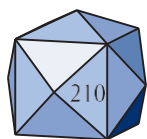
Тригонтри-тетраэдр



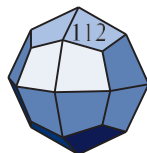
Тетрагонтри-тетраэдр



Пентагонтри-тетраэдр



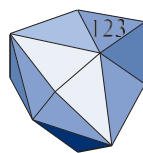
Тетрагексаэдр



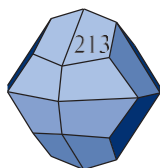
Тетрагонтриоктаэдр



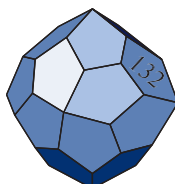
Тригонтриоктаэдр



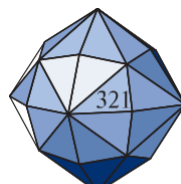
Гексатетраэдр



Дододекаэдр



Пентагонтриоктаэдр



Гексаоктаэдр

По числу и взаимному расположению точек (гномостереографических проекций), используя рисунок, определить полученные простые формы и изобразить их.

Контрольные вопросы

1. Что называется простой формой?
2. В чем отличие между частными и общими простыми формами?
3. Какие фигуры называются энантиоморфными?
4. Чем отличаются открытые и закрытые простые формы?
5. Что называется комбинацией простых форм?

6. В чем заключается принцип вывода всех простых форм, возможных в данном виде симметрии?

7. Каким символом обозначается полная совокупность граней, входящих в одну простую форму?

Список литературы

Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко ; под ред. В. С. Урусова. М. : КДУ, 2005. 589 с. : ил.

Загальская, Ю. Г. Геометрическая кристаллография / Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская, Ю. К. Егоров-Тисменко. М. : Изд-во МГУ, 1986. 168 с.

Попов, Г. М. Кристаллография / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. М. : Высш. шк., 1972. 356 с.

Розин, К. М. Практическая кристаллография / К. М. Розин, Э. В. Гусев. М. : МИСИС, 2005. 488 с.

Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. М. : Высш. шк., 1984. 376 с.

Кристаллическая решётка

Цель: познакомиться с особенностями построения обратной решетки для кристаллов различных сингоний.

Обратная решетка играет важную роль, поскольку позволяет математически просто описать условия протекания того или иного явления в кристалле.

В реальном пространстве любой вектор прямой решетки определяется выражением

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c},$$

где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ – векторы трансляции элементарной ячейки; n_1 , n_2 , n_3 – целые числа.

По аналогии вектор обратной решетки можно записать как

$$\mathbf{r}^* = m_1 \mathbf{a}^* + m_2 \mathbf{b}^* + m_3 \mathbf{c}^*,$$

где m_1 , m_2 , m_3 – целые числа; $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ – векторы трансляции элементарной ячейки в обратном пространстве.

На векторах $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ в обратном пространстве можно построить решетку так же, как в прямом пространстве.

При этом всегда справедливо следующее:

1) произведение вектора трансляции обратной решетки на вектор трансляции прямой решетки кратно 2π ;

2) вектор обратной решетки с индексами hkl перпендикулярен плоскостям прямой решетки с теми же индексами Миллера. Длина вектора обратной решетки равна обратному межплоскостному расстоянию.

Каждая точка в обратном пространстве соответствует семейству плоскостей в реальном пространстве (в решетке Браве). Любой кристаллографической плоскости отвечает набор векторов обратной решетки, при этом коэффициенты разложения кратчайшего вектора по единичным векторам обратной решетки являются индексами плоскости, что следует из определения плоскости с помощью векторов решетки. При этом следует отметить, что кристаллические плоскости (hkl), соответствующие

векторам обратной решетки, не обязательно совпадают с плоскостями в реальном пространстве.

Векторы обратной решетки можно выразить через векторы базиса решетки в прямом пространстве как

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{a[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{a}^* \text{ ортогонален к } \mathbf{b} \text{ и } \mathbf{c},$$

$$\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{b[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}, \mathbf{b}^* \text{ ортогонален к } \mathbf{c} \text{ и } \mathbf{a},$$

$$\mathbf{c}^* = 2\pi \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{c[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}, \mathbf{c}^* \text{ ортогонален к } \mathbf{a} \text{ и } \mathbf{b}.$$

где $a[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ – объем элементарной ячейки V .

Отсюда следует, что

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a}^* \mathbf{a} = 2\pi, & \mathbf{a}^* \mathbf{b} = 0, & \mathbf{a}^* \mathbf{c} = 0, \\ \mathbf{b}^* \mathbf{b} = 2\pi, & \mathbf{b}^* \mathbf{c} = 0, & \mathbf{b}^* \mathbf{a} = 0, \\ \mathbf{c}^* \mathbf{c} = 2\pi, & \mathbf{c}^* \mathbf{a} = 0, & \mathbf{c}^* \mathbf{b} = 0. \end{array}$$

В кристаллографии иногда опускают коэффициент 2π .

Решетка, построенная на векторах трансляций $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$, называется обратной решеткой, а $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – векторами обратной решетки.

Углы между векторами трансляции $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ обозначают α, β, γ , при этом угол α – это угол между $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, β – между $\mathbf{c}$ и $\mathbf{a}$, γ – между $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$.

Угловые параметры ячеек прямой и обратной решетки связаны между собой следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}, \\ \cos \alpha &= \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}, \end{aligned}$$

$$\frac{\sin\beta}{\sin\gamma^*}$$

$$\cos\beta = \frac{\cos\alpha^* \cos\gamma^* - \cos\beta^*}{\sin\alpha^* \sin\gamma^*},$$

$$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^* \cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^* \sin\beta^*},$$

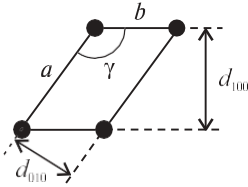
$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma},$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^* \cos\beta^* \cos\gamma^*}.$$

На рис. 1 проиллюстрировано соотношение между 2D- и 3D-решетками в прямом и обратном пространстве.

В качестве примера рассмотрим построение обратной решетки для ромбической, тетрагональной и кубической сингоний ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (рис. 2, прил. 3–5):

вектор $\bar{a}^* \perp$ плоскости $\bar{b}, \bar{c}$ и $\parallel$ вектору $\bar{a}$,
 вектор $\bar{b}^* \perp$ плоскости $\bar{a}, \bar{c}$ и $\parallel$ вектору $\bar{b}$,
 вектор $\bar{c}^* \perp$ плоскости $\bar{a}, \bar{b}$ и $\parallel$ вектору $\bar{c}$.



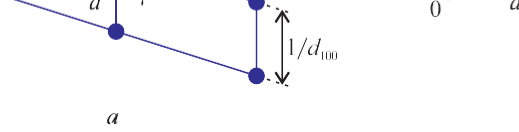


Рис. 1. Соотношение между решетками в прямом и обратном пространстве:
 a – $2D$ -решетками; b – $3D$ -решетками

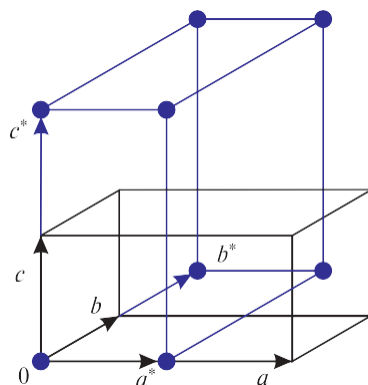


Рис. 2. Соотношение между прямой и обратной решетками

Эти векторы имеют размерность обратной решетки. Длины векторов $a^* = \frac{1}{d_{100}}, b^* = \frac{1}{d_{010}}, c^* = \frac{1}{d_{001}}$, в данном случае $d_{100} = a, d_{010} = b, d_{001} = c$ и $a^* = \frac{1}{a}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c}; V^* = a^* b^* c^* = \frac{1}{V}$.

В случае других сингоний необходимо учитывать углы между кристаллографическими осями.

Многие характеристики распространяющихся в кристалле волн связаны с обратной решеткой. Так, в случае дифракции на кристаллической решетке дифрагируют только лучи, волновой вектор которых оканчивается на границе зоны Бриллюэна. Вследствие периодичности кристаллической решетки (и зоны Бриллюэна) в кристалле возникают запрещенные и разрешенные энергетические состояния. Возникновение запрещенных зон связано с тем, что для электронных волн определенных длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения и электронная волна отражается от границы зоны.

Размерность векторов обратной решетки совпадает с размерностью волнового вектора, поэтому часто, чтобы подчеркнуть отличие от обычного пространства, говорят, что обратная решетка строится в пространстве волновых векторов, или в k -пространстве.

Элементарную ячейку Вигнера – Зейтца для обратной решетки называют первой зоной Бриллюэна. Прimitivesкую 2D-ячейку Вигнера – Зейтца можно построить следующим образом:

- 1) соединить выбранный узел с ближайшими узлами обратной решетки;
- 2) на середине этих линий провести перпендикуляры к ним.

Получившийся многоугольник (многогранник в $3D$) наименьшей площади (объема) и будет ячейкой Вигнера – Зейтца (рис. 3).

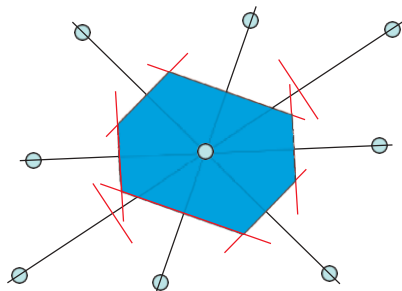


Рис. 3. Построение
ячейки Вигнера – Зейтца
для двумерной примитивной решетки

Для ГЦК-решетки обратной является ОЦК-решетка, и наоборот, поэтому первой зоной Бриллюэна для нее будет ячейка Вигнера – Зейтца.

ЗАДАНИЯ

1. Построить решетку, обратную предложенной преподавателем.
2. Рассчитать объем ячейки обратной решетки.
3. Построить ячейку Вигнера – Зейтца.

Контрольные вопросы

1. Что такое обратная решетка?
2. Чему равна длина вектора обратной решетки?
3. Чему соответствует точка в обратном пространстве?
4. Как строится ячейка Вигнера – Зейтца?
5. Что представляет собой прямая решетка $Fm\bar{3}m$ и обратная ей?

Список литературы

- Порай-Кошиц, М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай-Кошиц. М. : Высш. шк., 1989. 192 с.
- Чупрунов, Е. В. Основы кристаллографии / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов, М. А. Фадеев. М. : Физматлит, 2004. 500 с.
- Яльцев, В. Н. Практикум по физической кристаллографии / В. Н. Яльцев, В. И. Скрытний. М. : НИЯУ МИФИ, 2011. 88 с.

Кристаллическая структура

Цель: ознакомиться с параметрами вакансий и методами их определения.

В реальном кристалле, в отличие от идеального, всегда присутствуют различного рода дефекты – нарушения идеальной структуры кристалла. По геометрическим признакам (размерам) они подразделяются:

- на нульмерные (точечные) – вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы и т. д.;
- одномерные (линейные) – цепочки точечных дефектов, дислокации, дисклинации;
- двумерные (поверхностные) – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, двойников, зерен, межфазные границы, поверхность кристалла;
- трехмерные (объемные) – поры, включения второй фазы, микротрещины.

Дефекты, которые имеют размеры по всем направлениям не больше нескольких межатомных расстояний, относятся к точечным (нульмерным). Они подразделяются на две категории: собственные и примесные. К первой категории относятся вакансии, междоузельные атомы, комплексы вакансий и междоузельных атомов; ко второй – атомы примесей и их комплексы, а также пары «собственный междоузельный атом – атом примеси», «вакансия – атом примеси».

Вакансия – это незаполненный узел кристаллической решетки, образующийся при удалении из него атома. Междоузельный атом – это собственный атом, расположенный между атомами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Междоузельные атомы (и примесные атомы внедрения) располагаются преимущественно в октаэдрических и тетраэдрических пустотах. В ГЦК-решетке вместо одного междоузельного атома, расположенного в октаэдрической пустоте, энергетически более выгодна конфигурация из двух междоузельных атомов в направлении $\langle 100 \rangle$, называемая гантелью.

В кристаллической решетке точечные дефекты вызывают появление искажений. Так, в ГЦК-решетке ближайшие к вакансии атомы сдвигаются в ее сторону, а второй их слой смещается по направлению от вакансии.

С возникновением точечных дефектов связано увеличение, с одной стороны, внутренней энергии кристалла, а с другой – конфигурационной энтропии. Термодинамический расчет дает для температурной зависимости концентрации вакансий выражение

$$\frac{n}{N} = A e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (1)$$

где n – число вакансий; N – число атомов в решетке; A – множитель, учитывающий все вклады в энтропию, кроме конфигурационной части; E_v – энергия образования вакансии; T – абсолютная температура.

Для примера приведем температурную зависимость концентрации равновесных вакансий для характерного значения энергии образования вакансии $E = 1,0$ эВ:

T, K	300	700	1100	1350
n/N	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Так, при повышении температуры кристалла с 300 до 700 К концентрация вакансий увеличивается на 12 порядков, а при последующем нагревании до 1350 К – еще на 4 порядка.

Методы определения характеристик точечных дефектов (в данном случае энергии образования и энергии миграции точечных дефектов) основаны на исследовании свойств металлов, обусловленных их концентрацией.

Поскольку концентрация точечных дефектов зависит от температуры, наиболее достоверные результаты следует ожидать, проводя исследования при более высоких температурах, когда кристалл содержит значительное количество равновесных дефектов.

Один из таких прямых методов – это измерение изменения параметров кристаллической решетки удлиненного образца металла с ГЦК-решеткой.

Суть метода заключается в следующем: когда образуется вакансия, атом переходит либо на поверхность кристалла, либо на сток (на границу зерна или дислокацию), т. е. появляется свободный узел. Объем образца должен увеличиться на величину объема одного атома в совершенном кристалле, однако атомы вокруг вакансии сдвигаются из своих нормальных положений в узлах решетки. Ближайшие соседи сдвигаются в сторону вакансии, следующие – в сторону от вакансии и т. д. В результате наблюдается изменение постоянной решетки a , соответствующее увеличению объема, связанному с релаксацией вокруг дефекта.

Размеры образца изменяются в результате выхода атомов на поверхность и изменения числа заполненных узлов решетки. В результате возникает несоответствие между величинами относительных изменений линейного размера образца $\frac{\Delta L}{L}$ и постоянной кристаллической решетки $\frac{\Delta a}{a}$ (рис. 1).

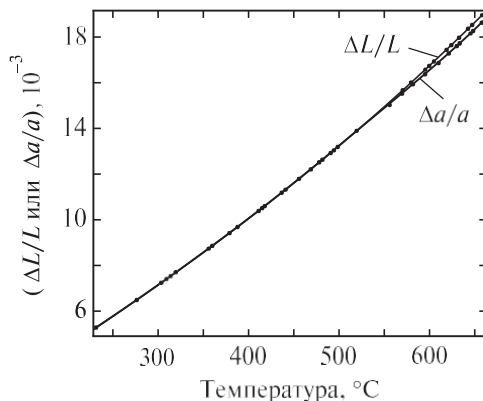


Рис. 1. Зависимость длины L и постоянной решетки a от температуры для алюминия

Если V_d – изменение объема, обусловленное деформацией вокруг одного дефекта, то изменение постоянной решетки

$$-\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{V_d}{V_0} n_d,$$

где V_0 – атомный объем для совершенного кристалла; n_d – атомная доля дефектов.

Объем, приходящийся на 1 атом кристалла,

$$V = V_0 (1 \pm n_d) + V_0 n_d.$$

Знак «+» относится к вакансиям, а «-» – к междоузельным атомам. Изменение объема

$$\Delta V = \pm V_0 n_d + V_0 n_d = \pm V_0 n_d + \frac{3V_0 \Delta a}{a}.$$

Учитывая, что для малых деформаций $\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta L}{L}$, получаем

$$n_{\text{д}} \approx \pm 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{3\Delta a}{a} \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) не учитывает степени объединения вакансий в комплексы, поэтому позволяет определить только абсолютные значения их концентраций.

Проводя измерения при температурах T_1 и T_2 , можно определить энтальпию ΔH и энтропию ΔS образования точечных дефектов. Полагая, что температурную зависимость изменения энергии Гиббса $\Delta G = f(T)$ можно приближенно считать линейной ($\Delta G = a + bT$). Тогда, измерив n при двух температурах, можно вычислить коэффициенты a и b из двух уравнений:

$$\Delta G_{T_1} = a + bT_1 \text{ и } \Delta G_{T_2} = a + bT_2.$$

Тогда можно считать, что $\Delta H = a$ и $\Delta S = b$. Точность определения значений a и b дает возможность определять концентрацию точечных дефектов, когда их атомная доля достигает значения 10^{-5} .

Наличие примесей приводит к изменению в образце равновесной концентрации точечных дефектов. В случае твердого раствора замещения, поскольку размеры примесных атомов практически всегда отличаются от размеров атомов матрицы, они будут вносить в кристаллическую решетку искажения. По этой причине энергия образования вакансий в узле решетки, соседнем с атомом примеси, будет отличаться от энергии образования вакансии в металле, не содержащем примеси. Из общих соображений можно предположить, что если примесный атом замещения меньше атома матрицы, то энергия образования вакансии в соседнем с ним узле будет больше по сравнению с чистым металлом.

Другой равновесный эксперимент — это аннигиляция позитронов. Он основан на том, что вблизи вакансии электронная плотность понижена (позитроны захватываются вакансиями), следовательно, время жизни позитронов, захваченных вакансиями, больше, чем у позитронов в совершенной решетке. Предполагается, что скорость захвата позитронов пропорциональна концентрации вакансий.

Еще один метод определения равновесной концентрации вакансий — это измерение зависимости электросопротивления R от температуры T . При сравнительно низких температурах сопротивление линейно зависит от температуры, при высоких температурах линейная

зависимость нарушается. Прирост электросопротивления ΔR обусловлен появлением вакансий, поскольку концентрация междоузельных атомов по сравнению с концентрацией вакансий мала. Так как концентрация вакансий определяется в соответствии с выражением (1), то можно записать, что

$$\Delta R \approx Ae^{-\frac{E_V}{kT}},$$

$$\ln \Delta R = \text{const} - \frac{E_V}{kT}.$$

Построив график этой зависимости, получаем прямую, по тангенсу угла наклона которой можно определить энергию образования вакансии E_V .

Следует заметить, что присутствие примеси может изменить концентрацию точечных дефектов. Так, поскольку в твердом растворе замещения атомы примеси обычно отличаются от размеров атомов матрицы, они будут вносить в кристаллическую решетку искажения. Исходя из этого, энергия образования вакансии в узле решетки, расположенном рядом с атомом примеси, будет отличаться от энергии образования вакансии в чистом металле.

Определить параметры точечных дефектов в ГЦК-металлах можно, измерив остаточное электросопротивление в закалочных экспериментах. Появление в результате закалки избыточной концентрации вакансий приводит к увеличению электросопротивления, пропорционального этой концентрации. Как и в случае равновесных исследований, прирост электросопротивления при закалке экспоненциально связан с обратной величиной температуры закалки $T_{\text{зак}}$:

$$\Delta R = Ae^{-\frac{E_V}{kT_{\text{зак}}}}.$$

Так как энергия образования междоузельных атомов намного больше, чем энергия образования вакансии, концентрация междоузельных атомов в закалочных экспериментах мала. При высоких температурах вакансии могут объединяться в комплексы. Так, при низких температурах концентрация дивакансий на несколько порядков меньше, чем концентрация вакансий. С ростом температуры скорость возникновения дивакансий начинает преобладать над скоростью образования моновакансий (две вакансии притягиваются друг к другу, если они находятся на расстоянии меньше 7 Å) и концентрация дивакансий может стать заметной. Высокие скорости закалки позволяют увеличить количество

моновакансий (по сравнению с дивакансиями). В то же время высокие скорости закалки могут привести к появлению термических напряжений, вызывающих пластическую деформацию образца. Возникающие при этом дислокации могут быть источниками или стоками для точечных дефектов. При низких скоростях закалки возможно уменьшение концентрации вакансий за счет их исчезновения на стоках.

Таким образом, корректный эксперимент с закалкой возможен в узких диапазонах температуры, скоростей охлаждения и размеров образца.

Измерения температуры обычно проводят при температуре жидкого гелия (в крайнем случае при температуре жидкого азота) для того, чтобы уменьшить влияние температуры на рассеяние электронов.

К преимуществу закалочных экспериментов можно отнести высокую точность измерения электросопротивления, а к недостатку – искажение результатов вследствие образования комплексов и ухода вакансий к стокам во время охлаждения.

Кроме энергии образования, важной характеристикой точечных дефектов является энергия активации их миграции. Энергию активации миграции вакансий E_v^* можно определить из анализа изменения электросопротивления при отжиге закаленного (или облученного) образца. Для определения интервалов температуры, в которых активируются процессы миграции дефектов определенного типа, проводят изохронный отжиг (рис. 2), а для определения энергии активации миграции дефектов – изотермический.

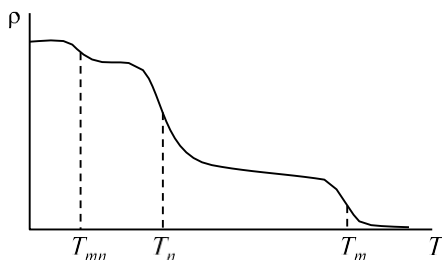


Рис. 2. Схема стадий изохронного отжига

В процессе отжига неравновесные вакансии исчезают на стоках – границах зерен, дислокациях, скоплениях вакансий, внешней поверхности образца. Кроме этого, возможна также рекомбинация вакансий и междоузельных атомов. Обычно принимается, что число стоков постоянно, а их емкость – неограниченна. В этом случае концентрация вакансий от времени отжига t аппроксимируется уравнением химической реакции первого порядка

$$\frac{dn}{dt} = -Kn,$$

где $K = \alpha D$ (α зависит от геометрии стока; D – коэффициент диффузии, равный $D_0 e^{-\frac{E_v}{kT}}$).

Как уже упоминалось выше, изменение электросопротивления при закалке обусловлено главным образом вакансиями. Именно поэтому уменьшение электросопротивления при отжиге пропорционально снижению концентрации вакансий $\left(\frac{dR}{dt} \sim \frac{dn}{dt} \right)$. Если имеет место такой

процесс (протекающий с постоянной энергией активации), то для скорости уменьшения электросопротивления можно записать:

$$\frac{dR}{dt} = -F(R) K_0 e^{-\frac{E^0}{kT}},$$

где функция $F(R)$ учитывает поправку на взаимодействие отдельных видов дефектов и числа стоков для вакансий.

Существует ряд методов анализа процессов отжига:

- сечения;
- угловых коэффициентов;
- постоянной скорости нагревания;
- комбинированный изохронный и изотермический отжиг.

К наиболее простым следует отнести метод угловых коэффициентов. Он основан на резком изменении температуры в процессе отжига одного образца в температурном интервале одной стадии отжига (рис. 3).

Достоинство метода угловых коэффициентов – это исследование одного образца, в отличие от метода сечения, требующего исследования нескольких образцов с одинаковой концентрацией дефектов, а недостаток – неоднозначность определения наклона касательных в момент изменения температуры.

Из предположения о неизменности типа и числа стоков следует, что $F(R)$ также не меняются. Тогда можно записать:

$$\left(\frac{dR}{dt} \right)_{T_1} = -A e^{-\frac{E_v^m}{kT_1}},$$

$$\left(\frac{dR}{dt} \right)_{T_2} = -A e^{-\frac{E_v^m}{kT_2}},$$

где A – константа.

$$\cup \mathcal{I}_{\tau_2}$$

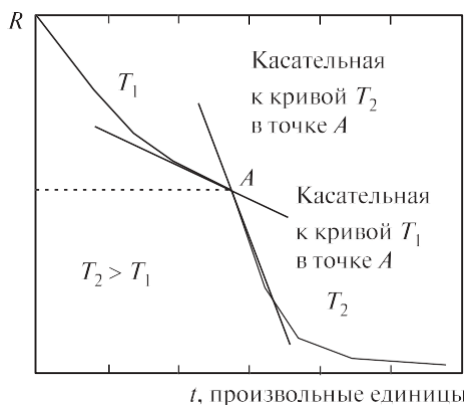


Рис. 3. Схема определения энергии активации по отношению угловых коэффициентов

Отсюда

$$\frac{\left(\frac{dR}{dt}\right)_{T_1}}{\left(\frac{dR}{dt}\right)_{T_2}} = e^{-\frac{E^m}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)},$$

$$\ln \left(\frac{\left(\frac{dR}{dt}\right)_{T_1}}{\left(\frac{dR}{dt}\right)_{T_2}} \right) = -\frac{E^m}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Следует заметить, что при анализе кривых отжига необходимо учитывать наличие дивакансий (эксперименты с закалкой) и междоузельных атомов (эксперименты с облучением), а также наличие примесей.

ЗАДАНИЯ

1. Получить у преподавателя экспериментальные данные.
2. Из данных по температурной зависимости электросопротивления рассчитать энергию образования вакансий.
3. Определить энергию образования вакансии, используя данные закалочных экспериментов.
4. Определить концентрацию вакансий из измерений температурной зависимости удлинения и параметра кристаллической решетки.
5. Оценить вклад вакансий в электросопротивление.
6. Определить энергию активации миграции вакансий из данных

по отжигу.

Контрольные вопросы

1. Какие существуют типы точечных дефектов?
2. Почему при данной температуре концентрация вакансий в металле всегда больше концентрации междоузельных атомов?
3. По какой причине различаются подвижности вакансии и междоузельного атома?
4. Какой точечный дефект – вакансия или междоузельный атом – вносит большие искажения в кристаллическую решетку?
5. Почему энергия образования двух изолированных вакансий больше энергии образования вакансии?

Список литературы

- Дамаск, А.* Точечные дефекты в металлах / А. Дамаск, Дж. Динс ; под ред. Б. Я. Любова. М. : Мир, 1966. 292 с.
- Келли, А.* Кристаллография и дефекты в кристаллах / А. Келли, Г. Гровс. М. : Мир, 1974. 504 с.
- Новиков, И. И.* Кристаллография и дефекты кристаллической решетки : учеб. для вузов / И. И. Новиков, К. М. Розин / М. : Metallurgia, 1990. 336 с.
- Штремель, М. А.* Прочность сплавов : в 2 ч. / М. А. Штремель. М. : МИСИС, 1999. Ч. 1 : Дефекты решетки. 384 с.

Химическая связь в кристаллах

Цель: ознакомиться с характеристиками дислокаций и механизмами их взаимодействия.

В реальных кристаллах всегда имеются несовершенства (дефекты), локально нарушающие правильное расположение атомов.

К линейным (одномерным) относят дефекты, вызывающие нарушение периодичности в одном измерении на расстояниях, во много раз превосходящих параметр решетки, в то же время в двух других измерениях нарушения не превышают несколько межатомных расстояний. К линейным дефектам относят дислокации и дисклинации.

Объемные (трехмерные) дефекты – это включения другой фазы, поры, трещины.

Дефекты влияют на все свойства кристаллов. Основное влияние на механические свойства металлов и сплавов оказывают дислокации.

Как уже говорилось, дислокация – это дефект, представляющий собой линию, вдоль и вблизи которой нарушено характерное для кристалла правильное расположение атомных плоскостей. В общем случае в зависимости от ориентации линии дислокации относительно направления сдвига их можно разделить на краевые и винтовые (рис. 1).

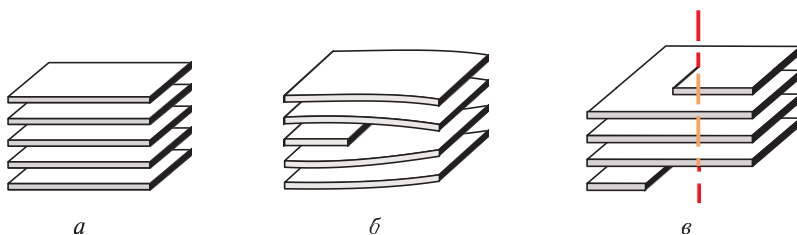


Рис. 1. Расположение атомных плоскостей в идеальном кристалле (а), а также при наличии краевой (б) и винтовой (в) дислокаций

Наглядно представить себе краевую дислокацию можно следующим образом: в часть объема кристалла вводится лишняя атомная полуплоскость, которую обычно называют экстраплоскостью. В области непосредственно вблизи края экстраплоскости решетка сильно искажена. Выше края экстраплоскости межатомные расстояния меньше нормаль-

ных, а ниже края – больше. Кроме того, атомы на кромке экстраплоскости имеют меньше соседей, чем атомы в совершенной решетке. Такая искаженная область кристалла вокруг края экстраплоскости называется краевой дислокацией (рис. 2, а).

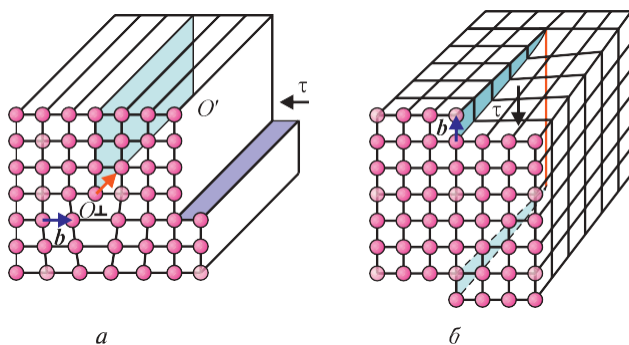


Рис. 2. Схема краевой (а) и винтовой (б) дислокаций

Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной, а если в нижней – отрицательной. Ядро краевой дислокации r_0 отождествляется с полем механических напряжений, возникающих в области края экстраплоскости. Схема винтовой дислокации приведена на рис. 2, б.

Дислокации в кристаллах могут возникать в процессе кристаллизации, в результате схлопывания дисков вакансий или междоузельных атомов, а также в результате генерирования дислокационных петель источниками Франка – Рида (рис. 3).

Теоретически число дислокаций, образованных в результате работы источника Франка – Рида может быть бесконечным, но на практике оно увеличивается до тех пор, пока взаимодействие упругих полей дислокаций не уравнивает критическое напряжение сдвига. После этого источник становится неактивным.

Под действием приложенных к кристаллу механических напряжений дислокации начинают двигаться, что и служит причиной пластической деформации кристаллов.

В случае краевой дислокации различают два типа движения – скольжение и переползание (рис. 4). Первое характеризуется системой скольжения, которая представляет собой «плоскость скольжения + направление скольжения». Плоскость скольжения – это плоскость, содержащая минимальный вектор трансляции и имеющая максимальное межплоскостное расстояние.

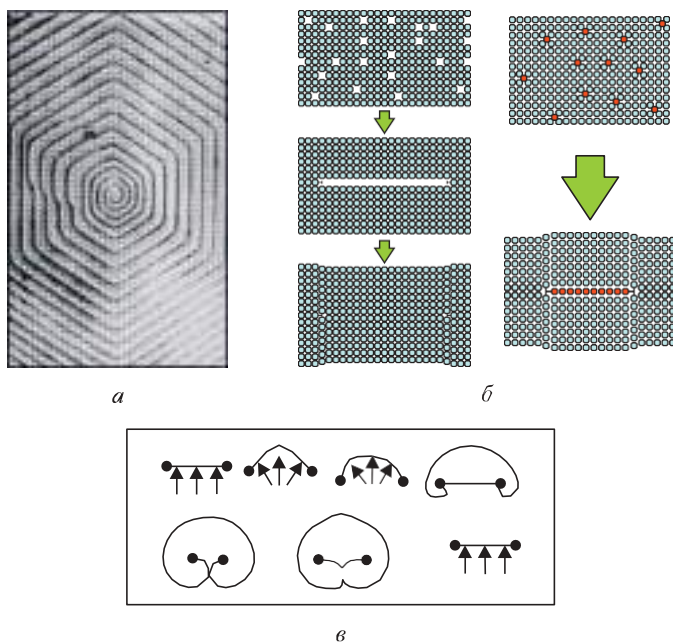


Рис. 3. Образование дислокаций:
дислокационный рост кристаллов (а); образование дислокаций
при конденсации точечных дефектов (б);
схема работы источника Франка – Рида (в)

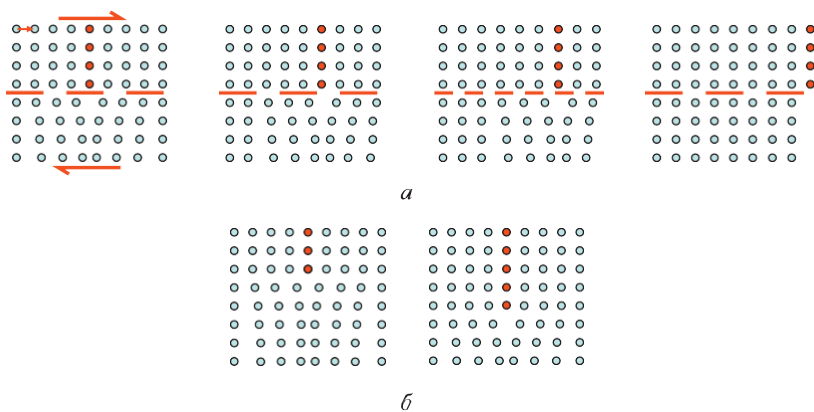


Рис. 4. Схема движения краевой дислокации:
скольжение (а) и переползание (б)

В ГЦК-решетке 4 плоскости $\{111\}$, в каждой из которых содержится 3 минимальных вектора трансляции $a/2[110]$, поэтому всего 12 систем скольжения. В ОЦК-решетке 6 различных плоскостей $\{110\}$, в каждой содержится 2 вектора $a/2[111]$, поэтому также 12 систем скольжения. Обнаружено, что так же могут действовать и плоскости $\{112\}$ и $\{123\}$. Винтовая дислокация не связана с какой-либо плоскостью скольжения и может перемещаться по любой плоскости, проходящей через линию дислокаций.

Тип, энергия и кратность дислокации характеризуются вектором Бюргерса, который определяет величину и направление механического сдвига, связанного с образованием данной дислокации или дислокационной петли. Вектор Бюргерса перпендикулярен линии краевой дислокации и параллелен линии винтовой дислокации. Он определяется с помощью построения контура Бюргерса (рис. 5, прил. 7).

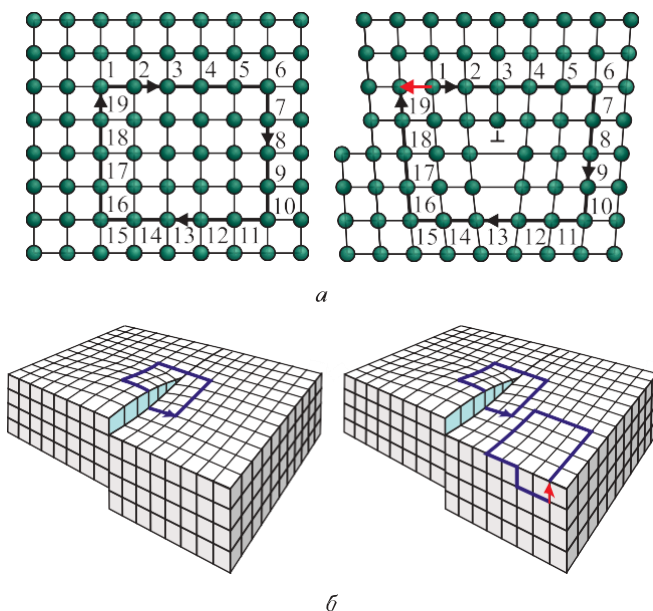


Рис. 5. Схема определения вектора Бюргерса краевой (а) и винтовой (б) дислокаций

Возможны и смешанные дислокации, имеющие краевую и винтовую компоненты. Вектор Бюргерса такой дислокации располагается под углом к ее линии.

Полная дислокация может расщепляться (диссоциировать) на частичные: $\bar{b}_1 = \bar{b}_2 + \bar{b}_3$. Частичные дислокации могут объединяться в полную: $\bar{b}_1 + \bar{b}_2 = \bar{b}_3$. Две (или больше) частичные дислокации могут рекомбинировать, давая две (или больше) другие частичные дислокации: $\bar{b}_1 + \bar{b}_2 = \bar{b}_3 + \bar{b}_4$. Сумма векторов Бюргерса исходных дислокаций должна быть равна сумме векторов Бюргерса дислокаций, получающихся в результате реакции.

Кроме того, дислокационные реакции подчиняются энергетическому критерию Франка: реакция возможна только в случае, если сумма квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций больше суммы квадратов векторов Бюргерса дислокаций, являющихся результатом реакции. Критерий Франка основывается на двух положениях:

- 1) энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса;
- 2) реакция должна приводить к уменьшению энергии системы.

Энергия дислокации складывается из энергии дальнодействующих упругих напряжений и энергии ядра дислокации. В случае винтовой дислокации энергия на единицу длины определяется как

$$E_{\text{винт}} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0},$$

а в случае краевой

$$E_{\text{кр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0},$$

где G – модуль сдвига; $\bar{b}$ – вектор Бюргерса; ν – коэффициент Пуассона; R – радиус зоны, для которой рассчитывается энергия дислокации; r – радиус ядра дислокации ($r = 3b$) (упругие модули и упругие свойства некоторых веществ приведены в прил. 9, 10).

Вклад энергии ядра дислокации в общую энергию близок к 10 %. Следовательно, основной вклад в энергию дислокации вносит поле дальнодействующих упругих напряжений, убывающих с расстоянием от дислокации как r^{-1} . Энергия дислокации длиной в один параметр решетки значительна: $E \sim 0,5Gb^2 \sim 3$ эВ. Дислокация является неравновесным дефектом и не может (в отличие от вакансий) возникнуть самопроизвольно в результате термических флуктуаций.

В реальных кристаллах наряду с дислокациями имеются и точечные дефекты. Учитывая, что вокруг них существуют поля упругих напряже-

ний, между дислокациями, имеющими краевую компоненту, и точеч-

ными дефектами всегда возникает упругое взаимодействие, в результате чего они притягиваются к дислокациям. В области растяжения образуется повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия — наоборот.

Если в кристалле имеются атомы примеси, то между ними и краевыми дислокациями также существует взаимодействие, в результате которого они скапливаются у линий дислокаций. Такое скопление примесных атомов у линии краевой дислокации называется атмосферой Коттрелла.

В связи с тем, что винтовая дислокация не создает областей гидростатического сжатия и растяжения, она не способна притягивать дефекты, вокруг которых поле искажений имеет чисто сферическую симметрию.

Если в металле имеются дефекты упаковки, то из-за различия структур дефекта упаковки и матрицы концентрация растворенных атомов примеси будет различной. Область с таким изменением состава называется атмосферой Сузуки.

Поскольку дислокация создает поле напряжений, то оно будет взаимодействовать с полем напряжений соседней дислокации и выступать источником силы, действующей на последнюю.

Рассмотрим две краевые дислокации одного знака, расположенные в параллельных плоскостях скольжения с векторами Бюргерса, параллельными оси X (рис. 6).

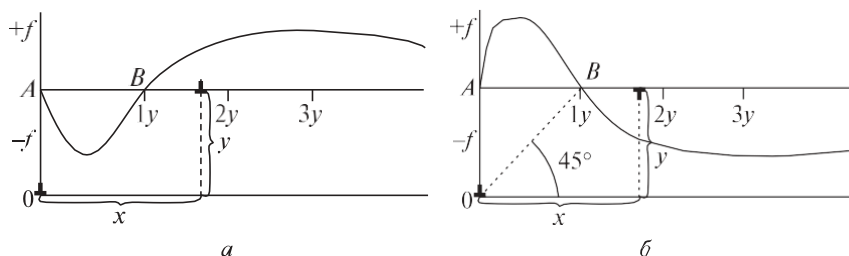


Рис. 6. Схема взаимодействия двух краевых дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях скольжения: одного знака (а) и разных знаков (б)

В точке B $x = y$ и $F = 0$, справа от точки B $x > y$ и $F > 0$, т. е. дислокации одного знака взаимно отталкиваются. Слева от точки B $x < y$ и $F < 0$, т. е. дислокации на относительно близких расстояниях взаимно притягиваются. Сила взаимодействия краевых дислокаций одного знака

равна 0 при $x = 0$ и $x = y$. Отсюда следует, что ряд краевых дислокаций одного знака наиболее стабилен, когда дислокации расположены вертикально одна над другой. Система краевых дислокаций разного знака наиболее стабильна, когда они расположены под углом 45° .

Компоненты силы, действующей на единицу длины, определяются как

$$F_x = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$F_y = -\frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}.$$

Переходя к напряжениям, можно записать:

$$\sigma_{xx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}.$$

Для винтовой дислокации

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{Gby}{2\pi(x^2 + y^2)},$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \frac{Gbx}{2\pi(x^2 + y^2)},$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0.$$

$$\begin{matrix} xx & yy & zz & xy & yz \end{matrix} \quad]$$

Следует заметить, что в этих выражениях игнорируется ядро дислокации, поскольку линейная теория упругости в этой области не работает.

Для дислокаций, расположенных в перпендикулярных плоскостях скольжения, можно записать:

$$F^{\perp} = -Gb^2 \left[x(x^2 - y^2) \right] \times \frac{2\pi(1-\nu)}{(x+y)^2} \left[y(x^2 - y^2) \right] \cdot \frac{2\pi(1-\nu)}{(x+y)^2}$$

В связи с тем, что вокруг атомов примеси существуют поля напряжений, они будут взаимодействовать с дислокациями. С учетом того, что выше линии краевой дислокации имеется область сжатия, а ниже – область растяжения, сверху будут располагаться атомы примеси, имеющие размер больше, чем атомы матрицы, а снизу – меньше (рис. 7).

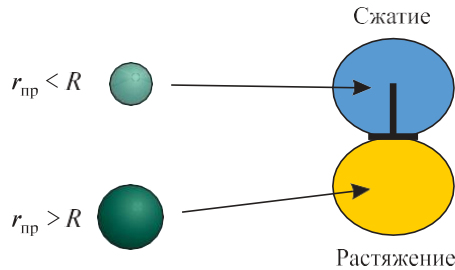


Рис. 7. Схема расположения атомов примеси вдоль линии краевой дислокации

Величину энергии связи примесных атомов и дислокаций можно рассчитать по выражению

$$u = -4Gb\epsilon r^3 \frac{\sin \theta}{R},$$

где ϵ – размерный фактор ($\epsilon = r_{\text{пр}} - r_{\text{м}}$, где $r_{\text{пр}}$ – радиус атома примеси; $r_{\text{м}}$ – радиус атома матрицы); $R \approx a$.

За время, благоприятное для протекания диффузионных процессов, концентрацию атомов примеси вокруг дислокации можно определить как

$$c = c_0 \exp \left(\frac{u}{kT} \right),$$

где c_0 – средняя концентрация примеси в матрице.

При относительно низких температурах атмосфера примесных атомов в области линии дислокации может стать насыщенной. Выше определенной температуры (температуры насыщения T_n) концентрация

атомов примеси на дислокации уменьшается. Температуру насыщения можно определить, приняв $c = c_{\max} = 1$. Исходя из этого, получим

$$T_n = \frac{u_{\max}}{k \ln(1/c_0)}.$$

В случае точечных дефектов установлено, что в области растяжения возникает повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия – наоборот.

ЗАДАНИЯ

1. Рассчитать силы взаимодействия F_x и F_y для краевых дислокаций с параллельными векторами Бюргерса для заданных металлов (F_x – сила, действующая в направлении скольжения; F_y – сила, перпендикулярная к плоскости скольжения).

2. Рассчитать силы взаимодействия $F_x^\perp$ и $F_y^\perp$ для краевых дислокаций, расположенных на взаимно перпендикулярных плоскостях скольжения.

3. Рассчитать компоненты полей напряжений для краевых и винтовых дислокаций в заданных металлах.

4. Рассчитать температуру насыщения атмосфер Коттрелла и концентраций примесей для заданных металлов.

Контрольные вопросы

1. В каких единицах измеряется концентрация вакансий; дислокаций?
2. Как расположен вектор Бюргерса по отношению к краевой и винтовой дислокациям?
3. Зависит ли упругая энергия дислокации от величины вектора Бюргерса?
4. Что такое аннигиляция дислокаций?
5. Как зависит концентрация дислокаций от температуры?
6. Как могут взаимодействовать дислокации и точечные дефекты?
7. Что такое критерий Франка?

Список литературы

Миркин, Л. И. Физические основы прочности и пластичности / Л. И. Миркин. М. : МГУ, 1968. 538 с.

Новиков, И. И. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И. И. Новиков, К. М. Розин. М. : Металлургия, 1990. 336 с.

Физика кристаллов с дефектами / А. А. Предводителев [и др.]. М. : МГУ, 1986. 240 с.

Фридель, Ж. Дислокации / Ж. Фридель. М. : Мир, 1967. 644 с.

Халл, Д. Введение в дислокации / Д. Халл. М. : Атомиздат, 1968. 280 с.

Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, Н. Лоте. М. : Атомиздат, 1972. 324 с.

Структура простых веществ

Цель: познакомиться с рентгеновским методом определения плотности дислокаций.

Существует несколько типов дислокаций: краевая (рис. 1, *а*), винтовая (рис. 1, *б*) и смешанная (рис. 1, *в*).

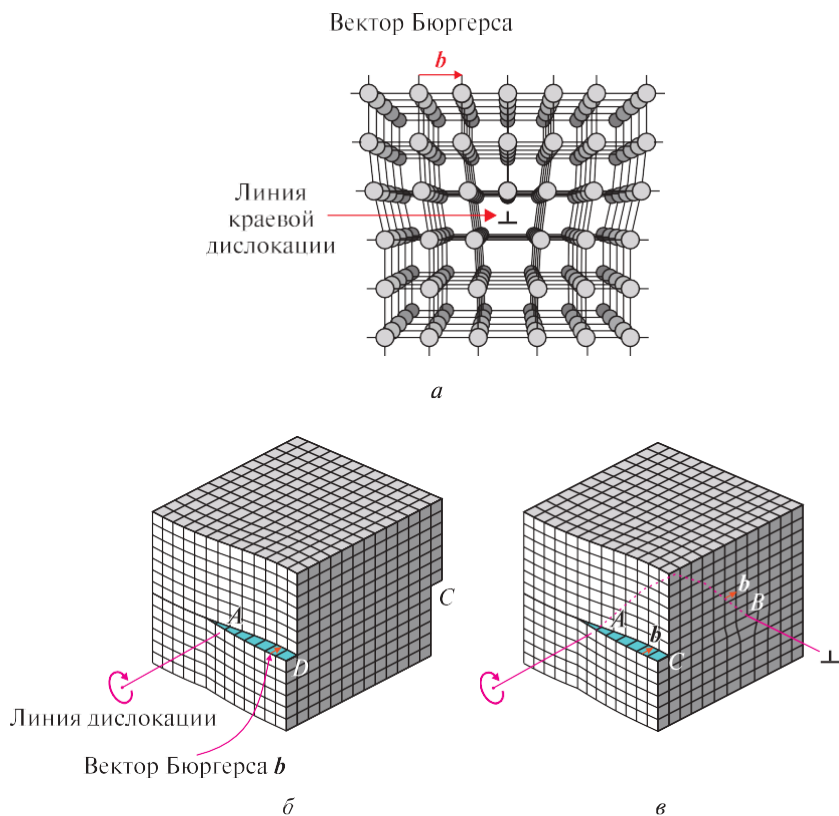


Рис. 1. Типы дислокаций:
краевая (*а*); винтовая (*б*); смешанная (*в*)

Понятие дислокаций широко используется в материаловедении, поскольку процессы пластической деформации определяются зарождением и движением дислокаций.

Дислокации образуются при кристаллизации и деформации кристалла, при схлопывании петель вакансий и междоузельных атомов. Линии дислокаций не обрываются внутри кристалла. Они либо выходят на его поверхность, заканчиваются на других дислокациях или образуют замкнутые дислокационные петли. Дислокации, как и другие дефекты, участвуют в процессах рекристаллизации, фазовых превращений, служат центрами образования второй фазы, образования трещин.

Движение дислокаций в общем случае может быть двух видов:

- скольжение (без переноса массы) – консервативное;
- переползание (с переносом массы) – неконсервативное.

Плотность дислокаций определяется как длина дислокационных линий в единице объема кристалла:
$$N = \frac{\sum L}{V} \left(\frac{\text{см}}{\text{см}^3} = \text{см}^{-2} \right)$$
. Характер-

ными величинами плотности дислокаций в металлах можно считать следующие:

- совершенный монокристалл высокой чистоты – $<10^3$;
- отожженный монокристалл – 10^4 – 10^6 ;
- отожженный поликристалл – 10^7 – 10^8 ;
- сильно деформированный кристалл – 10^{11} – 10^{12} .

Методы наблюдения дислокаций можно разделить на прямые – просвечивающая электронная микроскопия, метод ямок травления, а также косвенные – рентгеновские методы (табл. 1, рис. 2).

Оценить значение плотности дислокаций в кристалле можно, зная размеры областей когерентного рассеяния. Размеры данных областей в диапазоне 0,2–2 мкм можно оценить по эффекту первичной экстинкции.

Таблица 1

Методы наблюдения дислокаций

Метод	Предел измерения плотности дислокаций, см^{-2}	
	Минимальный	Максимальный
Ямки травления	—	10^8
Декорирование дислокаций	—	10^8
Просвечивающая электронная микроскопия	10^7	—
Уширение рентгеновских линий	10^{10}	—

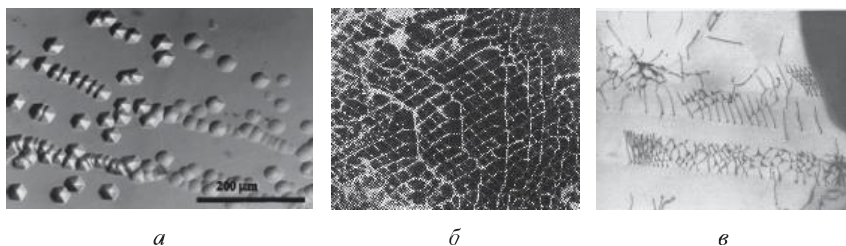


Рис. 2. Методы наблюдения дислокаций:
ямки травления (а); декорирование (б);
просвечивающая электронная микроскопия (в)

Согласно динамической теории рассеяния, различают первичную и вторичную экстинкцию. Первичная проявляется в пределах одного блока мозаики, особенно ярко – в монокристаллах. В случае брэгговского падения рентгеновских лучей на идеальный кристалл в отражении участвуют только верхние слои кристалла, так как вторичные волны от нижних слоев сравнимы с амплитудой первичного пучка и противоположны ему по фазе. Таким образом, верхние слои кристалла экранируют нижние (рис. 3). Эффект первичной экстинкции проявляется тем сильнее, чем совершеннее кристалл, и может превышать эффект нормального поглощения в несколько десятков раз.

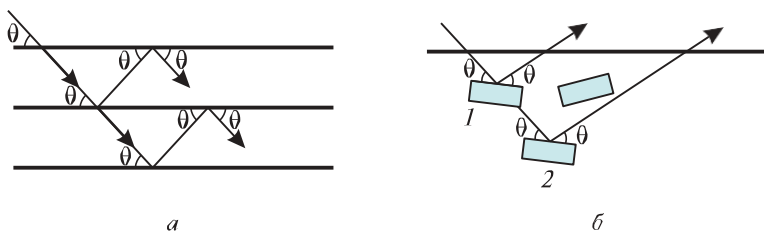


Рис. 3. К объяснению эффекта первичной (а)
и вторичной (б) экстинкции

С уменьшением размеров кристаллитов влияние экстинкции уменьшается, и при уменьшении размеров блоков до 10^{-5} см эффектом первичной экстинкции можно пренебречь.

Кристаллы с размером блоков 10^{-5} см называются идеально мозаичными. Для мозаичных кристаллов характерно явление, которое получило название вторичной экстинкции. Оно заключается в экранировании нижних блоков верхними, что также приводит к ослаблению интегральной интенсивности отражения рентгеновских лучей. Эффект

вторичной экстинкции можно пояснить, используя рис. 3. Пусть на блок 1 падает рентгеновский луч. На его пути располагается блок 2, параллельный блоку 1 или с очень малым углом разориентировки; в таком случае интенсивность луча, падающего на блок 1, будет ослаблена за счет рассеяния блоком 2 (кроме ослабления за счет поглощения). Таким образом, чем меньше угол разориентировки, тем сильнее эффект вторичной экстинкции.

Для поликристаллических материалов с размером кристаллитов 0,2–0,3 мкм эффектом вторичной экстинкции можно пренебречь. Тогда по изменению интенсивности линий с учетом только первичной экстинкции можно определить средние размеры блоков.

Эффект первичной экстинкции проявляется тем сильнее, чем меньше отражающий угол и чем больше порядковый номер рассеивавшего элемента. На больших углах отражения θ первичной экстинкцией можно пренебречь.

Согласно динамической теории Дарвина, интегральную интенсивность интерференционного максимума реального кристалла (исследуемого образца) можно определить из уравнения

$$I_p = I_{\text{моз}} \frac{\text{th}(nq)}{nq}, \quad (1)$$

где $I_{\text{моз}}$ – интегральная интенсивность отражения от мозаичного эталона; n – число параллельных между собой отражающих атомных плоскостей в одном блоке; q – амплитуда волны, рассеянной одной атомной плоскостью.

Размер блоков D определяется из условия

$$D = nd_{\text{HKL}}. \quad (2)$$

Таким образом, задача определения размеров блоков сводится к определению отношения $\frac{I_p}{I_{\text{моз}}}$.

Величину q можно определить из выражения

$$\frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{\text{HKL}}}{\sin \theta} \lambda \left| \frac{1}{\sin \theta} \right| = 1,69 \cdot 10^{11} \frac{\rho}{A} \frac{d_{\text{HKL}}}{\sin \theta} \lambda \left| \frac{1}{\sin \theta} \right|, \quad (3)$$

где $N = \frac{\rho}{A} N_A$ – число рассеивающих атомов в единице объема; N_A – чис-

ло Авогадро; d_{HKL} – межплоскостное расстояние для плоскостей HKL ; $|S|$ – структурная амплитуда; ρ – плотность вещества; A – атомный вес.

Величина nq определяется из полученного отношения интенсивностей

$$\frac{I_p}{I_{\text{моз}}} = \frac{\text{th}(nq)}{nq}$$

при помощи табл. 2 или рис. 4.

Таблица 2

Значения отношений $\frac{\text{th}(nq)}{nq}$ для разных значений nq

nq	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$	nq	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$	nq	$\frac{\text{th}(nq)}{nq}$
0,1	0,997	1,4	0,628	3,4	0,290
0,2	0,987	1,6	0,572	3,6	0,275
0,3	0,970	1,8	0,522	3,8	0,260
0,4	0,949	2,0	0,478	4,0	0,247
0,5	0,923	2,2	0,440	5,0	0,198
0,6	0,893	2,4	0,406	6,0	0,165
0,7	0,861	2,6	0,377	7,0	0,141
0,8	0,827	2,8	0,351	8,0	0,124
0,9	0,793	3,0	0,328	9,0	0,110
1,0	0,758	3,2	0,308	10,0	0,100
1,2	0,691	3,4	0,290	—	—

Вычислив q из уравнения (3) и зная значения nq , можно легко определить число отражающих плоскостей в одном блоке.

Из рис. 4 видно, что коэффициент первичной экстинкции $\frac{\text{th}(nq)}{nq}$ почти не отличается от единицы при $nq < 0,4$, т. е. может не учитываться.

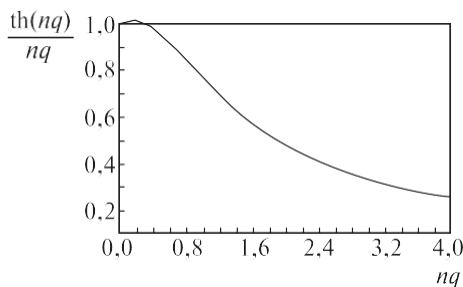


Рис. 4. График зависимости $\frac{\text{th}(nq)}{nq}$

Мозаичный эталон при исследовании поликристаллов можно приготовить шлифовкой образца, имеющего такую же кристаллическую решетку, на абразивной бумаге. Для предотвращения появления текстуры шлифовку следует производить попеременно в разных направлениях. В эталонном образце не должно наблюдаться вторичной экстинкции. Для проверки необходимо измерить и сравнить с теоретическими значениями отношение интенсивностей отражений разных порядков от одной плоскости. Если экспериментально найденные отношения не отличаются от рассчитанных на величину большую, чем ошибка в определении интенсивности, то образец можно использовать в качестве эталона. Ошибку в определении отношения интенсивностей можно рассчитать по формуле

$$\rho \frac{I_{H_1 K_1 L_1}}{I_{H_2 K_2 L_2}} = \frac{\Delta I_{H_1 K_1 L_1} I_{H_2 K_2 L_2} + \Delta I_{H_2 K_2 L_2} I_{H_1 K_1 L_1}}{I_{H_2 K_2 L_2}^2}.$$

Если в результате обработки в исследуемом образце появляется текстура, вместо формулы (1) следует использовать выражение

$$\frac{I_{pHKL} I_{\text{моз}HKL}}{I_{pHKL}^2 I_{\text{моз}HKL}^2} = \frac{\text{th}(nq)}{nq}, \quad (4)$$

где $H_1 K_1 L_1$ и $H_2 K_2 L_2$ – разные порядки отражения от одной плоскости. Использование этого выражения обусловлено тем, что при больших углах отражения (линии с большими HKL) влиянием экстинкции можно пренебречь, а влиянием текстуры – нет.

Определив размеры блоков, можно рассчитать плотность дислокаций. Согласно теории Бюргерса, граница между областями когерентного рассеяния, имеющими небольшую разориентировку, является стенкой краевых дислокаций (рис. 5).

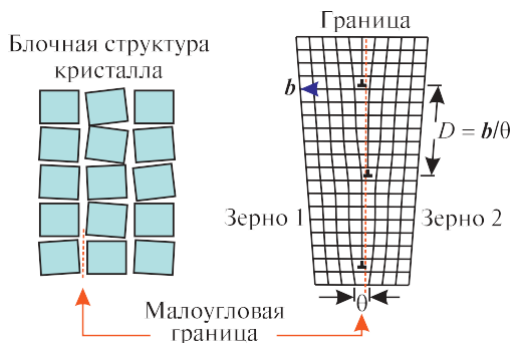


Рис. 5. Схема малоугловой границы

Для кристаллов, имеющих кубическую решетку, плотность дислокаций по границам связана с величиной блока следующим соотношением:

$$N = \frac{3}{D^2}. \quad (5)$$

ЗАДАНИЯ

1. Приготовить эталон, записать рентгенограммы образцов.
2. Определить интенсивность первых линий у исследуемых образцов и эталона. При наличии текстуры измерить интенсивность двух пар линий с разными порядками отражений.
3. Найти отношение интенсивностей по формулам (1) или (4).
4. Определить, используя таблицу или график, значение nq .
5. Рассчитать значение q по формуле (3).
6. Из значений nq и q определить n и по формулам (2) и (5) рассчитать D и N .
7. Определить значения D и N при пластической деформации.
8. Полученные экспериментальные данные занести в нижеприведенную таблицу.

№ п/п	ε , %	I , мм ²		$\frac{I_p}{I_{\text{моз}}}$	nq	q	n	D	N
		I_p	$I_{\text{моз}}$						

9. Проанализировать изменение D и N с ростом степени пластической деформации.
10. Построить график зависимости D и N от степени деформации.

Контрольные вопросы

1. Что такое плотность дислокаций?
2. Какова структура малоугловых границ наклона?
3. Какие значения плотностей дислокаций являются характерными для металлов?
4. Перечислите методы наблюдения дислокаций.
5. Назовите основные механизмы образования дислокаций.

6. Каково взаимное расположение вектора Бюргерса и линии смешанной дислокации?

7. Линии какой дислокации параллелен вектор Бюргерса:

- а) краевой;
- б) винтовой?

Литература

Вишняков, Я. Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов / Я. Д. Вишняков. М. : Metallurgizdat, 1975. 479 с.

Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. 3-е изд., доп. и перераб. М. : МИСИС, 1994. 328 с.

Новиков, И. И. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки : учеб. для вузов / И. И. Новиков, К. М. Розин. М. : Metallurgiya, 1990. 336 с.

Структура бинарных и тройных соединений

Цель: освоить метод определения концентрации дефектов упаковки в ГЦК-металлах.

Согласно геометрической классификации, дефекты упаковки (ДУ) относятся к двумерным, поскольку в двух измерениях имеют размеры, значительно превышающие параметр решетки. Такими дефектами являются внутренние границы (границы зерен, областей когерентного рассеяния, двойников, доменов в сверхструктурах, дефекты упаковки), а также поверхность кристалла.

В связи с тем, что соседние зерна в поликристалле имеют несовпадающую кристаллографическую ориентировку, границы разделяют на малоугловые и высокоугловые. Малоугловые – это межзеренные границы с углом разориентировки θ не более 5° . Если этот угол превышает 10° , такие границы относят к высокоугловым, а при $5 < \theta < 10^\circ$ – к среднеугловым.

Дефект упаковки в общем случае – это ошибка в порядке чередования плотноупакованных плоскостей кристалла. Если обозначить первый атомный слой (плоскость) *A*, второй – *B*, третий – *C*, то плотноупакованные решетки можно смоделировать следующим образом : ...*ABABAB*... либо ...*ABCABC*... . Схема построения таких решеток приведена на рис. 1.

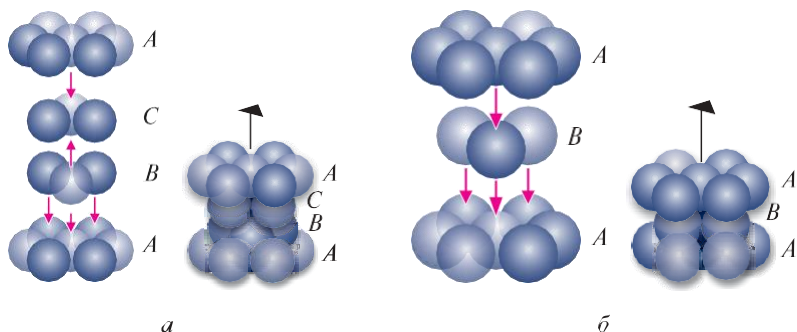


Рис. 1. Схема упаковки:
ГЦК-решеток (а); ГПУ-решеток (б)

Двухслойная упаковка ...*ABABAB*... относится к гексагональной плотноупакованной решетке, а трехслойная ...*ABCABC*... — к ГЦК-решетке, причем гексагональные слои в первом случае представляют плоскости базиса (0001), а во втором — октаэдрические плоскости {111}. При нарушении чередования плотноупакованных слоев и возникает дефект упаковки (рис. 2).

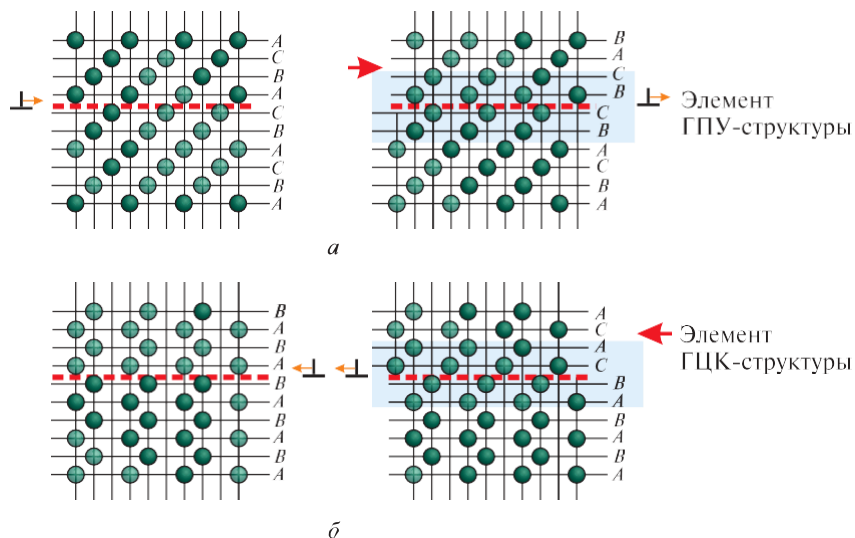


Рис. 2. Структура дефекта упаковки:
для ГЦК-решеток (а); ГПУ-решеток (б)

Удаление одного слоя ...*ABCBCAB*... приводит к появлению дефекта упаковки вычитания, а добавление ...*ABCACBCA*... — дефекта упаковки внедрения (рис. 3).

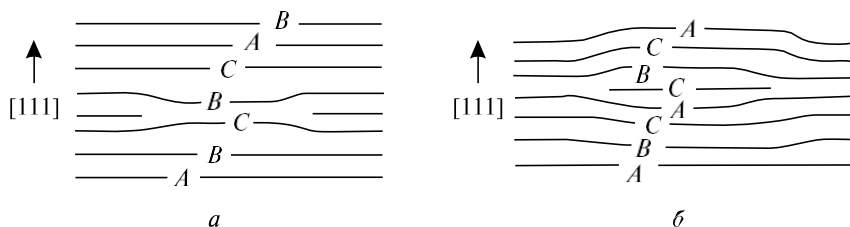


Рис. 3. Дефекты упаковки:
типа вычитания (а); типа внедрения (б)

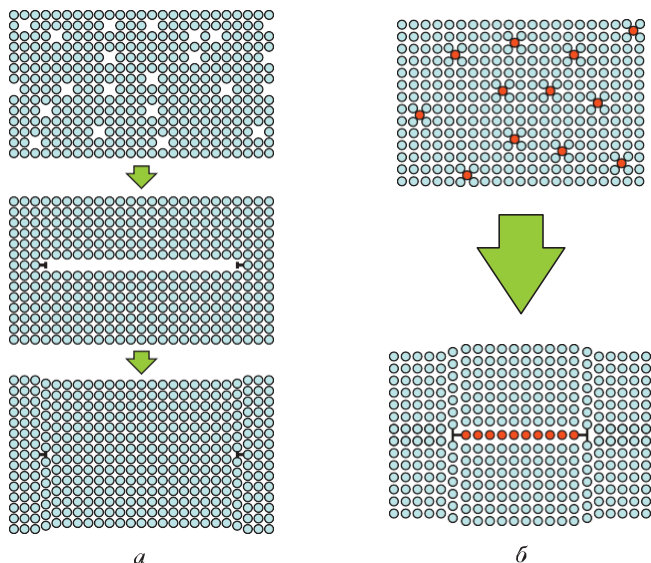


Рис. 4. Образование ДУ при конденсации точечных дефектов: вакансий (а) и междоузельных атомов (б)

Возникновение данных дефектов возможно также в результате конденсации вакансий и междоузельных атомов (рис. 4).

Из неравновесных вакансий формируются сферические скопления, которые по достижении некоторого критического размера трансформируются в плоский вакансионный диск, располагающийся в плотноупакованной плоскости. При достижении критического радиуса диск «схлопывается» и на его месте возникает дефект упаковки той же площади. Его параметром является край атомного слоя — частичная дислокация. Также дефекты упаковки могут образовываться в металлах после закалки, облучения и пластической деформации. Дефект упаковки не изменяет ни число ближайших соседей, ни расстояние до них. В то же время, согласно зонной теории, возрастает энергия электронного газа. Такой избыток энергии называется энергией дефекта упаковки.

К появлению дефекта упаковки приводит скольжение по плотноупакованной плоскости двух дислокаций с векторами Бюргерса, величины которых меньше параметра решетки. Исходя из этого, при образовании дефекта упаковки энергетически выгодным является последовательное смещение двух частичных дислокаций (дислокаций Шокли) с векторами Бюргерса b_2 и $\bar{b}_3$, удерживаемыми на некотором равновесном расстоянии d_0 друг от друга силами отталкивания (рис. 5).

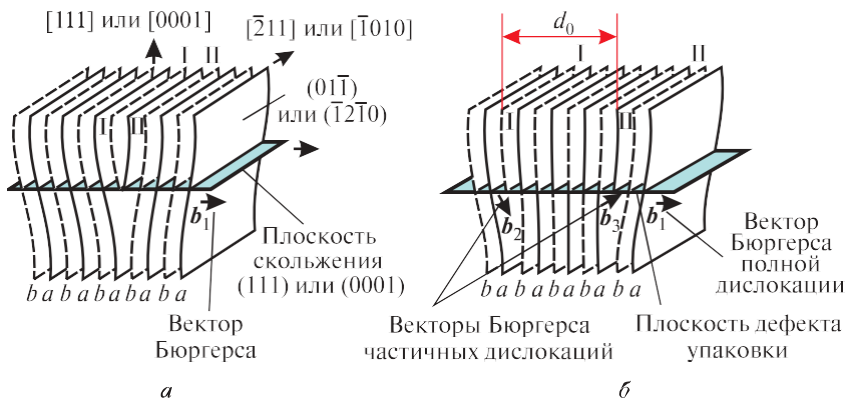


Рис. 5. Единичная (а) и растянутая (б) краевая дислокация в ГЦК- и ГПУ-решетках:

I-I и II-II – экстраплоскости; d_0 – ширина дефекта упаковки;
 $b_1 = a/2 [01\bar{1}]$ или $1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$; $b_2 = a/6 [\bar{1}2\bar{1}]$ или $1/3 [01\bar{1}0]$;
 $b_3 = a/6 [11\bar{2}]$ или $1/3 [\bar{1}100]$

Основной метод наблюдения дефектов упаковки – это просвечивающая электронная микроскопия, позволяющая определять параметры отдельных дефектов. Энергию дефекта упаковки определяют по величине радиуса тройных дислокационных узлов. Применяют также и рентгеновские методы, использующие тот факт, что дефекты упаковки в металлах с ГЦК-решеткой оказывают влияние на дифракционную картину, приводя к смещению максимумов дифракционных линий (в случае деформационных ДУ) и асимметрии линий (в случае двойниковых ДУ). Оба вида дефектов приводят к уширению линий (рис. 6).

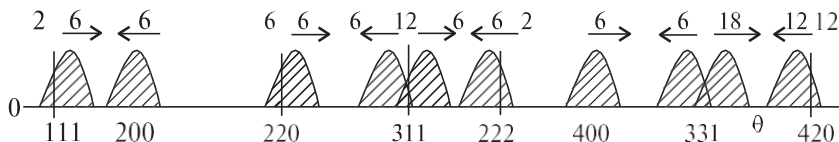


Рис. 6. Схема влияния деформационных дефектов упаковки на дифракционную картину порошка металла с ГЦК-решеткой.

Вертикальные линии с цифрами над ними – резкие и неподвижные компоненты линии поликристалла; заштрихованные пики – размытые и смещенные компоненты.

Цифры под максимумами – индексы hkl , цифры над максимумами – значения множителя повторяемости для отдельных компонент

Для экспериментального определения концентрации деформационных ДУ воспользуемся методикой, изложенной в книге С. С. Горелика и др.* Смещение максимумов связано с индексами интерференции HKL . Величина смещения линии дифрактограммы

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90}{\sqrt{3}} \frac{\operatorname{tg} \theta}{\alpha \sum (\pm) L},$$

$$\pi^2 (u+b) (H^2 + K^2 + L^2) b^0$$

где θ – угол Вульфа – Брэгга для отожденного материала; u – количество компонент линии (совокупности $\{HKL\}$), несмещающихся за счет дефектов упаковки ($L_0 = 3q$); b – количество компонент линии (совокупности $\{HKL\}$), смещающихся за счет дефектов упаковки ($L_0 = 3q \pm 1$); α – концентрация деформационных ДУ; $L_0 = H + K + L$ (L_0 – третий индекс в гексагональных осях).

Если $L_0 = H + K + L = 3q$ (где $q = 0, 1, 2, \dots$), то такие компоненты дифракционных линий не смещаются и не размываются. Если $L_0 = 3q \pm 1$, то эти компоненты испытывают размытие и смещение, зависящее от концентрации деформационных α - и двойниковых β -дефектов упаковки.

Если $L_0 = 3q - 1$, то такие компоненты смещаются к меньшим углам θ , а если $L_0 = 3q + 1$, то к большим.

Значения множителя $\frac{\sum (\pm) L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)}$ для разных линий диф-

рактограммы материалов с ГЦК-решеткой приведены в таблице. Знак «–» указывает на результирующее смещение максимума к меньшим углам, а знак «+» – к большим. Из таблицы видно, что часть линий смещается к большим, а часть – к меньшим углам, поэтому целесообразно вычислять α по взаимному смещению двух рядом расположенных линий, сдвигающихся в противоположные стороны. Это увеличит измеряемый эффект и частично уменьшит систематические ошибки в определении местоположения максимума.

Смещения линий дифрактограммы веществ с ГЦК-решеткой, вызванные ДУ

$\{HKL\}$	111	200	220	311	222	400
$\frac{\sum (\pm) L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{11}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$

* Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и элект-

тронно-оптический анализ : учеб. пособие. 3-е изд., доп. и перераб. М. : МИСИС, 1994. 328 с.

В связи с тем, что смещение линий на дифрактограмме часто происходит также из-за изменения периода решетки в процессе обработки, для определения α целесообразно пользоваться не величиной суммарного смещения двух линий, а разностью отношений их $\sin\theta$, которая не зависит от периода решетки. Смещение линий может быть вызвано также наличием кристаллографически ориентированных искажений решетки. При этом смещение рефлексов, соответствующих разным порядкам отражения, будет направлено в одну сторону, а величина искажений $\frac{\Delta d}{d}$, вычисленная по смещению каждого из рефлексов, будет

$$\text{одинакова: } \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \theta \Delta\theta.$$

При наличии в металле деформационных ДУ два порядка отражения, например (200)–(400) и (111)–(222), смещаются в противоположные стороны. Именно поэтому для определения величины α желательно точно установить местоположение рефлексов для максимально возможного числа линий, при этом следует обязательно зафиксировать хотя бы два порядка отражения от какой-либо совокупности плоскостей. Для проведения такого эксперимента требуется особо тщательная юстировка дифрактометра.

Связь между отношениями $\sin\theta$ разных линий $H_i K_i L_i$ и $H_j K_j L_j$ дефектного и недефектного материалов устанавливается следующим образом:

$$\delta = \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{недеф}} - \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{деф}},$$

где

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{недеф}} = \frac{\sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}}{\sqrt{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}}, \\ & \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{деф}} = \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{недеф}} \cdot \frac{1 + \alpha \frac{90\sqrt{3}}{2 \cdot 57,3\pi^2} \left[\frac{\sum_b (\pm)L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)} \right]}{1 + \alpha \frac{90\sqrt{3}}{2 \cdot 57,3\pi^2} \left[\frac{\sum_b (\pm)L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)} \right]}. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{деф}} = \left(\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_j} \right)_{\text{недеф}} \cdot \frac{\left| \frac{\sum_b (\pm)L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)} \right|_i}{\left| \frac{\sum_b (\pm)L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)} \right|_j}. \quad (2)$$

$$2 \cdot 57,3 \pi^2 \left| \frac{(u+b)(H^2+K^2+L^2)}{\dots} \right|$$

Для линий (100) и (200), местоположение которых обычно определяется для вычисления α , с некоторыми упрощениями получим $\delta = 0,12\alpha$, а $\alpha = 8,3\delta$.

ЗАДАНИЯ

1. Определить точное положение максимумов линий с помощью дифрактометра (точность $\pm 1'$ в 2θ) для деформированного и отожденного образцов. Результаты занести в таблицу.

N	HKL	$\theta_{\text{отож}}$	$\theta_{\text{деф}}$	$\sin \theta_{\text{деф}}$	$\frac{90\sqrt{3}}{114,6\pi^2} \frac{\sum (\pm) L_0}{(u+b)(H^2 + K^2 + L^2)}$

2. Для одной-двух пар близко расположенных линий, смещающихся в противоположные стороны, подсчитать δ по результатам вышеприведенной таблицы.

3. Определить α , пользуясь соотношениями (1), (2).

Контрольные вопросы

1. Опишите пространственное расположение атомов в плоскостях плотнейшей упаковки ГЦК- и ГПУ-решеток.
2. Раскройте механизм создания дефектов упаковки.
3. Охарактеризуйте дефекты упаковки внедрения и вычитания в ГЦК- и ГПУ-решетках.
4. Что такое энергия дефекта упаковки?
5. Что такое дислокация Шокли?
6. Можно ли определить энергию дефекта упаковки по изменению интенсивностей дифракционных линий?

Список литературы

- Вишняков, Я. Д.* Дефекты упаковки в кристаллической структуре / Я. Д. Вишняков. М. : Металлургия, 1970. 216 с.
- Горелик, С. С.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. 3-е изд., доп. и перераб. М. : МИСИС, 1994. 328 с.
- Максимкин, О. П.* Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов / О. П. Максимкин. Алматы, 2010. 70 с.
- Русаков, А. А.* Рентгенография металлов : учеб. для вузов. М. : Атомиздат, 1977. 237 с.
- Уманский, Я. С.* Рентгенография металлов / Я. С. Уманский. М. : Металлургия, 1967. 236 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Межплоскостные расстояния d (для примитивных (P) кристаллических структур)

Кубическая сингония:

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

Гексагональная сингония:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Тетрагональная сингония:

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

Тригональная сингония:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}.$$

Ромбическая сингония:

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

Моноклиная сингония:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}.$$

Триклинная сингония:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{s} \left(s h^2 + s k^2 + s l^2 + 2s hk + 2s kl + 2s hl \right),$$

$$\overline{d^2} \quad \overline{v^2} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$

где $V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$; $s_1 = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$; $s_2 = c^2 a^2 \sin^2 \beta$; $s_3 = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$; $s_4 = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$; $s_5 = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$; $s_6 = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$.

Углы θ между нормальными плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$

Кубическая сингония:

$$\arccos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}.$$

Гексагональная сингония:

$$\arccos \theta = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{2} + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_1^2 \right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_2^2 \right)}}.$$

Тетрагональная сингония:

$$\arccos \theta = \frac{\frac{1}{a^2} (h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{1}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(\frac{1}{a^2} (h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2} \right) \left(\frac{1}{a^2} (h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2} \right)}}.$$

Тригональная сингония:

$$\arccos \theta = \frac{A \sin^2 \alpha + B (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\sqrt{\left[C_1 \sin^2 \alpha + 2 D_1 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right] \left[C_2 \sin^2 \alpha + 2 D_2 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right]}},$$

$$\text{где } A = h_1 h_2 + \frac{k_1 k_2}{1 \ 2} + \frac{l_1 l_2}{1 \ 2}; B = \frac{k_1 l_2}{1 \ 2} + \frac{k_2 l_1}{2 \ 1} + \frac{l_1 h_2}{1 \ 2} + \frac{l_2 h_1}{2 \ 1} + \frac{h_1 k_2}{1 \ 2} + \frac{h_2 k_1}{2 \ 1}; C = \left(h^2 + \right. \\ \left. + k^2 + l^2 \right); D_i = \left(h k_i + k_i l_i + h_i l_i \right).$$

Ромбическая сингония:

$$\arccos\theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)}}.$$

Моноклиная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{\cos \beta}{ac} (l_1 h_2 + l_2 h_1)}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1^2}{c^2} - \frac{2h_1 l_1}{ac} \cos \beta \right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_2^2}{c^2} - \frac{2h_2 l_2}{ac} \cos \beta \right)}}.$$

Триклинная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{1}{E_1 E_2} F,$$

$$\begin{aligned} \text{где } E_i &= \sqrt{a^2 h_i^2 + b^2 k_i^2 + c^2 l_i^2 + 2bck_i l_i \cos \alpha + 2cal_i h_i \cos \beta + 2abh_i k_i \cos \gamma}; \\ F &= h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \\ &- \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) + ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) + a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \\ &- \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2). \end{aligned}$$

Углы θ между направлениями $[u_1 v_1 w_1]$ и $[u_2 v_2 w_2]$

Для любых сингоний:

$$\cos \theta = \cos \rho_1 \cos \rho_2 + \sin \rho_1 \sin \rho_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1),$$

где ρ_i , φ_i – полярные координаты соответствующих направлений.

Кубическая сингония:

$$\arccos\theta = \frac{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}{105}$$

$$u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2 \quad .$$

Гексагональная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{\frac{u_1 u_2 + v_1 v_2}{2} - \frac{1}{2} \frac{(u_1 v_2 + v_1 u_2) + w_1 w_2}{a^2} \frac{c^2}{a^2}}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 - \frac{u_1 v_1}{a^2} + \frac{c^2}{a^2}} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 - \frac{u_2 v_2}{a^2} + \frac{c^2}{a^2}}}.$$

Тетрагональная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{a^2(u_1 u_2 + v_1 v_2) + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{a^2(u_1^2 + v_1^2) + c^2 w_1^2} \sqrt{a^2(u_2^2 + v_2^2) + c^2 w_2^2}}.$$

Тригональная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2 + \cos\alpha(u_1 v_2 + v_1 u_2 + w_1 w_2 + v_1 w_2 + w_1 u_2 + w_2 u_1)}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 + 2\cos\alpha(u_1 v_1 + v_1 w_1 + w_1 u_1)} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 + 2\cos\alpha(u_2 v_2 + v_2 w_2 + w_2 u_2)}}.$$

Ромбическая сингония:

$$\arccos\theta = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2} \sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2}}.$$

Моноклинные сингония:

$$\arccos\theta = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + ac(w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos\beta}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2 + 2acw_1 u_1 \cos\beta} \sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2 + 2acw_2 u_2 \cos\beta}}.$$

Триклинная сингония:

$$\arccos\theta = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + bc(v_1 w_2 + w_1 v_2) \cos\alpha + ac(w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos\beta + ab(u_1 v_2 + v_1 u_2) \cos\gamma}{H_1 H_2},$$

$$\text{где } H_i = \sqrt{a_i^2 u_i^2 + b_i^2 v_i^2 + c_i^2 w_i^2 + 2bcv_i w_i \cos\alpha + 2acw_i u_i \cos\beta + 2abu_i v_i \cos\gamma}.$$

Углы θ между нормалью плоскости (hkl) и направлением $[uvw]$

Кубическая сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Гексагональная сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2} \frac{a^2}{c^2} \sqrt{u^2 - v^2 + w^2} \frac{c^2}{a^2}}.$$

Тетрагональная сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{a^2}{c^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \frac{c^2}{a^2}}.$$

Тригональная сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{(hu + kv + lw) \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + \cos\alpha}}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hl + kl + hk)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)} \sqrt{G}},$$

где $G = u^2 + v^2 + w^2 + 2(uv + wu + vw)\cos\alpha$.

Ромбическая сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} + l^2 \frac{a^2}{c^2}} \sqrt{u^2 + v^2 \frac{b^2}{a^2} + w^2 \frac{c^2}{a^2}}}.$$

Моноклинная сингония:

$$\arcsin\theta = \frac{(hu + kv + lw)\sin\beta}{\sqrt{h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} \sin^2\beta + l^2 \frac{a^2}{c^2} - 2hl \frac{a}{c} \cos\beta} \sqrt{L}},$$

$$L^2 = u^2 + v^2 \frac{b^2}{a^2} + w^2 \frac{c^2}{a^2} + 2uv \frac{c}{a} \cos \beta.$$

Триклинная сингония:

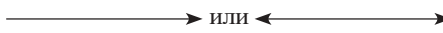
$$\arcsin \theta = (hu + kv + lw) \left(\frac{d}{H} \right),$$

где $d = \frac{abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sqrt{s_1 h^2 + s_2 k^2 + s_3 l^2 + 2s_4 hk + 2s_5 kl + 2s_6 lh}}$.

2. ГРАФИЧЕСКИЕ СИМВОЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

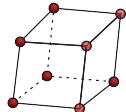
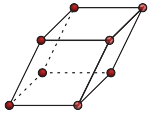
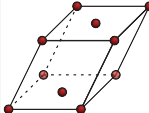
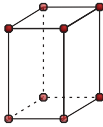
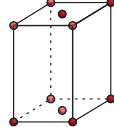
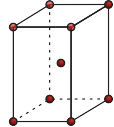
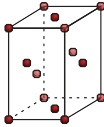
Международный символ	Компоненты скольжения	Ориентировки элементов симметрии		
		Вертикальные	Горизонтальные	Наклонные
Плоскости симметрии				
m	—			
a	$\pm \frac{a}{2}$			
b	$\pm \frac{b}{2}$			
c	$\pm \frac{c}{2}$		—	—
n	типа $\frac{\pm a \pm b}{2}$			
d	типа $\frac{\pm a \pm b}{4}$			
Оси симметрии				
2	—			
2_1	$\frac{a}{2}$, или $\frac{b}{2}$, или $\frac{c}{2}$			
3	—		—	

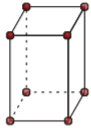
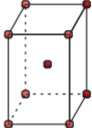
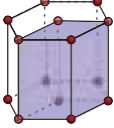
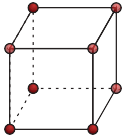
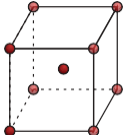
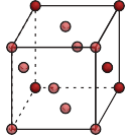
Международный символ	Компоненты скольжения	Ориентировки элементов симметрии		
		Вертикальные	Горизонтальные	Наклонные
3_1	$\frac{c}{3}$	 или 	—	
3_2	$\frac{2c}{3}$	 или 	—	
$\bar{3}$	—	 или 	—	
4	—	 или 		—
4_1	$\frac{a}{4}$, или $\frac{b}{4}$, или $\frac{c}{4}$	 или 		—
4_2	$\frac{a}{2}$, или $\frac{b}{2}$, или $\frac{c}{2}$	 или 		—
4_3	$\frac{3a}{4}$, или $\frac{3b}{4}$, или $\frac{3c}{4}$	 или 		—
$\bar{4}$	—	 или 		—
6	—	 или 	—	—
6_1	$\frac{c}{6}$	 или 	—	—
6_2	$\frac{c}{3}$	 или 	—	—
6_3	$\frac{c}{2}$	 или 	—	—
6_4	$\frac{2c}{3}$	 или 	—	—
6_5	$\frac{5c}{6}$	 или 	—	—
$\bar{6}$	—	 или 	—	—

Международный символ	Компоненты скольжения	Ориентировки элементов симметрии		
		Вертикальные	Горизонтальные	Наклонные
Трансляции				
a	$\pm a$			
b	$\pm b$			
c	$\pm c$			
Центр симметрии				
$\bar{1}$	—	C		

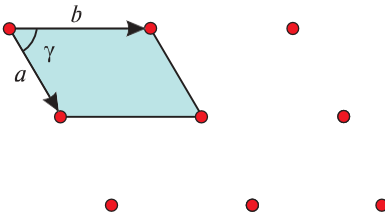
Примечание. Тире (—) указывает на отсутствие соответствующих обозначений в связи с нехарактерной ориентировкой элементов симметрии.

3. 14 РЕШЕТОК БРАВЕ

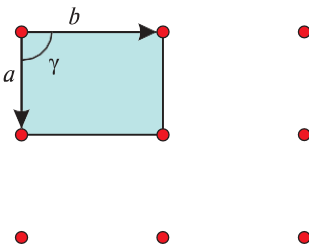
Сингония	Тип решетки			
	Примитивная (P)	Базоцентрированная (C)	Объемноцентрированная (I)	Гранецентрированная (F)
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая				
Тригональная (ромбоэдрическая)				

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная (<i>P</i>)	Базоцентрированная (<i>C</i>)	Объемноцентрированная (<i>I</i>)	Гранецентрированная (<i>F</i>)
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

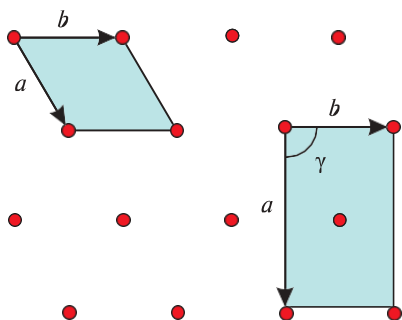
4. ДВУМЕРНЫЕ РЕШЕТКИ БРАВЕ



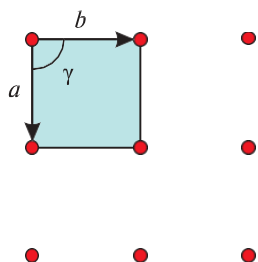
Косоугольная:
 $|a| \neq |b|, \gamma \neq 90^\circ$.



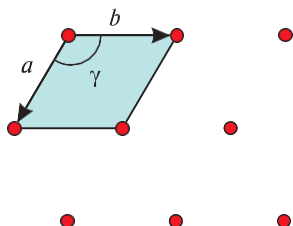
Прямоугольная:
 $|a| \neq |b|, \gamma = 90^\circ$.



Прямоугольная
центрированная:
 $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|, \gamma = 90^\circ$.

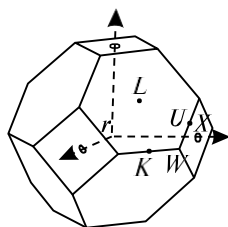


Квадратная:
 $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|, \gamma = 90^\circ$.

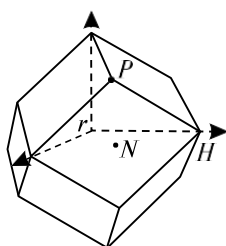


Гексагональная:
 $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|, \gamma = 120^\circ$.

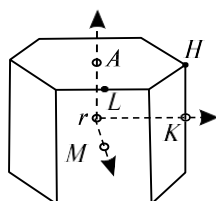
5. ПЕРВЫЕ 3D-ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА ДЛЯ ГЦК-, ОЦК- И ГПУ-РЕШЕТОК



Прямая: ГЦК
Обратная: ОЦК



Прямая: ОЦК
Обратная: ГЦК



ГПУ

6. К ПОСТРОЕНИЮ СТАНДАРТНЫХ СТЕРЕОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЕКЦИЙ

При решении большинства задач мы использовали наиболее употребительную стереографическую проекцию с полюсом $[001]$. Рассмотрим построение стереографической проекции с другим полюсом или осью проекции.

Для построения проекции с осью, отличающейся от $[001]$, необходимо выполнить следующие операции:

1) построить с помощью сетки Вульфа исходную стереографическую проекцию заданных направлений (или элементов симметрии) с осью $[001]$;

- 2) обозначить там же положение новой оси проекции $[uvw]$;
- 3) определить символ оси вращения $\pm [vu\bar{0}]$ и необходимый угол поворота δ для перехода от исходной стереографической проекции с осью $[001]$ к заданной (указанный символ определяют перекрестным перемножением символа исходной и новой осей проекции);
- 4) нанести на контур круга проекции выходы оси вращения $\pm [vu\bar{0}]$;
- 5) совместить выходы оси вращения $\pm [vu\bar{0}]$ с полюсами сетки Вульфа;
- 6) через выходы оси вращения и исходную проекцию каждого заданного направления $[u_i v_i w_i]$ провести меридиональные дуги;
- 7) измерить по меридиональной дуге угол ξ_1 между проекцией заданного направления $[u_i v_i w_i]$ и ближайшим выходом оси вращения;
- 8) по горизонтальному диаметру сетки Вульфа отложить от каждой исходной меридиональной дуги необходимый угол поворота δ (см. п. 3) и провести новые меридиональные дуги;
- 9) по каждой новой меридиональной дуге отложить соответствующий угол ξ_1 (см. п. 7) от выхода оси вращения до искомой проекции каждого заданного направления.

Примеры стандартных проекций кубического кристалла $m\bar{3}m$ и гексагональной системы приведены на рис. П1–П4.

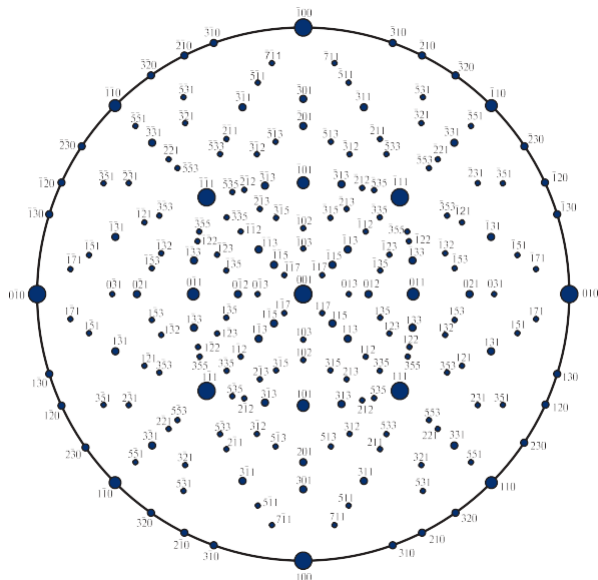


Рис. П1. Стандартная проекция кубического кристалла, ось зоны $[001]$

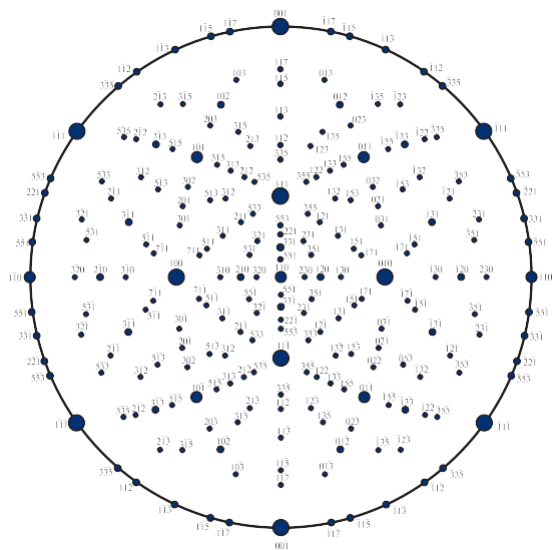


Рис. П2. Стандартная проекция кубического кристалла, ось зоны $[110]$

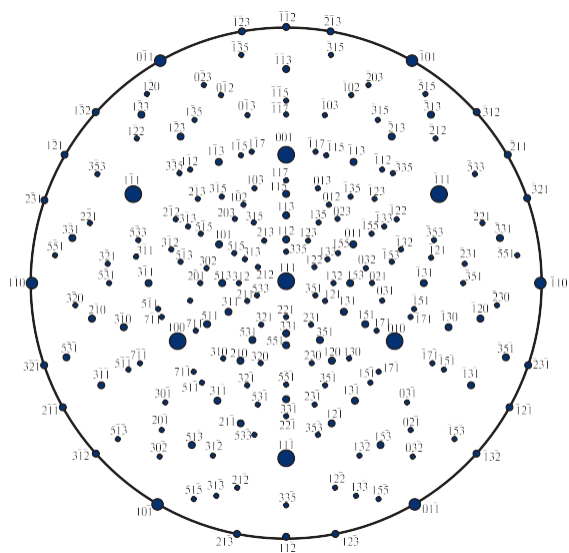
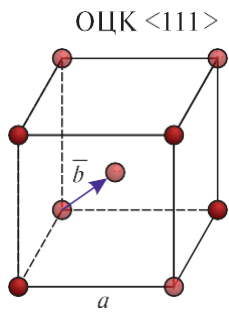


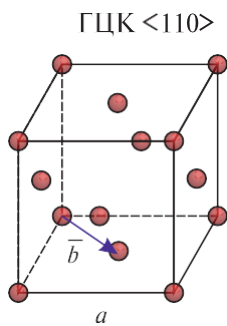
Рис. ПЗ. Стандартная проекция кубического кристалла, ось зоны $[111]$

ОЦК



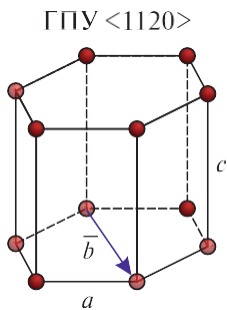
$$b = |\vec{b}| = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}} = a \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

ГЦК



$$b = |\vec{b}| = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} + 0} = a \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

ГПУ



$$b = |\vec{b}| = 2a.$$

8. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	Пространственная группа	Число формульных единиц	Параметры элементарной ячейки, Å
Al	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 4,0495$
Cu	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 3,6147$
Mg	$D_{6h}^4 = P\frac{6_3}{m}mc$	2	$a = 3,0928,$ $c = 5,21023$
Zn	$D_{6h}^4 = P\frac{6_3}{m}mc$	2	$a = 2,6646,$ $c = 4,9469$
α -W	$O_h^9 = Im\bar{3}m$	2	$a = 3,1651$
α -Fe	$O_h^9 = Im\bar{3}m$	2	$a = 2,8664$
Si	$O_h^7 = Fd\bar{3}m$	8	$a = 5,4308$
GaAs	$T_d^2 = F\bar{4}3m$	4	$a = 5,6534$
ZnS	$T_d^2 = F\bar{4}3m$	4	$a = 5,406$
ZnS	$C_{6v}^4 = P6_3mc$	2	$a = 3,811,$ $c = 6,234$
NaCl	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 5,6403$
CsCl	$O_h^1 = Pm\bar{3}m$	4	$a = 4,118$
CaF ₂	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 5,4629$
Li ₂ O	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 4,628$
BaTiO ₃	$O_h^1 = Pm\bar{3}m$	1	$a = 3,992$
PbS	$O_h^5 = Fm\bar{3}m$	4	$a = 5,935$
C	$O_h^7 = Fd\bar{3}m$	8	$a = 5,5667$

9. УПРУГИЕ МОДУЛИ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	c_{11}	c_{44}	c_{12}	s_{11}	s_{44}	s_{12}
Ag	12,40	4,61	9,34	2,29	2,17	−0,983
Al	10,82	2,85	6,13	1,57	3,51	−0,568
Au	18,6	4,20	15,7	2,33	2,38	−1,065
Cu	16,84	7,54	12,14	1,498	1,326	−0,629
Mo	46	11,0	17,6	0,28	0,91	−0,078
Ni	24,65	12,47	14,73	0,734	0,802	−0,274
Pb	4,66	1,44	3,92	9,28	6,94	−4,24
Si	16,57	7,96	6,39	0,768	1,256	−0,214
Th	7,53	4,78	4,89	2,72	2,09	−1,07
W	50,1	15,14	19,8	0,257	0,660	−0,0729

Анизотропия упругих свойств кристалла определяется константой анизотропии A из соотношения

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}.$$

10. УПРУГИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	$E, 10^{10} \text{ Н/м}^2$	$G, 10^{10} \text{ Н/м}^2$	ν
Al	7,05	2,63	0,345
Bi	3,19	1,20	0,33
Fe	19–20	7,7–8,3	0,29
Au	7,8	2,7	0,44
Cu	10,5–13,0	3,5–4,9	0,34
Ni	20,4	7,9	0,28
Sn	5,43	2,04	0,33
Pt	16,8	6,1	0,37
Pb	1,62	0,56	0,44
Ag	8,27	3,03	0,37

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания по организации самостоятельной работы
По дисциплине «Кристаллохимия»
Направление подготовки 04.03.01 Химия
Направленность (профиль)
Неорганическая и аналитическая химия

Ставрополь, 2026 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА «КРИСТАЛЛОХИМИЯ».....	5
1. Цели освоения дисциплины.....	5
2. Содержание дисциплины	6
3. Темы семинарских занятий	8
4. Перечень и содержание контрольных работ (КР) и индивидуального задания (ИЗ).....	9
5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости освоения дисциплины.....	10
5.1. Пример билета контрольной работы по теме «Закрытые элементы симметрии. Симметрия молекул и многогранников»	10
5.2. Пример билета контрольной работы по теме «Открытые элементы симметрии. Симметрия кристаллических структур».....	11
5.3. Содержание индивидуального задания по теме «Важнейшие структурные типы сложные веществ»	12
6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	12
 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	32
Основы учения о симметрии. Элементы симметрии. Взаимодействие элементов симметрии	32
Классы симметрии кристаллов. Категории и сингонии	34
Обозначение классов симметрии по Шенфлису и Герману – Могену	36
Симметрия кристаллических структур. Типы решеток Бравэ	37
Пространственные (федоровские) группы симметрии.....	38
Симметрия бесконечных одномерных цепей.....	39
Симметрия бесконечных двумерных слоев.....	41
Симметрия трехмерных бесконечных структур	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	47

СОДЕРЖАНИЕ КУРСА «КРИСТАЛЛОХИМИЯ»

1. Цели освоения дисциплины

Кристаллохимия – пограничная наука, возникшая на пересечении больших областей классического естествознания – кристаллографии и химии. Как наука о кристаллических структурах, основанная на теории атомной структуры кристаллов, она представляет собой важнейший раздел химии, так как знание структуры твердых тел необходимо для предсказания и интерпретации их свойств, прогнозирования реакционной способности веществ, разработки методов синтеза твердых веществ.

Цель курса: освоение общих принципов описания кристаллических структур, теории важнейших кристаллохимических явлений и обобщенной кристаллохимии, рассматривающей многообразие конденсированных фаз с различной структурой, изучение физико-химических методов исследования кристаллов.

Задачи курса состоят в:

- освоении симметричного аппарата описания молекул, кристаллов и кристаллических структур;
- изучении вопросов, связанных с экспериментальным определением кристаллических структур;
- рассмотрении химической связи в кристаллах;
- знакомстве с основными категориями теоретической кристаллохимии и соотношением между ними;
- изучении структурных особенностей различных классов химических соединений и их взаимосвязи с физико-химическими свойствами кристаллов;
- рассмотрении современных методов кристаллохимического прогнозирования.

В результате освоения дисциплины студент должен:

- *иметь* представление об общих принципах описания кристаллических структур, основных положениях теории важнейших кристаллохимических явлений и обобщенной кристаллохимии, методах физико-химического исследования структуры твердых веществ.

– *знать* основные теории описания кристаллических структур: дискретные, континуальные, статические и динамические модели; описание структур в терминах плотнейших шаровых упаковок; группы симметрии и структурные классы; типы химической связи в кристаллах; основные категории теоретической кристаллохимии: морфотропия, полиморфизм, изоморфизм, структурная гомология; критерии устойчивости структурного типа.

– *уметь (иметь навыки)* использовать полученные теоретические знания в области кристаллохимии при прогнозировании реакционной способности и свойств веществ; разработки методов синтеза твердых веществ. Осуществлять самостоятельный поиск кристаллохимической информации с использованием различных источников (справочных, научных и научно-популярных изданий, компьютерных баз данных, ресурсов Интернета).

2. Содержание дисциплины

Предмет, задачи и основные понятия кристаллохимии

Предмет и задачи кристаллохимии. Кристаллохимия как часть химии и как метод исследования химических веществ. Кристаллическое вещество. Основные свойства кристалла. Основные законы кристаллографии. Пространственная (трансляционная) решетка кристалла и её элементарная ячейка. Индексы узлов, рядов и плоскостей решетки.

Группы симметрии и структурные классы

Понятия о симметрии. Закрытые элементы симметрии. Взаимодействие элементов симметрии. 32 вида симметрии. Понятие точечной группы, их классификация, изображение на стереографической проекции. Обозначение групп симметрии по Шенфлису. Кристаллографические координатные системы. Международные обозначения классов симметрии (символика Германа – Могена). Системы эквивалентных позиций. Простые формы кристаллов.

Открытые элементы симметрии. Винтовые оси, плоскости скользящего отражения. Взаимодействие закрытых и открытых операций симметрии кристалла между собой и с трансляциями решетки. Типы решеток (типы Бравэ). Структуры Бравэ. Пространственные (федо-

ровские) группы симметрии, их классификация и обозначение. Общие и частные правильные системы точек.

Общая кристаллохимия

Типы химической связи в кристаллах. Ионная модель кристалла и энергия решетки. Уравнение Борна – Ланде и Борна – Майера. Цикл Борна – Габер. Ковалентные кристаллы. Правило Юм – Розери. Молекулярные кристаллы. Металлические кристаллы.

Гомо- и гетеродесмичные структуры. Характер кристаллической структуры. Координационные, островные, цепочечные, слоистые, каркасные структуры.

Описание структур в терминах плотнейших шаровых упаковок (ПШУ). Координационные числа и пустоты в ПШУ. Слоистость ПШУ. Координационный полиэдр и координационное число.

Кристаллохимические радиусы атомов. Металлические и ионные радиусы. Коэффициент плотности упаковки металлических и ионных кристаллов. Общая характеристика молекулярных кристаллов. Ковалентные и Ван-дер-ваальсовы радиусы.

Основные категории теоретической кристаллохимии

Морфотропия. Критерии устойчивости структурного типа. Правила Магнуса – Гольдшмидта, Полинга (ионные кристаллы). Правила Юма – Розери, Грима – Зоммерфельфа, Пирсона (ковалентные кристаллы).

Структурная гомология. Фазы вычитания и внедрения. Псевдосимметрия. Производные и вырожденные структуры.

Полиморфизм и политипизм. Классификация полиморфизма. Фазовые переходы. Механизм полиморфных превращений.

Изоморфизм. Типы изоморфизма. Правила изоморфизма. Твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

Дефекты в кристаллах. Классификация дефектов. Точечные дефекты. Вакансии и межузельные атомы. Дефекты Шоттки и Френкеля. Понятие дислокации. Геометрические свойства дислокаций.

Важнейшие структурные типы

Простые вещества. Кристаллические структуры простых веществ – неметаллов. Типичные структуры металлов. Изменение характера

структуры в группах Периодической системы, сравнение структур, относящихся к разным группам (правило октета).

Общая характеристика кристаллических структур бинарных соединений. Кристаллические структуры интерметаллических соединений. Кристаллические структуры бинарных соединений АХ, описываемые в терминах ПШУ (анионные упаковки и кладки). Общая характеристика кристаллических структур бинарных соединений АХ и ХУ. Примеры структур различного характера. Кластеры.

Структуры солей кислородсодержащих кислот и сложных оксидов. Структурный тип перовскита. Перовскитоподобные структуры. Структурный тип шпинели. Нормальная и обращенная шпинель. Ферриты и их свойства. Кристаллические структуры силикатов. Их классификация. Алумосиликаты и силикаты алюминия. Зависимость физических свойств силикатов от их структуры. Цеолиты.

Прикладные аспекты кристаллохимии

Зависимость физических свойств кристаллов от их строения. Механические (твердость, спайность, двойникование), оптические (двулучепреломление, оптическая активность, показатель преломления), электрические (пьезо-, пиро- и сегнето-эффекты) и магнитные свойства.

Современные источники кристаллохимической информации. Базы структурных и рентгенографических данных. Возможности структурного анализа. Проблемы современной кристаллохимии.

3. Темы семинарских занятий

1. Предмет и задачи кристаллохимии. Кристаллическое вещество и его свойства.
2. Понятие о симметрии. Операции и элементы симметрии.
3. Взаимодействие элементов симметрии. 32 вида симметрии.
4. Классы симметрии кристаллов. Категории и сингонии.
5. Симметрия многогранников. Обозначение групп симметрии по Шенфлису и классов симметрии по Герману – Могену.
6. Симметрия кристаллических структур. Символы граней и простые формы кристаллов. Типы решеток Бравэ.

7. Трансляционные (открытые) элементы симметрии. Винтовые оси, плоскости скользящего отражения.

8. Группы симметрии различной размерности. Пространственные (федоровские) группы симметрии. Правильные системы точек.

9. Симметрия бесконечных одномерных цепей и двумерных слоев.

10. Симметрия трехмерных бесконечных структур.

11. Типы химической связи в кристаллах. Характер кристаллической структуры.

12. Описание кристаллических структур в терминах плотнейших шаровых упаковок.

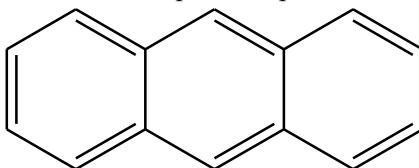
4. Перечень и содержание контрольных работ (КР) и индивидуального задания (ИЗ)

№	Тема КР, ИЗ	Содержание
1	Закрытые элементы симметрии. Симметрия молекул и многогранников (КР).	Понятия о симметрии. Закрытые элементы симметрии. Понятие точечной группы, их классификация, изображение на стереографической проекции. Обозначение групп симметрии по Шенфлису. Кристаллографические координатные системы. Международные обозначения классов симметрии (символика Германа-Могена). Системы эквивалентных позиций. Простые формы кристаллов.
2	Открытые элементы симметрии. Симметрия кристаллических структур (КР).	Открытые элементы симметрии. Типы решеток (типы Бравэ). Структуры Бравэ. Пространственные (федоровские) группы симметрии, их классификация и обозначение. Общие и частные правильные системы точек.
3	Важнейшие структурные типы сложных веществ (ИЗ).	Структурные типы AX и AX ₂ : CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит и вюрцит), NiAs, CaF ₂ , TiO ₂ , CdI ₂ , CdCl ₂ . Структурный тип шпинели AB ₂ O ₄ , структурный тип перовскита ABO ₃ . Строение клатратов и кристаллогидратов. Строение силикатов и алюмосиликатов.

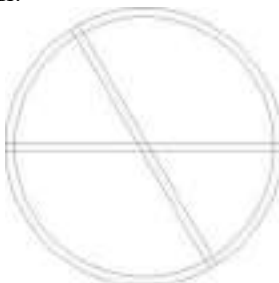
5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости освоения дисциплины

5.1. Пример билета контрольной работы по теме «Закрытые элементы симметрии. Симметрия молекул и многогранников»

1. Обозначьте элементы симметрии плоской молекулы. Запишите обозначение элементов симметрии по Бравэ.



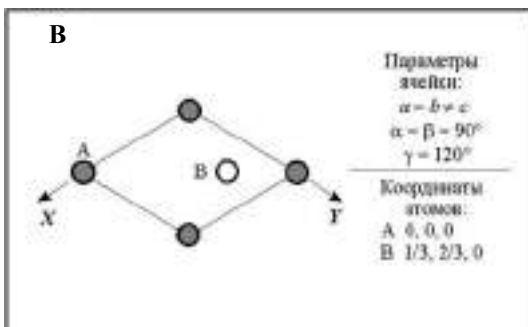
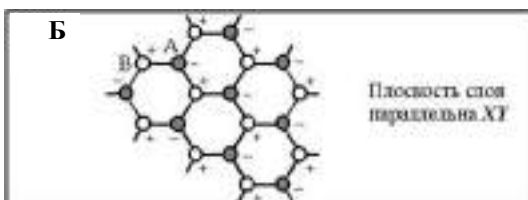
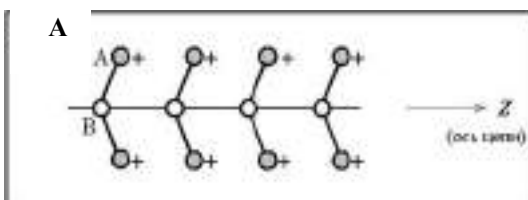
2. Выведите полный набор элементов симметрии и определите категорию точечной группы:



3. Используя модель молекулы и многогранника:
- назовите элементы симметрии, напишите формулу симметрии по Бравэ;
 - укажите категорию, сингонию и вид симметрии;
 - запишите обозначение класса симметрии по Шенфлису и Герману-Могену;
 - нанесите элементы симметрии на проекцию.

5.2. Пример билета контрольной работы по теме «Открытые элементы симметрии. Симметрия кристаллических структур»

Запишите структурные классы цепи (А), слоя (Б) и кристаллической структуры (В), проекции которых показаны на рисунках. Во всех случаях рассмотрите два варианта: А и В – атомы разных элементов, А и В – атомы одного элемента. Обоснованием решения является изображение расположения важнейших элементов симметрии на фоне расположения атомов.



5.3. Содержание индивидуального задания по теме «Важнейшие структурные типы сложные веществ»

1. Словесное описание структуры.
2. Кристаллографическое описание:
 - определить ячейку Бравэ;
 - подсчитать число атомов различного типа, которое приходится на ячейку Бравэ, определить кристаллохимическую формулу соединения, число формульных единиц;
 - определить взаимную координацию атомов, координационное число и координационный полиэдр для каждого сорта атомов;
3. Кристаллохимическое описание:
 - описать структуру в терминах плотнейших шаровых упаковок, если это возможно;
 - указать характер сочленения разнообразных структурных фрагментов;
 - пояснить распределение атомов определенного сорта по кристаллографическим позициям;
 - указать минералы, кристаллизующиеся в этом структурном типе;
 - указать на возможный изоморфизм атомов в конкретных структурных позициях;
 - указать типы химических связей между атомами.

Список структур: CsCl, NaCl, ZnS (сфалерит и вюрцит), NiAs, CaF₂, TiO₂, CdI₂, CdCl₂, KClO₄, CaCO₃ (кальцит), квасцы. Структур-ный тип шпинели AB₂O₄, структурный тип перовскита ABO₃. Сили-каты и алюмосиликаты.

6. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) основная литература:

1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
2. Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. М.: МГУ, 2010. 256 с.

б) дополнительная литература:

1. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
2. *Зоркий П.М.* Критический взгляд на основные понятия химии. // Российский химический журнал. 1996. Т. XL, № 3. С. 5–25.
3. *Зоркий П.М.* Очерки истории кристаллохимии. Российский химический журнал. 1996. Т. XL, № 3. С. 103–120.
4. *Зоркий П.М.* Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986. 176 с.
5. *Зоркий П.М.* Структурная химия на рубеже веков. // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV, № 2. С. 3–10.
6. *Кребс Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
7. *Полторак О. М., Ковба Л. М.* Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984. 288 с.
8. *Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1972. 352 с.
9. *Порай-Кошиц М. А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа, 1989. 192 с.
10. *Урусов В. С.* Как кристаллохимия предсказывает структуру и свойства кристаллов. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 12. С. 41–47.
11. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987.
12. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: в 3 т. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с., Т. 2. 696 с., Т. 3. 564 с.
13. *Харгиттаи И., Харгиттаи М.* Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989. 496 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

1. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>.
2. Минералогическая база данных. URL: <http://web.wt.net/~daba/Mineral/index.htm>.
3. Минералогическая база данных ATHENA. URL: <http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>.
4. Учебные материалы для курса «Кристаллохимия» для студентов МГУ. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/cryst/welcome1.html>.

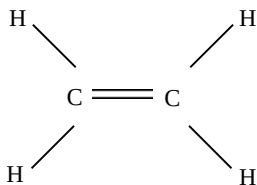
г) учебно-методические пособия:

1. *Мишенина Л.Н.* Кристаллохимия (мультимедийное учебное пособие). Томск. ИДО ТГУ, 2007. URL: http://ido.tsu.ru/iop_res2/kristallohimia/

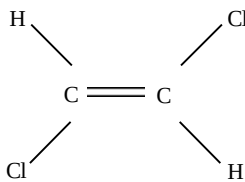
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Основы учения о симметрии. Элементы симметрии. Взаимодействие элементов симметрии

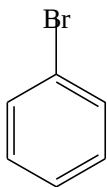
1. Определите элементы симметрии плоских молекул, покажите их на рисунке, запишите в символике Бравэ:



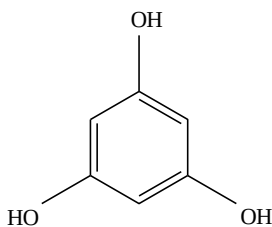
а



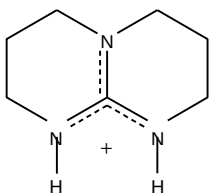
б



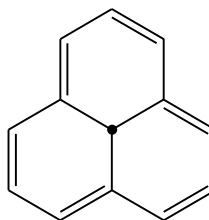
в



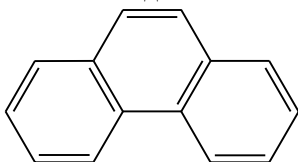
г



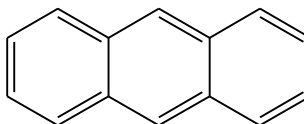
д



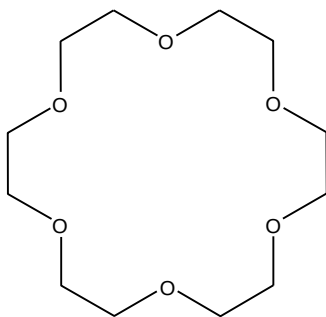
е



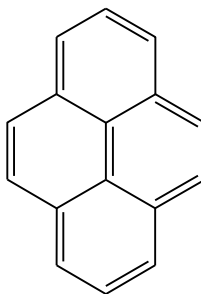
ж



з



и

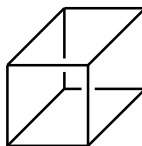


к

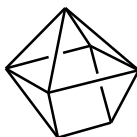
2. Определите элементы симметрии плоских фигур, покажите их на рисунке, запишите в символика Бравэ:



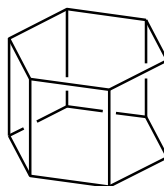
а



б



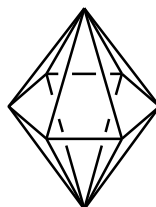
в



г



д



е

3. Определите элементы симметрии многогранников, покажите их на рисунке, запишите в символика Бравэ:

- тригональная пирамида;
- тригональная призма;
- тетрагональный тетраэдр (тетраэдр, грани которого равнобедренные треугольники);
- ромбоэдр (параллелепипед, грани которого равные ромбы).

4. Выведите точечные группы симметрии и запишите их символы:

- повороты вокруг двух осей второго порядка, составляющих друг с другом угол 60° ;
- отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, составляющей с ней угол 45° ;
- последовательные отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 30° ;
- последовательные повороты вокруг взаимно перпендикулярных осей четвертого и второго порядка и отражение в центре инверсии;
- последовательные отражения в трех плоскостях симметрии, две из которых пересекаются под углом 30° , а третья им перпендикулярна.

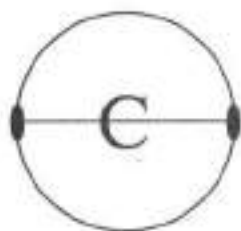
Классы симметрии кристаллов. Категории и сингонии

1. Какой класс симметрии возникнет, если к исходному классу добавить новый элемент симметрии (см. таблицу)? К какой сингонии будет относиться полученный класс? Нарисуйте его проекцию.

№	Исходный класс	Новый элемент симметрии
1	$L_6\bar{6}L_2$	Горизонтальная плоскость Р
2	$3L_23PC$	Вертикальная плоскость под углом 30° к исходным плоскостям
3	$3L_2$	Вертикальная плоскость под углом 45° к осям второго порядка L_{2x} и L_{2y}
4	L_33L_2	Центр симметрии

2. Покажите на проекции полную стереографическую проекцию элементов симметрии точечных групп, возникающих при взаимодей-

ствии симметрических операций, заданных указанными на проекции элементами симметрии:



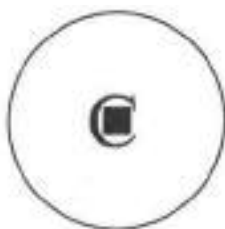
а



б



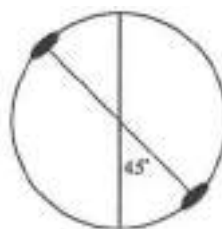
в



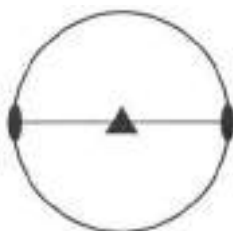
г



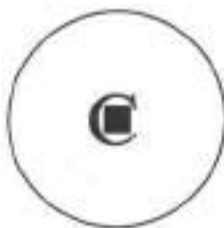
д



е



ж



з



и

Обозначение классов симметрии по Шенфлису и Герману – Могену

1. Записать символами Шенфлиса и Германа – Могена точечные группы, заданные кристаллографической формулой (символикой Бравэ), назовите категорию и сингонию точечной группы:

- $3L_2$;
- L_33P ;
- L_44L_25PC ;
- L_33L_2 ;
- L_63L_23P ;
- L_66L_2 ;
- $3L_24L_36P$;
- $3L_44L_36L_29PC$.

2. Запишите символы Германа – Могена точечных групп, заданных символами Шенфлиса, назовите категорию и сингонию точечной группы:

- C_{4v} ;
- D_{6h} ;
- C_{4h}
- T_d ;
- O ;
- D_3 ;
- D_{3d} ;
- C_{3h} ;
- S_4 .

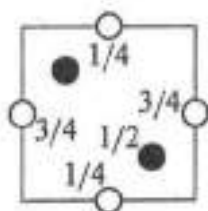
3. Запишите символы Бравэ и Шенфлиса точечных групп, заданных символами Германа – Могена, назовите категорию и сингонию точечной группы:

- $\bar{1}$;
- 222 ;
- mmm ;
- $\frac{6}{m}mm$;
- $\bar{3}m2$;
- $\bar{6}2m$;
- $3m$;

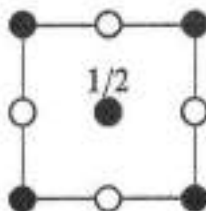
- $\frac{4}{m}$;
- 23 ;
- $\bar{4}3m$.

Симметрия кристаллических структур. Типы решеток Бравэ

1. Изобразите на чертеже плоскости с индексами (121), (013), (201), (120), (001), (200), (030), (112).
2. Определите тип решеток Бравэ тетрагональных кристаллов:

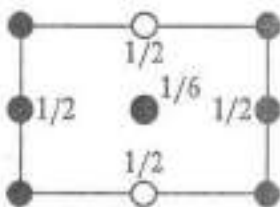


а

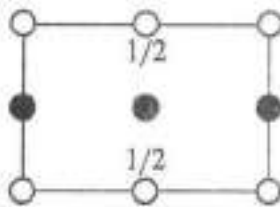


б

3. Определите тип решеток Бравэ ромбических кристаллов:

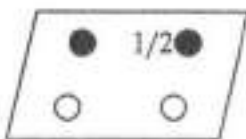


а

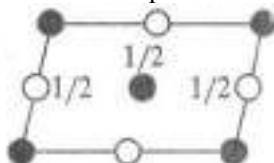


б

4. Определите тип решеток Бравэ моноклинных кристаллов:

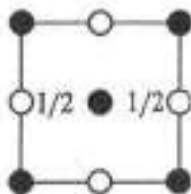


а

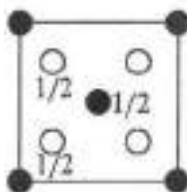


б

5. Определите тип решеток Бравэ кубических кристаллов:

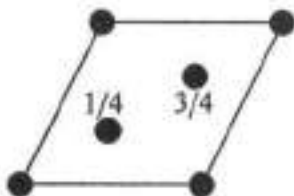


а

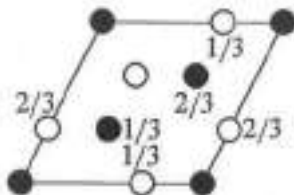


б

6. Определите тип решеток Бравэ гексагональных кристаллов:



а



б

Пространственные (федоровские) группы симметрии

1. Установите категории и сингонии, к которым принадлежат следующие пространственные группы, объясните все обозначения:

- $P \frac{21}{b}$;
- $I222$;
- $Cmm2$;
- $C \frac{2}{m}$;
- $P \frac{63}{c} mm$;
- $P4bm$;
- $P31m$;
- $F\bar{4}2m$;
- $I4\bar{3}d$.

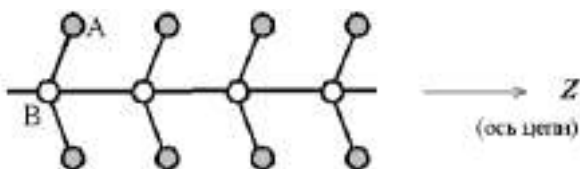
2. Дополните символ пространственной группы пропущенными элементами симметрии:

- $P \frac{4}{m} ? m$;

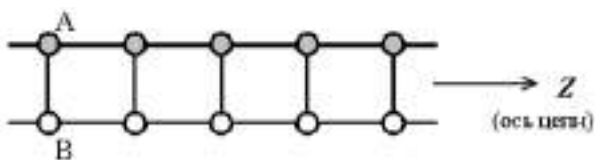
- $P6_12?$;
- $P\frac{21}{?}$;
- $P4_2? 2$;
- $Fm? m$.

Симметрия бесконечных одномерных цепей

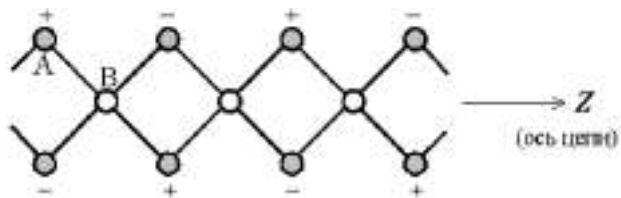
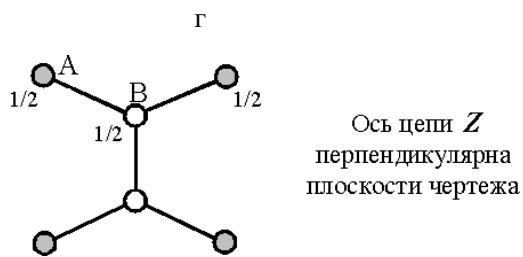
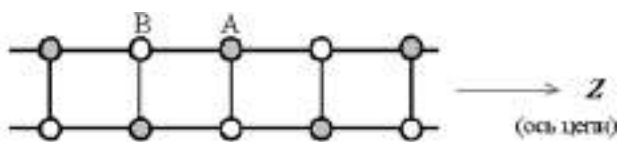
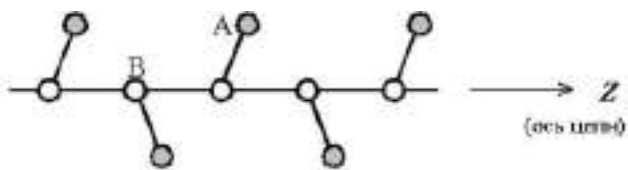
1. Запишите структурный класс цепей, проекции которых показаны на рисунках. Во всех случаях рассмотрите два варианта: А и В – атомы разных элементов, А и В – атомы одного элемента. Обоснованием решения является изображение расположения важнейших элементов симметрии на фоне расположения атомов.

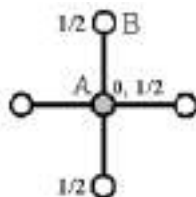


а



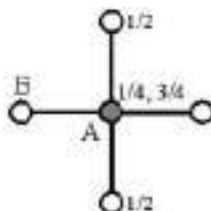
б





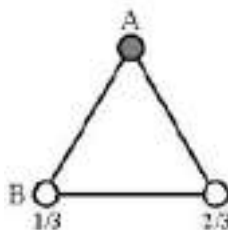
Ось цепи Z
перпендикулярна
плоскости чертежа

Ж



Ось цепи Z
перпендикулярна
плоскости чертежа

З

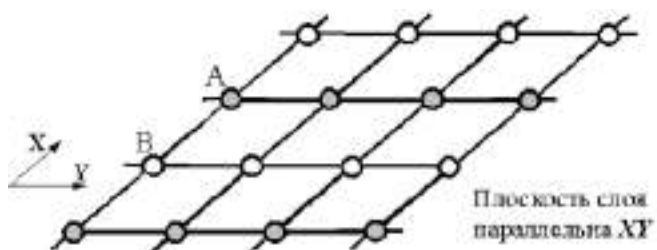


Ось цепи Z
перпендикулярна
плоскости чертежа

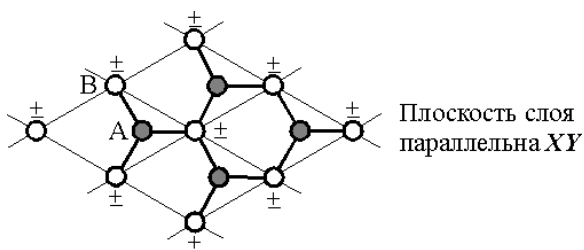
И

Симметрия бесконечных двумерных слоев

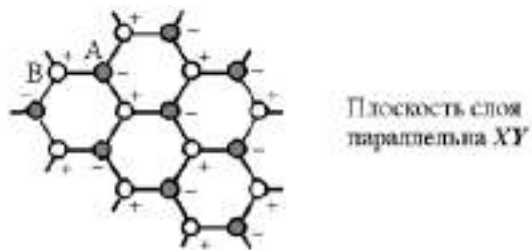
1. Запишите структурный класс слоев, проекции которых показаны на рисунках. Во всех случаях рассмотрите два варианта: А и В – атомы разных элементов, А и В – атомы одного элемента. Обоснованием решения является изображение расположения важнейших элементов симметрии на фоне расположения атомов.



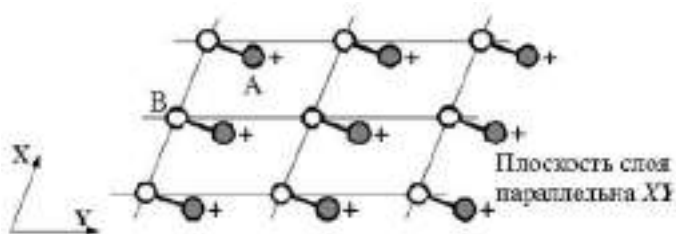
а



б



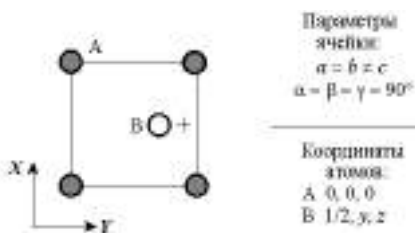
в



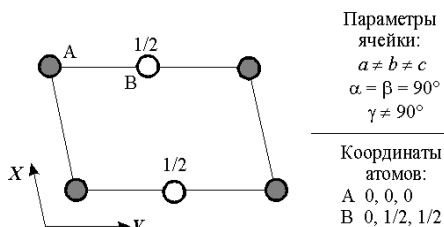
г

Симметрия трехмерных бесконечных структур

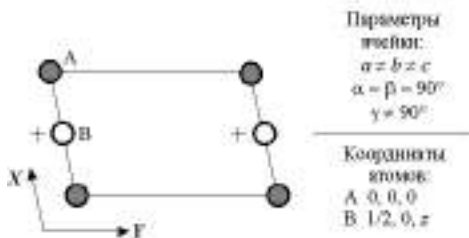
1. Запишите структурный класс трехмерных структур, проекции которых показаны на рисунках. Во всех случаях рассмотрите два варианта: А и В – атомы разных элементов, А и В – атомы одного элемента. Обоснованием решения является изображение расположения важнейших элементов симметрии на фоне расположения атомов.



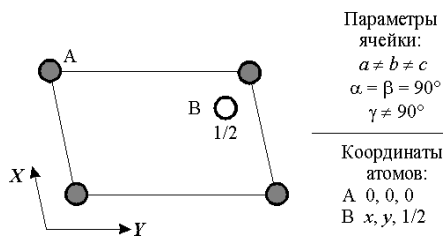
а



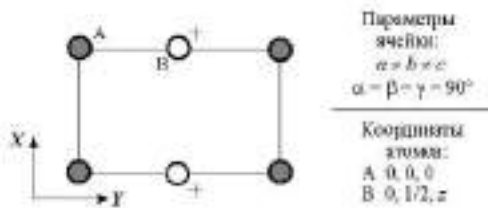
б



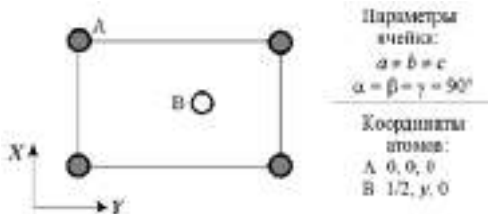
в



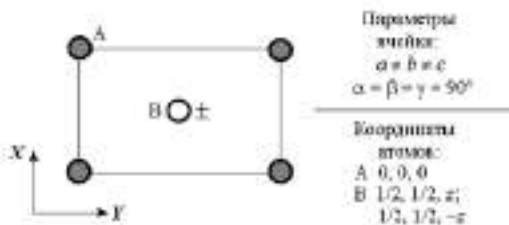
Г



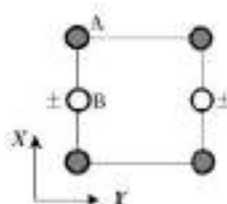
Д



е



Ж



Параметры
ячейки:
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Координаты
атомов:
A 0, 0, 0
B $1/2, 0, z$
 $1/2, 0, -z$

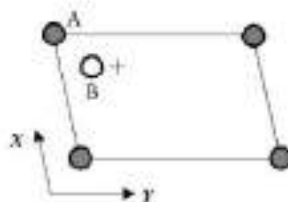
З



Параметры
ячейки:
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta < 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$

Координаты
атомов:
A 0, 0, 0
B $1/3, 2/3, 0$

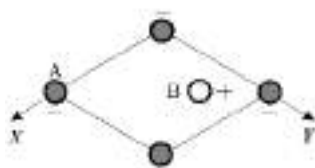
И



Параметры
ячейки:
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq 90^\circ$
 $\gamma \neq 90^\circ$

Координаты
атомов:
A 0, 0, 0
B x, y, z

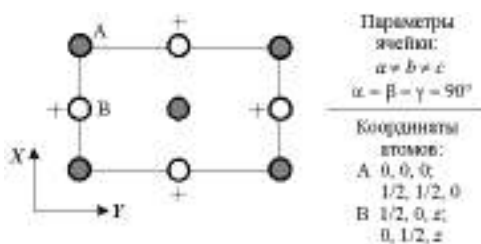
К



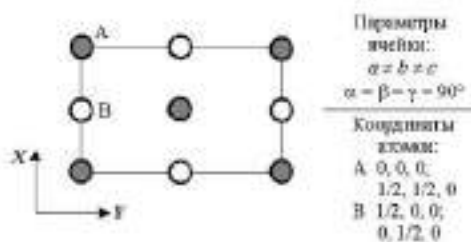
Параметры
ячейки:
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta < 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$

Координаты
атомов:
A 0, 0, -z
B $1/3, 2/3, z$

Л



М



Н

ЛИТЕРАТУРА

1. *Головачев В. П., Сафьянов Ю. Н., Чупрунов Е. В. и др.* Задачи по кристаллографии. / Под ред. Е. В. Чупрунова, В. Ф. Хохлова. М.: ИФМЛ, 2003. 208 с.
2. *Егоров-Тисменко Ю. К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
3. *Еремин Н. Н., Еремина Т. А.* Занимательная кристаллография. М.: МЦНМО, 2013. 150 с.
4. *Мюллер У.* Структурная неорганическая химия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. 352 с.
5. *Урусов В. С., Ерёмин Н. Н.* Кристаллохимия. Краткий курс. М.: МГУ, 2010. 256 с.
6. Учебные материалы для курса «Кристаллохимия» для студентов МГУ. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/crychem/welcome-crychem.html>