

Лекция 5

5. Классификация кристаллов: кристаллографические категории

Элементы симметрии обнаруживаются в кристаллах в различных сочетаниях. Например, обычная поваренная соль ($NaCl$) кристаллизуется в форме куба, а алмаз – в форме октаэдра. При этом набор элементов симметрии у таких разных многогранников одинаковый: десять плоскостей симметрии, три оси l_4 , четыре оси l_3 , шесть осей l_2 и центр симметрии $l(C)$.

В звездочках снежинок или в шестигранном карандаше есть только один элемент симметрии: ось симметрии l_6 . Единственное, не повторяющееся в многограннике направление, называется особым или единичным, то есть ему нет симметрично эквивалентного направления.

Категории

По симметрии и числу единичных направлений кристаллы делятся на категории: высшую, среднюю и низшую.

Кристаллы высшей категории не имеют единичных направлений. У них обязательно несколько осей порядка выше, чем 2. Это высокосимметричные кристаллы. Анизотропия свойств у них выражена очень слабо (приближаются к аморфным веществам), внешняя форма кристаллов высшей категории – изометрична, то есть развита во все стороны примерно одинаково. К этой категории относятся многогранники вида куб, октаэдр, тетраэдр.

Кристаллы средней категории имеют одно единичное направление: одна ось симметрии порядка выше, чем 2, простая или инверсионная. Анизотропия свойств у кристаллов этой категории выражена значительно сильнее, особенно вдоль и поперек главной оси симметрии. Характерные кристаллы этой категории – призмы, пирамиды и др.

К низшей категории относятся кристаллы, у которых нет осей порядка выше, чем 2, а единичных направлений – несколько. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

Три категории в свою очередь делятся на семь сингоний («сингония», по-гречески, означает сходноугольность). В сингонию объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат.

В кристаллографии принята правая система координат. Оси координат выбираются по осям симметрии или по нормальям к граням, а если нет ни тех, ни других (низшая категория) – по ребрам многогранника.

Сингонии

Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором кристаллографической системы координат или, иначе говоря, элементарной ячейкой, ее так называемой метрикой (набором $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) (рисунок 34).

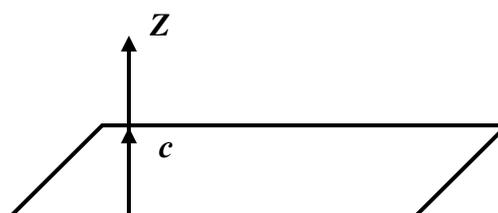


Рисунок 34 – Элементарная ячейка и ее метрика

В таблице 3 дано разделение кристаллов на категории и сингония, а на рисунке 35 приведены формы примитивных элементарных ячеек, соответствующих 7 сингониям.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ И СИНГОНИИ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Таблица 3

Количество единичных направлен.	Сингония	Оси координат	Характерная симметрия	Принятое расположение осей	Форма элементарной ячейка	Характерные параметры вещества
1	2	3	4	5	6	7
НИЗШАЯ КАТЕГОРИЯ						
Несколько	Триклин- Ная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$	Ось 1 или $\bar{1}$	По ребрам кристалла	Косоуголь- ный параллели- пед	a, b, c α, β, γ
	Монок- Линная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Ось 2 или плоскость m	Ось $Y \parallel$ оси 2 перпендик- улярна m	Пряма призма (в ее основании – параллелог- рамм)	a, b, c, β
	Ромбичес- кая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или три плоскости m	Оси X, Y, Z \parallel оси 2 или перпендику- лярны m	Прямоугол- ьный параллеле- пипед	a, b, c
СРЕДНЯЯ КАТЕГОРИЯ						
Одно	Тригона- льная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Ось 3 или $\bar{3}$	Главная ось вдоль Z , остальные – в плоскости XY	Призма (в ее основании – ромб с углом 120°)	c/a
	Гексагона- льная		Ось 6 или $\bar{6}$			
	Тетрагона- льная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\bar{4}$		Призма с квадратным основанием	
ВЫСШАЯ КАТЕГОРИЯ						
Нет	Кубическ- ая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3	Оси X, Y, Z \parallel трем взаимно перпендику- лярным осям 4 или $\bar{4}$, или 2	Куб	a

В высшей категории имеется только одна сингония – кубическая. Это единственная сингония, которая отвечает декартовой системе координат:

$a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Элементарная ячейка – куб. У кристаллов кубической сингонии обязательно $4l_3$ (рисунок 35а).

К средней категории относятся три сингонии:

- тригональная – главная ось симметрии 3 или $\bar{3}$; $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (рисунок 35б);
- тетрагональная – главная ось симметрии 4 или $\bar{4}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (рисунок 35б);
- гексагональная – главная ось симметрии 6 или $\bar{6}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (рисунок 35в).

Главная ось симметрии в этих сингониях принимается за ось Z.

К низшей категории также относятся три сингонии: ромбическая, моноклинная и триклинная:

- ромбическая – соответствует прямоугольная система координат $a \neq b \neq c$, $c < a < b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рисунок 35д)
- моноклинная - $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ (рисунок 35е).

Ось Y расположена вдоль оси 2 или перпендикулярна плоскости симметрии; оси X и Z выбираются по ребрам кристалла и расположены в плоскости, перпендикулярной оси Y;

- триклинная - $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$ – самая несимметричная. Все оси координат заданы не элементами симметрии, а выбираются по ребрам кристалла при обязательном условии $c < a < b$ (рисунок 35ж).

Для каждой сингонии надо знать установленный порядок расположения осей – так называемые правила кристаллографической установки (приведены в таблице 4).

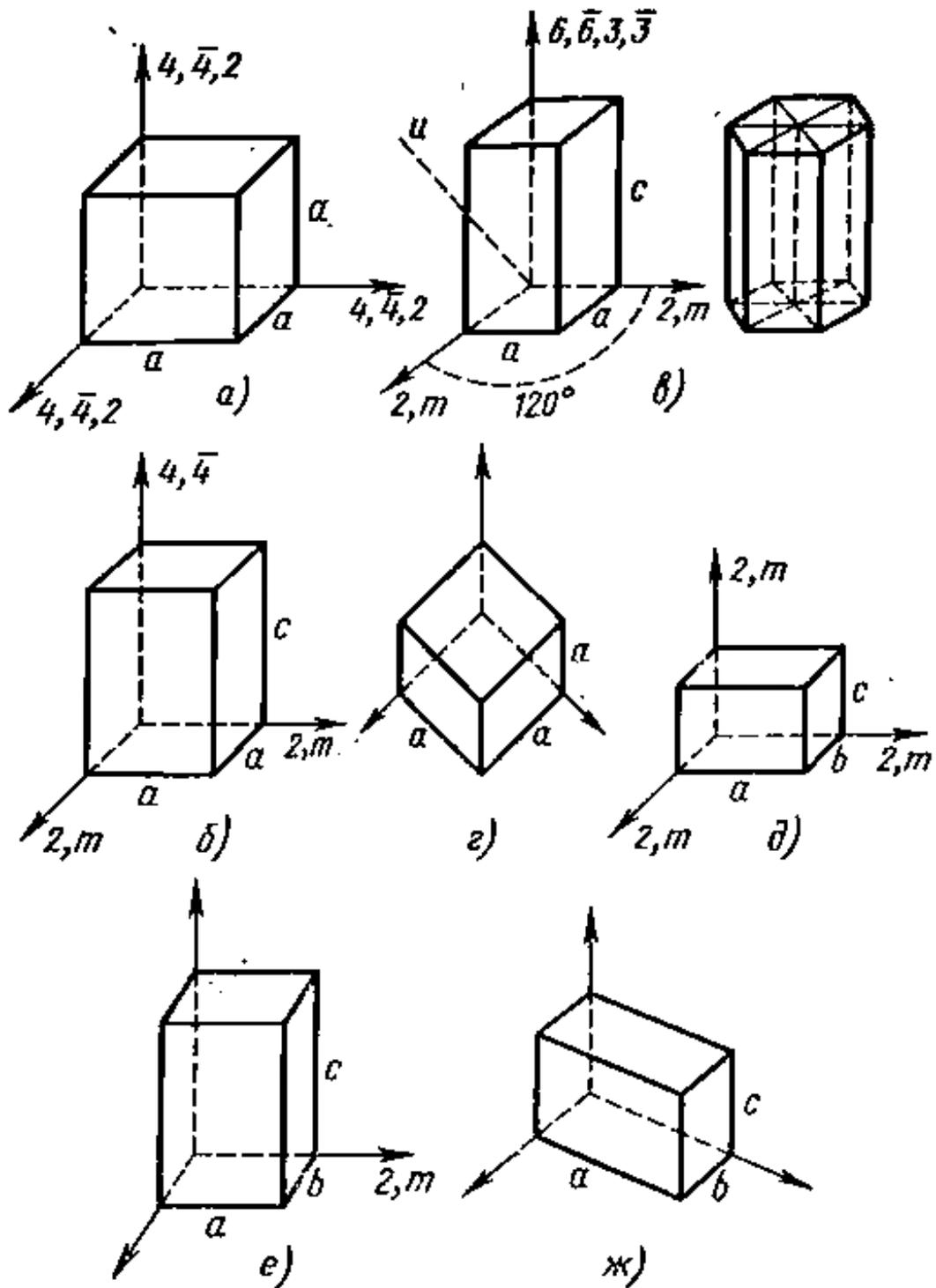


Рисунок 35 – Кристаллографические системы координат, правила установки и формы примитивных ячеек семи сингоний; а- кубическая ($a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); б- тетрагональная ($a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); в- тригональная и гексагональная (три примитивные ячейки вместе составляют гексагональную призму, вводится четвертая координатная ось U в плоскости XY ; ($a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$); г- тригональная (ромбоэдрическая) ($a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); д- ромбическая ($a \neq b \neq c, c < a < b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); е- моноклинная ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$); ж- триклинная ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$). Линии со значком m означают нормаль к плоскости симметрии:

2, 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ - оси симметрии

Правила кристаллографической установки

Таблица 4

Сингония	Позиция в символе		
	1-я	2-я	3-я
Триклинная	Только один символ, соответствующий любому направлению в кристалле		
Моноклинная	Единственная ось 2 или плоскость m по оси Y (1-я установка) или по оси Z (2-я установка)		
Ромбическая	Ось 2 или плоскость m вдоль X	Ось 2 или плоскость m вдоль Y	Ось 2 или плоскость m вдоль Z
Тригональная и гексагональная	Главная ось симметрии	Оси 2 или m вдоль X , Y , U	Диагональные оси 2 или плоскости m
Тетрагональная	То же	Оси 2 или m вдоль X , Y	
Кубическая	Координатные элементы симметрии	Оси 3	Диагональные элементы симметрии

В противном случае индексы всех направлений и плоскостей кристалла поменяются.

Класс симметрии. Система обозначений

Классом, или видом, симметрии кристалла называют полную совокупность операций симметрии этого класса.

Все многообразие симметрии кристаллических многогранников и их физических свойств описывается 32 классами симметрии.

Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным символом. Все символы основаны на теоремах о сочетании операций симметрии (таблица 5).

Таблица 5

32 класса симметрии

Сингония	Международные символы и названия классов						
	Примитивный	Центральный	Планальный	Аксиальный	Плاناксиальный	Инверсионно примитивный	Инверсионно планальный
Триклинная	1	$\bar{1}$					
Моноклинная			m	2	$2/m$		
Ромбическая			$mm2$	222	mmm		
Тригональная	3	$\bar{3}$	$3m$	32	$\bar{3}m$		
Тетрагональная	4	$4/m$	$4mm$	422	$4/mmm$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$
Гексагональная	6	$6/m$	$6mm$	622	$6/mmm$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$

Кубическая	23	m3	$\bar{4}3m$	432	m3m		
------------	----	----	-------------	-----	-----	--	--

Формула симметрии

Формула симметрии состоит из записанных подряд всех элементов симметрии. На первом месте принято записывать оси симметрии от высших к низшим, на втором – плоскости симметрии, затем – центр.

Так формула симметрии куба: $3l_44l_36l_2 9PC$.

Однако формула симметрии сама по себе не несет полной информации. Чтобы ее расшифровать, надо учитывать теоремы о сочетании операций симметрии.

Например, $3l_44l_2 5PC$ означает, что есть 5 плоскостей симметрии. Однако по теореме 4 вдоль оси 4 (l_4) может проходить только 4 плоскости. Следовательно, пятая должна отличаться от этих четырех и согласно теореме 2, при наличии центра симметрии должна быть перпендикулярна оси l_4 .

Международная символика классов симметрии гораздо более компактна и по написанию символа можно установить взаимное расположение элементов симметрии, если знать теоремы о сочетании.

В этой символике пишут не все, а только основные, так называемые «порождающие» элементы симметрии. В качестве последних предпочтение отдается плоскостям.

Символы Германа-Могена

n – ось симметрии n -го порядка;

\bar{n} – инверсионная ось симметрии n -го порядка;

m – плоскость симметрии;

nm – ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;

$\frac{n}{m}$; n/m – ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии;

$n2$ – ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, ей перпендикулярных (Теорема 3);

$\frac{n}{m} m$; $n/m\bar{m}$ – ось симметрии n -го порядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей (n и \bar{n} могут принимать значения 1, 2, 3, 4, 6).

При использовании международной символики необходимо всегда иметь в виду теоремы о сочетании операций.

Например:

Символ nm – означает, что плоскость m проходит вдоль оси n -го порядка. Согласно теореме 4 этих плоскостей должно быть n .

Символ n/m – m – единственная плоскость перпендикулярная оси n , но

по теореме 2 подразумевается, что если n – четное, то кроме оси и плоскости есть еще и центр симметрии.

При записи международного символа чрезвычайно важно соблюдать порядок записи. Эти правила приводятся в специальных таблицах.

В международной символике различают «координатные» элементы симметрии, проходящие вдоль координатных плоскостей и «диагональные» – по биссектрисам углов между плоскостями. Это учитывается при записи символа. Если это не соблюдать, смысл записи совершенно меняется.

Символ $m\bar{3}$ – четыре оси 3 по биссектрисам и три координатные плоскости симметрии.

По теореме 1 на пересечении плоскостей появляются 3 оси 2, а по теореме 2 – на их пересечении центр симметрии.

Таким образом:

$$m\bar{3} = 3l_2 4l_3 3PC.$$

Символ $3m$ – означает единственную ось симметрии 3-го порядка и три плоскости симметрии вдоль оси.

Таким образом:

$$3m = l_3 3P \text{ – триклинная сингония.}$$

Помимо рассмотренной символики Германа – Могена, используется еще символика Шенфлиса, Шубникова, но они имеют меньшее распространение.

Примеры распределения кристаллов по классам симметрии

В настоящее время изучено около 20 000 кристаллических веществ. Распределение их по классам и сингониям очень неравномерно. Как правило, чем проще структура кристалла, тем выше его симметрия. Металлы, например, кристаллизуются почти исключительно в кубической или гексагональной сингониях; полупроводники и ионные кристаллы – аналогично; органические вещества имеют тенденцию к низкосимметричным сингониям. Самый богатый – класс $2/m$, моноклинная сингония, низшая категория – 20%. Класс $m\bar{3}m$ планаксиальный, кубическая сингония, высшая категория – 19%. Это: *Cu, Ag, Au, Al, To, Pd, Pb, Ge, алмаз, NaCl* и др.; гранаты, шпинели, магнетиты, сегнетоэлектрики и др.

Класс mmm – ромбическая сингония, низшая категория, планаксиальный класс – 13%. Это: аргонит, топаз, бензол, уксусная кислота, йод, α -сера и др.

Классы 432 , 6 , 3 , 4 – чрезвычайно бедны представителями. В классе 6 – только одно вещество, и его структура недостоверна.