

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

З. З. ЗИМАН

## ОСНОВИ СТРУКТУРНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів вищих  
навчальних закладів*

Друге видання, доповнене

Харків – 2008

УДК 548.0:53 (075.8)  
ББК 22.37я73  
3 62

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник  
для студентів вищих навчальних закладів  
(лист № 1.4/18-Г-2290 від 20.12.07)*

Рецензенти: академік НАНУ, доктор фізико-математичних наук, професор, директор Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України **Ажажа В. М.**;  
доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету «ХПІ» **Косевич В. М.**;  
доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізико-математичних дисциплін Університету цивільного захисту МНС України **Рабухін В. Б.**

Науковий редактор: доктор фізико-математичних наук, заслужений професор Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна **Сіренко А. Ф.**

3 62 **Зиман З. З. Основи структурної кристалографії:** Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.

**ISBN 978-966-623-494-3**

Викладено структурні аспекти кристалографії в обсязі, що необхідний для вивчення структурного аналізу. Містить відомості з макроскопічної та мікроскопічної кристалографії, розглянуто деякі питання структурної кристалохімії та будову низки поширених кристалів.

Ґрунтується на курсі лекцій, який автор читає студентам фізичного факультету.

Призначений для студентів фізичних спеціальностей ВНЗ, аспірантів і наукових працівників.

УДК 548.0:53 (075.8)  
ББК 22.37я73

**Zyman Z. Z. Fundamentals of structural crystallography: textbook. – Kharkiv: V.N.Karazin Kharkiv National University, 2008. – 212 p.**

Structural features of crystallography essential in studying structural analysis are presented. Knowledge of macroscopical and microscopical crystallography, structural crystal chemistry and structure of some widespread crystals are included.

The textbook is based on the lectures which the author gives to students of physics faculty.

Designed for students of physics specialities in institutions of higher education, post-graduate students and researchers.

ABC fig., AB tables, AB ref.

**ISBN 978-966-623-494-3**

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2008  
© Зиман З. З., 2008  
© Макет обкладинки Хан Е., 2008

УДК 548.0:53 (075.8)  
ББК 22.37я73  
З 62

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник  
для студентів вищих навчальних закладів  
(лист № 1.4/18-Г-2290 від 20.12.07)*

Рецензенти: академік НАНУ, доктор фізико-математичних наук, професор,  
директор Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та те-  
хнологій ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН  
України **Ажажа В. М.**;  
доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної  
та експериментальної фізики Національного технічного універ-  
ситету «ХПІ» **Косевич В. М.**;  
доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізико-  
математичних дисциплін Університету цивільного захисту МНС  
України **Рабухін В. Б.**

Науковий редактор: доктор фізико-математичних наук,  
заслужений професор Харківського національного університету  
імені В. Н. Каразіна **Сіренко А. Ф.**

З 62 **Зиман З. З. Основи структурної кристалографії:** Навчальний  
посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Х.: ХНУ  
імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.

**ISBN 978-966-623-494-3**

Викладено структурні аспекти кристалографії в обсязі, що необхідний для  
вивчення структурного аналізу. Містить відомості з макроскопічної та мікрос-  
копічної кристалографії, розглянуто деякі питання структурної кристалохімії  
та будову низки поширених кристалів.

Грунтується на курсі лекцій, який автор читає студентам фізичного факультету.  
Призначений для студентів фізичних спеціальностей ВНЗ, аспірантів і  
наукових працівників.

УДК 548.0:53 (075.8)  
ББК 22.37я73

**Zyman Z. Z. Fundamentals of structural crystallography: textbook. – Kharkiv:  
V.N.Karazin Kharkiv National University, 2008. – 212 p.**

Structural features of crystallography essential in studying structural analysis  
are presented. Knowledge of macroscopical and microscopical crystallography,  
structural crystal chemistry and structure of some widespread crystals are included.

The textbook is based on the lectures which the author gives to students of  
physics faculty.

Designed for students of physics specialities in institutions of higher education,  
post-graduate students and researchers.

ABC fig., AB tables, AB ref.

**ISBN 978-966-623-494-3**

© Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна, 2008  
© Зиман З. З., 2008  
© Макет обкладинки Хан Е., 2008

## ЗМІСТ

Передмова .....	6
Вступ .....	9
<b>Розділ 1. Основні поняття геометричної кристалографії .....</b>	<b>11</b>
1.1. Анізотропія та симетрія властивостей кристалів .....	11
1.2. Основні (прості) елементи симетрії .....	12
1.3. Складні (складені) елементи симетрії .....	15
1.4. Матричний опис елементів і перетворень симетрії .....	18
1.5. Елементарна комірка та просторова гратка .....	20
1.6. Кристалографічні системи та категорії .....	22
1.7. Класи (точкові групи) елементів симетрії .....	26
1.8. Значення класів симетрії .....	34
1.9. Кристалографічні проекції .....	39
1.9.1. Лінійна, гномонічна, сферична, стереографічна та гномостереографічна проекції .....	39
1.9.2. Співвідношення між проекціями .....	49
1.9.3. Сітки Болдирева та Вульфа .....	49
<b>Розділ 2. Просторові ґратки .....</b>	<b>53</b>
2.1. Аналітичний опис геометричних елементів ґратки .....	53
2.1.1. Точки .....	53
2.1.2. Прямі (напрями) .....	55
2.1.3. Площини .....	57
2.2. Обернена ґратка .....	60
2.3. Основні формули структурної кристалографії .....	64
2.3.1. Зв'язок між прямою та оберненою ґратками .....	64
2.3.2. Об'єм елементарної комірки .....	65
2.3.3. Період ідентичності та віддаль між точками (вузлами) .....	65
2.3.4. Міжплощинні віддалі .....	67
2.3.5. Кут між напрямками (ребрами) кристала .....	68
2.3.6. Кут між площинами .....	69
2.4. Ґратки Браве .....	70
2.5. Особливості гексагональної та ромбоєдричної сингоній .....	74
2.5.1. Четвертий індекс у гексагональній системі .....	74
2.5.2. Зв'язок між елементарними комірками .....	78
2.5.3. Перетворення індексів під час зміни осей координат .....	86
2.6. Елементи симетрії дисконтинууму .....	94
2.7. Просторові (федоровські) групи .....	98
2.8. Поняття про антисиметрію .....	106

<b>Розділ 3. Структура кристалів .....</b>	<b>110</b>
3.1. Сили зв'язку в кристалах .....	110
3.2. Атомні та іонні радіуси .....	113
3.3. Кульові пакування як моделі кристалічних структур .....	116
3.3.1. Найщільніші пакування рівновеликих куль .....	117
3.3.2. Щільні пакування рівновеликих куль .....	122
3.3.3. Розташування пустот у кульових пакуваннях .....	124
3.3.4. Пакування нерівновеликих куль .....	128
3.4. Особливості структури іонних кристалів .....	129
3.4.1. Геометричні межі стійкості іонних структур .....	129
3.4.2. Поліедричний метод зображення структурних типів .....	133
3.4.3. Поляризація іонів .....	136
3.4.4. Вода в структурах іонних кристалів .....	139
3.5. Ізоморфізм і поліморфізм .....	145
3.5.1. Ізоморфізм .....	145
3.5.2. Поліморфізм .....	148
3.5.2.1. Оборотні та необоротні поліморфні переходи .....	151
3.5.2.2. Структурна класифікація поліморфних перетворень .....	154
3.6. Кристалічні структури .....	161
3.6.1. Стехіометрична класифікація структур .....	161
3.6.2. Кристалохімічна класифікація кристалів .....	163
3.6.3. Опис деяких кристалічних структур .....	165
<i>Структури хімічних елементів</i> .....	165
– Тип міді .....	166
– Тип $\alpha$ -вольфраму .....	166
– Тип магнію .....	166
– Тип алмазу .....	167
– Тип селену .....	167
– Тип графіту .....	168
– Тип ромбічної сірки .....	170
<i>Структури сполук типу AB</i> .....	171
– Тип хлориду натрію NaCl .....	171
– Тип хлориду цезію CsCl .....	172
– Тип цинкової обманки (сфалериту) ZnS .....	173
– Тип вюртциту ZnS .....	174
<i>Структури сполук типу AB<sub>2</sub></i> .....	175
– Тип флюориту CaF <sub>2</sub> .....	175
– Тип ругилу TiO <sub>2</sub> .....	177
– Тип йодиду кадмію CaI <sub>2</sub> і бруситу Mg(OH) <sub>2</sub> .....	179

<i>Структури сполук типу AB<sub>3</sub></i> .....	180
– Тип гідраргіліту Al(OH) <sub>3</sub> .....	180
<i>Структури сполук типу A<sub>2</sub>B<sub>3</sub></i> .....	181
– Тип корунду $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	181
<i>Структури сполук типу A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>C<sub>o</sub></i> .....	183
– Тип перовскіту CaTiO <sub>3</sub> .....	183
– Тип кальциту CaCO <sub>3</sub> .....	187
– Тип арагоніту CaCO <sub>3</sub> .....	189
– Тип ангідриту CaSO <sub>4</sub> .....	189
– Тип гіпсу CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O .....	190
– Тип шпінелі MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	191
– Тип гранату Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	195
– Тип магнетоплюмбіту PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> .....	198
<i>Деякі особливі структури</i> .....	201
– Тип гідроксиапатиту Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> .....	201
– Тип фуллериту C <sub>60</sub> .....	205

<b>Література .....</b>	<b>209</b>
-------------------------	------------

## ПЕРЕДМОВА

Фізика твердого тіла була однією з найбільш розвинених галузей фізичної науки в колишньому СРСР і – особливо – в УРСР. У знаних академічних і відомчих науково-дослідних інститутах Харкова, Києва, Донецька, Львова, Чернівців, Ужгорода й інших міст вели фундаментальні та прикладні роботи світового рівня. На кафедрах фізико-математичного профілю в державних університетах і кращих інженерно-технічних ВНЗ у кооперації зі зазначеними інститутами готували висококваліфікованих фахівців для потреб народного господарства та наукової роботи.

Хоча ситуація на науково-освітній ниві в незалежній Україні поки що не є оптимальною, низка провідних дослідних інститутів і державних освітніх установ зуміли не тільки зберегти, але й примножити свої наукові та освітні надбання, у тому числі – у фізиці твердого тіла.

У зв'язку з процесом адаптації вищої освіти України до європейських освітніх стандартів проблема високоякісної освіти набула статусу наріжного каменя сьогодення. Одним із головних чинників, які надають можливість здобути якісну освіту, є наявність і доступність ефективних навчальних матеріалів. У царині вищої освіти вирішення цього питання здебільшого покладено на плечі самих ВНЗ. Наприклад, у Харківському університеті розроблено дієву стратегічну програму забезпечення якісної освіти упродовж 2003–2010 рр. За програмою, зокрема, передбачено створення підручників і навчальних посібників із грифом МОН України, що успішно виконується.

Попереднє видання цієї книги вийшло друком у 1991 році в Харківському міжвузівському видавництві як російськомовний навчальний посібник із одноіменного курсу «Основы структурной кристаллографии» для студентів спеціалізації «фізика магнітних явищ». За час, що сплив, з'ясувалося, що подібний, але більш загальний курс доцільно читати всім студентам виробничого відділення фізичного факультету Харківського університету. Річ у тім, що надалі свої бакалаврські та магістерські роботи вони виконують за різними напрямками фізики твердого тіла.

Властивості твердих тіл тісно пов'язані з їхньою структурою, тому навчальні плани більшості спеціалізацій передбачають викладання структурного аналізу. А вивчення основ структурної кристаллографії має йому передувати. Внаслідок цей посібник ґрунтується на лекційному матеріалі загального курсу, який автор більше 10 років читав студентам фізичного факультету 2-го та (згодом) 3-го років навчання.

Свого часу в СРСР було видано російською немало вітчизняної та іноземної навчальної літератури з кристаллографії (див. розділ «Література»). Але тепер це книги 20-30-річної давнини, із яких у (переважно центральних) бібліотеках збереглися хіба що окремі примірники. Із більш-менш недавніх видань зазначимо навчальний посібник: Греков Ф. Ф., Рябенко Г. Б., Смирнов Ю. П. Структурная кристаллография. – Л.: Изд-во ЛПИ, 1988. – 80 с., підручник: Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. Кристаллография. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 288 с. і навчальний посібник: Кривуша Л. С., Большаков В. И. Кристаллография, кристаллохимия и минералогия. – Днепропетровск: Изд-во Gaudeamus, 2002. – 223 с. Перший із них адресовано студентам металургійних, другий – геологічних, а третій – інженерних і будівельних спеціальностей вищих навчальних закладів із відповідними змістом і кутом зору у викладенні матеріалу. Та, на жаль, навіть ці видання з різних причин студентам недоступні.

Стан справ із україномовними навчальними посібниками ще гірший. Наприкінці 20-х років у Харкові вийшов друком підручник: Шматько М. К. Кристаллография. – Х.: Держвидав України, 1928. – 147 с. Він був присвячений суто геометричним аспектам опису кристалічних тіл. Подальші зусилля пов'язані з Львівським університетом. Тут через тридцять років після першого україномовного видання було перекладено та надруковано відомий російськомовний підручник, який витримав у СРСР п'ять видань (Попов Г. М., Шафрановський І. І. Кристаллография. – Л.: Вид-во ЛДУ, 1959. – 338 с.). Він був доповнений (одним із перекладачів, О. І. Матковським) розділом «Коротка історія розвитку кристаллографії», у якому вперше коротко йшлося і про розвиток кристаллографії в Україні. Через майже двадцять років після появи зазначених книг при цьому ж університеті було видано ще один посібник із предмета (Лискович О. Б. Кристаллография. –

Львів: Вид-во ЛДУ, 1978. – 95 с.). На жаль, усі ці рідкісні українські паростки (з інтервалом у 20-30 років) давно стали бібліографічною рідкістю. Тому є сподівання, що вихід у світ цього навчального посібника буде на часі.

Автор вдячний рецензентам першого видання посібника. І це не «цвіти запоздалые». Користування ним упродовж п'ятнадцяти років показало, якими змістовними були зауваження та поради колег із кафедри проф. Палатника Л. С. (ХІІІ) та ретельне рецензування (я б сказав навіть – редагування) матеріалів посібника проф. Гладких М. Т. (ХДУ). Та через малий тираж і тривалий час у бібліотеці університету залишилося обмаль примірників першого видання. Окрім того, виникнення нових і розвиток традиційних напрямів наукової роботи вимагають набуття студентами відповідних фахово-орієнтованих знань на молодших курсах, у тім числі – з кристалографії. Усе це спонукало до підготовки другого, доповненого, видання.

Автор сподівається, що посібник стане в нагоді не тільки тим, для кого написаний. Численні курси з різних проблем фізики твердого тіла, матеріалознавства, структурних методів досліджень ґрунтуються на вивченні кристалічного стану. Це значить, що посібник може бути корисним як студентам спеціальностей «фізика» та «фізика твердого тіла», так і представникам інших, споріднених, в університетських й інженерно-технічних ВНЗ України.

Щиро дякую науковому редактору другого видання посібника проф. Сіренку А. Ф. за вельми фахове та ретельне коригування, а також низку вставок у текст; все це сприяло покращенню книги.

Усі слушні зауваження з недоробок будуть прийняті з вдячністю. Вони будуть ураховані під час викладання матеріалу та в нових (насамперед – електронних) версіях посібника.

## ВСТУП

Речовина перебуває у *кристалічному стані*, якщо матеріальні частинки (атоми, іони, молекули), з яких вона складається, упорядковано розташовані в просторі.

Кристалічна речовина може мати різну будову. Це залежить від умов її утворення (кристалізації).

За одних умов речовина кристалізується в численних точках об'єму, де відбувається процес. Зароджені кристалики збільшуються у розмірах, стикаються між собою й надалі не ростуть. Унаслідок утворюється тверде тіло, що складається з безлічі кристаликів довільної форми, хаотично орієнтованих один до одного. Таке тіло називають *полікристалічним* або *полікристалом*.

За інших умов зароджується тільки один кристалик. Він виростає до значних розмірів і часто набуває правильної форми (огранювання). Та нерідко, наприклад, за умов штучного вирощування, коли утворюються особливо великі кристали, зовнішнього огранювання кристал не має. Такі «однородкові» тіла, з огранюванням чи без, називають *монокристаллами*.

*Кристалографія* (грецьке *γραφω* – пишу) – найстаріша з наук, які вивчають кристалічні тіла. Вона виникла у XVIII сторіччі з початком систематичного опису та зображення кристалів і формувалась як наука про геометричні закони їхньої будови. Тому її класичний розділ називають *геометричною кристалографією*: вона вивчає симетрію зовнішньої форми – закономірності та морфологію огранювання кристалів.

Згодом коло питань у кристалографії значно розширилося. Величезний вплив на її розвиток мало відкриття на початку XX сторіччя дифракції рентгенівських променів і розробка методів рентгеноструктурного аналізу для вивчення атомної структури кристалів. Швидко розвиваються перспективні напрями в дослідженні кристалічних тіл, багато нових результатів поповнюють кристалографію та, зокрема, розділи кристалохімії та кристалофізики. З часом вони формуються в окремі науки. Сучасна кристалографія вивчає закономірності утворення, форму, структуру та властивості кристалів залежно від зовнішніх умов. Предметом

дослідження *кристалохімії* є природа хімічних зв'язків між частинками в кристалі та залежність від цього його структури, а також взаємозв'язок між складом, структурою та фізико-хімічними властивостями кристала. *Кристалοфізика* вивчає залежність фізичних властивостей кристала від його атомної будови.

Мета цього навчального посібника – ознайомити читачів із основними положеннями кристалографії та кристалохімії, які необхідні для вивчення структурного аналізу. Ці знання належать до *структурної кристалографії*, що вивчає закономірності будови кристалів на атомно-молекулярному рівні.

## РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ

### 1.1. Анізотропія та симетрія властивостей кристалів

Розглянемо дослід із вивчення пружних властивостей кристалічного тіла (рис. 1.1). Нехай монокристал стискається вздовж деякого напрямку  $AA'$  із силою  $\bar{F}$ , що створює в ньому напруження  $\sigma$ . За величиною це напруження таке, що спричиняється вздовж цього напрямку до пружної деформації  $\varepsilon$ . За законом Гука між напруженням і деформацією у кристалі є лінійний зв'язок

$$\sigma = E\varepsilon,$$

де  $E$  – модуль Юнга. Якщо тіло повернути на кут  $\alpha$  навколо осі  $O$ , яка перпендикулярна до напрямку  $AA'$  та проходить через одну з його точок, і піддати деформації за тих же умов, то характер зазначеного зв'язку вздовж напрямку  $BB'$  залишиться попереднім:

$$\sigma = E'\varepsilon,$$

але значення модуля Юнга  $E'$  буде іншим. За умови подальшого обертання та деформації кристала може статися, що, наприклад, уздовж напрямку  $CC'$  ( $\alpha = 90^\circ$ ) вираз для закону Гука знову набуде вигляду:

$$\sigma = E\varepsilon.$$

Це значить, що пружні властивості в цьому напрямі такі ж, як і вздовж вихідного напрямку  $AA'$ .

Звідси маємо уявлення про дві найважливіші властивості кристала. Кутова залежність модуля Юнга  $E = E(\alpha)$ , тобто залежність пружної константи від напрямку, показує *анізотропію* фізичних властивостей кристала. А наявність еквівалентних напрямів (типу  $AA'$  та  $CC'$ ), уздовж яких пружні властивості однакові, відображає *симетрію* фізичних властивостей у кристалі.

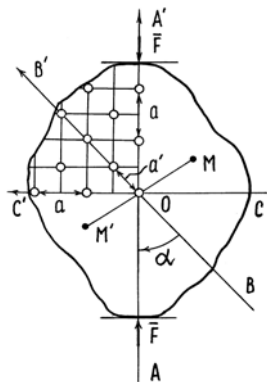


Рис. 1.1. До вивчення властивостей кристала

### 1.2. Основні (прості) елементи симетрії

Як зазначалося, кристалічне тіло складається з матеріальних частинок, які впорядковано розташовані в просторі. На рис. 1.1 таке розташування показано для частини кристала та (для спрощення) у двох вимірах. Уздовж певного напрямку частинки віддалені одна від одної на однакову віддаль – так званий *період ідентичності (тотожності)*. Більшість напрямів у кристалі мають різний період ідентичності. Так, він дорівнює  $a$  для напрямку  $AA'$  та  $a'$  ( $a' < a$ ) для напрямку  $BB'$ . Поряд із цим у кристалі може виявитися декілька напрямів із однаковим періодом ідентичності. Наприклад, уздовж напрямів  $AA'$  та  $CC'$  значення  $a$  однакові. Саме з цими обставинами – різними чи рівними періодами ідентичності вздовж різних напрямів – пов'язані відповідно анізотропія та симетрія фізичних (вище – пружних) властивостей кристала.

Опис закономірностей симетрії залежить від наближення, в якому розглядають кристал. За макроскопічного підходу, коли під час дослідження властивостей залишають осторонь мікроскопічну неоднорідність кристала, він являє собою анізотропне та суцільне (неперервне) середовище – *континуум* (від continuum – суцільний). Це значить, що всі точки вздовж виділеного напрямку цілковито однакові. За мікроскопічного підходу, коли цікавляться властивостями кристала на віддальях  $\sim a$ , відмінністю в харак-

теристиках точки в місці локалізації матеріальної частинки та точки, віддаленої від неї, наприклад, на віддаль  $\frac{a}{2}$ , де частинки немає, нехтувати не можна (як це робиться за наближення континууму). При такому підході кристал є анізотропним дискретним (переривчастим) середовищем – *дисконтинуумом* (від discontinuum – переривчастий).

Описуючи макроскопічні властивості кристалів, можна користуватися наближенням континууму, тобто розглядати кристал як однорідне анізотропне середовище. Справді, будь-яку властивість речовини вимірюють у деякому об'ємі, де з практичної точки зору перебуває безкінечна кількість частинок. (У кристалі на довжині всього 1 мм уміщується  $\sim 10^7$  частинок.) Тому дискретністю речовини можна знехтувати, а кристал розглядати як однорідне середовище. З тієї ж причини, з'ясовуючи характеристики симетрії кристала, можна виходити із симетрії розподілу в ньому фізичних властивостей, а не симетрії його зовнішньої форми.

**Наближення континууму.** Під симетрією в загальному випадку розуміють властивість деякого об'єкта суміщатися (збігатися) із самим собою внаслідок деяких просторових переміщень – симетричних перетворень. Ці перетворення називають *операціями симетрії*.

Виходячи з вищевикладених причин, які дозволяють розглянути кристал у макронаближенні, можна вважати, що «збіг об'єкта з самим собою» у випадку кристала означає збіг у ньому розподілу фізичних властивостей за напрямками після деяких просторових переміщень (операцій симетрії).

Геометричні образи, відносно яких виконуються операції симетрії, називають *елементами симетрії*.

У континуумі операціями симетрії можуть бути обертання навколо деяких осей і дзеркальне та центросиметричне відображення. З цими операціями пов'язані основні (прості) елементи симетрії: *вісь симетрії, площина симетрії та центр симетрії (інверсії)*.

Якщо під час обертання відносно деякої осі кристал збігається з самим собою, то така вісь є віссю симетрії. Нехай  $\varphi$  – найменший кут обертання, для якого спостерігаємо таке суміщення. Тоді число обертів на кут  $\varphi$ , які потрібно здійснити для повного

повороту кристала, називають порядком вісі  $n = 360^\circ / \varphi$ . Є осі 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків. Це значить, що кристал суміщується зі самим собою під час поворотів на кути 360, 180, 120, 90 та  $60^\circ$ ; при цьому напрям обертання (за годинниковою стрілкою чи проти) не має значення. Вісь, порядок якої вище 2, називають *головною*. Позначення осей симетрії показано на рис. 1.2.

Приклад виявлення у кристалічному тілі вісі симетрії розглянуто на рис. 1.1: вісь  $O$  є віссю симетрії четвертого порядку (збіг пружних властивостей відбувається, якщо  $\varphi = \alpha = 90^\circ$ ).

Геометричні та природні об'єкти (конус, циліндр, куля, квіти, плоди, черепашки й ін.) можуть мати осі симетрії будь-якого порядку: від 1 до  $\infty$ . Наприклад, у колового конуса чи циліндра є вісь симетрії безкінечного порядку ( $\infty$ ), яка збігається з осями цих фігур. Можна повертати конус чи циліндр на будь-який кут навколо цієї осі (у тім числі й на безкінечно малий), і фігура пристане сама до себе. А в кулі є безкінечне число осей симетрії безкінечного порядку: як би не повернути кулю навколо будь-якого з її діаметрів на довільний кут, вона пристане сама до себе.

На відміну від цього у кристалах можуть існувати осі симетрії тільки певних порядків. Таке обмеження якісно пояснюють тим, що кристал є сукупністю щільно-пакованих елементарних комірок (розд. 1.5). Компактність пакування вимагає певної симетрії комірок (у площині – многокутників) і цим накладає обмеження на елементи симетрії кристала, зокрема – на порядок осей симетрії. Тому доведено, що, як зазначалося вище, кристалам властиві осі симетрії тільки 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків (розд. 1.7).

Про наявність у кристалі площини симетрії або ж *дзеркальної площини*  $m$  (від англійського mirror – дзеркало) говорять тоді, коли він суміщується з самим собою після відбивання у площині, тобто якщо одна його частина є дзеркальним відображенням іншої. Площина симетрії буває *поздовжною* чи *перпендикулярною* залежно від того, проходить вона вздовж чи перпендикулярно осі симетрії.

Кристалічне тіло має центр симетрії  $c$  (або *інверсії*  $i$ ), якщо кожна його точка відображається у деякій уявній точці (центрі) цього ж тіла. (Позначення  $c$  та  $i$  походять від латинського centrum – центр і німецького Inversionszentrum – центр відображення).

Наявність центра симетрії показано на рис. 1.1. Якщо пряма лінія, що проведена з довільної точки  $M$  кристалічного тіла через його іншу точку  $O$  (центр), зустрічає з другого боку на такій же віддалі від центра точку  $M'$ , властивості якої такі ж, як у точки  $M$ , то це приклад відображення точки в центрі. Якщо так відображаються всі точки цього тіла, то говорять про наявність у нього центра симетрії (у точці  $O$ ).

### 1.3. Складні (складені) елементи симетрії

Окрім розглянутих простих елементів симетрії, є *складні (складені) елементи симетрії*. Для останніх операція симетрії є сумою операцій відповідних простих елементів симетрії. До складних елементів симетрії належать *інверсійна вісь* і *дзеркально-поворотна вісь*. Як це виходить із назв, кожен із цих елементів пов'язаний із двома операціями простих елементів симетрії.

Інверсійна вісь  $\bar{n}$  властива кристалу, якщо в ньому спостерігають збіг розподілення властивостей після повороту на кут

$$\varphi = \frac{360^\circ}{n}$$

і подальшого відбивання (інверсії) в центрі, що розташований на осі обертання, тобто  $\bar{n} = n + i$ . Послідовність обертання та відбивання може бути будь-якою. Порядок осі  $\bar{n}$  відповідає порядку простої вісі обертання. Отже, існують тільки інверсійні осі  $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ .

Дзеркально-поворотна вісь  $S$  характеризує кристал, якщо досягається збіг розподілення властивостей після обертання на кут  $\varphi$  і дзеркального відбивання в площині, що перпендикулярна осі обертання, тобто  $S = n + m$ .

Для запису елементів симетрії та деяких понять, пов'язаних із ними, зазвичай використовують дві системи позначень: *Германа–Могена* та *Шенфліса*. Систему Германа–Могена називають ще міжнародною чи інтернаціональною та здебільшого застосовують у кристалографії. Позначення, що були використані вище, належать до цієї системи. Система Шенфліса переважно поширена в спектроскопії та теоретичній хімії. За Шенфлісом позна-



чення введених елементів симетрії таке: вісь симетрії –  $C_p$  (від німецького *Cyklische achsen* – циклічна вісь), де  $p$  – порядок осі; площина симетрії –  $S$  (від німецького *Spiegelebene* – дзеркальна площина);  $Z$  (*Zentrum* – центр симетрії); та дзеркально-поворотна вісь –  $S_p$ , де  $p$  – порядок осі.

Між елементами симетрії є певні співвідношення. Для встановлення цих співвідношень доцільно використати *метод пробної частинки*. Він полягає в тому, що на деякій віддалі від елемента(-ів) симетрії розташовують пробну асиметричну частинку. Після здійснення операції(-ій) симетрії в нових положеннях пробної частинки повинні перебувати такі ж, але певним чином орієнтовані частинки (для збігу властивостей). Сумісно ці частинки утворюють комплекс, який, із одного боку, відображає механізм операцій симетрії, з другого – має наявні елементи симетрії. На рис. 1.2 та 1.3 зображено комплекси частинок, отримані методом пробної частинки, що відрізняються елементами симетрії.

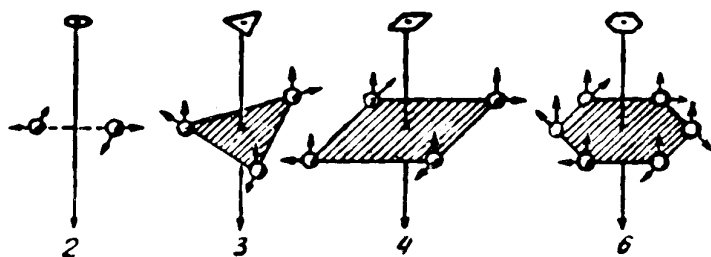


Рис. 1.2. Комплекс частинок з осями симетрії різних порядків

Із аналізу рис. 1.3 неважко встановити такі співвідношення між елементами симетрії (у записі зліва використані позначення Шенфліса, справа – інтернаціональні):

$$S_1 = S = m = \bar{2},$$

$$S_2 = Z = i = \bar{1},$$

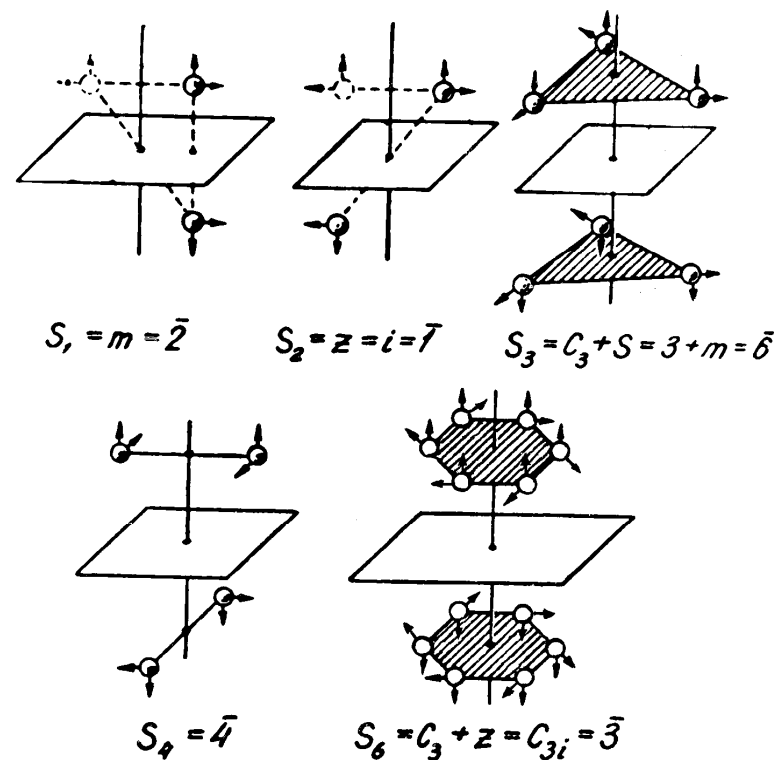


Рис. 1.3. Комплекс частинок з інверсійними (дзеркально-поворотними) осями симетрії

$$S_3 = C_3 + S = 3 + m = \bar{6},$$

$$S_4 = \bar{4}, \quad S_6 = C_3 + Z = C_{3i} = 3 + i = \bar{3}.$$

Як бачимо, інверсійні та дзеркально-поворотні осі відрізняються тільки порядком, тобто по суті вони являють собою однакові, але по-різному позначені елементи симетрії. Інверсійні осі вводять у класифікації кристалів за симетрією відповідно до Германа-Могена, а дзеркально-поворотні осі використовують у класифікації, що ґрунтується на вживанні символів Шенфліса.

Відзначимо, що розглядаючи кристал у наближенні континууму, неможливо пов'язати властиві йому елементи симетрії з певною точкою, оскільки всі точки вздовж вибраного напрямку ідентичні за визначенням. У зв'язку з цим можна, наприклад, твердити, що якщо кристал має вісь симетрії в якомусь напрямі, то він має в цьому напрямі безліч таких осей, які паралельні даній.

#### 1.4. Матричний опис елементів і перетворень симетрії

Кожна операція симетрії може бути описана матрицею перетворення системи координат. За початок координат беруть точку, що залишається нерухомою за всіх операцій симетрії. Якщо точка з координатами  $XYZ$  унаслідок перетворень симетрії переходить у положення  $X'Y'Z'$ , то таку операцію можна описати як заміну системи координат  $XYZ$  на систему  $X'Y'Z'$ . Рівняння перетворення має вигляд:

$$X' = \gamma_{11}X + \gamma_{12}Y + \gamma_{13}Z$$

$$Y' = \gamma_{21}X + \gamma_{22}Y + \gamma_{23}Z$$

$$Z' = \gamma_{31}X + \gamma_{32}Y + \gamma_{33}Z$$

або ж у скороченому вигляді:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix};$$

у цих записах  $\gamma_{ik}$  – напрямні косинуси, тобто косинуси кутів між осями нової та старої координатних систем, перший індекс ( $i$ ) належить до нових, а другий ( $k$ ) – до старих осей.

Сукупність величин  $\gamma_{ik}$  утворює матрицю деякого симетричного перетворення. Наприклад, матриця повороту навколо осі 2, що паралельна  $OY$ , має вигляд:

$$M_{2||OY} = \begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 010 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}.$$

А для повороту навколо осі 4, що паралельна  $OZ$ :

$$M_{4||OZ} = \begin{pmatrix} 0\bar{1}0 \\ 100 \\ 001 \end{pmatrix}.$$

Відображенню в дзеркальній площині  $m$ , яка перпендикулярна  $OX$ , відповідає матриця

$$M_{m\perp OX} = \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix} \text{ і т. д.}$$

Матриця, що описує складні перетворення симетрії, є добутком матриць простих операцій. Наприклад, для інверсійної вісі  $\bar{4}$ , що паралельна  $OZ$ , буде

$$M_{\bar{4}\perp OZ} = \begin{pmatrix} 0\bar{1}0 \\ 100 \\ 001 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{1}0 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0\bar{1}0 \\ 100 \\ \bar{1}00 \end{pmatrix}$$

(нагадаємо, що компоненти матриці  $\gamma = \alpha\beta$  дорівнюють  $\gamma_{ik} = \alpha_{ij}\beta_{jk}$ ).

Матриці деяких основних перетворень симетрії подано в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Матриці симетричних перетворень

Елемент симетрії	Вісь $X$	Вісь $Y$	Вісь $Z$
Вісь 2, що паралельна осі	1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 -1 0 0 0 1
Вісь 3, що паралельна осі	1 0 0 0 -1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ - 1/2	-1/2 0 $\sqrt{3}/2$ 0 1 0 $\sqrt{3}/2$ 0 -1/2	1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ - 1/2 0 0 0 1

Таблиця 1.1 (продовження)

Елемент симетрії	Вісь $X$	Вісь $Y$	Вісь $Z$
Вісь 4, що паралельна осі	1 0 0 0 0 -1 0 1 0	0 0 1 1 1 0 -1 0 0	0 -1 0 1 0 0 0 0 1
Вісь 6, що паралельна осі	1 0 0 0 1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ - 1/2	1/2 0 $\sqrt{3}/2$ 0 1 0 - $\sqrt{3}/2$ 0 1/2	1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ 1/2 0 0 0 1
Площина $m$ уздовж осі	-1 0 0 0 1 0 0 0 1	1 0 0 0 -1 0 0 0 1	1 0 0 0 1 0 0 0 -1
Інверсійна вісь $\bar{1}$ уздовж осі (центр симетрії)	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1	-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1
Інверсійна вісь $\bar{3}$ , що паралельна осі	-1 0 0 0 - 1/2 $\sqrt{3}/2$ 0 - $\sqrt{3}/2$ - 1/2	1/2 0 - $\sqrt{3}/2$ 0 -1 0 - $\sqrt{3}/2$ 0 -1/2	-1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ - 1/2 0 0 0 -1
Інверсійна вісь $\bar{4}$ , що паралельна осі	1 0 0 0 0 -1 0 1 0	0 0 1 0 -1 0 -1 0 0	0 -1 0 1 0 0 -1 0 0
Інверсійна вісь $\bar{6}$ , що паралельна осі	0 0 0 0 1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ 1/2	1/2 0 $\sqrt{3}/2$ 0 -1 0 $\sqrt{3}/2$ 0 1/2	1/2 - $\sqrt{3}/2$ 0 $\sqrt{3}/2$ 1/2 0 0 0 -1
Поворотна вісь симетрії під кутом $\varphi$ до осі	$\cos 2\varphi$ $\sin 2\varphi$ 0 $\sin 2\varphi$ $\cos 2\varphi$ 0 0 $\sin 2\varphi$ -1	$\cos 2\varphi$ 0 $\sin 2\varphi$ 0 1 0 $\sin 2\varphi$ 0 - $\cos 2\varphi$	-1 0 0 0 $\cos 2\varphi$ $\sin \varphi$ 0 $\sin 2\varphi$ - $\cos 2\varphi$ 2 $\varphi$

### 1.5. Елементарна комірка та просторова ґратка

Звернемося до тієї частини рис. 1.1, де кристал зображений у наближенні двовимірного дисконтинууму, тобто у вигляді двовимірної сітки частинок. Ця сітка може бути одержана шляхом трансляції (зсуву) деякого блоку (паралелограма) 1 уздовж на-

прямів  $\bar{a}$  та  $\bar{b}$  на величину періодів ідентичності  $a$  та  $b$  (рис. 1.4 а). Цей блок називають *елементарною коміркою*.

Елементарну комірку можна вибрати не єдиним чином. Так, зазначену сітку можна також одержати внаслідок трансляції квадрата (комірки) 2. Вершину елементарної комірки називають *вузлом*. Комірка 1 містить 4 частинки у вузлах, кожна з яких належить ще чотирьом коміркам. Отже, на одну комірку типу 1 припадає  $4 \times \frac{1}{4} = 1$  частинка. Комірка 2 дещо складніша. Окрім однієї частинки у вузлах, вона містить частинку в центрі, тобто має дві частинки. У зв'язку з цим комірку 1 називають *примітивною* та зазвичай вибирають для трансляцій.

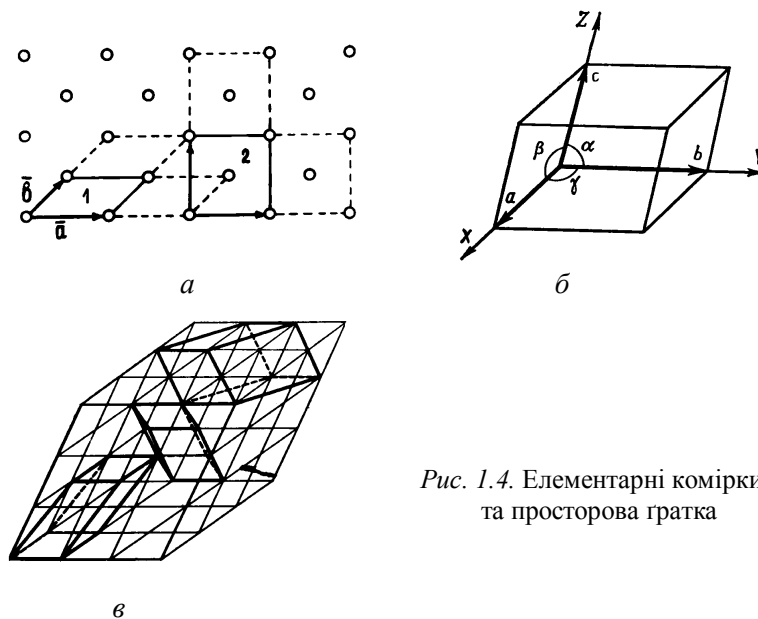


Рис. 1.4. Елементарні комірки та просторова ґратка

Аналогічні міркування для тривимірного кристала в загальному випадку дозволяють вибрати як елементарну комірку косокутний паралелепіпед, який побудовано на векторах  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ . Кути між ними дорівнюють  $\alpha(\bar{b}, \bar{c})$ ,  $\beta(\bar{a}, \bar{c})$ ,  $\gamma(\bar{a}, \bar{b})$ , а їх величини від-

повідують періодам ідентичності  $a, b, c$  уздовж відповідних напрямів (рис. 1.4 б). Ця комірка примітивна, оскільки містить одну частинку (у восьми вузлах по  $1/8$  частинки). Результатом її трансляції у трьох напрямках (тобто уздовж  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ ) є *примітивна просторова гратка* (рис. 1.4в). Вона являє собою прообраз (модель) усякого кристала, звідки виник навіть термін «кристалічна гратка». По суті обидва терміна рівнозначні. Та слід пам'ятати, що ніяких ґраток, як і елементарних комірок, насправді немає. Це лише образи, вельми зручні для опису кристалів.

### 1.6. Кристалографічні системи та категорії

Для аналітичного опису кристалів вводять координатні осі. Вибір цих осей пов'язаний з наявними елементами симетрії кристала; його виконують за певними правилами.

Як уже ми зазначали, елементарна комірка у вигляді косокутного паралелепіпеда придатна для опису будови кристала будь-якої симетрії. Тому координатні осі  $X, Y, Z$  можна направляти вздовж векторів  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  комірки (рис. 1.4б). Одиницями масштабу в цьому випадку є періоди ідентичності  $a, b, c$  відповідно. Вони не рівні між собою, а кути  $\alpha, \beta, \gamma$  між векторами також різні та не дорівнюють  $90^\circ$ . Але вибір елементарної комірки неоднозначний. Це ілюструє рис. 1.4 в, де показано, що одна й та ж просторова гратка може бути одержана шляхом трансляції вздовж трьох осей різних елементарних паралелепіпедів. Для визначеності та простоти вибирають той із них, елементи симетрії котрого найкраще відображають наявну симетрію всього кристала. При цьому керуються такими загальними правилами.

1. Осі координат по можливості направляють уздовж так званих *особливих* або ж *одичних напрямів*. Це єдині напрями, що не повторюються в кристалі (звідки й назва). Такими переважно є поворотні чи інверсійні осі симетрії.
2. Якщо в кристалі тільки один особливий напрям, то вздовж нього зазвичай направляють вісь  $Z(\bar{c})$ . За відсутності одичних напрямів у кристалі осі координат розташовують щодо наявних елементів симетрії так, щоб

мати найменшу кількість незалежних параметрів  $a, b, c$  та  $\alpha, \beta, \gamma$  для опису елементарної комірки.

Ці правила дозволяють увести такі координатні системи.

*Триклінна система.* Кристал не має елементів симетрії (окрім осей  $1$  і  $\bar{1}$ , які властиві будь-якому тривимірному утворенню), і, природньо, осі координат ними не задані. Вони направляються вздовж ребер кристала. Для його опису треба знати всі шість незалежних параметрів:

$$a \neq b \neq c,$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma.$$

*Моноклінна система.* Кристал має вісь симетрії 2-го порядку (один із особливих напрямів). Уздовж неї направляють вісь  $Y(\bar{b})$ . За такого вибору осі  $\bar{b}$  для примітивної комірки кути  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , а кількість необхідних параметрів зводиться до чотирьох (три ребра та один кут  $\beta$ ):

$$a \neq b \neq c,$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta.$$

*Ромбічна система.* Кристал має три взаємно перпендикулярні осі симетрії 2-го порядку. Уздовж них розташовують осі  $X(\bar{a}), Y(\bar{b}), Z(\bar{c})$ , і для опису комірки достатньо трьох параметрів (три ребра):

$$a \neq b \neq c,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

*Тригональна (ромбоєдрична) система.* Кристал має одну вісь симетрії 3-го порядку (одичний напрям). Уздовж неї направляють вісь  $Z(\bar{c})$ , а комірку вибирають так, щоби вісь  $Z$  збігалася з напрямом просторової діагоналі елементарного паралелепіпеда. Тоді примітивна комірка характеризується двома параметрами (ребро та кут):

$$a = b = c,$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ.$$

*Тетрагональна система.* Кристал характеризується наявністю однієї осі симетрії 4-го порядку (одичинний напрям). Уздовж неї установлюють вісь  $Z(\bar{c})$ , і для опису елементарної комірки достатньо двох параметрів (два ребра):

$$a = b \neq c,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

*Гексагональна система.* Кристал має вісь 6 або вісь  $\bar{6}$  (одичинний напрям), уздовж якої направляють вісь  $Z(\bar{c})$ . Число незалежних параметрів також зводиться до двох (два ребра):

$$a = b \neq c,$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$

*Кубічна система.* У кристалі – три осі 2, уздовж яких розташовують три осі координат. Окрім них, є чотири осі симетрії 3-го порядку. Їх направляють по діагоналях примітивного паралелепіпеда. Це дає для опису елементарної комірки усього один параметр (довжина ребра):

$$a = b = c,$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

Отже, якщо дотримуватися певних правил вибору напрямів координатних осей відносно елементів симетрії кристала, які називають *правилами кристалографічної установки*, то суттєво спрощується його опис: із шести параметрів для низькосиметричного кристала залишається один для високосиметричного. Цим, а також можливістю опису різних кристалів із єдиних позицій обумовлена доцільність уведення координатних осей, які відповідають симетрії кристала. Указані сім координатних систем називають ще *кристалографічними сингоніями*. Вони повністю вичерпують усі види координатних осей, які відрізняються за родом симетрії. Отже, будь-який кристал може бути описаний у межах цих систем (рис. 1.5).

За симетрією та числом одичинних напрямів кристали поділяють на три *категорії*: нижчу, середню та вищу.

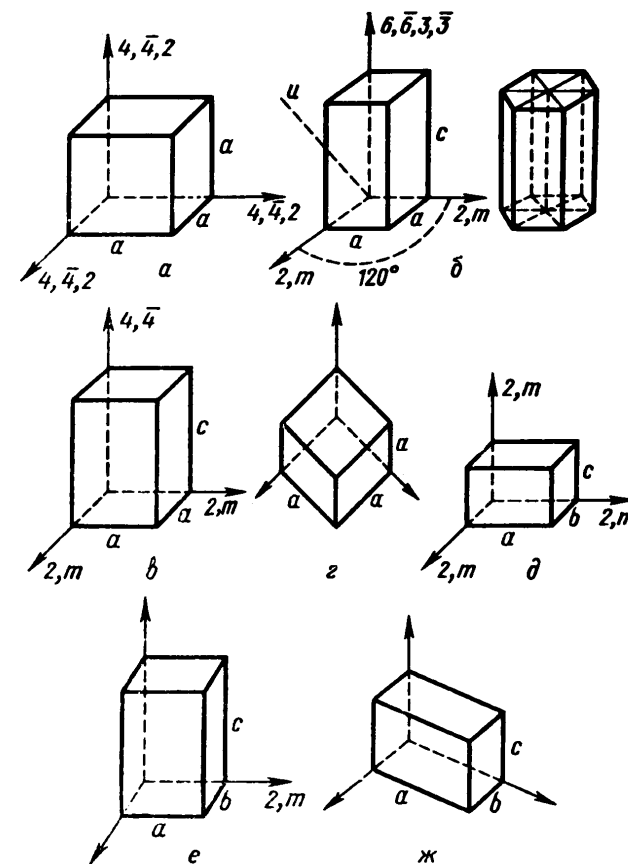


Рис. 1.5. Правила установлення та форми примітивних комірок семи сингоній: *a* – кубічна, *b* – гексагональна, *c* – тетрагональна, *d* – тригональна (ромбоедрична), *e* – ромбічна, *ж* – триклінна. Лінії з позначенням *m* означають нормаль до площини симетрії

До нижчої категорії належать кристали, що мають осі симетрії не вище 2-го порядку та декілька одичинних напрямів. Це найменш симетричні кристали. Вони відрізняються найбільшою анізотропією фізичних властивостей. До цієї категорії зараховують кристали перших трьох зазначених сингоній: триклінної, моноклінної та ромбічної.

До середньої категорії належать кристали, що мають один одиничний напрям. Ним є вісь симетрії порядку вище двох (вісь 3, 4 або 6, проста чи інверсійна). Анізотропія фізичних властивостей у цих кристалів виражена менш сильно, аніж у низькосиметричних. До середньої категорії зараховують кристали ромбоєдричної, тетрагональної та гексагональної сингоній.

До вищої категорії належать кристали останньої сингонії, що залишилися, – кубічної. Вони не мають одиничних напрямів. Це високосиметричні кристали, які мають найбільшу кількість елементів симетрії. Характерними з них є чотири осі 3, розташовані вздовж просторових діагоналей куба. Багато фізичних властивостей у цих кристалах ізотропні (електропровідність, теплопровідність, показник заломлення), як в аморфних речовинах, а анізотропія інших властивостей (наприклад, пружність) проявляється набагато слабше, ніж у некубічних кристалах.

*Примітка.* Нові терміни, введені в цьому розділі, утворені від грецьких слів: моно – один, три – три, тетра – чотири, гекса – шість, едра – грань, клін – непряий кут, син – разом, гонія – кут.

### 1.7. Класи (точкові групи) елементів симетрії

Розподіл на категорії та сингонії є найбільш масштабним розподілом кристалів за ознаками симетрії. Як виявилось (розд. 1.6), є сім систем координатних осей (сингоній), що відрізняються за типом симетрії. Кожен із семи елементарних паралелепіпедів, які будують на цих осях, має свій набір елементів симетрії. Але не всі елементи симетрії одного набору поєднуються один із одним. Це приводить до розподілу кристалів у кожній сингонії за сукупністю елементів симетрії, що поєднуються один із одним. Ці сукупності поєднаних один із одним елементів симетрії називають *класами* або *видами симетрії*.

Причина, з якої елементи симетрії не можуть бути в довільному сполученні один із одним, полягає в тому, що елементи симетрії накладають обмеження на характер вузлових сіток, які утворюють площини просторової ґратки кристала.

Так, якщо в кристалі є вісь симетрії  $n$ -го порядку, то перпендикулярні до неї площини повинні складатися з сіток певного виду. За наявності вісі 2 площини повинні складатися з сіток, які побудовані з паралелограмів, у випадку осей 3 та 6 – із рівносто-

ронніх трикутників, а при наявності вісі 4 – з квадратів (рис. 1.6 а-в). Обмеження накладаються й на характер вузлових сіток, які проходять через осі симетрії. Такі сітки можуть бути побудовані тільки з прямокутників (рис. 1.6 з).

Із взаємозв'язку між характером вузлових сіток і типом елементів симетрії впливає також факт відсутності в кристалах осей симетрії 5-го та вищих за 6-й порядків (це стверджувалося у розд. 1.2). Є декілька точних доведень цієї тези. Зупинимося на одному з них.

Нехай через кожен із двох вузлів сітки дисконтинууму (кристалічної ґратки)  $A$  та  $B$ , які віддалені один від одного на період ідентичності  $a$ , проходять однакові осі симетрії  $n$ -го порядку, що перпендикулярні до сітки (рис. 1.6 д). Якщо  $\alpha$  – найменший кут, після повороту на який довкола цих осей дисконтинуум пристане сам до себе, то поворот навколо осі  $A$  переведе вузол  $B$  у точку  $C$ , а поворот навколо осі  $B$  у зворотному напрямку – вузол  $A$  в точку  $D$ . За умовами побудови, точки  $C$  і  $D$  лежатимуть на прямій, яка паралельна відрізку  $AB$ , а віддаль  $CD$  ( $b$ ) має бути кратною до періоду ідентичності:  $CD = na$ . Ця віддаль є сумою величин  $a$  та двох рівних відрізків, кожен із яких, за рис. 1.6 д, визначають як

$$\pm a \sin(\alpha - 90^\circ) = \pm a \cos \alpha,$$

тобто:

$$b = a \pm 2 a \cos \alpha = a (1 \pm 2 \cos \alpha).$$

Виконання зазначеної кратності можливе за умови:  $\pm 2 \cos \alpha = N$ , або  $\cos \alpha = \pm \frac{N}{2}$ , де  $N$  – ціле число, у тім числі нуль, але не більше за 2. Звідси виходять усі можливі кути осесиметричного повороту, а отже, і порядки осей симетрії в кристалі (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

До визначення можливих осей симетрії в кристалі

N	cos $\alpha$	$\alpha$ , град	Порядок осей симетрії
0	0	90	4
1	$\pm \frac{1}{2}$	60 або 120	6 або 3
2	$\pm 1$	0 або 180	1 або 2

Отже, у кристалі як дисконтинуумі можливі тільки кути повороту  $0^\circ \pm 2k\pi$ ,  $180^\circ \pm 2k\pi$ ,  $120^\circ \pm 2k\pi$ ,  $90^\circ \pm 2k\pi$  та  $60^\circ \pm 2k\pi$ , яким відповідають осі симетрії 1, 2, 3, 4 та 6-го порядків.

Площини симетрії також визначають характер вузлових сіток. Так, вузлові сітки площин кристала, що перпендикулярні до площини симетрії, повинні складатися тільки з прямокутників.

У правильності цих прикладів легко переконатися, застосовуючи відповідні операції симетрії до просторової ґратки. Наприклад, в останньому випадку внаслідок відбивання в площині симетрії  $m$  двох (або більше) вузлів, що лежать на прямій, яка паралельна  $m$ , утворюється прямокутник, який лежить у площині, що перпендикулярна площині симетрії (рис. 1.6 в).

Звідси виходить, що якщо обмежувальні умови, які накладаються на характер вузлових сіток водночас двома (чи більше) елементами симетрії, суперечать одні одним (не узгоджуються), то ці елементи не входять в одну сукупність.

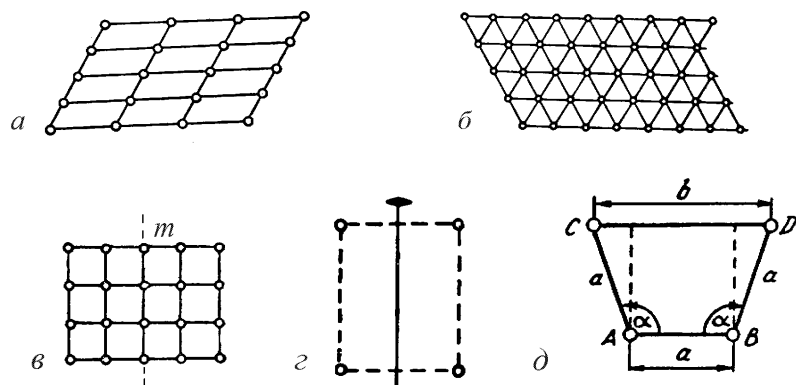


Рис. 1.6. До взаємозв'язку вузлових сіток і елементів симетрії

Можливі сполучення елементів симетрії можна знайти, застосовуючи теореми додавання операцій симетрії континууму.

1. Лінія перетину двох площин симетрії, що утворюють кут  $\varphi$ , є віссю симетрії з елементарним кутом повороту  $2\varphi$ .
2. Через точку перетину двох осей симетрії проходить третя вісь симетрії (теорема Ейлера).

3. У точці перетину площини симетрії з перпендикулярною до неї віссю симетрії парного порядку виникає центр інверсії.
4. Число осей симетрії 2-го порядку, що перпендикулярні до вісі вищого порядку, дорівнює порядку цієї осі.
5. Число площин симетрії, які перетинаються в осі  $n$ -го порядку, дорівнює  $n$ .

Графічну інтерпретацію цих теорем показано на рис. 1.7. Строго доведення теорем провадять, використовуючи методи математичної теорії груп.

Із теореми 1 виходить, що лінія перетину двох площин симетрії є віссю симетрії порядку  $n = \frac{2\pi}{2\varphi} = \frac{\pi}{\varphi}$ . Це доводить, що кут між

площинами симетрії може мати тільки значення:  $\varphi = \pi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{6}$ .

За допомогою теорем про додавання елементів симетрії можна знайти всі можливі незалежні комбінації елементів симетрії – 32 кристалографічні класи симетрії (рис. 1.8).

Запропоновано декілька систем позначення класів симетрії. Серед них вельми зручною є міжнародна система (символи Германа–Могена), яку представлено в розд. 1.3. На відміну від інших систем, за написанням міжнародного символу можна визначити тип і взаємне розташування елементів симетрії відповідного класу, до того ж він компактний. Міжнародний символ кристалографічного класу, що відрізняється набором елементів симетрії, містить запис не всіх, а тільки основних «породжувальних» елементів симетрії, а «породжені» внаслідок їхньої взаємодії елементи симетрії часто не пишуть. Як «породжувальні» елементи симетрії вибрано осі та площини симетрії, які записують на початку символу.

Для позначення класів симетрії прийнято такі міжнародні символи:  $n, \bar{n}, m$  – їх пояснено в розд. 1.2 та 1.3;  $nm$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку та  $n$  площин симетрії, що проходять уздовж неї;  $n/m$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку та перпендикулярна до неї площина симетрії;  $n2$  – вісь симетрії  $n$ -го порядку та  $n$  осей 2-го порядку, що перпендикулярні до неї;  $\frac{n}{m}m, n/m\bar{m}$  – вісь симетрії

$n$ -го порядку та дзеркальні площини  $m$ , які перпендикулярні до осі та проходять через неї відповідно.

Більш повне уявлення про елементи симетрії, що є в кожному класі, дає його *формула симетрії*. На першому місці в формулі симетрії записують осі (їх позначають символом  $L$ ) за порядком від вищих до більш низьких, на другому – площини симетрії (символ  $P$ ), далі центр симетрії ( $C$ ). Наприклад, формула симетрії класу  $m\bar{3}m$  має вигляд:  $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ .

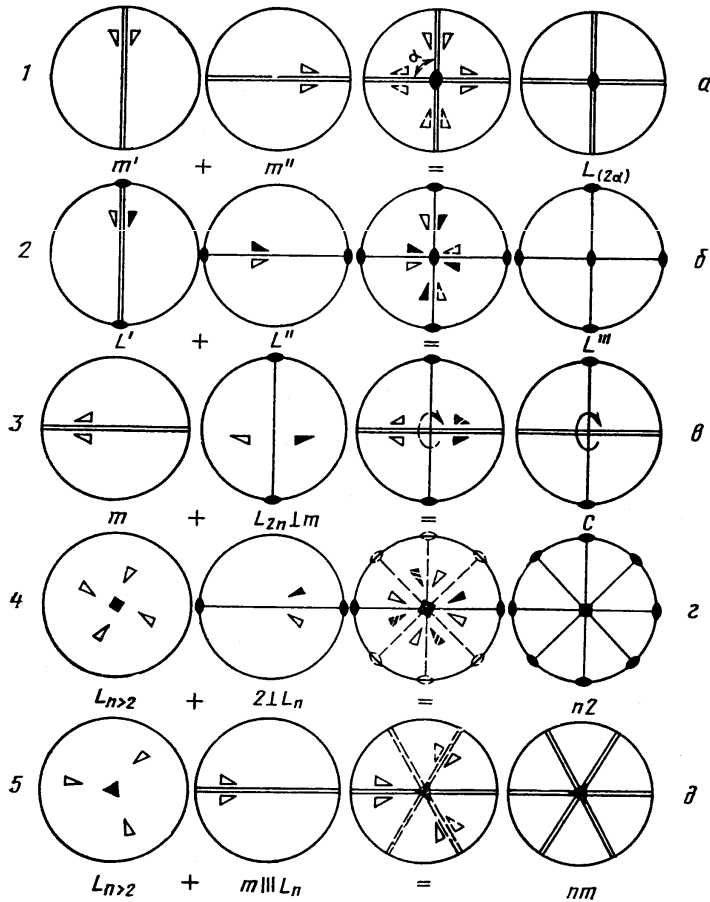


Рис. 1.7. До теорем додавання елементів симетрії континууму

Сингонія	КЛАС						Аксіально-центральный
	Примітивний	Інверсійно-примітивний	Центральный	Аксіальный	Планаксальный	Інверсійно-планальный	
Триклінна	1		$\bar{1}$	$2$	$m$		$2/m$
Моноклінна				$222$	$mm2$		$m/m$
Ромбічна				$32$	$3m$		$3m$
Тригональна				$622$	$6mm$	$6m2$	$6/mmm$
Гексагональна			$6/m$	$422$	$4mm$	$4/m$	$4/mmm$
Тетрагональна			$4/m$	$32$	$43m$		$m\bar{3}m$
Кубічна			$m\bar{3}$	$432$			

Рис. 1.8. 32 класи кристалографічної симетрії



Розглянемо класи симетрії ромбічної сингонії.

Клас  $mm2$ . Містить дві взаємно перпендикулярні площини симетрії та паралельну до них вісь 2.

Клас  $222$ . Має вісь 2-го порядку та дві осі 2, перпендикулярні до неї ( $n = 2$ ).

Клас  $mmm$ . Розпізнають за трьома взаємно перпендикулярними площинами симетрії.

Під час руху від низькосиметричних класів до більш симетричних, тобто від класу 1 триклінної до класу  $m\bar{3}m$  кубічної сингоній, у класах  $mm2$  та  $mmm$  уперше зустрічаємо взаємодію елементів симетрії. Справді, використовуючи метод пробної частинки (розд. 1.3), неважко переконатися в тому, що результат дії на неї двох, взаємно перпендикулярних, площин  $m$  є аналогічним дії паралельної їм осі 2 (рис. 1.9). Це значить, що за наявності у кристала зазначених площин на їхньому перетині виникає вісь 2 – додатковий (породжений) елемент симетрії (цей результат впливає також із теореми 1). У символі  $mm2$  ця вісь зазначена (тобто  $mm + 2 = mm2$ ), однак у символі  $mmm$  три додаткові осі 2, породжені внаслідок перетину площин, не відображено.

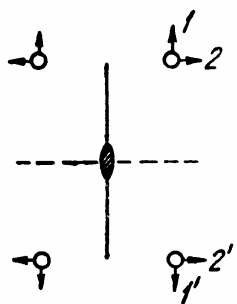


Рис. 1.9. Взаємодія елементів симетрії

За подальшого руху в зазначеному напрямку взаємодія елементів симетрії зустрічаємо часто. Покажемо це на семи класах тетрагональної системи та відповідних їм елементах симетрії: 1) 4 – одна вісь симетрії 4-го порядку; 2)  $4/m$  – вісь 4 та (плюс) перпендикулярна до неї площина симетрії; 3)  $4mm$  – вісь 4 плюс чотири паралельні до неї площини симетрії; 4)  $422$  – вісь 4 плюс дві перпендикулярні до неї та взаємо перпендикулярні осі 2; додатково виникають (!) дві осі 2-го порядку, що перпендикулярні

та утворюють кути  $45^\circ$  із першою парою осей 2; 5)  $\frac{4}{m}mm$  – вісь 4, перпендикулярна до неї площина  $m$  плюс чотири паралельні до вісі (поздовжні) площини симетрії, що утворюють між собою кут  $45^\circ$ . На лініях перетину площин додатково виникають (!) чо-

тири осі 2-го порядку; 6)  $\bar{4}$  – інверсійна вісь 4-го порядку; 7)  $\bar{4}2m$  – інверсійна вісь  $\bar{4}$ , дві перпендикулярні до неї осі 2 та дві площини, що паралельні головній вісі та ділять навпіл кути між осями 2. Якщо до головної осі  $\bar{4}$  додати тільки одну перпендикулярну до неї вісь 2, то всі інші зазначені елементи симетрії виникнуть обов'язково, тобто вони також є породженими.

Звернемо увагу на те, що під час підвищення симетрії класів у тетрагональній системі до початкової осі 4-го порядку додавали інші елементи симетрії. З цією обставиною пов'язані назви класів симетрії, приведені на рис. 1.8. Класи симетрії, що мають тільки головні осі, називають *примітивними*. Додавання до осей центру симетрії дає *центральні* класи, додавання площини та вісі – відповідно *планальні* та *аксіальні* класи. Сукупності з найбільшою кількістю додаткових елементів симетрії називають *планаксіальними* класами. Якщо головною є інверсійна вісь, то це підкреслюють у назві класу. Звідси зрозуміло походження назв *інверсійно-примітивних* й *інверсійно-планальних* класів симетрії.

Класи із симетрією, що найбільш можлива для даної сингонії, називають *гоloedричними*. Кристали, що належать до цих класів, мають найбільшу кількість граней; звідси й назва: голо – увесь, едра – грань (грецьк.). Класи з більш низькою симетрією називають *мероedричними* (мерос – грецьк. частина). У кубічній сингонії голоедричним є клас  $m\bar{3}m$ , у гексагональній –  $\frac{6}{m}mm$ , у тетраедричній –  $\frac{4}{m}mm$ , у ромбоedричній –  $\bar{3}m$ , у ромбічній –  $mmm$ , у триклінній –  $\bar{1}$ .

Найбільша кількість еквівалентних точок, які можна одержати з однієї точки, що перебуває у загальному положенні, внаслідок її перетворення всіма операціями симетрії, можливими для даного класу, визначає його порядок (кратність). Наприклад, порядок класів  $23$  дорівнює  $12$ ,  $m\bar{3} - 24$ ,  $m\bar{3}m - 48$ .

Із теорії розсіювання рентгенівських променів виходить, що площини, пов'язані з центром симетрії (тобто  $hk\ell$  і  $\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}$ ), дають один і той же рефлекс на лауєграмі. Тому кристалографічні класи, що відрізняються тільки наявністю чи відсутністю центру симетрії

(наприклад,  $1$  і  $\bar{1}$ ,  $2$ ,  $m$  і  $2/m$ ), рентгенографічно розпізнати не можна. Їх описують одним рентгенівським або Лауе-класом (у цьому випадку класами  $\bar{1}$  і  $2/m$ ). Унаслідок із 32 кристалографічних класів симетрії в окрему групу виділяється 11 Лауе-класів:  $\bar{1}$ ,  $2/m$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{3}m$ ,  $4/m$ ,  $4/mmm$ ,  $6/m$ ,  $6/mmm$ ,  $mmm$ ,  $m\bar{3}$  та  $m\bar{3}m$ .

Хоча, з'ясовуючи умови поєднання елементів симетрії, для наочнення було використано вузлові сітки (образ дисконтинууму), усе ж розглянуті 32 кристалографічних класи відображають комплекси (сукупності) елементів симетрії континууму. Серед розглянутих елементів симетрії не було трансляції – основного елемента симетрії дисконтинууму. Це значить, що ці елементи симетрії можуть бути пов'язані з однією (кжною) точкою всередині кристала (континууму). Ця точка для будь-яких операцій симетрії залишається нерухомою. Іншими словами, кристал при операціях симетрії не рухається поступово, його центр тяжіння не зміщується в просторі. Тому розглянуті сукупності елементів симетрії кристалічних тіл називають також *точковими групами симетрії*.

Розподілення кристалів за сингоніями та класами дуже нерівномірне. До класу  $2/m$  належить близько 2000 речовин – більше 20 % від усіх вивчених. Багатий також клас  $mm2$  ромбічної сингонії – більше 1000 представників. Майже всі метали та їх сплави належать до класів  $m\bar{3}m$  і  $\frac{6}{m}mm$ . Класи 3, 4, 6, 432 нараховують дуже мало речовин.

Точкові групи (класи) симетрії характеризують не тільки кристалічне тіло, але й будь-який інший матеріальний об'єкт, що має властивості ідеального континууму.

### 1.8. Значення класів симетрії

Відомості про належність кристала до певного класу симетрії необхідні для розв'язання багатьох наукових і практичних задач.

Розглянемо дві з них.

а) Необхідно визначити структуру деякого кристала. Для цього потрібно знайти розташування всіх частинок у його елементарній комірці. Якщо комірки складні, містять десятки частинок, то це

дуже трудомістка робота. Та якщо відомий клас симетрії, до якого належить кристал, то задача спрощується, оскільки достатньо розглянути тільки частину об'єму комірки. Внаслідок застосування до неї властивих класу операцій симетрії можна одержати всю комірку.

Припустимо, що кристал належить до планального класу моноклінної сингонії ( $m$ ). Цей клас має одну дзеркальну площину (розд. 1.7), у зв'язку з чим будь-яка точка в елементарній комірці кристала повторюється двічі. Це значить, що можна розглянути тільки  $1/2$  об'єму елементарної комірки, тобто достатньо знайти локалізацію половини атомів у комірці.

Подібно до цього в кристала, що належить до план-аксіального класу ромбічної сингонії ( $mmm$ ) і відрізняється наявністю трьох взаємно перпендикулярних площин симетрії, будь-яка точка у відповідній комірці повторюється вісім разів, так що достатньо розглянути  $1/8$  частину об'єму цієї комірки.

Отже, знання класу симетрії кристала дозволяє спрощувати задачу визначення його атомної структури, причому тим значніше, що вищою є симетрія кристала.

б) Як ми відзначали, симетрія фізичних властивостей кристалів тісно пов'язана з їхньою кристалографічною симетрією. Що нижча симетрія точкової групи, якою описують кристал, то складніша анізотропія його фізичних властивостей. В ізотропних речовинах властивості не залежать від напрямку та описуються скалярними величинами, а в кристалах – *тензорами*.

Нагадаємо, що в математиці тензором рангу  $n$  називають сукупність  $3^n$  чисел (де  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) – компонентів тензора, які під час заміни системи координат перетворюються за певним законом. У цьому відмінність тензорів від матриць, які в загальному випадку являють собою набір довільних чисел.

Тензор нульового рангу зводиться, за визначенням, до скаляра. Тензор 1-го рангу є вектор  $\bar{r} = x\bar{e}_1 + y\bar{e}_2 + z\bar{e}_3$ . Під час заміни координатної системи (повороті осей) його компоненти  $x_k$  перетворюються за законом:  $x'_i = \gamma_{ik}x_k$ , де  $x'_i$  – компоненти цього вектора в новій системі, а  $\gamma_{ik}$  – напрямні косинуси (див. розд. 1.4).

Тензор 2-го рангу в загальному випадку має 9 незалежних компонентів  $T_{ik}$ , його записують як

$$T_{ik} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix}.$$

Закон перетворення  $T_{ik}$  під час зміни системи координат задають співвідношенням

$$T'_{ij} = \gamma_{ik} \gamma_{jl} T_{kl}. \quad (1)$$

Тензор 3-го рангу містить 27 компонентів, які перетворюються за законом

$$T'_{ijk} = \gamma_{il} \gamma_{jm} \gamma_{kn} T_{lmn}.$$

Тензор 4-го рангу має 81 компонент; для нього

$$T'_{ijkl} = \gamma_{im} \gamma_{jn} \gamma_{ko} \gamma_{lp} T_{mnop}.$$

Таблицю

$$\left( \left( \begin{matrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & \dots & T_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ T_{n1} & T_{n2} & T_{n3} & \dots & T_{nn} \end{matrix} \right) \right)$$

називають матрицею тензора рангу  $n$  і позначають, як і звичайні матриці, подвійними дужками.

З фізичної точки зору тензори можна розглядати як сукупність величин, які визначають зв'язок між скалярними властивостями кристала (тензор нульового рангу), скалярними та векторними (тензор 1-го рангу), векторними (тензор 2-го рангу) і т. д. Так, теплоємність, яка установлює зв'язок між кількістю теплоти та зміною температури (скалярні величини), є тензором нульового рангу (скаляром). Піроелектричний ефект (виникнення у деяких діелектричних кристалах електричної поляризації під час зміни температури) описують тензором 1-го рангу. Численні явища переносу – тепло та електропровідність, дифузія, діелектрична та магнітна проникливість – характеризуються тензорами

2-го рангу. Наприклад, закон Ома для анізотропних середовищ має вигляд:

$$j_i = \sigma_{ik} E_k,$$

де  $j_i$  – компоненти вектора густини струму  $\vec{j} = j_1 \vec{e}_1 + j_2 \vec{e}_2 + j_3 \vec{e}_3$ , а  $E_k$  – компоненти напруженості електричного поля  $\vec{E} = E_1 \vec{e}_1 + E_2 \vec{e}_2 + E_3 \vec{e}_3$ .

Покажемо на прикладі тензора 2-го рангу еквівалентність математичного та фізичного визначення тензора. Під час зміни системи координат компоненти двох векторів  $\vec{p}$  і  $\vec{q}$ , які пов'язані співвідношенням

$$p_i = T_{ik} q_k, \quad (2)$$

перетворюються відповідно до

$$p'_i = \gamma_{ik} p_k = \gamma_{ik} T_{kl} q_l = \gamma_{ik} T_{kl} \gamma_{jl} q'_j = T'_{ij} q'_j,$$

де  $T'_{ij} = \gamma_{ik} \gamma_{jl} T_{kl}$ , що збігається із записом перетворення (1) компонентів тензора 2-го рангу. Отже,  $T_{ik}$  в (2) справді є тензором 2-го рангу.

Усі тензори 2-го рангу, що описують фізичні властивості кристалів (окрім термоелектричних), є симетричними, для них  $T_{ik} = T_{ki}$ . Завдяки відповідному вибору системи координат (приведення до головних осей) такі тензори можуть бути представлені як

$$T_{ik} = \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}.$$

Геометричною інтерпретацією тензора 2-го рангу, приведенного до головних осей, є поверхня 2-го порядку; її називають *характеристичною поверхнею*. У загальному випадку залежно від знаків компонентів тензора ця поверхня може бути еліпсоїдом чи гіперболоїдом. Її симетрія збігається із симетрією властивості, яку описує цей тензор. Радіус-вектор, проведений із початку координат у деяку точку поверхні, визначає властивості кристала в цьому напрямку.

Симетрія властивостей кристала пов'язана з його кристалографічною симетрією *принципом Неймана*: елементи симетрії фізичної властивості обов'язково повинні містити всі елементи симетрії його точкової групи (класу). Згідно з цим принципом симетрія властивостей не може бути нижчою від симетрії класу, але може бути вищою. Виконуючи перетворення симетрії, можна, наприклад, показати, що кристали всіх класів кубічної системи є ізотропними щодо властивостей, які описуються тензором 2-го рангу, – всі його компоненти у цьому випадку рівні, і тензор вироджується у скаляр. Отже, симетрія таких властивостей описується граничною групою  $\infty/m$ .

Для кристалів гексагональної, тетрагональної та ромбодричної сингоній  $T_{11} = T_{22} \neq T_{33}$ , тобто тензор містить два незалежних компоненти, і його характеристичною поверхнею є еліпсоїд обертання.

Пружні властивості кристалів описуються тензором 4-го рангу, що пов'язує два тензори 2-го рангу – тензор пружних напружень  $\sigma_{ik}$  і тензор пружних деформацій  $\varepsilon_{lm}$ :

$$\sigma_{ik} = c_{iklm} \varepsilon_{lm}, \quad \varepsilon_{lm} = s_{lmik} \sigma_{ik}.$$

Ці вирази є *узагальненим законом Гука* для анізотропних тіл. Компоненти тензора  $c_{iklm}$  називають *модулями пружності*, а тензора  $s_{lmik}$  – *модулями піддатливості*; їхня спільна назва – сталі (константи) пружності.

Тензори з фізичної точки зору поділяють на *матеріальні* та *польові*. Матеріальні тензори описують властивості речовини, а польові – зовнішні дії на неї. Так, тензори пружності  $c_{iklm}$  і  $s_{lmik}$  є матеріальними, а тензори  $\sigma_{ij}$  та  $\varepsilon_{ij}$  – польовими.

Можна показати, що тензори напружень і деформацій симетричні. Тому число незалежних компонентів тензора пружності зменшиться від 81 до 36. Окрім того, тензори  $c_{iklm}$  і  $s_{lmik}$  також симетричні та в загальному випадку містять тільки 21 незалежний компонент.

Подальше обмеження числа компонентів пов'язане із симетрією кристала. Так, тензор пружних сталих кристалів усіх класів кубічної сингонії містить дев'ять відмінних від нуля компонентів, але

незалежними з них є тільки три (є три трійки рівних компонентів). Для гексагональних кристалів тензор пружності має п'ять незалежних компонентів, для тетрагональних – шість і т. д.

Після відомостей довідкового характеру, викладених вище, повернемося до теми розділу. На взаємозв'язку «симетрія-властивість», яка характеризує кристал, ґрунтуються наукові та практичні задачі двох типів.

У задачах першого типу вивчення розподілення фізичних властивостей за напрямками використовують для встановлення класу симетрії кристала. Зрозуміло, що в цьому випадку досліджують найбільш анізотропні фізичні властивості. Їх переважно описують тензорами непарних рангів.

Задачі другого типу за змістом зворотні до задач першого. В них вивчають властивості кристалів із відомими класами симетрії. При цьому вихідні дані про симетрію кристала багато в чому визначають характер і зміст дослідження.

Як приклад задачі другого типу розглянемо вивчення електропровідності кристалів. Як уже йшлося, електропровідність описують симетричним тензором 2-го рангу, який для кристалів середніх сингоній має два незалежних компоненти  $\sigma_{11} = \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$ . Для цих кристалів достатньо зробити вимірювання у двох напрямках: уздовж осі  $\bar{a}(\sigma_{11})$  й уздовж осі  $c(\sigma_{33})$ . Якщо ж досліджують кубічний кристал, для якого тензор електропровідності вироджується в скаляр, то з досліду слід одержати всього одну величину; при цьому вимірювання можна провадити в будь-якому напрямку, оскільки щодо електропровідності кубічний кристал виявляється ізотропним.

Як бачимо, дані про симетрію кристалів дозволяють значно спростувати вирішення складних задач.

## 1.9. Кристалографічні проєкції

### 1.9.1. Лінійна, гномонічна, сферична, гномосферична, стереографічна та гномостереографічна проєкції

У XVIII сторіччі під час систематичних досліджень добре огранованих кристалів (мінералів) виявили, що одна й та ж речовина існує в природі у вигляді кристалів різної форми. Грані цих

кристалів розвинуті неоднаково, але кути між відповідними гранями (ребрами) сталі в усіх кристалів незалежно від їхньої форми та походження. Цей факт французький учений Роме де Ліль відобразив у 1783 р. у законі про сталість двогранних кутів у кристалах – найважливішому законі геометричної кристалографії.

Кути між гранями (ребрами) кристалів вимірювали на той час за допомогою гоніометра (у перекладі – вимірювач кутів). Ураховуючи досвід попередників з удосконалення цього інструменту, російський кристалограф та геометр Є. С. Федоров винайшов так званий двокружний (теодолітний) гоніометр. Вимірювання за його допомогою були настільки точними, що могла бути мова про математичне оброблення результатів. Створюючи систему такого оброблення, Федоров запропонував графічні методи зображення та розрахунку кутових співвідношень між елементами кристала. Ці методи ґрунтувалися на проєкціях кристала – *кристалографічних проєкціях*, їх розвинув та закінчив російський кристалограф Ю. В. Вульф.

Дослідження структури та внутрішньої симетрії кристалів рентгенівськими методами показали, що проєкційні зображення кристалів корисні не тільки під час розв’язання задач геометричної кристалографії, але й у рентгеноструктурному аналізі (наприклад, визначення орієнтації монокристалів або вивчення текстур у полікристалах).

Для побудови кристалографічних проєкцій використовують не сам кристал, а його *комплекс*. Справа в тому, що зовнішнє огранювання чи, в більш широкому розумінні, кути між вузловими площинами та прямими у відповідній ґратці є характерними ознаками кристала. Тому в низці задач фігурують тільки кутові співвідношення, а не віддалі між зазначеними елементами. У цих випадках усі паралельні площини (грані) кристала можна замінити однією безкінечною площиною (гранню), а всі паралельні прямі (ребра) – однією безкінечною прямою (ребром). Одержані площини та прямі переносять паралельно самим собі так, щоби вони перетиналися в одній точці. Сукупність таких безкінечних площин і прямих, які перетинаються в одній точці, називають *прямим комплексом*, а точку їхнього перетину – *центром комплексу*. Сукупність площин комплексу, що перетинаються вздовж

однієї прямої, називають *зоною площин*, а зазначену пряму – *віссю зони*. Отже, прямий комплекс складається з низки зон.

Якщо площини прямого комплексу замінити нормаллями до них, а прямі – площинами, перпендикулярними до них, то сформується *обернений* (або *полярний*) *комплекс*. Зону в оберненому комплексі зображають площиною (яка відповідає вісі зони) з прямими (нормаллями до площин зони прямого комплексу), що лежать у ній і перетинаються в одній точці. Обернений комплекс пов’язаний із так званою оберненою ґраткою (розд. 2.2), яку застосовують у структурному аналізі.

Використовуючи прямий та обернений комплекси залежно від способу проєктування, одержують лінійну, гномонічну, сферичну, гномосферичну, стереографічну та гномостереографічну проєкції (від грецьких гномон – перпендикуляр і стерео – об’ємний).

**Лінійна проєкція.** Для її побудови центр прямого комплексу розташовують на певній віддалі від безкінечної площини проєкції. Лінії та точки, що утворюються під час перетину останньої відповідно площинами та прямими комплексу, називають його *лінійною проєкцією*. Зокрема, проєкція зони площин є сукупністю прямих, які перетинаються в одній точці. Ця точка є лінійною проєкцією осі зони площин.

Недолік лінійної проєкції є необхідність використання безкінечної площини для одержання проєкцій елементів комплексу, кут нахилу яких до неї зменшується до нуля, та в деяких утрудненнях під час вимірювань кутів.

**Гномонічна проєкція.** Для її побудови на безкінечну площину проєктують обернений комплекс. Проєкціями площин і прямих у цьому випадку є відповідно точки та лінії. Зона площин проєктують як низку точок, що лежать на прямій.

За гномонічною проєкцією неважко визначити кути між елементами прямого комплексу. Та недолік лінійної проєкції – необхідність безкінечної площини проєкції – властивий і їй.

Гномонічна проєкція за суттю є перерізом площиною проєкції оберненої ґратки кристала, у зв’язку з чим її застосовують у рентгеноструктурному аналізі (наприклад, під час розрахунку рентгенівських знімків від монокристалів).

**Сферична та гномосферична проєкції.** Якщо центр прямого комплексу сумістити з центром сфери довільного радіуса (її називають *сферою проєкцій*) і спроектувати площини та прямі на поверхню сфери, то одержимо їхню *сферичну проєкцію*. Очевидно, що проєкцією площини буде велике коло, за яким площина перетинає сферу, а проєкцією прямої – точка її перетину зі сферою. Проєкція зони площин являє собою великі кола, що перетинаються в діаметрально протилежних точках, які є проєкцією осі зони.

Якщо для проєктування на поверхню сфери використати обернений комплекс, то одержуємо *гномосферичну проєкцію*. Зону площин проєктують як низку точок, які лежать на дузі великого кола, яка є проєкцією осі зони.

Хоча сферична та гномосферична проєкції вільні від недоліків перших двох проєкцій, проте для їх побудови потрібна куля з градусними поділками, і вони не плоскі, що утруднює роботу.

**Стереографічна та гномостереографічна проєкції.** *Стереографічна проєкція* утворюється під час проєктування сферичної проєкції на екваторіальну площину. Розглянемо її детально.

На рис. 1.10 центр прямого комплексу  $O$  суміщений із центром сфери проєкцій. Екваторіальна площина  $Q$  – площина проєкцій – перетинає сферу за так званим *основним колом проєкцій*. Воно є також екватором кулі та великим колом (малі кола утворюються під час перетинання кулі площинами, що не проходять через центр сфери; за визначенням, у комплексі таких площин немає). Площина проєкцій розділяє кулю на верхню та нижню напівсфери (або на північну та південну півкулі). Діаметр  $NS$ , який перпендикулярний площині  $Q$ , називають *віссю проєкцій*, а точки (полюси)  $N$  і  $S$  – *точками зору*. Стереографічну проєкцію одержують під час проєктування сферичної проєкції на екваторіальну площину за допомогою ліній, що виходять із одного з полюсів, – *променів зору*. Для проєктування сферичних проєкцій елементів комплексу, що лежать у північній півкулі, використовують південний полюс  $S$ , а тих, які розташовані в південній півкулі, – північний полюс  $N$ . Це обумовлене тим, що якщо використати під час проєктування з півкуль однойменні полюси ( $S$  – для південної,  $N$  – для північної), то відповідна стереографічна проєкція опиниться на площині за межами основного кола проєкцій.

Нехай деяка пряма (напряму)  $OA$  комплексу перетинає сферу в точці  $a_1$ . Ця точка – сферична проєкція прямої. З'єднаємо її променем зору з південним полюсом  $S$ . Промінь  $a_1S$  перетинає площину проєкції в точці  $a$ , яка і є стереографічною проєкцією прямої (напряму)  $OA$ , її позначають кружком (темним чи білим). Якщо сферична проєкція прямої розташована в нижній напівсфері та під час її проєктування за точку зору вибрано північний полюс  $N$ , то одержану стереографічну проєкцію позначають хрестиком. Стереографічною проєкцією прямої, що лежить у площині проєкції, є дві точки на основному колі проєкцій, у яких пряма пронизує сферу, тобто вона збігається зі сферичною проєкцією прямої. А стереографічна проєкція прямої, що перпендикулярна площині проєкції, збігається з точкою  $O$  – центром сфери. Отже, стереографічними проєкціями прямих (напряму) комплексу є точки; їх позначають кружками чи хрестиками.

Довільна площина  $P$  комплексу перетинає сферу проєкцій, як ми зазначали, за великим колом. Дуга  $BCK$  цього кола – сферична проєкція площини  $P$ . Стереографічною проєкцією деякої точки  $C$  цієї дуги є точка  $M$ , а проєкцією всіх точок дуги  $BCK$  – дуга  $BMK$  на площині, що опирається на кінці горизонтального діаметра  $BK$  основного кола проєкцій. Стереографічну проєкцію дуги (другої половини великого кола), за якою площина  $P$  перетинає сферу в південній півкулі, одержують під час її проєктування променями з північного полюса  $N$ .

Легко зрозуміти, що ця проєкція буде дугою (її зображають пунктиром), яка симетрична дузі  $BMK$  щодо діаметра  $BK$ ; на рис. 1.10 її будову не показано.

Вид стереографічної проєкції площини залежить від її кута нахилу до площини проєкції. Цей кут змінюється від  $0$  до  $90^\circ$ . Якщо кут нахилу дорівнює нулю, то площина комплексу збігається з площиною проєкцій, і її стереографічною проєкцією буде велике коло, що відповідає основному колу проєкцій (у цьому випадку для проєктування придатні обидва полюси). Якщо кут нахилу гострий, як у площини  $P$ , то відповідна проєкція – дві симетричні дуги. Їхній радіус кривизни тим більший, що ближчий кут нахилу до  $90^\circ$ . (Іноді якусь із них називають *дугою великого кола*. Щоб не заплутатися, цю назву надалі ми не вживаємо.)

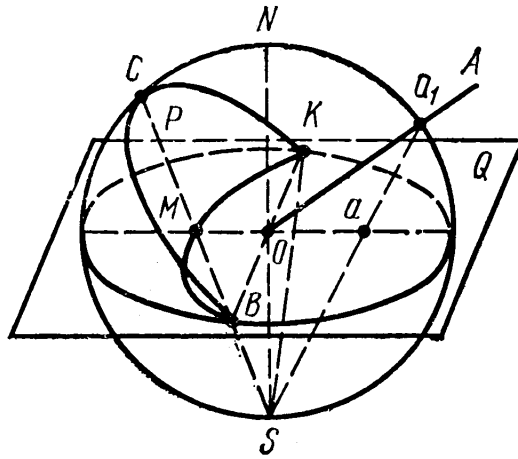


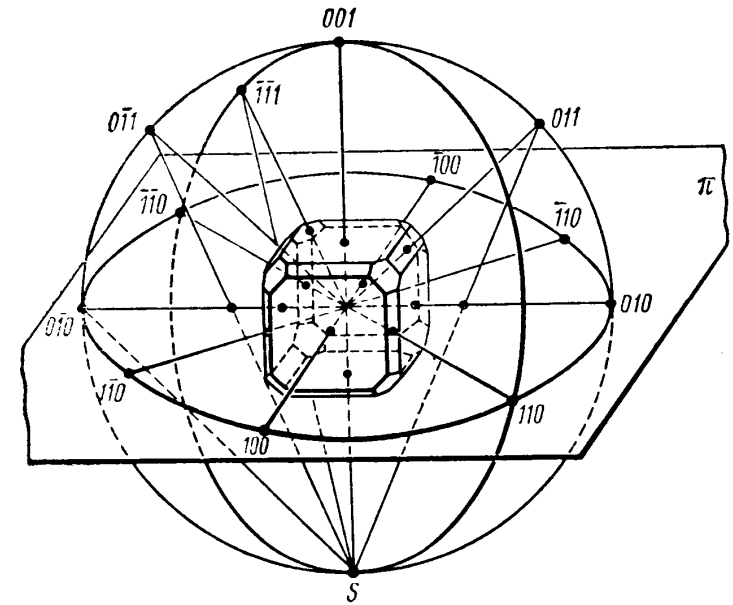
Рис. 1.10. До побудови стереографічної проєкції

Для площини комплексу, що перпендикулярна площині проєкцій, радіус кривизни дорівнює безкінечності; тобто стереографічна проєкція такої площини – пряма лінія, що збігається з діаметром основного кола проєкцій, який лежить в екваторіальній площині (наприклад, з діаметром  $BK$ ).

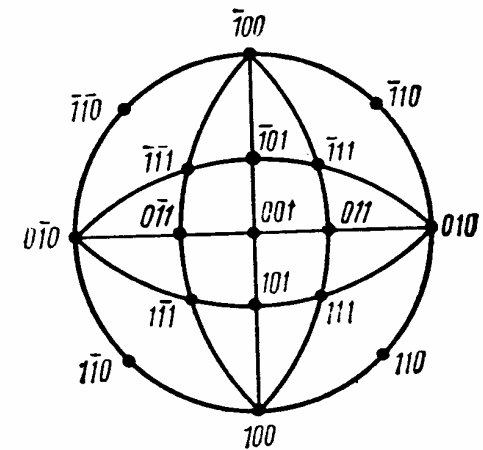
У загальному випадку, коли вісь зони нахилена до екваторіальної площини, проєкцією зони площин є серія дуг, симетричних щодо діаметрів основного кола проєкцій, які перетинаються у двох, діаметрально протилежних точках, що є проєкціями осі зони.

Стереографічна проєкція має такі властивості: а) великі кола на сфері проєктують як велике коло, симетричні дуги чи прямі; б) кути між лініями (дугами кіл) на сфері дорівнюють кутам між проєкціями цих ліній. Стереографічну проєкцію переважно застосовують для зображення точкових груп симетрії.

**Гномостереографічну проєкцію** будують подібно до стереографічної, але для проєкування беруть обернений комплекс. Площинам (граням) в оберненому комплексі відповідають нормалі (прямі). Проєкціями нормалей (прямих) на площині екватора є точки. Ребрам (прямим, напрямам) в оберненому комплексі відповідають площини.



а



б

Рис. 1.11. Гномостереографічна проєкція кубічного кристала

У загальному випадку їх проєктують як симетричні дуги. Отже, на гномостереографічній проєкції прямі зображають дугами, а

площини – точками. Ці точки називають *полюсами* площин. Зоні площин на проекції відповідає серія точок, які розташовані на дузі, що є проекцією осі зони.

На рис. 1.11 показано принцип побудови (а) та вигляд (б) гномостереографічної проекції кубічного кристала. На цьому рисунку 001, 110 і т. д. – це позначення граней (площин) кристала (розд. 2.1.3).

Гномостереографічні проекції мають ті ж переваги, що й стереографічна: скінченні розміри та неспотворення кутів між елементами комплексу (кристала), що дає можливість прямого вимірювання кутів за проекціями елементів. Окрім геометричної кристалографії, ці проекції під назвою *полюсних фігур* застосовують у рентгеноструктурному аналізі для визначення орієнтації монокристалів і для вивчення текстур.

Розглянуті проекції іноді поєднують. Це так звані *комбіновані проекції*. Так, для найповнішого зображення кристала на гномостереографічну проекцію його граней наносять стереографічну проекцію властивих йому елементів симетрії. Зображення останніх на проекціях показано в табл. 1.3. До цього слід додати, що якщо площина симетрії нахилена до площини проекцій, то її зображають двома паралельними дугами. Позначки елементів симетрії часто не затушовують; та це роблять обов'язково, якщо точки проекції елементів симетрії та граней збігаються.

Таблиця 1.3

Зображення елементів симетрії континууму на стереографічній проекції

с	• о

Як приклад розглянемо комбіновану проекцію кристала, що належить до найбільш симетричного класу  $m\bar{3}m$  кубічної сингонії (рис. 1.12 а). У її центрі лежать збіжні проекції верхньої та нижньої граней куба (вони відображаються відповідно кружком і хрестиком), осі симетрії четвертого порядку (незатушований квадрат), центру симетрії (позначка «С»). Проекції бокових граней і горизонтальних осей симетрії четвертого порядку також збігаються: вони відображені кружками всередині квадратів. На проекції показано й решту елементів симетрії цього класу: чотири осі 3, направлені вздовж просторових діагоналей куба (трикутники); дві горизонтальні осі 2, що проходять через протилежні ребра, та чотири осі 2, які нахилені під кутом  $45^\circ$  до площини проекції (еліпси); чотири перпендикулярні, чотири нахилені під кутом  $45^\circ$  й одна паралельна до площини креслення площини симетрії (відповідно паралельні прямі та дуги).

Комбіновані проекції побудовано для всіх 32 класів симетрії. Їх наводять в основних навчальних посібниках або довідниках із геометричної кристалографії. Під час їх побудови вибирали найбільш доцільні з практичної точки зору орієнтації кристалів усередині сфери проекцій. Наприклад, кубічні кристали розташовано так, щоб вісь четвертого порядку була перпендикулярною площині проекції (рис. 1.12 а). Тоді площина (001) із малими індексами (розд. 2.1.3) паралельна площині рисунка, точніше – збігається з нею. Це значить, що рис. 1.11 б і 1.12 а є проекціями на площину (001) кристала.

Доцільне установлення (орієнтація) кристала всередині сфери проекцій покладено в основу ще одного типу проекцій. У них основний акцент зроблено не на елементи симетрії, як у розглянутому випадку, а на геометричні елементи кристала – грані та напрями. Це так звані *стандартні проекції* кристалів. Вони побудовані за різних установлень для кристалів деяких систем. Одну з них для кубічного кристала при такому ж установленні, що й на рис. 1.11 а (площина (001) – площина проекцій), показано на рис. 1.12 б. Як видно, на стандартній проекції зображено розташування найважливіших площин і напрямів (ребер) кристала відносно один одного та координатних осей за заданого орієнтування. Оскільки кути між зображеними елементами характерні (однакові) для всіх кристалів однієї сингонії, то таку



проекцію можна використати під час вивчення кристала будь-якого класу цієї сингонії.

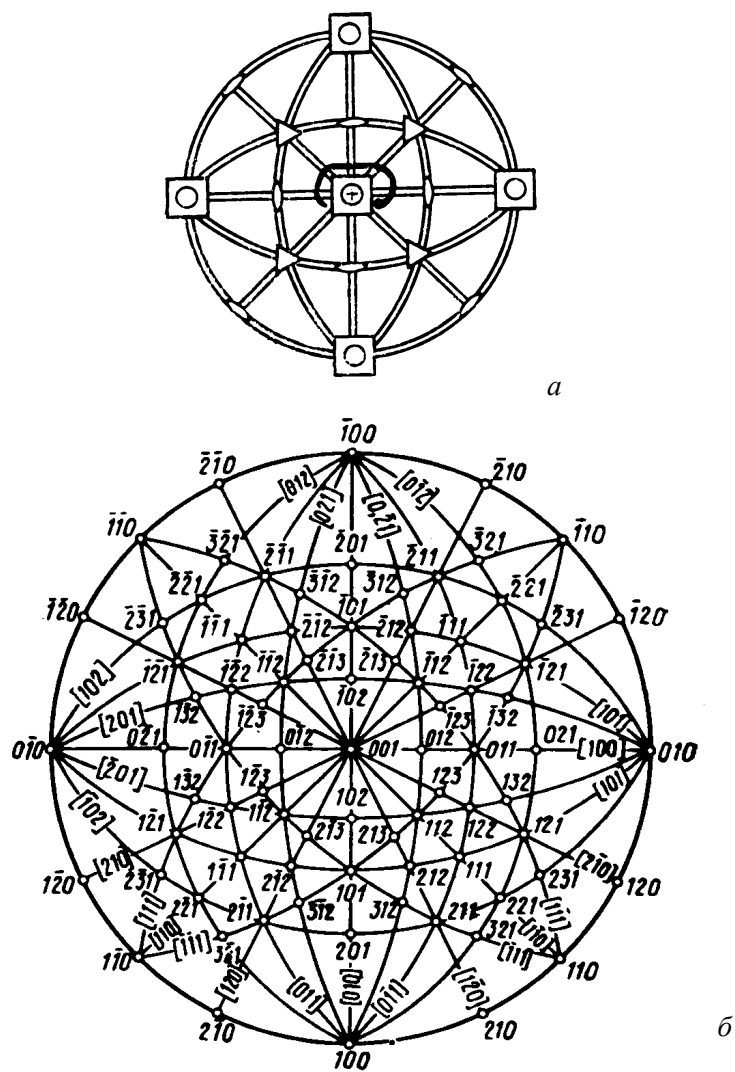


Рис. 1.12. Комбінована класу  $m\bar{3}m$  (а) та стандартна (001) (б) проекції кристалів кубічної сингонії

### 1.9.2. Співвідношення між проекціями

Зв'язок між розглянутими типами проекцій показано на рис. 1.13. Для деякої прямої  $Oa$  прямого комплексу точка  $a$  буде її сферичною, точка  $a_1$  на площині проекції  $PP$  – стереографічною, а точка  $a_2$  на площині  $MM$  – лінійною проекціями. За умови використання оберненого комплексу напрям  $Oa$  перпендикулярний грані (площині) та замінює її.

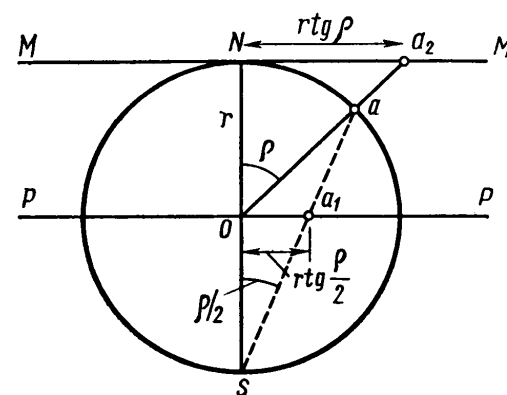


Рис. 1.13. До виведення співвідношення між проекціями

Тоді точка  $a$  – сферична,  $a_1$  – гномостереографічна,  $a_2$  – гномонічна проекції площини. Кутові співвідношення між проекціями можна знайти за рисунком.

### 1.9.3. Сітки Болдирєва та Вульфа

Для практичного використання стереографічної чи гномостереографічної проекцій необхідно мати систему відліку. На глобусі, наприклад, систему відліку створюють меридіани та паралелі. Щодо цих ліній положення будь-якої географічної точки може бути задано сферичними координатами:  $\varphi$  – довготою та  $\rho$  – широтою. У кристалографії також використовують сферичні координати, причому довготу  $\varphi$  відраховують від вибраного нульового меридіана, а широтою  $\rho$  називають полярною віддаллю та відра-

ховують від полюса. Отже, довгота на поверхні сфери проєкцій змінюється від  $0$  до  $360^\circ$ , а полярна віддаль – від  $0$  до  $180^\circ$ .

Стереографічні проєкції меридіанів і паралелей, нанесених на сферу проєкцій, утворюють сім'ю координатних ліній – координатні сітки, необхідні для вимірювань. Якщо під час проєкування точка зору перебувала в одному з полюсів сфери  $S$  чи  $N$  (рис. 1.10), то утворюється сітка радіальних прямих і концентричних кіл. Це *сітка Болдирева* (рис. 1.14 а).

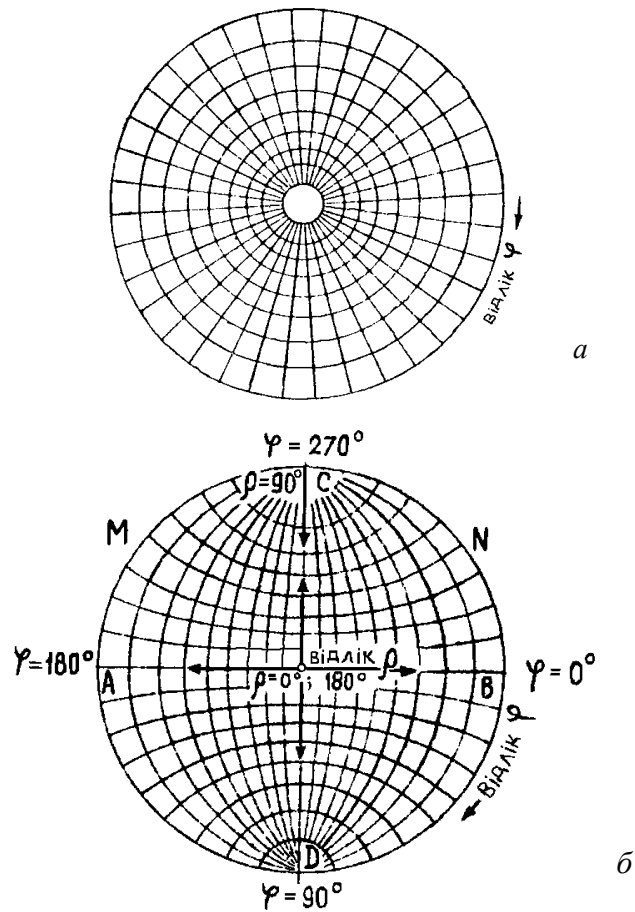


Рис. 1.14. Координатні сітки Болдирева (а) та Вульфа (б)

На ній радіальні прямі відповідають меридіанам, а концентричні кола – паралелям. За початковий (нульовий) меридіан вибирають радіус, який іде від центру проєкції вправо. Зазвичай цей меридіан відзначають як  $0^\circ$ , надалі меридіани мають позначки через кожні  $10^\circ$ . Довготу  $\varphi$  відраховують від нульового меридіана за годинниковою стрілкою, а полярну віддаль  $\rho$  – за меридіаном від центру (полюса) сітки (проєкції).

Якщо за точку зору беруть точку перетину екватора з одним із меридіанів, то віссю проєкцій є діаметр сфери, на якому лежить точка зору, а площиною проєкцій – центральний переріз сфери, що перпендикулярний до осі проєкцій. Сім'ю координатних ліній, одержану внаслідок проєкування, називають *сіткою Вульфа* (рис. 1.14 б). Приміром, якщо на рис. 1.10 три діаметри, показані пунктиром, взаємно перпендикулярні та діаметр  $BK$  перпендикулярний до площини рисунку, то точка  $B$  (або  $K$ ) – точка зору (меридіан, який проходить через точки  $N, B, S$  і  $K$ , не показано), лінія  $BK$  – вісь проєкцій, а площина меридіана  $NCSa_1$ , яка лежить у площині рисунка, – площина проєкцій. На сітці Вульфа пряму  $AB$  називають *горизонтальним діаметром* або *екватором сітки*, пряму  $CD$  – *вертикальним діаметром*. Коло  $ACBD$  – основне коло проєкцій, точки  $C$  і  $D$  (відповідають точкам  $N$  і  $S$  на рис. 1.10) – верхній та нижній полюси, точка  $O$  – центр сітки (полюс проєкції). Дуги, що проходять через полюси  $C$  і  $D$  – меридіани, дуги типу  $MN$  – паралелі. Права половина екватора сітки Вульфа відповідає нульовому меридіану сітки Болдирева. Цю лінію сітки Вульфа також називають початковим меридіаном, хоча вона є широтною лінією сітки. Відлік  $\varphi$  відбувається за основним колом від кінця правої половини екватора сітки ( $\varphi = 0^\circ$ ) за годинниковою стрілкою. Відлік  $\rho$  роблять від центру сітки ( $\rho = 0^\circ$ ) за одним із її діаметрів до основного кола проєкцій ( $\rho = 90^\circ$ ) і далі за тим же діаметром до центру сітки ( $\rho = 180^\circ$ ). Зміна  $\rho$  від  $90^\circ$  до  $180^\circ$  відбувається під площиною рисунка. Стандартні сітки Вульфа та Болдирева мають зазвичай діаметр  $20$  см, а меридіани та паралелі на них проведені через кожні  $2^\circ$ .

Є багато задач, які легко розв'язати за допомогою стандартних сіток. Серед них: побудова стереографічної проекції точки з координатами  $\varphi$  та  $\rho$ ; вимірювання кутової віддалі між двома заданими точками; знаходження полюса дуги великого кола; визначення кута між двома напрямками (ребрами) чи площинами (гранями); побудова зони та знаходження її осі за гномостереографічними проекціями двох граней зони та ін.

У кристалографії більш уживаною була сітка Вульфа. Розв'язуючи конкретні задачі, на кальку в певному масштабі (діаметр основного кола проекцій вибирали рівним діаметру стандартної сітки) наносили ту чи іншу проекцію. Далі проекцію накладали на сітку Вульфа та зкріплювали їхні суміщені центри. Обертаючи проекцію на кальці навколо центру, тобто відносно сітки, вибирали потрібні положення та відраховували кути.

На сьогодні координатні сітки Болдирева та Вульфа мають переважно історичний і деякий методологічний інтерес, оскільки розроблено комп'ютерні програми, за допомогою яких легко розв'язують зазначені кристалографічні задачі.

## РОЗДІЛ 2. ПРОСТОРОВІ ҐРАТКИ

### 2.1. Аналітичний опис геометричних елементів ґратки

Аналітична геометрія описує точки, прямі, площини та поверхні. Із цих геометричних елементів у кристалографії розглядають точки, прямі та площини. Вони можуть бути виділені у просторовій ґратці, яка, як ми зазначали, моделює кристал у наближенні дисконтинууму. Точки відповідають вузлам ґратки (переважно місцезнаходженням матеріальних частинок у кристалі), прямі – вузловим рядам (напрямам рядів частинок), а площини – вузловим площинам (плоским перетинам кристала, що містять такі частинки). Описувати ці елементи так, як це роблять в аналітичній геометрії, недоцільно. Наприклад, абсолютні значення координат вузлів у ґратці не інформативні: вони не дають наочного уявлення про їх локалізацію в елементарній комірці.

У кристалографії застосовують спосіб опису елементів, пов'язаний із кристалографічною системою координат. Уводячи його, виходили з того, що просторова ґратка може бути складена з однакових паралелепіпедів повторюваності. Отже, досить визначити локалізацію геометричних елементів в одній елементарній комірці. Їхнє розташування у будь-якій іншій комірці, що перебуває на віддалі, кратній періодам ідентичності, буде подібним.

#### 2.1.1. Точки

Нехай у загальному випадку елементарною коміркою є косокутний паралелепіпед, який побудований на осях  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  із періодами ідентичності  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис. 2.1). Як і раніше (рис. 1.4 б), із цими осями суміщено осі  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  косокутної системи координат. Абсолютні координати довільної точки  $M$  у комірці:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Точка  $M$  у комірці, яку розглядаємо (назвемо її нульовою), ідентична точці з координатами

$$x_m = x + ma,$$

$$y_n = y + nb,$$

$$z_p = z + pc,$$

яка перебуває у комірці, що віддалена від даної (нульової) по осі  $\bar{a}$  на  $m$ , осі  $\bar{b}$  на  $n$  і по осі  $\bar{c}$  на  $p$  відповідних періодів ідентичності ( $m, n, p$  – будь-які цілі числа).

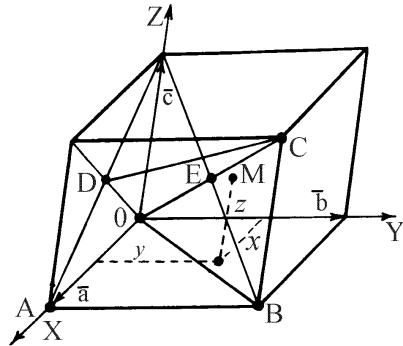


Рис. 2.1. До опису елементів ґратки

У зв'язку з цим доцільно ввести відносні координати точок. Розділимо ліву та праву частини рівнянь відповідно на  $a, b, c$ :

$$\frac{x_m}{a} = \frac{x}{a} + m, \quad \frac{y_n}{b} = \frac{y}{b} + n,$$

$$\frac{z_p}{c} = \frac{z}{c} + c.$$

Якщо відняти від цих координат значення  $m, n$  і  $p$ , то залишаться правильні дроби

$$\frac{x}{a}, \quad \frac{y}{b} \quad \text{і} \quad \frac{z}{c} \quad (\text{їхні значення не}$$

більші за одиницю), які є відносними координатами точки  $M$  у нульовій комірці. Їх приймають за кристалграфічні координати, називають *індексами точки* та позначають символом у подвійних квадратних дужках  $[[uvw]]$ , де  $u = \frac{x}{a}$ ,  $v = \frac{y}{b}$ ,  $w = \frac{z}{c}$ . За

введеними координатами (індексами) одразу видно, де перебуває точка в комірці. Наприклад (рис. 2.1), точка  $A$  має координати

$[[\frac{a}{a} \frac{0}{b} \frac{0}{c}]]$  або ж  $[[100]]$ ; індексам  $[[110]]$  та  $[[111]]$  відповідають точки  $B$  і  $C$ ; точка перетину діагоналей однієї із граней є

$D$   $[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$ , а точка  $E$  перетину просторових діагоналей комірки має координати

$$[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]].$$

Такими є позначення точок в елементарній комірці, що розташована в I октанті. Припустимо, що вісь  $Z(\bar{c})$  є віссю 2. Тоді

після операції обертання на  $180^\circ$  вихідна комірка опиниться у III октанті. У ньому розглянутим точкам відповідають тотожні точки

$$A' [[\bar{1}00]], \quad B' [[\bar{1}\bar{1}0]], \quad C' [[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]], \quad D' [[\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}]], \quad E' [[\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}]].$$

Якщо ж вважати, що точка  $O[[000]]$ , початок координат, є центром симетрії, то після відповідної операції одержимо комірку в VII октанті. Тут тотожними до вихідних будуть точки

$$A'' [[\bar{1}00]], \quad B'' [[\bar{1}\bar{1}0]], \quad C'' [[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]], \quad D'' [[\frac{\bar{1}}{2} 0 \frac{\bar{1}}{2}]], \quad E'' [[\frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2}]].$$

При цьому знак «мінус» пишуть над координатою в індексі.

Для знаходження кристалграфічних координат будь-якої точки в ненульовій комірці потрібно до індексів точки, що тотожна їй у нульовій комірці, додати (з урахуванням знака) значення  $m, n, p$ , які характеризують розташування ненульової комірки.

### 2.1.2. Прямі (напрями)

Відповідно до аналітичної геометрії рівнянням прямої у просторі, що проходить через дві точки  $p_1(x_1y_1z_1)$  і  $p_2(x_2y_2z_2)$ , є:

$$\frac{x-x_1}{x_2-x_1} = \frac{y-y_1}{y_2-y_1} = \frac{z-z_1}{z_2-z_1}.$$

У кристалграфії для опису прямих використовують інші рівняння. Їх розглянуто далі для двох випадків: пряма проходить і пряма не проходить через початок координат.

а) Пряма проходить через початок координат.

Тоді  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ , і пряма проходить через точку  $O[[000]]$  на рис. 2.1. Відповідне рівняння має вигляд:

$$\frac{x'}{x_2'} = \frac{y'}{y_2'} = \frac{z'}{z_2'};$$

у ньому фігурують абсолютні координати, що підкреслено використанням штрихів. Через це рівняння перейдемо до відносних координат, тобто до таких, які виражено в долях довжин відповідних осей. Оскільки точками у просторовій ґратці є вузли, то,

як другу точку, на прямій вибираємо вузол із відносними координатами  $[[uvw]]$ . Тоді з урахуванням того, що  $x'/a = x$ ,  $y'/b = y$ ,  $z'/c = z$  та  $x'_2/a = u$ ,  $y'_2/b = v$ ,  $z'_2/c = w$ , одержимо рівняння прямої у відносних координатах:

$$\frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w}.$$

Якщо координати  $u$ ,  $v$ ,  $w$  мають спільний дільник, то після їхнього скорочення на нього одержимо координати вузла, що найближчий до початку відліку. Вони характеризують цю пряму, їх називають *індексами прямої* та позначають символом у квадратних дужках  $[UVW]$ . Наприклад, прямі, що, крім початку координат, проходять через найближчі до нього вузли  $A, B, C$  (рис. 2.1) та  $C', E''$ , відповідають напрямам  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$  і

$$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}], \left[ \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \frac{\bar{1}}{2} \right] \text{ у просторовій ґратці.}$$

У симетричних кристалах різні напрями можуть виявитися еквівалентними. Сукупність еквівалентних напрямів кристала називають *сім'єю напрямів* і позначають символом у кутових дужках  $\langle UVW \rangle$ . Так, якщо три осі (ребра) елементарного паралелепіпеда є осями 4, то він є куб, у якого еквівалентні додатні та від'ємні напрями вздовж трьох осей  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$ ,  $[00\bar{1}]$ ; вони утворюють сім'ю напрямів  $\langle 100 \rangle$ .

б) Пряма не проходить через початок координат.

У такому випадку вона проходить через одну з трьох координатних площин. Нехай пряма перетинається з площиною в точці  $P_1(x_1, y_1, z_1)$  і проходить через точку  $P_2(x_2, y_2, z_2)$ . Тоді рівняння прямої, що перетинає площину  $XOZ$  ( $ac$ ), має вигляд:

$$\left. \begin{aligned} x' &= \frac{x_2 - x_1}{y_2} y' + x_1 \\ z' &= \frac{z_2 - z_1}{y_2} z' + z_1 \end{aligned} \right\},$$

де штрихи, як і раніше, відображають абсолютні координати. Після переходу до відносних координат одержимо:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{u_2 - u_1}{v_2} y + u_1 \\ z &= \frac{w_2 - w_1}{v_2} z + w_1 \end{aligned} \right\}.$$

Як видно, окрім індексів  $u_2 v_2 w_2$  для опису цієї прямої потрібно знати відносні координати  $u_1$  і  $w_1$  точки її перетину з площиною. Цю обставину відображають, записуючи символ прямої:  ${}^{u_1 w_1} [U_2 V_2 W_2]$ . Аналогічні позначення прямих  $[U_2 V_2 W_2]{}^{u_1 w_1}$  та  $[U_2 V_2 W_2]_{u_1 w_1}$ , які перетинають координатні площини відповідно  $YOZ(bc)$  та  $XOY(ab)$ , за винятком написання (знаходження) відносних координат точки  $P_1$  при індексі. Наприклад (рис. 2.1), пряму, що проходить через точку  $D$ , позначають  $\frac{11}{22} [U_2 V_2 W_2]$ ; якщо вузол  $P_2$  також задано, нехай це буде точка  $C$ , то пряму, яка проходить через точки  $C$  і  $D$ , позначають як  $\frac{11}{22} [111]$ .

### 2.1.3. Площини

Будемо виходити з рівняння у відрізках

$$\frac{x'}{x_1} + \frac{y'}{y_1} + \frac{z'}{z_1} = 1,$$

оскільки його можна застосовувати у косокутовій системі координат. У ньому  $x', y', z'$  – координати точок на площині, а  $x_1, y_1, z_1$  – відрізки, що відсікає площина на осях координат. Штрихи при позначеннях указують на використання абсолютної системи координат.

Виразимо рівняння у відносних одиницях, для чого розділимо координати та відрізки на довжини відповідних осей:

$$\frac{x'/a}{x'_1/a} + \frac{y'/b}{y'_1/b} + \frac{z'/c}{z'_1/c} = 1.$$

У чисельниках дробів одержані відносні (кристалографічні) координати точок  $x = x'/a, y = y'/b, z = z'/c$ . У знаменники введемо числа

$$h = \frac{a}{x'_1} \cdot r, \quad k = \frac{b}{y'_1} \cdot r, \quad \ell = \frac{c}{z'_1} \cdot r,$$

де  $r$  – деякий множник. У нових позначеннях рівняння площини має вигляд

$$hx + ky + lz = r.$$

З'ясуємо зміст уведених чисел (параметрів). Якщо площина пересікає осі у вузлах першої (у розд. 2.1.1 – нульової) комірки так, що  $x'_1 = a, y'_1 = b, z'_1 = c$ , то для  $r=1$  одержимо  $h=1, k=1, \ell=1$ . Ця ж площина в (найближчій до першої) другій комірці відсікає відрізки  $x'_1 = 2a, y'_1 = 2b, z'_1 = 2c$ , і для одержання попередніх значень  $h, k, \ell$  потрібно, щоб  $r=2$ . У деякій, віддаленій від першої,  $r$ -й комірці ті ж величини  $h, k, \ell$  маємо, якщо цей параметр дорівнює  $r$ . Таким чином, множник  $r$  характеризує номер (розташування) елементарної комірки, у якій площина пересікає вузли, а числа  $h, k, \ell$  обернено пропорційні довжинам відрізків, які площина відсікає на осях у цій комірці. Ці числа називають *індексами площини* або *індексами Міллера*. Площину в дисконтинуумі позначають символом  $(hkl)_r$ , а в першій комірці –  $(hkl)$ . Так, площину, що в координатній (першій) комірці відсікає на осях відрізки  $x'_1 = \frac{1}{2}a, y'_1 = \frac{1}{2}b, z'_1 = \frac{1}{2}c$ , позначають  $(222)$ .

Як і напрями, площини в симетричних кристалах можуть виявитися еквівалентними. Сукупність симетрично еквівалентних площин називають *комплексом* або *сім'єю площин* і позначають символом у фігурних дужках  $\{hkl\}$ . На рис. 2.2 показано розташування і позначення деяких площин елементарної комірки кубічної

бічної сингонії в 1-му октанті (перша комірка). Решта площин показаного тут типу можуть бути одержані шляхом усіх можливих переставлянь і зміни знака індексів  $h, k, \ell$ . Наприклад, для площини  $(100)$  це дає шість площин:  $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ . Вони утворюють сім'ю  $\{100\}$ . У такий же спосіб можна показати, що в сім'ї  $\{110\}$  і  $\{111\}$  входять відповідно 12 і 8 площин.

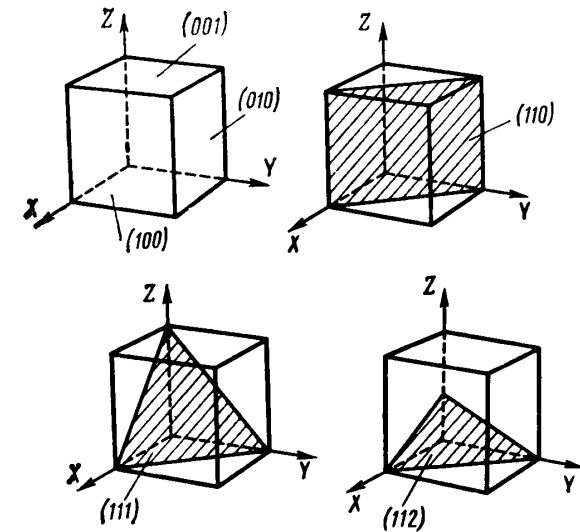


Рис. 2.2. Позначення деяких площин у кубічній комірці

Сім'ї або ж комплекси  $\{hkl\}$  називають також *кристалічними формами*, оскільки вони утворюють прості фігури, яким відповідають кристали природних форм. Так, із сімей  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  і  $\{111\}$  утворюються куб, ромбічний додекадр (правильний дванадцятигранник) і октаedr (правильний восьмигранник). Площини, що формують ці фігури, називають *площинами куба, ромбічного додекаедра та октаедра*. У загальному випадку сім'я

$\{hkl\}$  містить 48 площин і утворює сорокавосмигранник. При цьому в кожному октанті є шість площин комплексу.

У структурному аналізі часто не має значення знак індексу площини, оскільки в розрахункові формули входять квадрати індексів  $h^2, k^2, \ell^2$  або їхня сума  $h^2 + k^2 + \ell^2$ . Однак суттєвим є кількість площин у сім'ї, яку називають *фактором* або *множиною повторюваності*  $P$ . Для розглянутих сімей  $P_{\{100\}} = 6, P_{\{110\}} = 12, P_{\{111\}} = 8$ .

## 2.2. Оборнена ґратка

Окрім просторової ґратки, яку ще називають *прямою*, у кристалографії вводять *обернену ґратку*. Розглянемо будову, основні властивості та доцільність введення оберненої ґратки.

Елементарний паралелепіпед прямої ґратки будують на векторах трансляцій  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . Осі паралелепіпеда повторюваності оберненої ґратки  $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$  вибирають так, щоб їх визначали рівності:

$$\bar{a}^* = \frac{[\bar{b}\bar{c}]}{a[\bar{b}\bar{c}]} = \frac{[\bar{b}\bar{c}]}{V}; \quad \bar{b}^* = \frac{[\bar{c}\bar{a}]}{a[\bar{b}\bar{c}]} = \frac{[\bar{c}\bar{a}]}{V}; \quad \bar{c}^* = \frac{[\bar{a}\bar{b}]}{a[\bar{b}\bar{c}]} = \frac{[\bar{a}\bar{b}]}{V}.$$

Чисельники цих рівнянь (векторні добутки) є площинами паралелограмів, а знаменники (змішані добутки векторів) – об'ємом паралелепіпеда  $V$ , які побудовані на векторах  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . У загальному випадку напрямки векторів  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  у прямій ґратці не збігаються з напрямками відповідних векторів в оберненій ґратці. Але такий збіг має місце, якщо пряма ґратка прямокутна.

Якщо вектори  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  позначити через  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ , а вектори  $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$  – через  $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$  відповідно, то осі оберненої ґратки можуть бути введені за допомогою рівнянь

$$(\bar{a}_i \cdot \bar{b}_k) = \delta_{ik},$$

де символ Кронекера  $\delta_{ik} = 1$ , якщо  $i = k$ , та  $\delta_{ik} = 0$ , якщо  $i \neq k$  ( $i, k = 1, 2, 3$ ). Легко перевірити, що ці рівняння еквівалент-

ні написаним вище. Вони показують, що пряма та обернена ґратки взаємно спряжені. Це значить, що обернена ґратка є оберненою до прямої, а остання – оберненою до оберненої ґратки.

Розглянемо властивості оберненої ґратки. Нехай у прямій ґратці площина  $(hkl)$ , яка найближча до початку координат, відсікає на осях відрізки  $x'_1 = a/h, y'_1 = b/k, z'_1 = c/\ell$  (рис. 2.3).

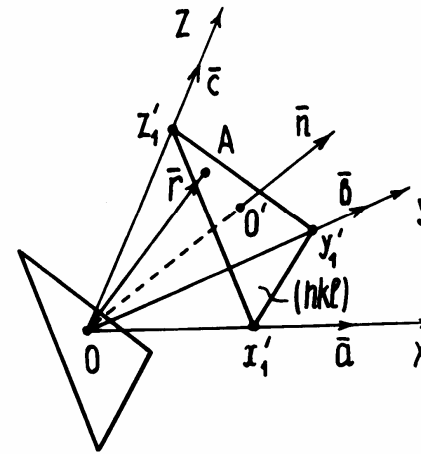


Рис. 2.3. До властивостей оберненої ґратки

Припустимо, що  $\bar{n}$  – одинична нормаль до площини в точці  $O'$ , а розташування довільної точки  $A$  площини визначають радіусом-вектором  $\bar{r}$ . Із аналітичної геометрії відомо, що

$$(\bar{r} \cdot \bar{n}) = OO'.$$

Якщо ввести площину, що проходить через початок координат  $O$  та паралельна цій площині  $(hkl)$ , то віддалення останньої від початку координат  $OO'$  є водночас так звана *міжплощина віддаль*  $d_{hkl}$  – тобто віддаль між паралельними площинами з однаковими індексами. З урахуванням цього одержимо вираз

$$(\bar{r} \cdot \bar{n}) = d_{hkl},$$

який є рівнянням площини  $(hkl)$  у векторній формі. Цьому рівнянню задовольняє будь-яка точка площини. Якщо підставити в нього значення радіусів-векторів точок, за яких площина  $(hkl)$  перетинається з координатними осями, то одержимо

$$\left(\frac{\bar{a}}{h} \cdot \bar{n}\right) = d_{hkl}, \quad \left(\frac{\bar{b}}{k} \cdot \bar{n}\right) = d_{hkl}, \quad \left(\frac{\bar{c}}{\ell} \cdot \bar{n}\right) = d_{hkl},$$

звідки виходять рівняння

$$(\bar{a} \cdot \bar{n}) = hd_{hkl}, (\bar{b} \cdot \bar{n}) = kd_{hkl}, (\bar{c} \cdot \bar{n}) = ld_{hkl}.$$

Після множення скалярно на відповідний вектор оберненої ґратки лівих і правих частин рівнянь і їхнього додавання маємо:

$$\bar{a}^* (\bar{a} \cdot \bar{n}) + \bar{b}^* (\bar{b} \cdot \bar{n}) + \bar{c}^* (\bar{c} \cdot \bar{n}) = d_{hkl} (\bar{h}\bar{a}^* + \bar{k}\bar{b}^* + \bar{l}\bar{c}^*).$$

Аналіз показує, що ліва частина рівняння дорівнює вектору  $\bar{n}$ . У зв'язку з його правою частиною розглянемо в оберненому просторі вузол  $[[hkl]]$ , індекси якого збігаються з індексами площини  $(hkl)$  у прямому просторі. Радіус-вектор  $\bar{H}$ , проведений із початку координат у цей вузол, у проєкціях визначають за рівністю

$$\bar{H} = \bar{h}\bar{a}^* + \bar{k}\bar{b}^* + \bar{l}\bar{c}^*,$$

яка збігається з виразом у дужках у правій частині аналізованого рівняння. З урахуванням цього одержимо рівність

$$\bar{n} = d_{hkl} \cdot \bar{H}.$$

Із цієї рівності виходять основні властивості радіуса-вектора вузла оберненої ґратки: він 1) за напрямком збігається з нормаллю до площин прямої ґратки, що відповідають вузлу; і 2) за модулем обернено пропорційний міжплощинній віддалі –

$$|\bar{H}| = \frac{|\bar{n}|}{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

Отже, площинам прямої ґратки відповідають вузли оберненої ґратки, при цьому міжплощинні віддалі визначають довжину радіусів-векторів цих вузлів. І навпаки: вузлам оберненої ґратки відповідають системи площин у прямій ґратці, міжплощинні віддалі в яких задаються довжиною радіуса-вектора певного вузла.

Властивості оберненої ґратки мають суттєве значення для структурного аналізу. Визначаючи структуру кристала  $K$ , через нього пропускають пучок рентгенівських променів (або електронів) із відомою довжиною хвилі  $\lambda$  (рис. 2.4).

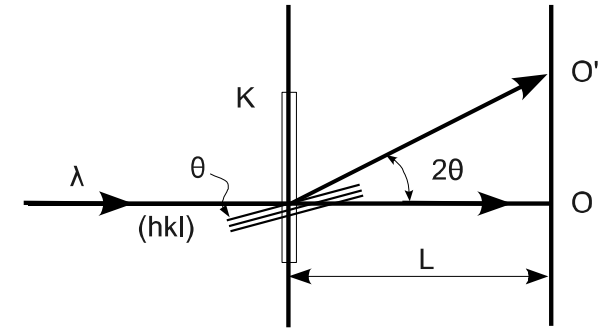


Рис. 2.4. Схема одержання рентгенограми

Основна частина пучка проходить через кристал без відхилення та потрапляє на фотоплівку в точці  $O$ . Частина променів дифрагує на площинах  $(hkl)$  кристала ( $d_{hkl}$  – міжплощинні віддалі), відхиляється від напрямку первинного пучка на кут  $2\theta$  ( $\theta$  – кут дифракції) та потрапляє на фотоплівку в точці  $O'$ . Величини  $\lambda$ ,  $d_{hkl}$ ,  $\theta$  пов'язані між собою так званним *рівнянням Вульфа–Брегга*

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta,$$

де  $n = 1, 2, 3, \dots$  – цілі числа. Вимірюючи віддаль  $OO'$  на фотоматеріалі та її віддалення  $L$  від зразка, із співвідношення  $\tan 2\theta = OO'/L$  знаходять величину  $\theta$ , а потім  $\sin \theta$ . Надалі з рівняння Вульфа–Брегга визначають міжплощинні віддалі  $d_{hkl}$  ( $n = 1$ ):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Оскільки  $|\bar{H}| = 1/d_{hkl}$ , то звідси виходить, що за суттю рентгенограма (дифракційна картина) є проєкцією вузлів оберненої ґратки на фотоплівку, і з неї можна одержати дані про їхнє розташування. Використовуючи такі дані, за допомогою співвідношень, які пов'язують обернену ґратку з прямою, переходять до розташування вузлів у прямій ґратці. Звідси зрозумілі доцільність введення оберненої ґратки та її ключове значення в структурному аналізі.



### 2.3. Основні формули структурної кристалографії

Розглянемо деякі лінійні та кутові співвідношення у просторовій ґратці, які часто використовують у розрахунках.

#### 2.3.1. Зв'язок між прямою та оберненою ґратками

Йдеться про виявлення зв'язку між векторами  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  і  $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$ , а також між кутами  $\alpha, \beta, \gamma$  і  $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  для двох ґраток.

Для осей ґраток із рівностей

$$\bar{a}^* = \frac{[\bar{bc}]}{V}, \bar{b}^* = \frac{[\bar{ca}]}{V}, \bar{c}^* = \frac{[\bar{ab}]}{V}$$

безпосередньо одержимо шукані формули:

$$a^* = \frac{bc}{V} \sin \alpha, b^* = \frac{ca}{V} \sin \beta, c^* = \frac{ab}{V} \sin \gamma.$$

Для косинуса одного з кутів, наприклад  $\gamma^*$ , із скалярного добутку

$$(\bar{a}^* \cdot \bar{b}^*) = a^* b^* \cos \gamma^*$$

виходить:

$$\cos \gamma^* = \frac{(\bar{a}^* \cdot \bar{b}^*)}{a^* \cdot b^*} = \frac{[\bar{b} \cdot \bar{c}][\bar{ca}]}{V^2 \cdot abc^2 \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta}.$$

Якщо для перетворення векторного добутку в чисельнику застосувати тотожність Лангранжа

$$[\bar{m} \cdot \bar{n}] \cdot [\bar{op}] = (\bar{mo}) \cdot (\bar{np}) - (\bar{no}) \cdot (\bar{mp})$$

і врахувати, що

$$[\bar{bc}][\bar{ca}] = (\bar{bc}) \cdot (\bar{ca}) - c^2 (\bar{ba}) = abc^2 \cos \alpha \cdot \cos \beta - abc^2 \cos \gamma,$$

то одержимо шукану формулу

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

Подібно знаходять співвідношення

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

За цими формулами, маючи значення  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  і  $\alpha, \beta, \gamma$ , можна знайти величини  $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$  та  $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  і – навпаки.

#### 2.3.2. Об'єм елементарної комірки

Відповідно до розд. 2.2 такий об'єм визначають змішаним добутком векторів  $V = \bar{a}[\bar{bc}]$ . За формулами векторного числення квадрат змішаного добутку

$$V^2 = (abc)^2 - a^2 (\bar{bc})^2 - b^2 (\bar{ca})^2 - c^2 (\bar{ab})^2 + 2(\bar{ab})(\bar{ca})(\bar{bc}).$$

Звідси для обчислення об'єму елементарної комірки довільної сингонії одержуємо вираз

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}.$$

Для високосиметричних кристалографічних систем цей вираз суттєво спрощується. Наприклад, для кубічної системи, коли  $a = b = c$  та  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  одержимо формулу  $V = a^3$ .

#### 2.3.3. Період ідентичності та віддаль між точками (вузлами)

Нехай у прямій ґратці задано напрямок  $[UVW]$ , який проходить через початок координат. Тоді найближчий до початку координат вузол уздовж цього напрямку має відносні координати  $[[UVW]]$ . Довжина (модуль) радіуса-вектора цього вузла і буде періодом ідентичності вздовж цього напрямку:

$$T = \sqrt{(\bar{T})^2}.$$

Для знаходження значення під коренем помножимо скалярно вектор  $\bar{T}$  на самого себе:

$$\begin{aligned} T^2 &= (\bar{T} \cdot \bar{T}) = (u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c})(u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}) = \\ &= u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uvab \cos \gamma + \\ &+ 2uwac \cos \beta + 2vwbc \cos \alpha. \end{aligned}$$

Використовуючи це значення, для періоду ідентичності одержимо формулу

$$T = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2uvab \cos \gamma + 2uwac \cos \beta + 2vwbc \cos \alpha}.$$

Аналогічно знаходять віддалі між двома різними точками (вузлами) в елементарній комірці прямої ґратки. Нехай відносні координати однієї точки  $[[u_1 v_1 w_1]]$ , а іншої –  $[[u_2 v_2 w_2]]$ .

Відповідні радіуси-вектори точок  $\bar{T}_1$  і  $\bar{T}_2$  дорівнюють

$$\bar{T}_1 = u_1 \bar{a} + v_1 \bar{b} + w_1 \bar{c} \quad i \quad \bar{T}_2 = u_2 \bar{a} + v_2 \bar{b} + w_2 \bar{c}.$$

Різниця векторів  $\Delta \bar{T} = \bar{T}_2 - \bar{T}_1$  є вектор, що з'єднує ці дві точки, а його модуль – віддаль між ними. Отже,

$$\Delta \bar{T} = (u_2 - u_1) \bar{a} + (v_2 - v_1) \bar{b} + (w_2 - w_1) \bar{c} = \Delta u \bar{a} + \Delta v \bar{b} + \Delta w \bar{c},$$

$$\begin{aligned} \Delta T^2 &= \sqrt{\Delta u^2 a^2 + \Delta v^2 b^2 + \Delta w^2 c^2 + 2\Delta u \Delta v ab \cos \gamma +} \\ &\rightarrow + 2\Delta u \Delta w ac \cos \beta + 2\Delta v \Delta w bc \cos \alpha. \end{aligned}$$

Вирази для  $T$  і  $\Delta T$  значно спрощуються для кристалів, симетрія котрих вища, ніж у триклінних. Наприклад, у ромбічній системі ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) період ідентичності обраховують за виразом

$$T = \sqrt{u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2},$$

а віддалі між двома точками (вузлами) у тетрагональній системі ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) – за формулою

$$\Delta T = \sqrt{a^2 (\Delta u^2 + \Delta v^2) + \Delta w^2 c^2}.$$

Неважко показати, що формули, одержані вище, матимуть аналогічний вигляд для оберненої ґратки, але замість значень  $u_i, v_i, w_i, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  у них будуть величини  $h_i, k_i, \ell_i, a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ , які введені для оберненого простору.

### 2.3.4. Міжплощинні віддалі

Для знаходження міжплощинних віддалей можна виходити з виразу  $|\bar{H}| = \frac{1}{d_{hkl}}$  (розд. 2.2) або  $H^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2}$ . Модуль вектора оберненої ґратки (з урахуванням зауваження в кінці розд. 2.3.3)

$$\begin{aligned} H^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + \\ &+ 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*. \end{aligned}$$

Після заміни  $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  за відповідними формулами на  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  перейдемо від оберненої до прямої ґратки:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + \ell^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \\ &+ 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)]. \end{aligned}$$

Якщо в це рівняння ввести вираз для  $V^2$ , то одержимо співвідношення (так звана *квадратична форма*) для обчислення міжплощинних віддалей у триклінній ґратці:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + \ell^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \\ &+ 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \\ &/ a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cdot \cos \gamma). \end{aligned}$$

Для симетричних кристалів цей вираз значно спрощується. Це видно на прикладах таких формул для знаходження  $\frac{1}{d_{hkl}^2}$  у кристалах вищої та середньої сингоній.

а) Кубічна система:

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad \text{і} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^6} [h^2 a^4 + k^2 b^4 + \ell^2 c^4]$$

або в кінцевому вигляді

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}.$$

Із одержаної квадратичної форми видно, що чим більші індекси площини, то менші міжплощинні віддалі.

б) Тетрагональна система:

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \quad \text{і} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}.$$

в) Гексагональна система:

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ \quad \text{і} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}.$$

### 2.3.5. Кут між напрямками (ребрами) кристала

Знаходження кута між прямими (напрямами)  $[U_1V_1W_1]$  і  $[U_2V_2W_2]$  зводиться до обчислення кута між відповідними їм радіусами-векторами

$$\bar{T}_1 = u_1 \bar{a} + v_1 \bar{b} + w_1 \bar{c} \quad \text{і} \quad \bar{T}_2 = u_2 \bar{a} + v_2 \bar{b} + w_2 \bar{c}.$$

Цей кут може бути знайдено зі скалярного добутку векторів  $(\bar{T}_1 \cdot \bar{T}_2) = |\bar{T}_1| \cdot |\bar{T}_2| \cos \varphi$ :

$$\cos \varphi = \frac{(\bar{T}_1 \cdot \bar{T}_2)}{|\bar{T}_1| \cdot |\bar{T}_2|}.$$

Після обчислення величини скалярного добутку

$$(\bar{T}_1 \cdot \bar{T}_2) = u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + (u_1 v_2 + v_1 u_2) ab \cos \gamma + (u_1 w_2 + w_1 u_2) ac \cos \beta + (v_1 w_2 + w_1 v_2) bc \cos \alpha,$$

а також модулів векторів

$$|\bar{T}_1| = \sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2 + 2u_1 v_1 ab \cos \gamma + 2u_1 w_1 ac \cos \beta + 2v_1 w_1 bc \cos \alpha}$$

і

$$|\bar{T}_2| = \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2 + 2u_2 v_2 ab \cos \gamma + 2u_2 w_2 ac \cos \beta + 2v_2 w_2 bc \cos \alpha}$$

одержимо

$$\cos \varphi = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + (u_1 v_2 + v_1 u_2) ab \cos \gamma + (u_1 w_2 + w_1 u_2) ac \cos \beta + (v_1 w_2 + w_1 v_2) bc \cos \alpha}{\sqrt{u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2 + 2u_1 v_1 ab \cos \gamma + 2u_1 w_1 ac \cos \beta + 2v_1 w_1 bc \cos \alpha} \cdot \sqrt{u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2 + 2u_2 v_2 ab \cos \gamma + 2u_2 w_2 ac \cos \beta + 2v_2 w_2 bc \cos \alpha}}$$

Формули для знаходження кутів між напрямками в симетричних кристалах більш прості. Так, для кубічних кристалів

$$\cos \varphi = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}},$$

а для тетрагональних:

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

### 2.3.6. Кут між площинами

Для знаходження кута між площинами  $(h_1 k_1 \ell_1)$  і  $(h_2 k_2 \ell_2)$  потрібно вираховувати кут між перпендикулярними до них векторами  $\bar{H}_1$  і  $\bar{H}_2$ . Цю задачу розглянуто в розд. 2.3.5, де показано, що цей кут може бути визначено за формулою

$$\cos \psi = \frac{(\overline{H_1} \cdot \overline{H_2})}{|\overline{H_1}| \cdot |\overline{H_2}|}.$$

Однак обчислення тут складніші, оскільки перпендикулярні до площини вектори  $\overline{H_1}$  і  $\overline{H_2}$  визначають через параметри оберненої ґратки (розд. 2.2):

$$\begin{aligned}\overline{H_1} &= h_1 \overline{a^*} + k_1 \overline{b^*} + \ell_1 \overline{c^*}, \\ \overline{H_2} &= h_2 \overline{a^*} + k_2 \overline{b^*} + \ell_2 \overline{c^*}.\end{aligned}$$

Тому після знаходження скалярного добутку  $(\overline{H_1} \cdot \overline{H_2})$  і модулів  $\overline{H_1}$  і  $\overline{H_2}$  одержані співвідношення потрібно виразити через параметри прямої ґратки та лише потім підставити у вираз для  $\cos \psi$ . Кінцева формула досить громіздка, вона є в довідниках. Наведемо її для випадків кубічної системи

$$\cos \psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \ell_1 \ell_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2}}$$

і тетрагональної

$$\cos \psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \ell_1 \ell_2 (c/a)^2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2 (c/a)^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2 (c/a)^2}}.$$

#### 2.4. Ґратки Браве

Класифікацію кристалів у рамках дисконтинууму здійснювали на основі такого ж підходу, як і для континууму: установлення сукупностей елементів симетрії дисконтинууму, що сполучуються один з одним.

Перші уявлення в цьому напрямі сягають кінця XVIII сторіччя, коли Гаюї запропонував розглядати кристал як утворення з однакових «молекулярних цеглинок». Таку цеглинку замінив образом елементарної комірки в сучасному його розумінні французький кристалограф XX сторіччя О. Браве. Він же в 1848 р. здійснив класифікацію кристалів за характером елементарних трансляцій, тобто використав для цього т і л ь к и основний елемент симетрії

дисконтинууму – *трансляцію*. Нагадаємо, що трансляція – це переміщення елементарної комірки вздовж напрямів  $\overline{a}$ ,  $\overline{b}$ ,  $\overline{c}$  (розд. 1.4). Браве також виходив із того, що частинки, які утворюють кристал: а) є сферичними (точками) і б) можуть бути не тільки в вузлах комірки. Грунтуючись на зазначених припущеннях, Браве встановив існування 14 різних типів комірок (і відповідно ґраток) у межах семи кристалографічних систем (сингоній). Таким чином, систематизація кристалів за елементами симетрії в межах дисконтинууму виявилася більш вузькою, ніж у рамках континууму (тут встановлено 32 класи симетрії). Незважаючи на цю обставину, класифікація Браве не втратила свого значення: з ґраток Браве та з урахуванням інших елементів симетрії дисконтинууму можна одержати інші види просторових ґраток. Оскільки комірки Браве відрізняються тільки комплексами трансляцій, то їх ще називають *трансляційними групами*.

Систематику кристалів за типом ґраток Браве показано на рис. 2.5. За характером взаємного розташування основних трансляцій або за розташування вузлів у комірці всі просторові ґратки поділяють на чотири типи: *примітивні* (позначаються символом  $P$ ), *базоцентровані* ( $A$ ,  $B$  чи  $C$ ), *об'ємно-центровані* ( $I$ ) та *гранецентровані* ( $F$ ).

У примітивній  $P$ -комірці вузли (частинки) розташовуються тільки у вершинах комірки. Інші, більш складні комірки, мають додаткові вузли: базоцентрована комірка – в центрах двох паралельних граней; комірку позначають  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , якщо ці вузли лежать на гранях, які перетинають відповідно трансляції  $\overline{a}$ ,  $\overline{b}$  та  $\overline{c}$ ; об'ємно-центрована  $I$ -комірка – один вузол у центрі комірки; гранецентрована  $F$ -комірка – по одному вузлу в центрі кожної грані.

У гексагональній сингонії примітивною є елементарна комірка у вигляді призми з ребром  $\overline{c}$ , паралельним осі  $\overline{b}$ , і з основою у вигляді ромба, для якого  $a = b$  і  $\gamma = 120^\circ$ . Отже, показана на рис. 2.5 елементарна комірка у вигляді гексагональної призми не примітивна та складена з трьох однакових примітивних комірок.

Сингонія	Гратка Браве			
	Примітивна (P)	Базоцентрирована (C)	Об'ємноцентрирована (I)	Гранецентрирована (F)
Триклінна				
Моноклінна				
Ромбічна				
Ромбоєдрична				
Тетрагональна				

Рис. 2.5. Схема ґраток Браве

Сингонія	Гратка Браве			
	Примітивна (P)	Базоцентрирована (C)	Об'ємноцентрирована (I)	Гранецентрирована (F)
Гексагональна				
Кубічна				

Рис. 2.5. Схема ґраток Браве (продовження)

Сукупність координат вузлів, які утворюють елементарну комірку, називають її *базисом*. Базиси та інші необхідні дані про комірки Браве наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

**Характеристики комірок Браве**

Тип комірки та її символ	Основні трансляції	Базис $[[u, v, w_k]]$	Число вузлів у комірці
Примітивна P	$a, b, c$	000	1
Об'ємноцентрирована I	$a, b, c$ $\frac{a+b+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2

Продовження таблиці 2.1

Тип комірки та її символ	Основні трансляції	Базис $[[u_i, v_j, w_k]]$	Число вузлів у комірці
Гране-центрована F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}$ $\frac{c+a}{2}, a, b, c$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0;$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	4
Базо-центрована A	$a, b, c$ $\frac{b+c}{2}$	$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	2
Базо-центрована B	$a, b, c$ $\frac{a+c}{2}$	$000; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	2
Базо-центрована C	$a, b, c$ $\frac{a+b}{2}$	$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	2

## 2.5. Особливості гексагональної та ромбоедричної сингоній

### 2.5.1. Четвертий індекс у гексагональній системі

У гексагональній сингонії примітивною коміркою є призма, у якої більше ребро  $c$  перпендикулярне основі у вигляді ромба зі сторонами  $a = b$  та кутом між ними  $\gamma = 120^\circ$ . Три таких комірки утворюють непримітивну елементарну комірку – гексагональну призму (розд. 2.4). Площину її основи називають *базисною площиною*. Розташування вузлів у цій площині зображено на рис. 2.6, де вісь  $OZ(\bar{c})$  перпендикулярна площині рисунка та проходить через початок координат у точці  $O$ . Якщо вздовж осі  $OZ(\bar{c})$  направлено основний елемент симетрії гексагональної

системи – вісь 6 (чи вісь 3), то відповідно в базисній площині є три кристалографічно еквівалентні вузлові ряди, які відзначено перехресними лініями. Зазвичай за двома з них направляють осі координат  $OX(\bar{a})$  та  $OY(\bar{b})$ . Однак внаслідок еквівалентності від цих осей не відрізняється напрям  $OU(\bar{d})$  уздовж третього ряду, який утворює з першими двома кут  $120^\circ$ , і всі вони характеризуються періодом ідентичності  $d = a = b$ .

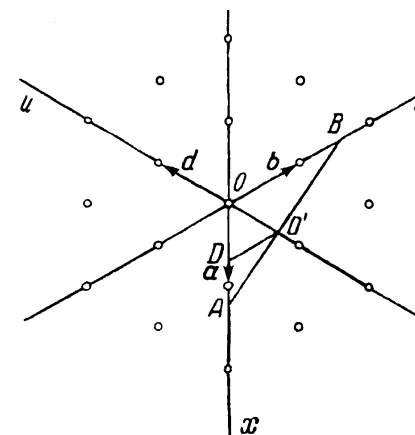


Рис. 2.6. Вузлова базисна площина гексагональної призми

Це дозволяє використовувати в гексагональній сингонії не тільки звичайну тривимірну кристалографічну систему координат  $\bar{a}\bar{b}\bar{c}$  ( $a = b \neq c$ ), але й систему з чотирма осями  $\bar{a}(OX)$ ,  $\bar{b}(OY)$ ,  $\bar{d}(OU)$ ,  $\bar{c}(OZ)$ , періоди вздовж яких  $a = b = d \neq c$ . У такій сингонії точки, прямі та площини можна описувати, використовуючи чотири кристалографічні індекси. Оскільки просторова гратка, що відповідає кристалу, – це тривимірне утворення, то четвертий індекс є залежним, його визначають через індекси тривісної системи.

Як приклад розглянемо взаємозв'язок індексів вузлових площин. Нехай деяка вузлова площина кристала  $(hkl)$  перетинає базисну площину призми вздовж лінії  $AB$ , а осі  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{d}$  – у точках  $A, B$  і  $D'$ , при цьому вона може перетинати чи не перетинати вісь  $\bar{c}$ . Паралельно відрізьку  $OB$  проведемо пряму  $DD'$  і одержимо рівнобічний трикутник  $ODD'$  з кутами  $60^\circ$  при вершинах. Із подібності трикутників  $ADD'$  і  $AOB$  виходить, що  $\frac{DD'}{OB} = \frac{AD}{OA}$ , звідки з урахуванням рівностей  $AD = OA - OD$  і  $OD = DD' = OD'$  одержимо  $\frac{1}{OD'} = \frac{OA + OB}{OA \cdot OB}$ .

За аналогією з визначенням індексів  $h = a/OA$  та  $k = b/OB$  площини  $(hkl)$  (розд. 2.4) введемо для неї, відповідний до напрямку  $OU(\bar{d})$ , четвертий індекс  $i = -d/OD'$  (знак мінус показує, що вузлова площина відтинає відрізок  $OD'$  уздовж від'ємного напрямку вісі  $OU$ ). Якщо виразити одержане співвідношення через індекси площини та врахувати, що  $a = b = d$ , то прийдемо до шуканого взаємозв'язку

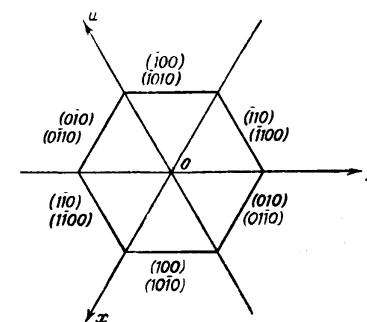
$$i = -(h+k) \text{ та } h+k+i=0.$$

Як видно, величина  $i$  дорівнює сумі значень перших двох індексів площини, яку взято з оберненим знаком, тобто визначають незалежними індексами Міллера.

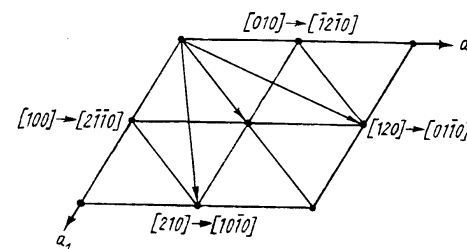
У чотиривісній системі координат вузлову площину позначають символом  $(hki\ell)$ , при цьому індекс  $i$  записують на третьому місці. В іноземній літературі індекс  $i$  часто опускають та замінюють точкою, і відповідний символ має вигляд  $(hk \cdot \ell)$ . Точка означає, що розглядувана площина належить до гексагональної системи і її описують за допомогою чотирьох індексів.

Четвертий індекс використовують для більшої зручності та наочності в описі кристалів. Покажемо це на прикладі ідентифікації кристалографічно еквівалентних площин. На рис. 2.7 а зо-

бражено проекцію на базисну площину площини призми  $(100)$ , яка перетинає вісь  $OX(\bar{a})$  і паралельна осям  $OY(\bar{b})$  і  $OZ(\bar{c})$ .



a



б

Рис. 2.7. Перехід від триіндексної системи позначень до чотириіндексної для вузлових площин (а) та напрямів (б) у гексагональній сингонії

Вісь 6, яка перпендикулярна площині рисунка, утворює з нею ще п'ять площин  $(010), (\bar{1}10), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (1\bar{1}0)$ . Ці шість площин формують бокову поверхню гексагональної призми, тому часто називаються *призматичними*. Призматичні площини одержано внаслідок операції симетрії, вони є кристалографічно еквівалентними, але за символами в тривісній системі вони формально різні. З використанням четвертого індексу зазначені площини мають символи  $(10\bar{1}0), (01\bar{1}0), (\bar{1}100), (\bar{1}010), (0\bar{1}10), (1\bar{1}00)$  (рис. 2.7 а),

які можуть бути одержані шляхом переставлянь перших трьох індексів, оскільки три періоди, що відповідають цим індексам, рівні між собою ( $a = b = d$ ). Ця обставина наочно відображає еквівалентність призматичних площин і дозволяє зручно описати їх загальним символом  $\{10\bar{1}0\}$ , тобто як площини однієї кристалічної форми.

Переваги чотириіндексного опису, розглянутого для площин, мають місце в гексагональній сингонії і в разі позначення вузлових напрямів. Якомусь напрямку  $[U'V'W']$  у тривісній системі координат у чотириісній відповідатиме символ  $[UVTW]$  за такого взаємозв'язку між індексами:

$$U = 2U' - V'; \quad V = 2V' - U'; \quad W = 3W'; \quad T = -(U' + V').$$

Приклади переходу від тривісної системи позначень вузлових напрямів до чотириісній показано на рис. 2.7 б. Чотириіндексні символи дозволяють легко знайти симетрично-рівнозначні (еквівалентні) напрями в гексагональних кристалах.

### 2.5.2. Зв'язок між елементарними комірками

Базисна вузлова площина гексагональної призми містить вузол (частинку) у центрі. Це значить, що повна елементарна комірка гексагональної сингонії центрована в площині  $ab(XOY)$ , яка перетинає трансляцію  $c$  (вісь  $\bar{c}$ ), тобто є базоцентрованою, її позначають символом  $C$  (розд. 2.4). Оскільки вона складається з трьох примітивних комірок  $P$ , то її часто позначають подвійним символом  $P(C)$ . У цій комірці періодам ідентичності в базисній площині  $a_c = b_c$  відповідають найменші віддалі між вузлами. Такий вибір гексагональних осей називають  $P$  (або  $C$ )-установкою (рис. 2.8 а). Існує також інша можливість вибору гексагональних осей. Три осі, що лежать у базисній площині та утворюють кути по  $120^\circ$  ( $60^\circ$ ), направляють уздовж вузлових рядів із періодом ідентичності  $a_H = a_c \sqrt{3}$ . Це так звана  $H$ -установка (рис. 2.8 б). За обох установок вісь  $\bar{c}$  перпендикулярна базисним площині

нам і направлена вздовж головного елемента симетрії – осі  $\bar{6}$  (чи осі  $\bar{6}$ ).

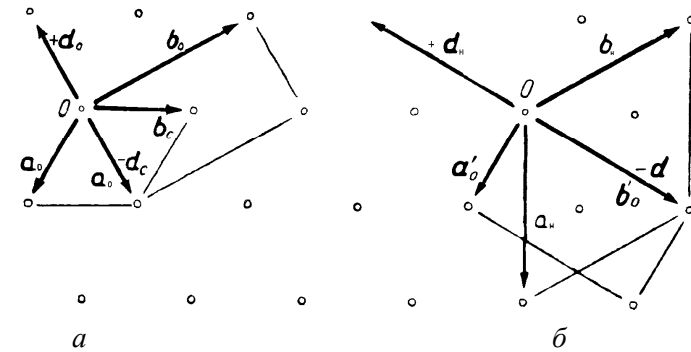


Рис. 2.8. С- та H-установки гексагональних осей

Перехід від установки  $C$  до установки  $H$  і навпаки відбувається шляхом повороту осей у базисній площині на  $30^\circ$  або  $90^\circ$  (рис. 2.8 а,б).

Гексагональні осі вибирають двома способами тому, що за напрямками  $\bar{a}_C$  чи  $\bar{a}_H$  можуть проходити неоднакові елементи симетрії в кристалах різних класів симетрії, у зв'язку з чим для їхнього опису виявляється зручною одна чи інша трійка напрямів.

Гексагональна система координат може бути пов'язана з ромбоедричною та навпаки. Розглянемо опис гексагональних кристалів у ромбоедричній системі, тобто перехід від гексагональних осей до ромбоедричних. Звернемося до рис. 2.9 а, на якому зображені за  $P(C)$ -установки чотири гексагональні (базисні) сітки, що розташовані вздовж осі  $\bar{c}$  з періодом  $c$  (для спрощення на цьому рисунку не показано примітивну  $P$ -комірку та бокові ребра гексагональної призми). Відносно гексагональних виберемо нові осі  $\bar{a}_{R_1}, \bar{a}_{R_2}, \bar{a}_{R_3}$  з однаковими періодами ідентичності  $a_{R_1} = a_{R_2} = a_{R_3}$  і рівними кутами  $\alpha = \beta = \gamma = \alpha_R \neq 90^\circ$ .

Це ромбоедричні осі, а побудований на них елементарний паралелепіпед – ромбодр. У цьому випадку примітивну гексагональну комірку замінюють непримітивною. Окрім вузлів у вершинах, на великій просторовій діагоналі ромбоедра лежать два



додаткових вузли  $\left[ \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \right]$ ,  $\left[ \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \right]$  (ромбоедричні координати), які розділяють її на три рівні частини. З геометричних побудов можна знайти взаємозв'язок між параметрами ромбоедра (довжиною ребра  $a_R$  і кутом між ребрами  $\alpha_R$ ) та довжинами осей гексагональної  $P$ -комірки ( $a_c, c_c$ ) у вигляді

$$a_R = \sqrt{a_c^2 + c_c^2} \quad \text{та} \quad \cos \alpha_R = \frac{2c_c^2 - a_c^2}{2(c_c^2 + a_c^2)}.$$

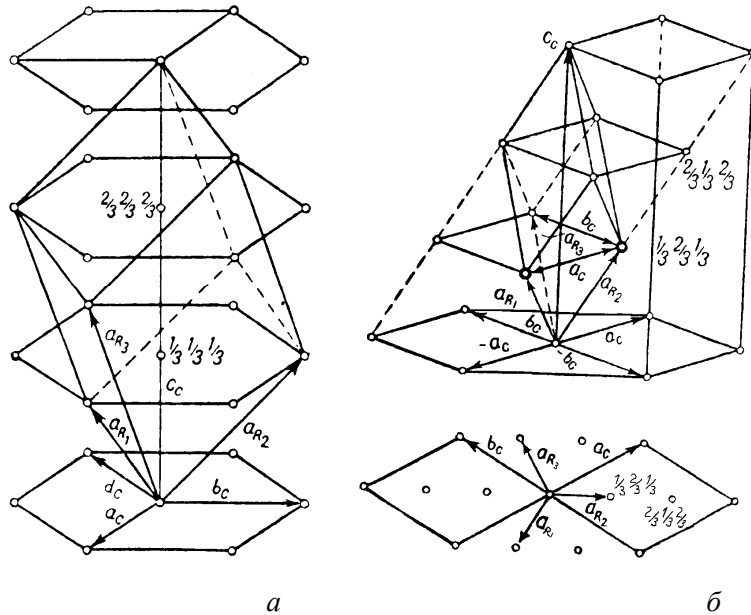


Рис. 2.9. Перехід від гексагональних осей до ромбоедричних (а) і навпаки (б)

Отже, примітивна гексагональна ячейка замінюється непримітивною ромбоедричною з утрічі більшим об'ємом (розд. 2.5.3). Від гексагональних осей за  $H$ -установки до ромбоедричних за-

звичай не переходять, оскільки при цьому утворюється складний елементарний ромбодр, який містить 14 додаткових вузлів.

Розглянемо опис ромбоедричних (тригональних) кристалів у гексагональних осях, тобто перехід від ромбоедричних осей до гексагональних. Головною віссю симетрії тригональних кристалів є вісь 3 (чи  $\bar{3}$ ). За ромбоедричної установки як осі  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ , кути між якими  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ , вибирають три некопланарні найменші вектори просторової ґратки, що відповідає цим кристалам, які пов'язані операцією 3 (або  $\bar{3}$ ), причому вони не перпендикулярні та не паралельні головній вісі симетрії. Тоді в побудованого на цих осях елементарного паралелепіпеда ромбоедра велика просторова діагональ є водночас віссю 3 (або  $\bar{3}$ ). Такий ромбодр-примітивний, його позначають символом  $R$ . Просторову ґратку ромбоедричного кристала можна представити як систему паралельних гексагональних сіток, які зсунуті одна відносно одної в певному напрямку. На рис. 2.9 б зображено фрагменти чотирьох таких сіток (вони зсунуті зліва направо) та розташування щодо них елементарної комірки (ромбоедра  $R$ ). Рівні між собою періоди вздовж осей (ребра) ромбоедра, як і раніше, позначені  $a = a_{R_1}$ ,  $b = a_{R_2}$ ,  $c = a_{R_3}$ .

Нові (гексагональні) осі  $\bar{a}_c, \bar{b}_c, \bar{c}_c$  вибирають так, що за початку, спільному з ромбоедричними, осі  $\bar{a}_c$  і  $\bar{b}_c$  направлені вздовж вузлових рядів базисної сітки з відповідними періодами  $a_c = b_c$  і  $\bar{a}_c \cdot \bar{b}_c = \gamma_c = 120^\circ$ , вісь  $\bar{c}_c$  перпендикулярна їм і збігається з великою просторовою діагоналлю ромбоедра (головною віссю симетрії), так що довжина цієї діагоналі дорівнює періоду  $c_c$ . Елементарна комірка, побудована на введених гексагональ-

них осях, має потрійний об'єм (він дорівнює  $\frac{1}{3}$  об'єму повної гексагональної призми; розд. 2.5.3) і, крім тих, що у вершинах, містить два додаткові вузли  $\left[ \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \right]$  і  $\left[ \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{pmatrix} \right]$  (гексагональні координати). Вони розташовані на довгій просторо-

вій діагоналі призми та розділяють її на три рівні частини. Отже, під час переходу від ромбоєдричних (тригональних) осей до гексагональних примітивний ромбоєдр замінюють на непримітивну гексагональну комірку. Довжини її осей визначають через параметри ромбоєдра за співвідношеннями

$$a_c = a_R \sqrt{2(1 - \cos \alpha_R)}, \quad c_c = a_R \sqrt{3(1 + 2 \cos \alpha_R)}.$$

У гексагональній системі іноді доцільно перейти від примітивної  $P$ -комірки у вигляді прямого паралелепіпеда з параметрами  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  до прямокутного паралелепіпеда з  $a_c \neq b_c \neq c_c$  і кутами  $\alpha_c = \beta_c = \gamma_c = 90^\circ$  – так званої *ортогексагональної комірки*. Її описують у прямокутній ортогексагональній системі координат. Перехід від гексагональних до ортогексагональних осей координат можливий як для  $P$ -, так і для  $H$ -установки. Його зображено на рис. 2.8, із якого виходить, що в обох випадках розміри ортогексагональних комірок однакові, а сторони  $a_c = a'_c = a_c$ ,  $b_c = b'_c = a_c \sqrt{3}$ . У базисній площині осі двох одержаних комірок повернуто відносно одна одної на  $60^\circ$ . Для випадку, коли вісь  $\bar{c}$  є віссю 6 (або  $\bar{6}$ ), ці комірки ідентичні. Основи ортогексагонального паралелепіпеда містять у центрах додаткові вузли. На комірку припадає один такий вузол плюс один, розташований у її вершинах. У зв'язку з цими даними непримітивну комірку з центрованою основою позначають символом  $C$  (нагадаємо, що такого роду символ записують з великої літери, що відповідає осі, яка не лежить у центрованій площині; розд. 2.4).

Від ромбоєдричних осей також можна перейти до ортогексагональних. Одержаний ортогексагональний паралелепіпед показано на рис. 2.10. Він містить, окрім того, що у вершині, п'ять додаткових вузлів із ортогексагональними координатами  $\left[ \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ ,  $\left[ \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 2 & 6 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ ,  $\left[ \begin{smallmatrix} 1 & 5 & 1 \\ 2 & 6 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ ,  $\left[ \begin{smallmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ ,  $\left[ \begin{smallmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{smallmatrix} \right]$ . (Значення координат більш зрозумілі, якщо розглядати рис. 2.10 разом із проекцією на базисну площину на рис. 2.9 б внизу.)

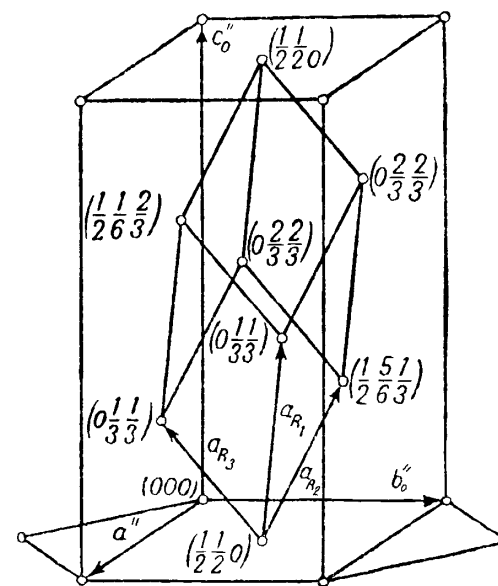


Рис. 2.10. Ортогексагональна комірка

У практиці кристалографії та структурного аналізу часто звертаються до переходу від гексагональних осей до ромбоєдричних і навпаки. Наприклад, майже завжди у довідниках зі структурної кристалографії для тригональних кристалів приводять як ромбоєдричну, так і гексагональну установку. Це зумовлено тим, що вісь 3 – частковий випадок вісі 6. Однак треба пам'ятати, що вибір нових осей дає лише спосіб опису кристала, зручний для розв'язання деяких задач, і, зрозуміло, не пов'язаний із зміною його симетрії.

Вище було розглянуто описи кристалів однієї сингонії в координатних осях інших систем. Зміна опису не торкалася властивостей кристала, оскільки істинне розташування його частинок (вузлів у ґратці) при цьому зберігалось. На практиці зустрічаються ситуації, коли в процесі зовнішніх впливів розташування вузлових сіток змінюється відносно одна одної. На подальших прикладах розглянемо, до яких перетворень у властивостях симетрії та внаслідок цього в описі кристала приводять ці зміни.

Нехай через зовнішній вплив у спочатку тригональному кристалі зменшується віддаль між вузловими сітками, що перпендикулярні вісі 3 (рис. 2.9 б). При цьому довжина діагоналі елементарного ромбоєдра зменшується, а гострі кути граней (вони дорівнюють куту ромбоєдра  $\alpha_R$ ), що його утворюють, – збільшуються. Проміжну ситуацію, коли кут  $\alpha_R = 60^\circ$ , зображено на рис. 2.11 а. У цьому випадку, крім ромбоєдра з гострим кутом  $\alpha = 60^\circ$ , розташування вузлів у ґратці може бути представлено елементарним паралелепіпедом у вигляді куба з центрованими гранями: ГЦК-коміркою.

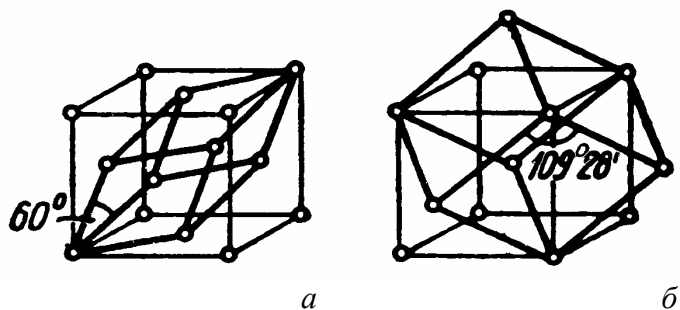


Рис. 2.11. Примітивні ромбоєдри, що еквівалентні коміркам ГЦК (а) і ОЦК (б)

Гексагональна комірка, що відповідає ромбоєдричній, якщо при  $\alpha_R = 60^\circ$ , має сторони

$$a_c = a_R \sqrt{2(1 - \cos 60^\circ)} = a_R \quad \text{і} \quad c_c = a_R \sqrt{3(1 + 2 \cos 60^\circ)} = a_R \sqrt{6}$$

або  $c_c/a_c = \sqrt{6}$ .

Величина  $a_c$  дорівнює найменшій віддалі між центрами частинок у базисній або будь-якій вузловій площині, що паралельна до неї. Умова  $a_c = a_R$  означає, що між двома частинками з таких сусідніх площин також досягнуто найменшу віддаль. Звідси виходить, що ця ґратка, що може бути описана з використанням ромбоєдричної, гексагональної та кубічної комірок, є найщільнішим пошуванням сферичних частинок.

Подальше стиснення ґратки вздовж діагоналі ромбоєдра (вісі  $\overline{c_c}$ ) можливе лише у випадку, коли частинки в паралельних розглянутих площинах розійдуться на віддалі, що більші  $2R$ . За такої умови вони не торкаються одна одної, тобто не укладені щільно. У зв'язку з цим структури, які надалі формуються, не будуть найщільнішими. Справді, якщо внаслідок зближення сіток  $\alpha_R = 90^\circ$ , то ромбоєдр перетворюється у примітивний куб, який еквівалентний непримітивній гексагональній комірці. Зв'язок між ребром такого куба  $a_K = a_R$  і сторонами гексагональної комірки визначають співвідношеннями

$$a_c = a_R \sqrt{2(1 - \cos 90^\circ)} = a_K \sqrt{2},$$

$$c_c = a_R \sqrt{3(1 + 2 \cos 90^\circ)} = a_K \sqrt{3} \quad \text{і} \quad c_c/a_c = \sqrt{3/2}.$$

Якщо за подальшого деформування ґратки досягають значення  $\alpha_R = 109^\circ 28'$ , то одержана ромбоєдрична комірка еквівалентна кубічній об'ємноцентрованій. Із рис. 2.11 б виходить, що в цьому випадку довжина ребра ромбоєдра дорівнює половині довжини просторової діагоналі куба і відповідно ребро ОЦК-комірки  $a_K = 2a_R/\sqrt{3}$ .

Дослідження фізичних властивостей кристала для розглянутих кутів ромбоєдра показали, що вони мають кубічну симетрію. Це є наслідком такої ж симетрії в розташуванні частинок кристала (дисконтинууму). У зв'язку з цим, хоча за формального підходу просторові ґратки, що відображають структуру стисненого кристала, можна побудувати шляхом трансляції елементарного ромбоєдра з кутами  $\alpha_R = 60^\circ, 90^\circ$  чи  $109^\circ 28'$ , перехід до його опису за допомогою відповідно ГЦК, ПК чи ОЦК комірок необхідний не тільки для спрощення, як у розглянутих випадках (рис. 2.9, 2.10), але й для адекватного відображення загальної симетрії кристала, як це заведено під час вибору елементарної комірки (розд. 1.5).

### 2.5.3. Перетворення індексів під час зміни осей координат

Перехід від опису кристала в одних осях («старих») до його опису в інших («нових») часто значно спрощує обчислення. Під час такого переходу необхідно перетворювати індекси елементів ґратки (точок, прямих, площин). Згідно зі вживаними осями їх називають старими та новими індексами.

Розглянемо перетворення о с е й к о о р д и н а т. Для використання скороченого запису осі прямої ґратки  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$  позначимо  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$  або  $\bar{a}_k$  ( $k=1, 2, 3$ ), а осі оберненої ґратки  $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$  –  $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$  або  $\bar{b}_k$ . Тоді від старих осей  $\bar{a}_k$  і  $\bar{b}_k$  перейдемо до нових  $\bar{A}_i$  та  $\bar{B}_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) відповідно до прямої та оберненої ґраток.

У прямій ґратці нові осі виражають через старі координати за допомогою векторних сум (перехід від старих осей до нових) як:

$$\begin{aligned}\bar{A}_1 &= \sigma_{11}\bar{a}_1 + \sigma_{12}\bar{a}_2 + \sigma_{13}\bar{a}_3, \\ \bar{A}_2 &= \sigma_{21}\bar{a}_1 + \sigma_{22}\bar{a}_2 + \sigma_{23}\bar{a}_3, \\ \bar{A}_3 &= \sigma_{31}\bar{a}_1 + \sigma_{32}\bar{a}_2 + \sigma_{33}\bar{a}_3\end{aligned}$$

або ж у загальному вигляді  $\bar{A}_i = \sigma_{ik}\bar{a}_k$ , де індекс  $i$  визначає номер рядка, а індекс  $k$  – номер стовпця. А розв'язки цих рівнянь щодо  $\bar{a}_k$  є формулами перетворення старих осей через нові (перехід від нових осей до старих):

$$\bar{a}_i = \tau_{ik}\bar{A}_k.$$

В обох випадках формули перетворення не містять вільних членів. Це значить, що початок координат під час переходів не змінюється. Для перетворення координатних осей у цих формулах повинні бути відомими скалярні величини  $\sigma_{ik}$  та  $\tau_{ik}$  – так звані *коефіцієнти перетворення*. Ці коефіцієнти можна представити як таблиці з  $i$  рядків і  $k$  стовпців

$$\|\sigma_{ik}\| = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad \text{та} \quad \|\tau_{ik}\| = \begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{vmatrix},$$

які називають *матрицями перетворення*. Значення чисел (коефіцієнтів) у них можуть бути цілими або дробовими, позитивними або негативними. Визначники цих таблиць (матриць)  $\Delta^\sigma$  та  $\Delta^\tau$  називають *визначниками перетворення*. Якщо відомі коефіцієнти  $\sigma_{ik}$ , то коефіцієнти  $\tau_{ik}$  знаходять за формулою

$$\tau_{ik} = \frac{\delta_{ki}^\sigma}{\Delta^\sigma} (-1)^{i+k},$$

де  $\delta_{ki}^\sigma$  – мінор визначника  $\Delta^\sigma$ , одержаний з нього шляхом викреслення  $k$ -го рядка та  $i$ -го стовпця. Справедливе й обернене співвідношення

$$\sigma_{ik} = \frac{\delta_{ki}^\tau}{\Delta^\tau} (-1)^{i+k},$$

де  $\delta_{ki}^\tau$  – аналогічний мінор визначника  $\Delta^\tau$ .

Визначник перетворення має важливий геометричний зміст: він дорівнює відношенню об'єму елементарної комірки, побудованої на нових осях, до її об'єму в старих. Отже,  $\Delta^\sigma = V_{\bar{A}_i} / V_{\bar{a}_i}$  – у випадку переходу  $\bar{a}_i \rightarrow \bar{A}_i$  та  $\Delta^\tau = V_{\bar{a}_i} / V_{\bar{A}_i}$  – під час переходу  $\bar{A}_i \rightarrow \bar{a}_i$ . На кожний вузол у комірці припадає однаковий об'єм. Тому, якщо внаслідок перетворення примітивна комірка переходить у примітивну (обидві містять по одному вузлу), то два зазначених об'єми рівні та визначник дорівнює одиниці. Якщо ж замість примітивної утворюється складна (непримітивна) комірка з  $n$  вузлами, то визначник дорівнює цілому числу  $n$ . Дробові значення визначника одержують, перетворюючи складні комірки у складні, але меншого об'єму, або в примітивні комірки. Для однойменних старих і нових систем осей (обидві праві або ліві) визначники додатні, для різнойменних – від'ємні.

Для перетворення осей оберненої ґратки використовують властивість обернених векторів, яку виражають формулою

$$(\overline{a_i} \cdot \overline{b_k}) = \delta_{ik} \begin{cases} \rightarrow 0, i \neq k \\ \rightarrow 1, i = k \end{cases} \quad (\text{розд. 2.2}), \text{ із якої виходить співвідношення}$$

$$\sum (\overline{a_i} \cdot \overline{b_i}) = 3 = \sum (\overline{A_k} \cdot \overline{B_k}).$$

Якщо в його ліву та праву частини підставити відповідно формули перетворення  $\overline{a_i} = \tau_{ik} \overline{A_k}$  і  $\overline{A_k} = \sigma_{ki} \overline{a_i}$ , то виходить рівняння

$$\sum_k (\overline{A_k} \cdot \overline{B_k}) = \sum_i \left( \overline{b_i} \sum_k \tau_{ik} \overline{A_k} \right) = \sum_k \overline{A_k} \sum_i \tau_{ik} \overline{b_i}$$

та

$$\sum_i (\overline{a_i} \cdot \overline{b_i}) = \sum_k \left( \overline{B_k} \sum_i \sigma_{ki} \overline{a_i} \right) = \sum_i \overline{a_i} \sum_k \sigma_{ki} \overline{B_k}.$$

Оскільки останні є тотожностями, то в їхній лівій і правій частинках коефіцієнти за  $\overline{A_k}$  і  $\overline{a_i}$  (їх відзначено знаком  $\underline{\quad}$ ) повинні бути рівними, звідки знаходять шукані формули перетворення осей оберненої ґратки

$$\overline{B_k} = \tau_{ik} \overline{b_i} \quad \text{та} \quad \overline{b_i} = \sigma_{ki} \overline{B_k}$$

(як і для осей прямої ґратки, вони відображають векторне підсумовування за перетворюваним індексом).

Розглянемо перетворення індексів елементів ґратки, що зумовлені зміною координатних осей.

Одержимо співвідношення для перетворення індексів п р я м и х. Як було показано (розд. 2.12), прямій  $[UVW]$  відповідає радіус-вектор, проведений у точку  $[[uvw]]$ , яка найближча до початку координат:

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

Якщо індекси (координати) прямої позначити в старій системі координат  $\ell_1, \ell_2, \ell_3$ , а в новій –  $L_1, L_2, L_3$ , то в двох системах для такого радіуса-вектора одержимо  $\overline{r} = \sum_i \ell_i \overline{a_i}$  та

$$\overline{r} = \sum_k L_k \overline{A_k} \quad \text{або} \quad \sum_i \ell_i \overline{a_i} = \sum_k L_k \overline{A_k}.$$

Для знаходження нових індексів прямої  $L_k$  у ліву частину останнього рівняння підставимо вирази для  $\overline{a_i}$  через  $\overline{A_i}$  (тобто формули перетворення осі):

$$\sum_k L_k \overline{A_k} = \sum_i \ell_i \sum_k \tau_{ik} \overline{A_k} = \sum_i \ell_i \tau_{ik} \sum_k \overline{A_k}.$$

Оскільки ця тотожність справедлива для будь-яких векторів  $\overline{A_k}$ , то коефіцієнти при них у лівій і правій частинах рівні (їх відзначено знаком  $\underline{\quad}$ ). Звідси виходить шукана формула перетворення індексів прямої:

$$L_k = \tau_{ik} \ell_i.$$

Для переходу від нових індексів прямої до старих потрібно в праву частину рівності для вектора  $\overline{r}$  підставити вирази для  $\overline{A_k}$  через  $\overline{a_k}$  (інші формули перетворення осей). Тоді з тотожностей

$$\sum_i \ell_i \overline{a_i} = \sum_k L_k \sum_i \sigma_{ki} \overline{a_i} = \sum_i \overline{a_i} \sum_k \sigma_{ki} L_k$$

на підставі аналогічних міркувань про рівність коефіцієнтів виходить

$$\ell_i = \sigma_{ki} L_k.$$

Знайдемо формули перетворення індексів т о ч о к (вузлів). Нехай індекси точок у старій і новій системах відповідно  $m_i$  та  $M_i$ . Як відомо, місцезнаходження будь-якої точки можна визначити радіусом-вектором  $\overline{r}_1$ , проведеним до неї з початку координат. Під час переходу від однієї координатної системи до іншої цей вектор залишається незмінним (інваріантним), а саме:  $\overline{r}_1 = \sum_i m_i \overline{a_i}$  та  $\overline{r}_1 = \sum_k M_k \overline{A_k}$ , що приводить до тотожності

$$\sum_i m_i \overline{a_i} = \sum_k M_k \overline{A_k}.$$

За властивостями вона не відрізняється від тотожності, що відображає інваріантність вузлової прямої. Тому після відповідних підставлень одержуємо перетворення індексів точок

$$M_k = \tau_{ik} m_i \quad \text{та} \quad m_i = \sigma_{ki} M_k.$$

Для встановлення формул перетворення індексів площин використовують інваріантність радіуса-вектора оберненої ґратки

$$\bar{h} = \sum_i h_i \bar{b}_i = \sum_k H_k \bar{B}_k.$$

Після підставлення в ліву та праву частини цієї тотожності співвідношень для перетворення осей оберненої ґратки  $\bar{b}_i = \sigma_{ki} \bar{B}_k$  та  $\bar{B}_k = \tau_{ik} \bar{b}_i$  приходимо до формул перетворення індексів площин

$$H_k = \sigma_{ki} h_i \quad \text{та} \quad h_i = \tau_{ik} H_k.$$

Запишемо до купи всі одержані формули перетворення:

$$\begin{aligned} \bar{a}_i &= \tau_{ik} \bar{A}_k, & \bar{A}_k &= \sigma_{ki} \bar{a}_i; \\ h_i &= \tau_{ik} H_k, & H_k &= \sigma_{ki} h_i; \\ \bar{b}_i &= \sigma_{ki} \bar{B}_k, & \bar{B}_k &= \tau_{ik} \bar{b}_i; \\ \ell_i &= \sigma_{ki} L_k, & L_k &= \tau_{ik} \ell_i; \\ m_i &= \sigma_{ki} M_k, & M_k &= \tau_{ik} m_i. \end{aligned}$$

Із них виходить, що індекси площин перетворюються за формулами того ж типу, що й осі прямої ґратки, а індекси прямих і точок – що й осі оберненої ґратки. Отже, для перетворення елементів ґратки застосовують ті ж коефіцієнти  $\sigma_{ki}$  та  $\tau_{ik}$ , які визначають перетворення координатних осей прямої та оберненої ґраток. Значення  $\sigma_{ki}$  та  $\tau_{ik}$  за заданого перетворення осей зазвичай знаходять шляхом графічної побудови або, якщо один із цих коефіцієнтів відомий, за допомогою вищенаведених співвідношень із мінорами.

Розглянемо перетворення індексів у деяких практично важливих випадках зміни осей координат, які викладено в розд. 2.5.2.

1. *Перехід від гексагональних осей і індексів до ортогексагональних.*

У випадку  $C$ -установки нові ортогексагональні осі  $\bar{A}_i$  щодо старих гексагональних осей  $\bar{a}_i$  вибираються так, як це показано на рис. 2.8 а. На ньому осі  $\bar{a}_c$  і  $\bar{b}_c$  відповідають осям  $a_1$  і  $a_2$ , осі  $\bar{a}_o$  і  $\bar{b}_o$  – осям  $\bar{A}_1$  і  $\bar{A}_2$ ; вісь  $\bar{c}_c$ , яка перпендикулярна площині рисунка, перетворюється у вісь  $\bar{A}_3$  ( $\bar{c}_c \equiv \bar{A}_3$ ). Використовуючи необхідні побудови, можна одержати рівності:

$$\begin{aligned} \bar{A}_1 &= \bar{a}_1 + \bar{a}_2; & \bar{a}_1 &= \frac{1}{2} \bar{A}_1 - \frac{1}{2} \bar{A}_2; \\ \bar{A}_2 &= 2\bar{a}_2 - (\bar{a}_1 + \bar{a}_2) = -\bar{a}_1 + \bar{a}_2; & \bar{a}_2 &= \frac{1}{2} \bar{A}_1 + \frac{1}{2} \bar{A}_2; \\ \bar{A}_3 &= \bar{a}_3; & \bar{a}_3 &= \bar{A}_3. \end{aligned}$$

Вони дають коефіцієнти перетворення, що створюють матриці

$$\|\sigma_{ki}\| = \begin{vmatrix} 110 \\ \bar{1}10 \\ 001 \end{vmatrix}, \quad \|\tau_{ik}\| = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Визначник перетворення (матриці)

$$\Delta^\sigma = \begin{vmatrix} 110 \\ \bar{1}10 \\ 001 \end{vmatrix} = 2 = \frac{V_{\bar{A}_i}}{V_{a_i}}.$$

Звідси виходить, що примітивна гексагональна комірка (C-установка) переходить у прямокутну непримітивну базоцентровану (C) комірку, що містить два вузли та має удвічі більший об'єм.

Індекси елементів ґратки перетворюється за допомогою коефіцієнтів  $\sigma_{ki}$  матриці та відповідних формул переходу. Наприклад, площа  $(h_1 h_2 h_3)$  гексагональної ґратки в ортогексагональних осях має символ  $(H_1 H_2 H_3)$ . Нові індекси знаходяться з рівнянь:

$$\begin{aligned} H_1 &= 1h_1 + 1h_2 + 0h_3 = h_1 + h_2; \\ H_2 &= -1h_1 + 1h_2 + 0h_3 = -h_1 + h_2; \\ H_3 &= h_3 \end{aligned}$$

Обернений перехід від ортогексагональних осей до гексагональних здійснюється за допомогою коефіцієнтів  $\tau_{ik}$ .

Формули переходу до ортогексагональних осей для вихідної H-установки (рис. 2.8 б) знаходять таким же шляхом. Їхнє одержання пропонуємо як самостійну роботу.

### 2. Перехід від гексагональних осей до ромбоєдричних

Звернемося до рис. 2.9 а, на якому зображено перехід від гексагональних осей  $\overline{a_c}, \overline{b_c}, \overline{c_c}$  до ромбоєдричних  $\overline{a_{R_1}}, \overline{a_{R_2}}, \overline{a_{R_3}}$ . Відповідно до розд. 2.5.3 старі (гексагональні) осі позначають

$$\overline{a_i} (\overline{a_1} = \overline{a_c}, \overline{a_2} = \overline{b_c}, \overline{a_3} = \overline{c_c}),$$

а нові (ромбоєдричні) –

$$\overline{A_i} (\overline{A_1} = \overline{a_{R_1}}, \overline{A_2} = \overline{a_{R_2}}, \overline{A_3} = \overline{a_{R_3}}).$$

Із побудов на рис. 2.9 а знаходять формули переходу:

$$\begin{aligned} \overline{A_1} &= \overline{a_c} + \overline{c_c}; \\ \overline{A_2} &= \overline{b_c} + \overline{c_c}; \\ \overline{A_3} &= \overline{d_c} + \overline{c_c} = -(\overline{a_c} + \overline{b_c}) + \overline{c_c} = -\overline{a_c} - \overline{b_c} + \overline{c_c}. \end{aligned}$$

Із цих рівнянь одержують коефіцієнти перетворення

$$\|\sigma_{ki}\| = \begin{vmatrix} 101 \\ 011 \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} \end{vmatrix}.$$

$$\text{Визначник перетворення } \Delta^\sigma = \begin{vmatrix} 101 \\ 011 \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} \end{vmatrix} = 3 = \frac{V_{\overline{A_i}}}{V_{\overline{a_i}}} \text{ показує, що}$$

примітивну гексагональну комірку замінюють непримітивною ромбоєдричною утричі більшого об'єму, що містить три вузли (рис. 2.9 а і розд. 2.5.2).

Для перетворення індексів застосовують одержані коефіцієнти  $\sigma_{ki}$ . Наприклад, площа  $(h_1 h_2 h_3)$  переходить у площину  $(H_1 H_2 H_3)$ , індекси якої знаходять з рівнянь

$$H_1 = h_1 + h_3; \quad H_2 = h_2 + h_3; \quad H_3 = -h_1 - h_2 + h_3.$$

### 3. Перехід від ромбоєдричних осей і індексів до гексагональних.

Ураховуючи вищевикладене, позначимо  $\overline{a_1} = \overline{a_{R_1}}, \overline{a_2} = \overline{a_{R_2}}, \overline{a_3} = \overline{a_{R_3}}, \overline{A_1} = \overline{a_c}, \overline{A_2} = \overline{b_c}, \overline{A_3} = \overline{c_c}$ . Використовуючи побудову на рис. 2.9 б, одержимо такі формули переходу:

$$\begin{aligned} \overline{A_1} &= \overline{a_1} - \overline{a_2} \\ \overline{A_2} &= \overline{a_2} - \overline{a_3} \\ \overline{A_3} &= \overline{a_1} + \overline{a_2} + \overline{a_3}; \end{aligned}$$

$$\|\sigma_{ki}\| = \begin{vmatrix} 1\bar{1}0 \\ 01\bar{1} \\ 111 \end{vmatrix};$$

$$\Delta^\sigma = \begin{vmatrix} 1\bar{1}0 \\ 01\bar{1} \\ 111 \end{vmatrix} = 3 = \frac{V_{A_1}}{V_{a_1}}$$

$$H_1 = h_1 - h_2; H_2 = h_2 - h_3; H_3 = h_1 + h_2 + h_3.$$

Як виходить із значення визначника, примітивна ромбоєдрична комірка перетворюється у непримітивну гексагональну з потроєним об'ємом і трьома вузлами (рис. 2.9 б і розд. 2.5.2).

Ромбоєдричні осі можуть бути перетворені в ортогональні. Відповідні формули переходу пропонуємо знайти самостійно, використовуючи рис. 2.10, на якому показано таке перетворення.

### 2.6. Елементи симетрії дисконтинууму

Використання трансляції як єдиного елемента симетрії дисконтинууму дозволило Браве класифікувати кристали за типом властивих їм елементарних комірок (просторових ґраток). Їх виявилось всього 14 типів, оскільки, як ми зазначали, Браве виходив із сферичної форми частинок, які утворюють кристал. Але частинки в багатьох кристалах можуть мати асиметричну форму. (Наприклад, коли «частинки» – атомні групи: комплексні іони, молекулярні ланцюжки і т. д.) Збігання фізичних властивостей за напрямками в таких кристалах може бути досягнуто під час здійснення над ними інших, ніж розглянуті, операцій симетрії. Вони являють собою комбінації простих операцій симетрії континууму та дисконтинууму. Ці комбінації дають два складних (складених) елементи симетрії дисконтинууму: ковзну площину симетрії та гвинтову вісь.

#### а) Ковзна площина симетрії

Пов'язана з нею операція симетрії включає відображення у дзеркальній площині  $m$  і трансляцію  $t$  уздовж певного напрямку, паралельного цій площині.

Трансляції можна здійснювати на  $\frac{1}{2}$  періоду ідентичності в напрямку осей  $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ . Відповідні ковзні площини симетрії позначають  $a = m + t_{\frac{1}{2}a}$ ,  $b = m + t_{\frac{1}{2}b}$ ,  $c = m + t_{\frac{1}{2}c}$ .

Трансляції можна також здійснювати у напрямку діагоналі  $d'$  елементарного паралелограма (грані комірки) паралельно до дзеркальної площини на величину, що дорівнює  $\frac{1}{2}$  або  $\frac{1}{4}$  довжини діагоналі. Їм відповідають ковзні площини  $n = m + t_{\frac{1}{2}d}$  та  $d = m + t_{\frac{1}{4}d}$ .

На рисунках просту площину симетрії  $m$  зображають суцільною лінією (або рівномірною сукупністю штрихів, поперечних до неї), площини ковзного відображення  $a$  і  $b$  – переривчастою сукупністю зазначених штрихів), площини  $c$  – точковою лінією,  $n$  – штрихпунктирною лінією,  $d$  – штрихпунктирною лінією зі стрілками, що вказують напрям трансляції.

В ОЦК комірці, наприклад, є площини типу  $n$ . Вони паралельні граням комірки, віддалені на  $\frac{1}{4}$  періоду від найближчих вузлів і переводять останні внаслідок операцій симетрії, що відповідає елементу  $n$ , у вузли, розташовані на перетині просторових діагоналей комірки.

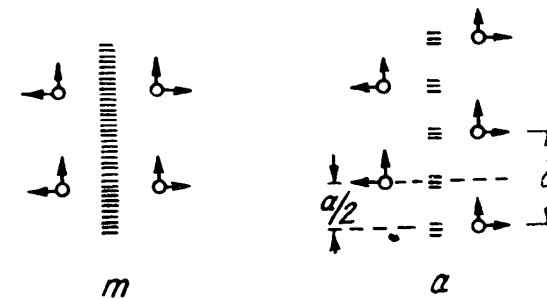


Рис. 2.12. Проста ( $m$ ) та ковзна ( $a$ ) площини симетрії



На рис. 2.12 показано дію на пробну частинку простої (зліва) та ковзної (справа) площин симетрії.

*б) Гвинтова вісь*

Операція симетрії цього складеного елемента об'єднує операцію обертання навколо осі симетрії на кут, який відповідає порядку осей, та трансляцію уздовж цієї осі. Для осей 1, 2, 3, 4, 6-го порядків така комбінація дає різне число гвинтових осей.

Дію простої осі 2 показано на рис. 2.13 зліва. Якщо, як це показано на рис. 2.13 праворуч, водночас із обертанням на  $180^\circ$  здійснити трансляцію на  $\pm \frac{1}{2}$  періоду ідентичності вздовж осі (знаки відображають можливості зсуву в протилежних напрямках), то така операція відповідає гвинтовій осі симетрії 2-го порядку. Символ цієї осі  $2_1$ .

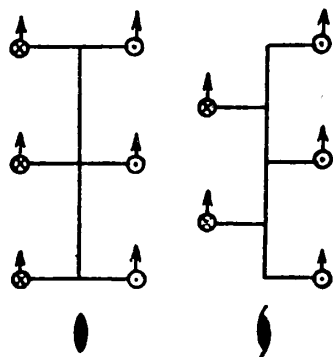


Рис. 2.13. Проста ( ) та ( ) гвинтова осі 2

Під час комбінування трансляції з осями симетрії більш високих порядків обертання здійснюються на кути  $\frac{2\pi}{n}$ , а трансляції уздовж цих осей в одному чи протилежному напрямках відбуваються на величину  $\frac{k}{n}a$ , де  $n$  – порядок осі, ціле число  $k < n$ ,  $a$  – період ідентичності вздовж осі.

Відповідно, гвинтовим осям 3-го порядку відповідають трансляції на  $\pm \frac{1}{3}$  та  $\pm \frac{2}{3}$  довжини періоду – (ці осі позначають символами  $3_1$  і  $3_2$ ); гвинтовим осям 4-го порядку – трансляції на  $\pm \frac{1}{4}, \pm \frac{2}{4}, \pm \frac{3}{4}$  періоду – позначення  $4_1, 4_2, 4_3$ ; а гвинтовим осям 6-го порядку – трансляції на  $\pm \frac{1}{6}, \pm \frac{2}{6}, \pm \frac{3}{6}, \pm \frac{4}{6}, \pm \frac{5}{6}$  (їхні символи –  $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ ).

Зазначені величини зсуву вздовж розглянутих осей виходять із умови, що за повного оберту дисконтинууму навколо осі симетрії сума всіх трансляцій повинна дорівнювати цілому числу періодів ідентичності вздовж цієї осі. Тоді деяка вихідна точка кристала після повороту на  $360^\circ$  збіжиться з ідентичною до неї.

Розглядаючи розташування частинок (рис. 2.13) після операції, що відповідає гвинтовій осі симетрії 2-го порядку, можна зробити висновок, що обертання та трансляція  $\pm \frac{1}{2}a$  (ліва вісь)

дає такий же результат, як і обертання та трансляція  $-\frac{1}{2}a$  у протилежному напрямку уздовж осі (права вісь). Подібно до цього можна перекоонатися, що, наприклад, для поворотної осі 4-го порядку ліва вісь із трансляцією  $+\frac{1}{4}$  не відрізняється від правої осі

з трансляцією  $-\frac{3}{4}$ . Тому ліві та праві гвинтові осі за однакової величини трансляції не відрізняються, і їм приписують однаковий індекс.

Дія гвинтових осей і ковзних площин викликає безкінечне розмноження вихідної точки. Тому такі елементи симетрії називають *відкритими*.

## 2.7. Просторові (федоровські) групи

Наявність у дисконтинууму елементів симетрії, пов'язаних із трансляцією (ковзна площина та гвинтова вісь), сприяє більшому числу комбінацій елементів симетрії, ніж у континууму. Дисконтинуум характеризують, по-перше, комбінації елементів симетрії, для яких трансляція дорівнює нулю, тобто 32 класи симетрії континууму; по-друге, додаткові комбінації симетрії, виникнення яких спричинилося як збільшенням числа елементів симетрії, так і можливістю їхньої різної локалізації у просторі.

Комбінації сумісних елементів симетрії дисконтинууму називають *просторовими групами симетрії*. Просторовими їх називають тому, що елементи симетрії в дисконтинуумі не можна перенести в одну точку, як у континуумі, де у зв'язку з цим аналогічні комбінації називають точковими групами (розд. 1.6). Кожному класу симетрії відповідає певне число просторових груп.

Розщеплення точкових груп на просторові може відбуватися не тільки шляхом трансляцій, які паралельні осям і площинам симетрії, але й таких, що утворюють із ними деякий кут. Можливі варіанти такого розщеплення визначаються теоремами про поєднання (складання) елементів симетрії дисконтинууму. Наведемо тільки основні теореми, що доводять елементарно шляхом графічної побудови.

1. Послідовне відбивання у двох паралельних площинах симетрії еквівалентне трансляції на  $t = 2a$  ( $a$  – віддаль між площинами симетрії) у напрямку, що перпендикулярний цим площинам (рис. 2.14а).

2. Трансляція на віддаль  $t$ , що перпендикулярна площині симетрії, породжує нову площину симетрії, аналогічну за типом до вихідної та віддалену від неї на відстань  $t/2$  (рис. 2.14 б, в).

3. Трансляція  $t$ , яка перпендикулярна осі симетрії, породжує таку ж вісь симетрії, що паралельна вихідній і зсунута від неї на віддаль  $t/2$  у напрямку трансляції (рис. 2.14 з).

Із більш складними комбінаціями осей, площин і трансляцій можна ознайомитися у фахових посібниках і довідниках із кристалографії.

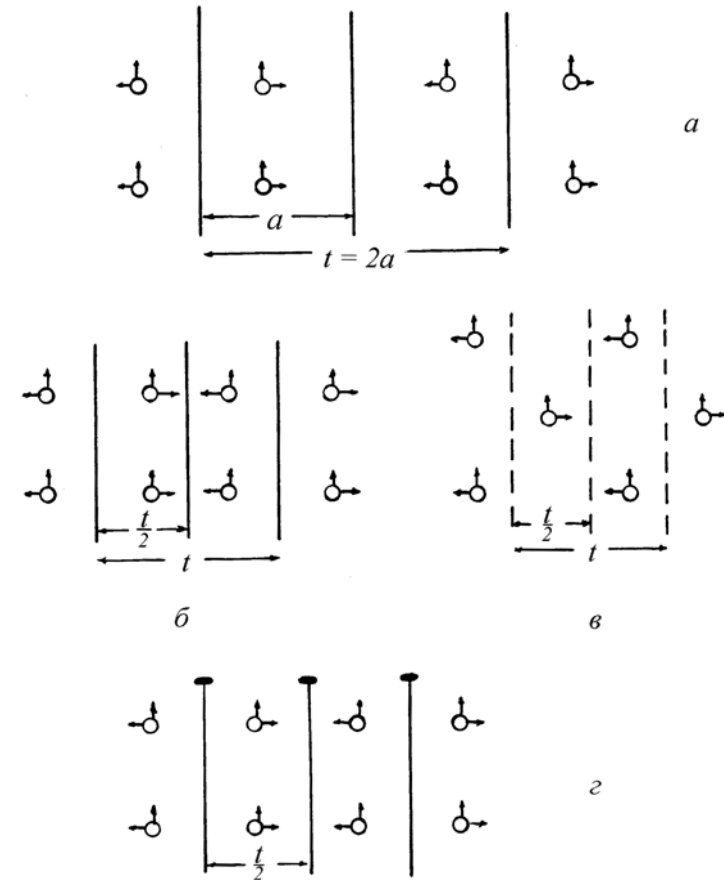


Рис. 2.14. До теорем про складання елементів симетрії дисконтинууму

Розглянемо виникнення просторових груп для найпростіших класів симетрії.

У т р и к л і н н і й системі є два класи симетрії:  $1$  і  $\bar{1}$  (табл. 1.1). Оскільки тут немає ні осей, ні площин симетрії, то кожному класу відповідає одна просторова група. Їх позначають  $P1 = C_1$  і

$P\bar{1} = C_i^1$ . У цих рівностях зліва вжито інтернаціональні позначення. В них введено символи комірок Браве (табл. 2.1). Справа в рівностях – символи Шенфліса.

У м о н о к л і н н і й системі розглянемо два простих класи симетрії:  $m$  і  $2$ . У найпростішому з них класі  $m$  єдиним елементом симетрії є площина симетрії, перпендикулярна осі  $\bar{b}$ . Оскільки в дисконтинуумі точки, тотожні за властивостями, повторюються вздовж осі через період ідентичності (у цьому випадку – через період  $b$ ), то в кристалах цього класу є безліч паралельних площин  $m$ , які проходять через такі точки та віддалені одна від одної на віддаль  $b$ . Це площини 1-го типу (рис. 2.15). Окрім них, у ґратці виникають додаткові площини симетрії (площини 2-го типу), які поділяють навпіл віддалі між площинами першого типу.

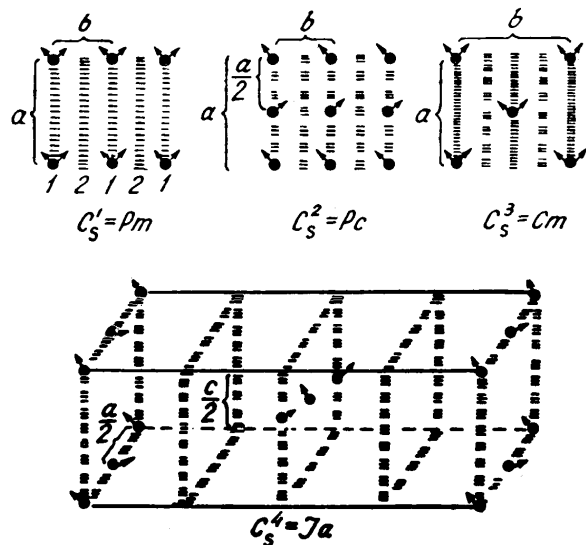


Рис. 2.15. Просторові групи класу  $m$  ( $Pm$ ,  $Pc$ ,  $Cm$ ,  $Ja$ )

Якщо площини обох типів прості, то утворюється перша просторова група  $Pm = C_s^1$ . Якщо це ковзні площини з однакою величиною трансляції  $a/2$  (або  $c/2$ ), то утворюється друга просторова група  $Pc = C_s^2$ . Коли площини одного типу прості, іншого – ковзні, а ґратка Браве має центровану основу, то виникає третя просторова група  $Cm = C_s^3$ . Четверта просторова група  $Ja = C_s^4$  формується тоді, коли площини обох типів ковзні, але з різними величинами та напрямом ковзання: площини 1-го типу зсуваються на  $a/2$ , а площини 2-го типу – на  $c/2$  (рис. 2.15).

У класі  $2$  також міститься один елемент симетрії – вісь обертання 2-го порядку. Під час переходу до дисконтинууму виникає безліч паралельних осей  $2$ , віддалених одна від одної на період ідентичності (рис. 2.16).

У класі  $2$  також міститься один елемент симетрії – вісь обертання 2-го порядку. Під час переходу до дисконтинууму виникає безліч паралельних осей  $2$ , віддалених одна від одної на період ідентичності (рис. 2.16).

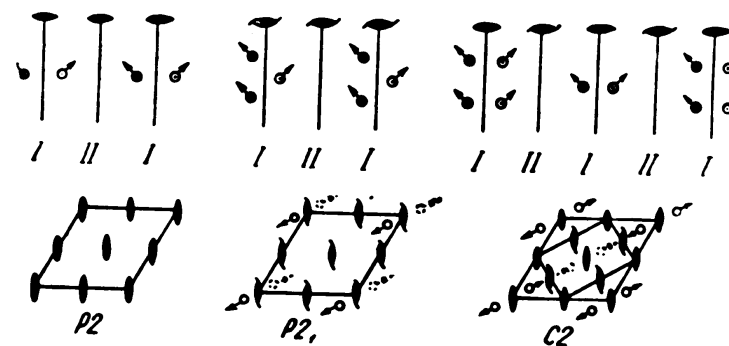


Рис. 2.16. Просторові групи класу  $2$  ( $P2$ ,  $P2_1$ ,  $C2$ )

Окрім даних осей  $I$  одного типу, до яких примикає комплекс частинок, виникають додаткові осі  $II$  іншого типу. Вони ділять навпіл віддаль між осями  $I$ . У зв'язку з наявністю осей двох типів класу  $2$  відповідають у дисконтинуумі такі просторові групи: 1)  $P2 = C_2^1$  – якщо осі обох типів прості; 2)  $P2_1 = C_2^2$  – якщо осі обох типів гвинтові; 3)  $C2 = C_2^3$  – якщо осі одного типу прості, а іншого – гвинтові.

Клас  $3$  т р и г о н а л ь н о ї системи також простий: він містить один елемент симетрії – вісь 3-го порядку. Оскільки в цьому випадку вузлові сітки, що перпендикулярні осям, побудовані з трикутників (розд. 1.6), то під час переходу до дисконтинууму знову з'являються осі симетрії двох типів: одні з них проходять

через вершини, а інші – через центри трикутників. Вони можуть бути простими та гвинтовими осями. У зв'язку з цим розрізняють такі просторові групи (рис. 2.17):  $P3 = C_3^1$  – осі обох типів прості, а частинки поблизу кожної осі І-типу розташовані на однаковій висоті; 2)  $P3_1 = C_3^2$  та 3)  $P3_2 = C_3^3$  – осі обох типів гвинтові та праві з ковзанням відповідно  $\frac{1}{3}$  та  $\frac{2}{3}$ , а частинки біля осей розташовані за гвинтовою лінією; 4)  $R3 = C_3^4$  – осі одного типу прості, іншого – гвинтові, причому гвинтові осі  $3_1$  і  $3_2$  чергуються в центрах суміжних трикутників. Останній групі відповідає ромбоєдрична комірка (символ  $R$ ), а іншим просторовим групам цього класу – гексагональна комірка (символ  $P$ ). Цифрами на рис. 2.17 відзначено вертикальні координати частинок, що прилягають до осей.

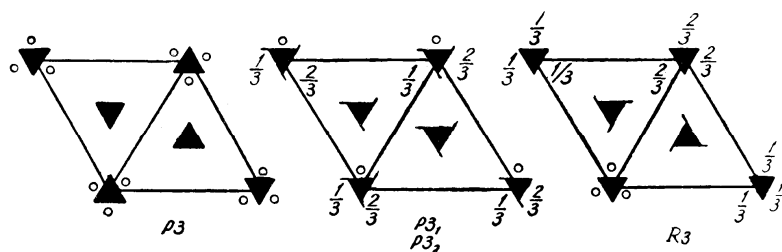


Рис. 2.17. Просторові групи класу 3 ( $P3$ ,  $P3_1$ ,  $P3_2$ ,  $R_3$ )

Звернемо увагу на те, що як для континууму, так і для дисконтинууму, інтернаціональне позначення дозволяє добре розрізнити характеристики властивостей симетрії в різних просторових групах, а за символами Шенфліса це зробити важко.

Розглянуті приклади дають уявлення про основні причини виникнення додаткових комплексів сумісних елементів симетрії в дисконтинуумі. Як бачимо, навіть простим класам із одним елементом симетрії в дисконтинуумі відповідає по декілька просторових груп. Якщо збільшується число елементів симетрії у класах, число відповідних їм просторових груп значно збільшується.

Так, у класах  $2/m$ ,  $m3m$ ,  $4/m$  і  $mmm$  містяться 6, 10, 20 і 28 просторових груп.

Усього є 230 просторових груп. Це встановив російський кристалограф Є. С. Федоров у 1890 р., на честь якого їх ще називають *федоровськими групами*.

Такого ж висновку дійшов німецький професор математики Артур Шенфліс (Геттінген). Федоров і Шенфліс інтенсивно листувалися, обговорюючи різні аспекти проблеми просторових груп. Роботи Федорова «Симетрія правильних систем фігур» і Шенфліса «Кристаллографічні системи та кристаллографічні структури», у яких було виведено всі 230 просторові групи, вийшли водночас у 1891 р. Однак Шенфліс визнавав пріоритет досліджень Федорова.

Просторова група симетрії характеризується не тільки комплексом елементів симетрії, але й певною *системою точок*. Справа в тому, що точки в елементарній комірці можуть розташовуватися по-різному щодо елементів симетрії. Якщо точка не лежить на якомусь елементі симетрії, то її положення І називають *загальним*. Усі елементи симетрії діють на таку точку, що дає після відповідних операцій систему еквівалентних точок. Якщо властиві просторовій групі елементи симетрії спричиняють утворення з одної (вихідної) точки, що є у загальному положенні, ще  $N-1$  еквівалентної точки, то  $N$  називають *кратністю загального положення*. У групі без елементів симетрії  $N=1$ , а в деяких високосиметричних групах кубічної системи досягають найбільшу кратність загального положення  $N=192$ . Якщо точка розташована на деякому елементі симетрії, то її положення називають *частковим*. На точку в частковому положенні не діє елемент симетрії, з яким вона пов'язана, тобто під час операції симетрії, яка відповідає цьому елементу, точка збігається сама з собою (наприклад, точка на осі обертання). Зрозуміло, що кратність часткового положення в ціле число разів менша від кратності загального положення, у зв'язку з чим за інших рівних умов із точки в частковому положенні утворюється система з меншого числа еквівалентних точок. Сукупності еквівалентних точок, які утворюються з точок у загальних і часткових поло-

ження за допомогою всіх операцій симетрії, що властиві цій просторовій групі, називають *правильними системами точок*.

У структурі хімічних сполук хімічно однакові атоми можуть розташовуватися за різними правильними системами точок – однакової чи різної симетрії. Із умови трансляційної симетрії виходить, що повна кількість атомів в елементарній комірці дорівнює або кратна числу атомів у хімічній формулі речовини. Комірка не може містити частини атомів формульної одиниці, оскільки в протилежному випадку вона не була б геометричною одиницею повторюваності.

Поряд з комплексами елементів симетрії правильні системи точок характеризують просторову групу. Наприклад, у просторовій групі  $P\bar{1}$  триклінної системи – дві правильні системи точок: загальна та часткова. Точка в загальному положенні з координатами  $x, y, z$  повториться центром інверсії та дасть точку з координатами  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ . У комірці будуть дві вказані точки, тобто кратність загальної системи  $N = 2$ . А точка, розташована в центрі інверсії, у комірці не повториться. Кратність часткової системи  $N = 1$ . Однократних часткових положень у комірці вісім, їх позначають латинськими буквами. Отже, повну систему правильних точок для групи  $P\bar{1}$  записують як

$$1:(a)000, (b)00\frac{1}{2}, (c)0\frac{1}{2}0, (d)\frac{1}{2}00, \\ (e)\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, (f)\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, (g)0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, (h)\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \\ 2:(i)xyz, \bar{x}\bar{y}\bar{z}.$$

Детальний опис усіх 230 просторових груп можна знайти в довідниках і деяких навчальних посібниках з кристалографії (наприклад, у міжнародному довіднику «Інтернаціональні таблиці для визначення кристалічних структур», який регулярно перевидають з новими даними про структуру речовин, або в книзі Г.Б. Бокго «Кристалохімія» – М., 1971). У них для кожної просторової групи зображено елементи симетрії та правильні системи точок, а також подано координати еквівалентних точок.

У міжнародній системі графічного зображення просторових груп із усіх правильних систем точок зазвичай наводять зображення тільки загальної системи. Точки зображають кружками; якщо одна точка є дзеркальним відображенням іншої, то в одному з кружків ставлять кому. Щоб зазначити, що точка лежить за площиною рисунка, біля неї ставлять знак + (точка над площиною) або – (точка під площиною рисунка) й указують віддаль від площини в долях періоду трансляції вздовж відповідної осі. Як приклад на рис. 2.18 зображено просторові групи класу  $m$ .

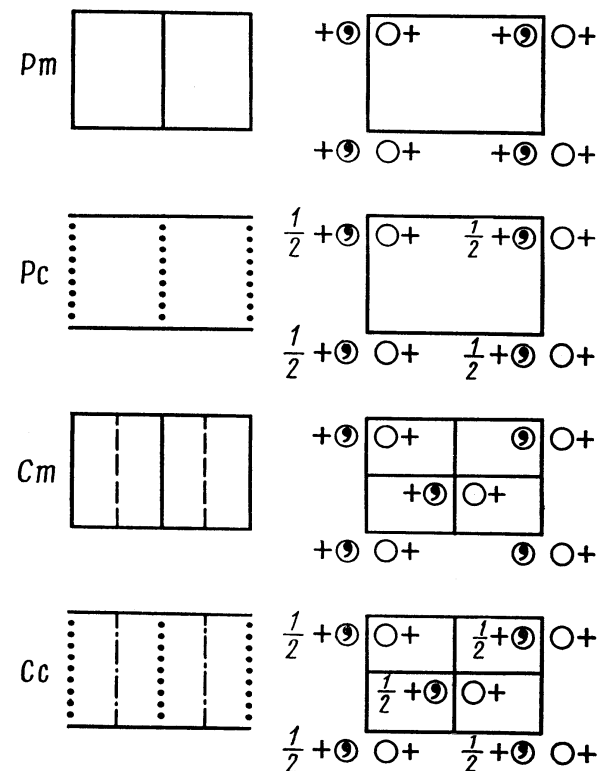


Рис. 2.18. Графічне зображення просторових груп класу  $m$

У процесі структурного аналізу федоровську групу кристала визначають рентгенографічно за «статистикою погасань», тобто

за відсутністю характерних рефлексів на рентгенограмі. Якщо скористатися методом «проб і помилок», то відомості про просторову групу, а отже, і про повну правильну систему точок іноді дозволяють значно спростити подальший хід аналізу. Згідно з методом, із дослідних даних про хімічний склад речовини, густину та розміри елементарної комірки знаходять число частинок у ній. Ці частинки повинні перебувати в положеннях, які властиві цій групі. Для встановлення відповідності між ними серед положень комірки слід вибирати такі, які за кратністю збіглися би з кратністю частинок різного сорту в хімічній формулі речовини. Наприклад, нехай встановлено, що кристалічна речовина належить до високосиметричної федоровської групи кубічної сингонії, а його формула  $Me_2Fe_3O_8$ . Знайдемо розташування в комірці восьми атомів кисню. Зрозуміло, що вони не можуть перебувати у загальному положенні, позаяк, як зазначалося, його кратність дорівнює 192. Із часткових положень атоми не можуть лежати в площині симетрії ( $N = 192 : 2 = 96$ ) або на перетині двох осей 2-го порядку ( $N = 192 : 4 = 48$ ). Однак у точці перетину цих осей із дзеркальною площиною та віссю 3 атоми кисню можуть бути, оскільки кратність такого положення  $N = 192 : (2 \cdot 4 \cdot 3) = 8$  відповідає числу атомів в елементарній комірці відповідно до хімічної формули речовини.

### 2.8. Поняття про антисиметрію

У природі є фізичні об'єкти, які геометрично рівні, але полярні один до одного, тобто мають протилежний знак. Електрон і позитрон, провідник у діелектрику та діелектрик у провіднику, фотографічні негатив і позитив, форми зростання та форми розчинення кристалів – приклади таких об'єктів. Їх називають протилежно рівними, антирівними або *антисиметричними*.

Поняття антисиметрії розробив у 1944 р. академік О. В. Шубников. За Шубниковим, наочне уявлення про антирівні фігури дають шкіряні рукавиці із закатом, пофарбовані з одного боку в білий, а з другого – у чорний колір. Можливі чотири різновидності таких рукавиць: права біла із чорним закатом, ліва біла із чорним закатом, права чорна з білим закатом і ліва чорна

з білим закатом (рис. 2.19 а). Рукавиці кожної однокольорової пари дзеркально симетричні одна до одної. Дві ліві (або праві) різнобарвні рукавиці антирівні.

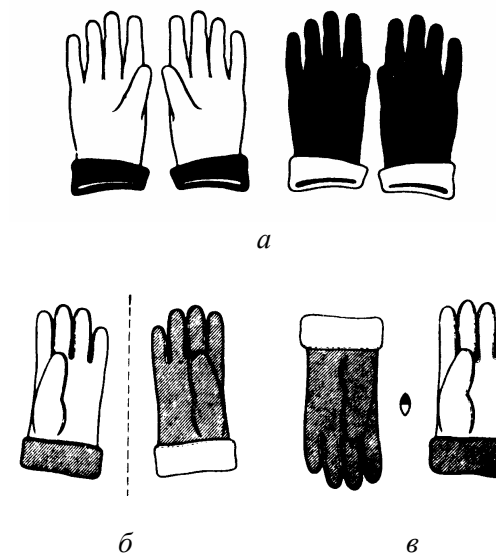


Рис. 2.19. До поняття антисиметрії

Якщо ліву рукавицю вивернути навиворіт, то вона виявиться правою та протилежного кольору. Таким же буде результат після дзеркального відображення лівої рукавиці з одночасною зміною кольору (рис. 2.19 б). Перетворення, внаслідок яких об'єкт збігається сам із собою та змінює колір, називають *операціями антисиметрії*, а геометричні образи, щодо яких перетворення здійснюються, – *елементами антисиметрії*. Отже, операції антисиметрії можна визначити як операції симетрії, які супроводжуються зміною кольору («знака»). Замість відомих операцій симетрії це дає відображення в антиплощині й обертання навколо антиосі (рис. 2.19 б, в), інверсію в антицентрі та ін. Елементи антисиметрії позначають, як і елементи симетрії, але під символом ставлять риску. На рис. 2.20 зіставлено деякі операції симетрії та антисиметрії.

Урахування властивостей антисиметрії об'єктів спричиняє збільшення числа елементів симетрії та їхніх можливих комбінацій. У рамках континууму замість 32 Шубников одержав 122 точкові групи загальної симетрії. З них 58 містять операції анти симетрії, їх називають «чорно-білими» групами. Для дисконтинууму введення трансляції антисиметрії дає замість 14 безкольорових («сірих») 35 «чорно-білих» комірок Браве та 1651 шубниковську просторову групу, що включає 230 федоровських груп.

Антисиметрія проявляється в побудові деяких кристалів, у світі елементарних частинок, у магнітних властивостях кристалів. Розглянемо останнє питання більш детально.

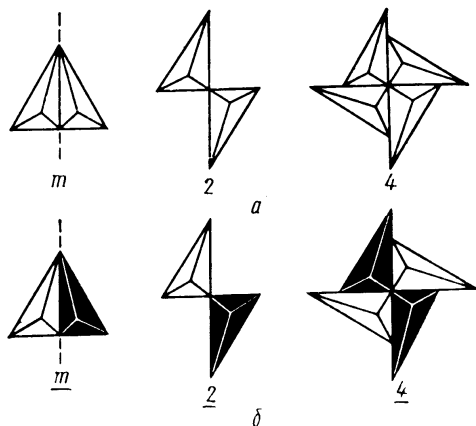


Рис. 2.20. Операції симетрії (а) та антисиметрії (б)

Як відомо, низка кристалічних речовин має магнітні властивості. До них належать залізо, кобальт, нікель, гадоліній, їхні сполуки та ін. Головну роль у цій сім'ї відіграє залізо, тому ці речовини називають *феромагнітними* або *феромагнетиками*. Магнітні властивості феромагнетиків пов'язані з наявністю в їхніх атомах магнітного моменту. Він орієнтований паралельно чи антипаралельно певним кристалографічним напрямкам у кристалі. Якщо є однакова кількість атомів із однією та іншою орієнтаціями, то кристал не магнітний.

Якщо феромагнетик помістити в зовнішнє магнітне поле, магнітні моменти атомів частково орієнтуються за полем, і він на-

магнічується. Особливо сильного намагнічування можна досягти, якщо напрям поля збігається зі зазначеними кристалографічними напрямками. У цьому випадку ефект намагнічування зумовлений тим, що відбувається поворот атомів із антипаралельною орієнтацією магнітних моментів і їхня орієнтація за полем. Як виявилось, на 180-градусний поворот потрібна найменша кількість енергії серед поворотів із усіх можливих вихідних положень магнітного моменту атома щодо напрямку поля. Тому зазначені кристалографічні напрями в кристалі називають *напрямами легкого намагнічування*. Для заліза, що має об'ємно-центровану кубічну комірку, це шість напрямів уздовж ребер куба  $\langle 100 \rangle$ , для кобальта (комірка – гексагональна призма) – два напрями вздовж осі  $\bar{c}$ , а для нікеля (гранецентрована кубічна комірка) – вісім напрямів уздовж просторових діагоналей куба  $\langle 111 \rangle$ .

Отже, анізотропія магнітних властивостей феромагнітних кристалів пов'язана з орієнтацією магнітних моментів щодо певних кристалографічних напрямів. Тому під час дослідження властивостей магнітної симетрії може виявитися, що внаслідок операції симетрії пробної частинці, що моделює атом або атомний комплекс, у новому положенні буде відповідати ідентична, включно з напрямом її магнітного моменту. В іншій ситуації початкове та кінцеве положення частинок будуть відрізнятися тільки антипаралельною орієнтацією магнітних моментів. У першому випадку кристал проявляє властивості класичної симетрії, в іншому – антисиметрії. Оскільки антипаралельні напрями магнітних моментів атомів відіграють роль «білого» та «чорного» кольорів, то ясно, що магнітні властивості феромагнітних кристалів можна вичерпно описати 58 групами чорно-білої симетрії.

У класичному вченні про симетрію, розділи якого викладено вище, розглядають безкольорові об'єкти (фігури, кристали). Урахування властивостей антисиметрії об'єктів, як ішлося, привело до збільшення числа комбінацій елементів симетрії, тобто до узагальнення властивостей класичної симетрії. Подальші узагальнення в цьому напрямі відбулися, коли було введено уявлення про *багатоколірну симетрію*. Основоположні роботи з цієї проблеми виконав академік М. В. Белов. Звідси зрозуміло, що число комбінацій елементів багатоколірної симетрії різко збільшилося (їх 2942).

## РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ

Різноманіття кристалічних структур здебільшого пов'язане з хімічною природою частинок, які утворюють кристал, типом сил зчеплення (зв'язку), що діють між ними, та розмірами частинок. Розглянемо ці фактори.

### 3.1. Сили зв'язку в кристалах

Сили зв'язку між матеріальними частинками в кристалі мають переважно електростатичну природу. Є чотири типи сил зв'язку: іонний, ковалентний, металічний і молекулярний.

**Іонний (гетерополярний) зв'язок.** За суттю він є кулонівською взаємодією між різнойменними іонами (катионами й аніонами) у кристалі, що утворюються внаслідок переходу зовнішніх валентних електронів від одного атома до іншого (від металу до неметалу). Сили зчеплення не направлені, кожний іон пов'язаний однаковими силами зі всіма сусідніми іонами. У кристалі не можна виділити окрему молекулу. Весь кристал можна розглядати як молекулу.

Іонний зв'язок поширений переважно серед неорганічних сполук – галогенідів, нітратів, сульфатів, карбонатів й ін. Типовим прикладом іонної сполуки є кам'яна сіль  $\text{NaCl}$  (галит).

Іонні кристали крихкі, мають низькі тепло- та електропровідності. Більшість із них діелектрики, провідність яких на 20 порядків менша за електропровідність типових металів.

Енергія іонного зв'язку значна. Її величина лежать у межах 5-17 еВ/молекулу.

**Ковалентний зв'язок (гомеополярний, атомний).** Утворюється внаслідок узагальнення зовнішніх електронів атомів, які вступають у взаємодію.

За якісного підходу пояснити виникнення ковалентного зв'язку можна на прикладі утворення молекули водню з нейтральних атомів. Під час зближення атомів водню до віддалі  $\sim 10^{-8}$  см частота переходу електронів від атома до атома збільшується настільки,

що немає сенсу говорити про належність електрона до певного атома – вони колективізуються. Водночас відбувається перерозподілення електронної густини – вона збільшується у між'ядерному просторі. Квантово-механічні розрахунки показують, що енергія системи при цьому зменшується і, відповідно, виникає сила притягання між атомами – утворюється ковалентний зв'язок.

У випадку багатоелектронних атомів може утворитися декілька пар колективізованих електронів. Кількість таких пар визначає кратність зв'язку. Природно, що вона залежить від координації атомів у кристалічній ґратці. Наприклад, у структурі алмазу (координаційне число 4) утворюється 4-кратний ковалентний зв'язок. Кратність зв'язку визначають за правилом  $8-N$ , де  $N$  – порядковий номер групи елемента у таблиці Менделєєва. Так, у типових ковалентних кристалах алмазу, германію, кремнію,  $\alpha$ -олова (IV В підгрупа) вона дорівнює 4, в елементах V В підгрупи ( $As, Bi, Sb, P$ ) – 3 і т. д.

Ковалентний зв'язок може виникнути й між атомами різних елементів. Він є основним у корунді, боразоні  $BN$ , оксиді берилію  $BeO$ . Однак для більшості сполук і елементів, які віддалені від IV групи, зв'язок має змішаний характер – поряд із ковалентним присутні іонний, металічний і молекулярний зв'язки.

Оскільки ковалентні зв'язки насичені (у кожному зв'язку не може брати участь більше двох електронів), строго направлені та мають велику енергію (3–12 еВ/част.), то ковалентні кристали, незважаючи на «пухке» пакування, мають високу твердість (алмаз є найтвердішою речовиною у природі, до нього за твердістю наближається боразон). За характером електронного спектра вони належать до напівпровідників. Оскільки, залежно від складу, ширина забороненої зони в них лежить у широких межах – від 0,2 до 5,5 еВ, то провідність ковалентних кристалів може змінюватися від характерної для напівпровідників до близької до ізоляторів.

**Металічний зв'язок.** Хімічна природа атомів низки речовин така, що під час їх зближення в процесі формування кристала може відбуватися відщеплення одного чи декількох зовнішніх електронів, вони стають вільними та об'єднуються в межах усього кристала. Внаслідок утворюється металічний кристал – кістяк (ґратка) із позитивно заряджених іонів, який занурений у



від'ємно заряджений «газ» (або «рідину») вільних електронів. Зрозуміло, що металічний зв'язок, який діє в такому кристалі, є сферично симетричним. Звідси виходять деякі властивості металів, наприклад, пластичність, прагнення атомів до щільного упакування, високі тепло- та електропровідність, які забезпечуються високою рухливістю вільних електронів.

Характерна енергія зв'язку металічних кристалів 3 еВ/атом.

**Молекулярний зв'язок.** У чистому вигляді реалізується в кристалах закристалізованих благородних газів. Атоми останніх мають заповнені зовнішні оболонки. Тому вони електрично нейтральні, інертні у фізико-хімічних взаємодіях і не можуть утворювати зв'язки перших трьох типів. Взаємодію між ними в кристалах здійснюють так звані *дисперсійні сили*. Розглянемо походження цих сил. Хоч атом у стаціонарному стані електронейтральний, але в результаті флуктуації у розташуванні електронів на мить може порушитися компенсація полів зарядів у ньому, і він перетвориться у миттєвий електричний диполь, який називають первинним. Поле такого диполя діє на електрони сусідніх атомів, внаслідок чого в них виникають індуковані електричні диполі. Первинний й індуковані диполі орієнтовані один відносно одного різнойменно зарядженими полюсами та притягуються. Індукційний вплив від сусідніх атомів, які стали диполями, поширюється на їхнє оточення і в підсумку на всю систему частинок, які формують кристал. У наступний момент часу з тієї ж причини в первинний диполь перетворюється якийсь інший атом, який також на мить стає центром притягання, далі – інший і т. д. Отже, походження первинного диполя має статистичний характер. Взаємодія миттєвих диполів стаціонарно електронейтральних а т о м і в (наприклад – затверділих благородних газів) і є дисперсійне (-ні) притягання (сили).

Ситуація буде аналогічною для кристалів, які складаються зі стаціонарно нейтральних м о л е к у л. Тому цей зв'язок називають *молекулярним* або *Ван-дер-Вальсовим*, а кристали, в яких він домінує, – *молекулярними*. Окрім кристалів благородних газів до них належать кристалічні речовини, що складаються з насичених молекул ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$  й ін.) чи з багатоатомних органічних молекул.

Характерна енергія молекулярного зв'язку 0,2 еВ/атом, тобто це слабкий зв'язок. Молекулярні кристали відрізняються крихкою будовою, низькою температурою плавлення, високою пружністю пари, поганими тепло- та електропровідностями (вони переважно діелектрики).

У деяких кристалах іноді окремо розглядають так званий *водневий* зв'язок. Він має електростатичний характер і виникає тому, що заряд ядра атома водню слабо екранується одним власним електроном. Внаслідок цього атом водню набуває властивості катіона та притягує електрони сусідніх атомів (молекул). Через малі розміри атом водню (за суттю це протон) може бути пов'язаний тільки з двома атомами й тому утворює направлений зв'язок.

Водневий зв'язок зустрічається в молекулярних кристалах, які складаються з атомів (молекул) органічних сполук, у неорганічних кислотах і кислих солях. Найчастіше він виникає між сильно електронегативними атомами  $F$ ,  $O$ ,  $Cl$ ,  $N$  і атомом водню, внаслідок чого у кристалі утворюються комплекси  $FHF$ ,  $OHF$ ,  $NHF$ ,  $OHO$  та ін.

За величиною водневий зв'язок дещо сильніший за молекулярний: 0,1-0,5 еВ/атом. Як правило, він проявляється як додатковий до основного зв'язку в кристалі.

Нерідко в кристалах співіснує декілька типів зв'язку. Наприклад, що нижче розташований елемент, який формує ковалентні кристали, в таблиці Менделєєва, то сильніша в них тенденція до металічного зв'язку. Так, у 4-й групі, рухаючись у зазначеному напрямі, зустрічаємо  $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$ , які утворюють типові ковалентні кристали. Далі йде також ковалентне сіре олово. Але для нього відома й навіть більш поширена модифікація металічного білого олова. А розташований далі свинець – уже типовий метал.

Кристали з одним типом зв'язку називають *гомодесмічними*, а зі зв'язками декількох типів – *гетеродесмічними*.

### 3.2. Атомні та іонні радіуси

Ранні уявлення про форму частинок, які утворюють кристал, зводилися до того, що вона кульоподібна. Так, ще Ломоносов уявляв кристал як сукупність кульоподібних корпускул, які стикаються. На початку ХХ сторіччя з'явилися навіть моделі струк-

тур із кульоподібних частинок. Переважно вони ґрунтувалися на теоретичних відомостях про електронну будову атомів. Із одержанням перших рентгенівських даних про міжплощинні (міжчастинкові) віддалі у кристалах постало питання про справжні розміри частинок. Вважалося, що форма частинок у першому наближенні є кульовою та її можна характеризувати радіусом певної величини.

Радіуси атомів у металах – *атомні радіуси* – були визначені досить легко. Для цього розділили навпіл найкоротші міжплощинні віддалі, одержані з дослідів. Наприклад, для кристалів міді, заліза та магнію ці віддалі 0,255, 0,252 та 0,320 нм. Звідси виходили відповідні атомні радіуси 0,127, 0,126 і 0,160 нм. У такий спосіб було знайдено розміри атомів усіх металів і складено довідкову таблицю атомних радіусів.

Визначити радіуси частинок у кристалах із іонним типом зв'язку – *іонні радіуси* – виявилось складнішим. Було зрозуміло, що іони різних елементів суттєво відрізняються за радіусами. Але і в одного й того ж елемента вони можуть бути різнозарядними (різновалентними), тобто неоднаковими за розміром, на відміну від однакових радіусів усіх атомів одного металу. Тому з найближчих міжіонних віддалей, визначених рентгенівським способом, які є сумою нерівновеликих радіусів катіона  $r_A$  й аніона  $r_B$ , не можна знайти, яка частина цієї віддалі припадає на долю кожної з частинок. Для вирішення питання були потрібні дані про розмір хоча б одного іона, бажано аніона, що формує багато однотипних сполук.

Гольдшмідт використав для цієї мети іонні радіуси кисню  $r_{O^{2-}} = 0,132$  нм і фтору  $r_{F^-} = 0,133$  нм, одержані з рефрактометричних вимірювань. Ґрунтуючись на них, як на опорних, із рентгенівських даних він вираховував радіуси катіонів для структур оксидів і фторидів, а з їхньою допомогою – радіуси частинок відомих іонних структур. Так була одержана гольдшмідтівська система радіусів усіх простих (некомплексних) іонів.

Полінг, як опорне використав теоретичне значення іонного радіуса кисню  $r_{O^{2-}} = 0,140$  нм, яке він знайшов шляхом квантово-механічних розрахунків. У складеній Полінгом системі іонних

радіусів для більшості хімічних елементів значення радіусів катіонів менші, ніж в експериментальній системі Гольдшмідта.

Подальші дослідження показали, що для іонного радіуса кисню опорне значення 0,132 нм за Гольдшмідтом мале, а опорне значення 0,140 нм Полінга велике. Белов і Бокий взяли для нього середнє  $r_{O^{2-}} = 0,136$  нм і з урахуванням уточнених даних про структуру бінарних сполук склали зведену таблицю іонних радіусів. У довідниках зазвичай наводять усі три системи, та в дослідній роботі перевагу надають таблиці Белова–Бокия. В окремих випадках, коли експериментальне значення іонного радіуса надійно не визначено, в останній указано (в дужках) його теоретичне значення.

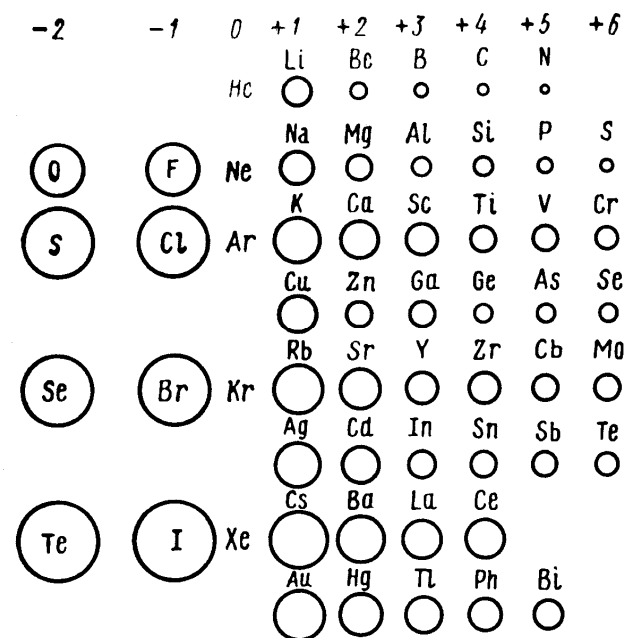


Рис. 3.1. Відносні значення іонних радіусів деяких елементів

На рис. 3.1. наведено періодичну систему Менделєєва із зображенням відносних розмірів іонів більшості елементів, а в табл. 3.1. –

залежність розміру частинки від її заряду. Ці дані відображають основні закономірності, що властиві іонним радіусам:

1. Радіус іона залежить від атомного номера елемента та ступеня його іонізації;

2. Уздовж вертикального ряду системи Менделєєва радіуси іонів із однаковим зарядом збільшуються. Це відбувається тому, що зі збільшенням атомного номера збільшується число електронних оболонок;

3. Для одного й того ж елемента іонний радіус збільшується під час зростання від'ємного заряду (табл. 3.1). Радіус аніона більший за радіус катіона, оскільки в першій частинці більше електронів, ніж у другій.

Таблиця 3.1

Залежність розміру частинки від її заряду

Елемент	$Fe$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	
Радіус, нм	0,126	0,080	0,067	
Елемент	$Si^{4-}$	$Si$	$Si^{4+}$	
Радіус, нм	0,198	0,118	0,040	
Елемент	$Pb^{4-}$	$Pb$	$Pb^{2+}$	$Pb^{4+}$
Радіус, нм	0,215	0,174	0,118	0,070

### 3.3. Кульові пакування як моделі кристалічних структур

За невисоких температур, коли ентропійний доданок вільної енергії несуттєвий, вільна енергія кристала буде найменшою за мінімуму енергії ґратки. Остання практично дорівнює потенціальній енергії, мінімальне значення якої досягається під час зближення частинок на найменші віддалі, тобто для кристала з найщільнішим пакуванням частинок.

Тенденція до найщільнішого пакування характерна для всіх відомих структур. Найбільш чітко вона проявляється в іонних і металічних кристалах, у яких зв'язки не направлені і частинки можна вважати сферичними та нестисливими. Розглянемо побу-

довані з таких частинок моделі кристалічних структур – компактні кульові пакування та їхні характеристики.

#### 3.3.1. Найщільніші пакування рівновеликих куль

Для плоского шару, який складається з частинок однакового розміру, потенціальна енергія взаємодії буде найменшою, якщо кожна частинка взаємодіє з найбільшим числом сусідів. Ця умова виконується в шарі, де кулі, що моделюють частинки, найщільніше прилягають одні до одних (рис. 3.2). Кожна куля А торкається шести куль і оточена шістьма ямками (пустотами).

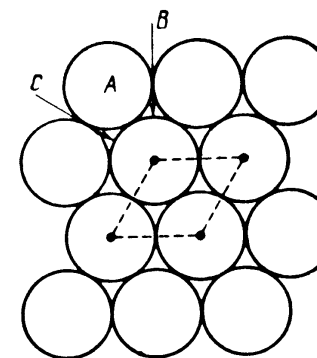


Рис. 3.2. Найщільніше пакування куль на площині

Число найближчих однотипних частинок у структурах, які оточують дану, називають *координаційним числом* (к.ч.) частинки. Якщо центри таких сусідніх частинок з'єднати прямими лініями, то утвориться фігура, яку називають *координаційним многогранником* (к.м.). Частинка, для якої визначається к.ч., лежить у центрі к.м. Отже, для плоского шару к.ч. = 6, а к.м. – шестикутник. Останній складається з трьох однакових ромбів (на рис. 3.2 показано один із них). Сторона ромба  $2R$  ( $R$  – радіус кулі), а його гострий кут  $60^\circ$ . Цей ромб є елементарною коміркою щільнопакованого шару. Елементарна комірка містить одну кулю та дві пустоти, тобто в плоскому шарі пустот у два рази більше, ніж куль. Пустоти однакові за координаційним оточенням (кожну ямку оточують три кулі), та двояко орієнтовані в площині шару:

половина повернена однією з вершин в один бік (наприклад, ямки  $B$  – угору), а інша половина – тією ж вершиною в протилежний бік (ямки  $C$  – униз).

Для одержання щільнопакованої структури на цей шар слід накласти такий же другий, далі третій і т. д. Формуючи другий шар, не можна накладати кулю на кулю (чергування  $A-A$ ), бо пакування не буде найщільнішим. Кулі другого шару потрібно розміщувати в ямки першого, причому немає різниці в які:  $B$  чи  $C$ . В одержаному двошаровому пакуванні утворюються пустоти двох типів, які відрізняються за координаційним оточенням. Пустоту першого типу утворюють три кулі нижнього та одна верхнього шарів або одна куля нижнього та три верхнього шарів (рис. 3.3  $a$ ; кулі одного шару заштриховано).

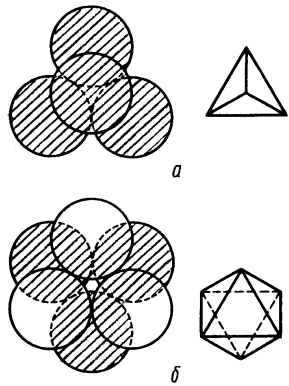


Рис. 3.3. Тетраедрична ( $a$ ) та октаедрична ( $b$ ) пустоти

В обох випадках пустоту оточують чотири кулі. Центри цих куль розташовані у вершинах тетраедра, тому пустоту називають *тетраедричною* ( $T$ ). Інший тип пустоти виникає між трьома кулями нижнього та трьома кулями верхнього шарів (рис. 3.3  $b$ ). Центри цих куль розташовані у вершинах октаедра, у зв'язку з чим пустоту називають *октаедричною* ( $O$ ). Число пустот  $O$  дорівнює числу куль, а пустот  $T$  у два рази більше, ніж куль. Пустоти характеризуються найбільшим радіусом  $r$  кулі, яку можна в них помістити. Нескладний розрахунок показує, що в  $O$ -пустоті вміщуються кулі з  $r_o = 0,41R$ , а в  $T$ -пустоті – кулі з  $r_T = 0,22R$ , тобто перші більші за других.

Для накладання третього шару суттєво, у який тип пустот укласти кулі. Якщо покласти їх у ямки типу  $T$ , то кожна куля третього шару опиниться над кулею першого шару, і виходить чергування  $ABA$  (рис. 3.4  $a$ ).

За подальшого нашарування куль за цим принципом утворюється пакування  $\dots ABABAB\dots$ . Якщо ж третій шар укласти в

ямки типу  $O$ , то тільки кулі четвертого можна розташувати над кулями першого шару. Це дає чергування  $ABCA$  (рис. 3.4 $b$ ), а в результаті – пакування  $\dots ABCA ABCA\dots$ .

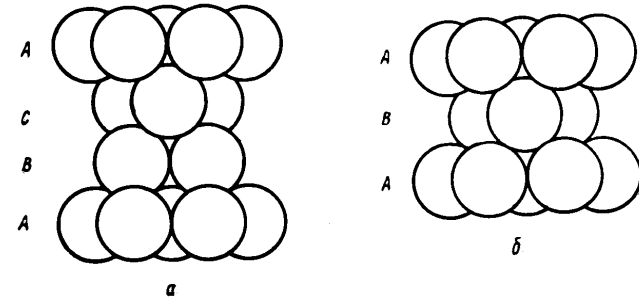


Рис. 3.4. Гексагональна ( $a$ ) та кубічна ( $b$ ) найщільніші пакування

Кульові пакування характеризуються коефіцієнтом компактності  $K$ , який дорівнює відношенню об'єму куль  $V_K$  до загального об'єму пакування, тобто до суми об'єму куль й об'єму всіх пустот  $V_{II}$ :  $K = V_K / (V_K + V_{II})$ . В одержаних структурах можна, звичайно, з будь-якого шару задати іншу послідовність чергування (окрім такого, який відображають повторенням однакових літер). Але з усіх можливих побудов тільки дві розглянуті виявляються найщільнішими. Для кожної з них коефіцієнт компактності  $K = 74,05\%$ , тобто кулі займають близько  $\frac{3}{4}$  об'єму.

Пакування  $\dots ABAB\dots$ , що містить між двома однакою розташованими шарами (першим і третім) проміжний (другий), називають *двошаровим*. Ми зазначали, що плоскою елементарною коміркою першого шару є ромб, сторони якого дорівнюють діаметру кулі  $2R$ , а гострий кут –  $60^\circ$ . Якщо вершину цього ромба при тупому куті  $120^\circ$  вибрати за початок координат, то періоди ідентичності  $a = b = 2R$ , а кут  $\gamma = 120^\circ$ . А якщо до цієї плоскої комірки в початку координат поставити нормаль, то період ідентичності  $c$  уздовж неї дорівнює віддалі від першого шару до третього. Ця віддаль дорівнює двом висотам тетраедрів, які утворюють кулі першого та другого шарів (рис. 3.3  $a$ ), оскільки такі ж тетраедри утворюють кулі другого шару з третім. Із простих

геометричних міркувань виходить, що  $c = 4R\sqrt{2/3}$ . Тоді відношення параметрів комірки для такого пакування буде  $\frac{c}{a} = \frac{4R\sqrt{2/3}}{2R} = 1.633$ . Вибрана елементарна комірка належить до гексагональної сингонії (рис. 1.5 б), тому двошарове найщільніше пакування куль  $\dots ABAB\dots$  називають ще *гексагональним найщільнішим пакуванням (ГНП)*.

Повна елементарна комірка ГНП – гексагональна призма (рис. 1.5 б), яка складається з трьох розглянутих комірок. На рис. 3.5 а показано, що в цю призму входять із шару А частково сім куль (базисна площина призми), із шару В – повністю три кулі, розташовані на висоті  $c/2$  у кожній другій із шести тригональних призм, на які може бути розділена гексагональна призма, а з третього шару А, який повторює базовий, – ще частково сім куль.

Показано три кулі нижнього шару В. Отже, для центральної кулі базисної площини зображено всіх найближчих сусідів: шість у базовому шарі та по три з верхнього та нижнього шарів В. Таке оточення характерне для всіх куль, оскільки будь-яку з них можна вибрати за початок координат, а пакування має гексагональну симетрію. Звідси виходить, що для ГНП к.ч. = 12. На рис. 3.5 а побудовано також координаційний многогранник, який називають *гексагональним кубооктаедром*, на рис. 3.5 б він показаний окремо.

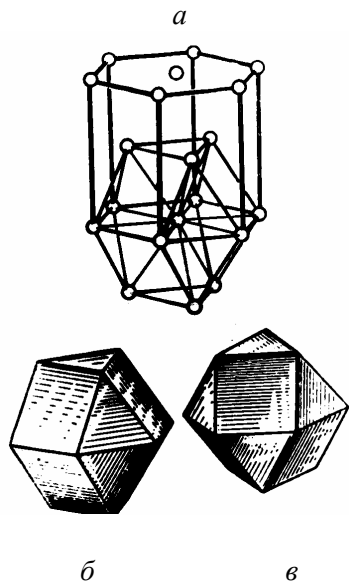


Рис. 3.5. К.ч. (а) та к.м. (б) у структурі типу магнію та к.м. (в) у структурі типу міді

Пакування  $\dots ABCABC\dots$ , яке поміж першим і четвертим однаково розташованими шарами А містить два проміжні шари В і С, називають *тришаровим*. Вибір елементарної комірки в ньому не настільки очевидний, як у попередньому випадку. Звернемося до рис. 3.6 а, де показано взаємне розташування куль цього пакування та двох елементарних кубічних комірок.

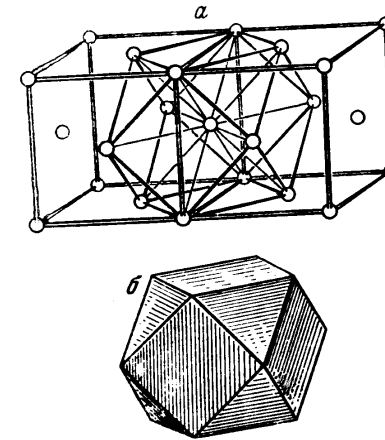


Рис. 3.6. К.ч. (а) та к.м. (б) у структурі типу міді

Тут нижнім є шар А, три його кулі з'єднані між собою. Дві з них розташовані в центрах двох граней, а третя – у вузлі (вершині), що належить обом коміркам. Виберемо останній за початок координат. Із другого шару В виділено гексагональну сітку, що складається з центральної та шести куль, які її оточують. Шар С, який завершує мотив чергування, представлено трьома кулями. А куля, що лежить у правому верхньому вузлі куба, є єдиною з нового шару А, яким починається наступний тришаровик чергування. Як бачимо, кулі всіх шарів розташовані або у вершинах, або в центрах граней кубічних комірок. Це вказує на те, що елементарною коміркою пакування  $\dots ABCABC\dots$  є гранецентрований куб (ГЦК). Площина, в якій лежить гексагональна сітка шару В, є площиною (111) куба. Вона ідентична базовій площині (001) ГНП комірки. Це так звані *найщільнішепаковані площини* або *площини з найбільшою щільністю куль* (атомів). Нормаль до площини (111)

збігається з просторовою діагоналлю куба, що проходить через початок координат (атом першого шару  $A$  в нижній сумісній вершині куба та атом четвертого шару  $A$  в правій верхній вершині куба). Звідси зрозуміла орієнтація ГЦК комірки щодо найщільнішого пакування  $\dots ABCABC\dots$ . Число найближчих сусідів у центрального атома шестикутної сітки к.ч. = 12 таке ж, як і для ГНП комірки. Однак координаційний многогранник дещо інший. У фігурі, виділеній на рис. 3.6 *a*, верхній і нижній трикутники повернуті один відносно одного на  $60^\circ$ . Одержаний многогранник називають *кубооктаедром*. На рис. 3.6 *б* його показано окремо, а на рис. 3.5 *б, в* к.м. двох пакувань порівнено. Видно, що якщо в будь-якому з них верхню половину повернути відносно нижньої на  $60^\circ$ , то утворюються дві однакові фігури.

Із приведених міркувань симетрії, як показав М. В. Белов, виходить, що найщільніше пакування рівновеликих куль може існувати тільки в кристалах восьми просторових груп:  $Fm\bar{3}m$  кубічної сингонії;  $C3m$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $R\bar{3}m$ ,  $C\bar{3}m$  ромбоєдричної сингонії;  $C6/mmc$ ,  $C6m2$  та  $C6mc$  гексагональної сингонії.

### 3.3.2. Щільні пакування рівновеликих куль

Близькими до найщільніших є так звані *щільні пакування* куль. Одне з найбільш поширених щільних пакувань утворюється за принципом ГНП. Однак у ньому перший шар  $A$  не є найщільнішим. Це плоска сітка, що складається з квадратних комірок, у вузлах якої розташовані кулі, що не стикаються. (Подібний шар, але з контактуючими кулями, показано на рис. 3.8). Кулі другого шару  $B$  розміщуються в ямках першого. Третій шар  $A$  повторює перший. Плоскою елементарною коміркою в шарі  $A$  є квадрат зі стороною  $a > 2R$ . Віддаль від першого шару до третього в напрямі нормалі, що проходить через одну з вершин квадрата (вибрану за початок координат), є період  $c$ . Якщо  $c = a$ , то утворюється об'ємно-центроване кубічне (ОЦК) пакування з відповідною елементарною коміркою. В ОЦК пакуванні найбільш щільно заселена кулями площина (110) (рис. 3.7). Порівняння показує, що вона більш пухка (дірчаста), ніж споріднені з нею площини в найщільніших пакуваннях (рис. 3.2). Коефіцієнт

компактності ОЦК пакування 68%, він менший його значення 74% для ГНП. Пори ОЦК пакування подібні до пор ГНП за координацією: октаедричні утворюються шістьма кулями, а тетраедричні – чотирма.

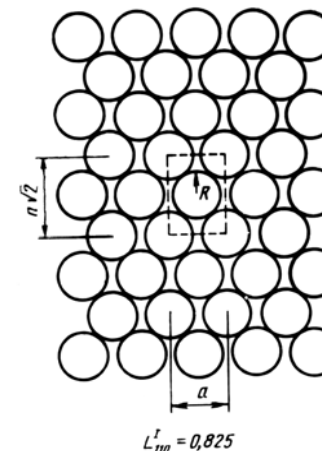


Рис. 3.7. Площина (110) ОЦК пакування

Позаяк розміри пор менші, то щодо куль їх більше, ніж у найщільніших пакуваннях: в одній ОЦК комірці з двома кулями міститься шість октапор і 12 тетрапор. Від кулі з координатами  $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$  на віддалі  $a\sqrt{3}/2 = 0,87a$  (це половина діагоналі куба зі стороною  $a$ ) розташовані вісім куль у комірці. Це найменша віддаль між центрами куль у вершинах. Звідси виходить, що для ОЦК пакування к.ч. = 8, а к.м. – куб. Однак від тієї ж кулі на віддалі  $a$  знаходиться ще шість споріднених куль (тобто із зазначеними координатами) у шістьох комірках, які прилягають до даної. Оскільки віддалі  $0,87a$  та  $a$  близькі (різниця 13%), то часто к.ч. для ОЦК пакування пишуть як суму  $8+6=14$ , де 8 стосується ближчої, так званої *координаційної сфери*, а 6 – наступної (радіуси сфер відповідно  $0,87a$  і  $a$ ).

Інша різновидність щільного пакування утворюється, якщо перший шар  $A$  має симетрію квадрата, як і відповідний шар ОЦК пакування, але кулі в ньому торкаються одна одної (рис. 3.8).

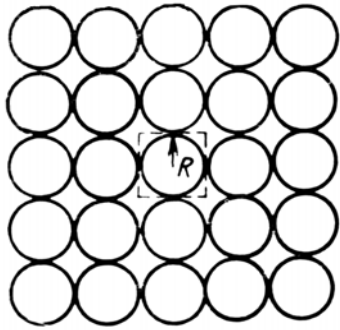


Рис. 3.8. Площина (001) ПК пакування

Центри куль у всіх наступних шарах лежать над центрами першого. Очевидно, що елементарною коміркою такого пакування є примітивний куб. Для примітивного кубічного (ПК) пакування коефіцієнт компактності дорівнює 52%, тобто воно більш пухке, ніж усі попередні. Це пакування містить тільки один тип пор. Вони утворюються між чотирма кулями одного та чотирма кулями іншого шарів і мають координацію 8. Це значить, що на одну елементарну (примітивну) комірку припадає одна пора, що розташована в центрі комірки (на перетині просторових діагоналей куба). Найбільш щільно пакованою в цій структурі є площина куба (001). Кожна куля в ній (рис. 3.8) на найближчій віддалі  $2R$  оточена чотирма кулями цієї ж площини та двома кулями (1+1) верхньої та нижньої площин. Це дає для пакування к.ч. = 6 і координаційний многогранник – куб.

На закінчення зіставимо найбільш щільнопаковані площини трьох розглянутих кульових пакувань: (001) ГНП та (111) ГЦК (рис. 3.2), (110) ОЦК (рис. 3.7) і (100) ПК (рис. 3.8). Як видно з розташування куль у них, за найщільнішого пакування на площині формуються три щільнопаковані вузлові ряди, а при щільній – тільки два. Якщо при щільному пакуванні у просторі утворюються чотири щільнопаковані ряди  $\langle 111 \rangle$  – формується ОЦК пакування, а якщо три щільнопаковані ряди  $\langle 100 \rangle$  – примітивне кубічне.

### 3.3.3. Розташування пустот у кульових пакуваннях

Локалізація пустот у плоских шарах, окремі фрагменти пакувань із пустотами та деякі їхні характеристики розглянуто вище.

Для опису структур важливі також відомості про просторове розташування пустот у кульових пакуваннях. Уявлення про це дає рис. 3.9 *a-ж*.

Повна елементарна комірка ГНП-гексагональна призма (3.9 *a*) складається з трьох елементарних комірок із кутом  $\gamma = 120^\circ$ . Кожну з цих комірок можна розділити на дві однакові тригональні призми. Одна з них містить частинку на висоті  $c/2$ , інша – «порожня». Саме на ці шість частин (тригональних призми) розділено повну комірку на рис. 3.9 *a*. У кожній «порожній» (тобто в трьох через одну) призмі перебувають дві октаедричні пустоти. Положення однієї з них показано шляхом з'єднання лініями шести атомів із двох суміжних шарів. Одержаний октаедр ідентичний представленому на рис. 3.3 *б*. У центрі октаедра на перетині пунктирних ліній лежить центр октаедричної пори,

координати якої  $\left[ \left[ \begin{matrix} 2 & 1 & 3 \\ 3 & 3 & 4 \end{matrix} \right] \right]$ . Подібним чином можна визначити

положення другої пори в цій тригональній призмі. Вона розташована під першою, а її координати  $\left[ \left[ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 4 \end{matrix} \right] \right]$ . У повній комірці

3 «порожні» призми, тобто  $3 \times 2 = 6$  октаедричних пустот, стільки ж у ній частинок ( $3 \times 2 = 6$ ).

Частинки в шарі  $B$  (на висоті  $c/2$ ) у кожній другій тригональній призмі є вершинами тетраедрів. В одній із призми на рис. 3.9 *б* такий тетраедр виділено лініями, що з'єднують частинку у вершині з трьома частинками в площині (001). У цій же призмі можна вказати другий тетраедр, дзеркально симетричний першому щодо площини  $B$ . Для цього атом вершини слід з'єднати з трьома частинками площини основи призми. У цих двох фігурах містяться дві тетраедричні пустоти. Координати  $\left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 2 & 7 \\ 3 & 3 & 8 \end{matrix} \right] \right]$

і  $\left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 8 \end{matrix} \right] \right]$  визначають положення центрів відповідно «верхньої»

та «нижньої» пустот. Число таких пустот  $T_1$  у повній призмі

$3 \times 2 = 6$ . Однак на кожному з тригональних призм частково припадають також тетраедричні пустоти  $T_2$ , утворені трьома частинками шару  $B$  й однією частинкою з верхнього або нижнього шарів  $A$ . Центри цих пустот лежать на ребрах призм, які паралельні осі  $\bar{c}$  (рис. 3.9б). Тетраедри, що відображають ці пустоти, добре видно на прикладі «центрального»: для їхнього формування дві центральні частинки верхньої та нижньої гексагональних сіток з'єднують лініями з трьома частинками шару  $B$  всередині призми. Внаслідок утворюються два тетраедри із загальною гранню, що лежить у площині шару  $B$  призми. Координати центрів окреслених ними пустот  $T_2$ :  $\left[ \left[ 00 \frac{5}{8} \right] \right]$  і  $\left[ \left[ 00 \frac{3}{8} \right] \right]$  відповідно у верхньому та нижньому тетраедрах. Одна пустота  $T_2$  належить водночас шести тригональним призмам (див. «центральні»).

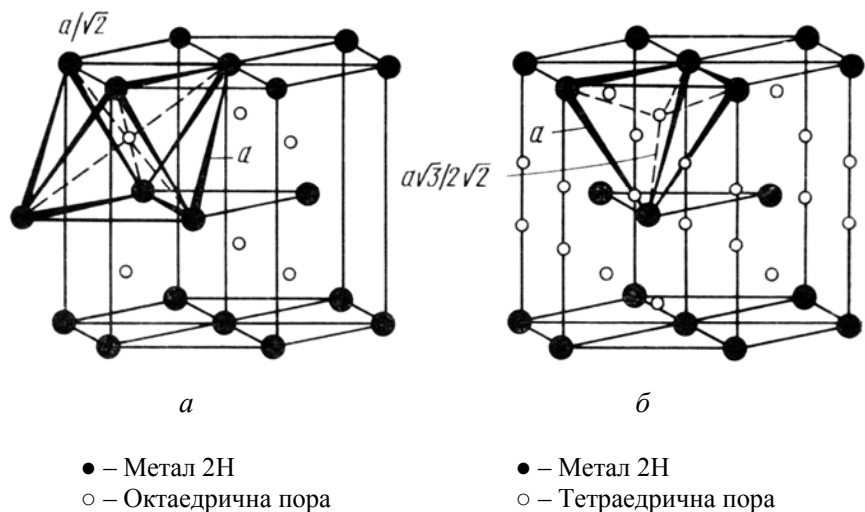


Рис. 3.9 (а, б). Пори в найщільніших пакуваннях

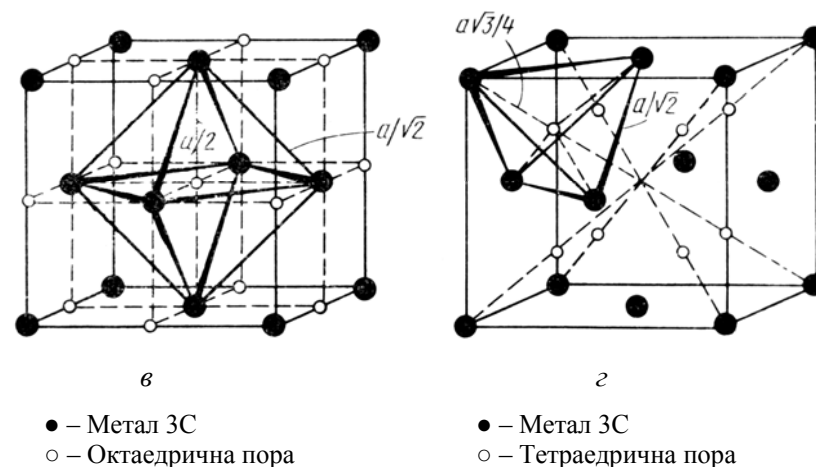


Рис. 3.9 (в, з). Пори в найщільніших пакуваннях. Символи 2H і 3C (а-з) означають дво- та тришарові пакування у ГНП і ГЦК структурах відповідно

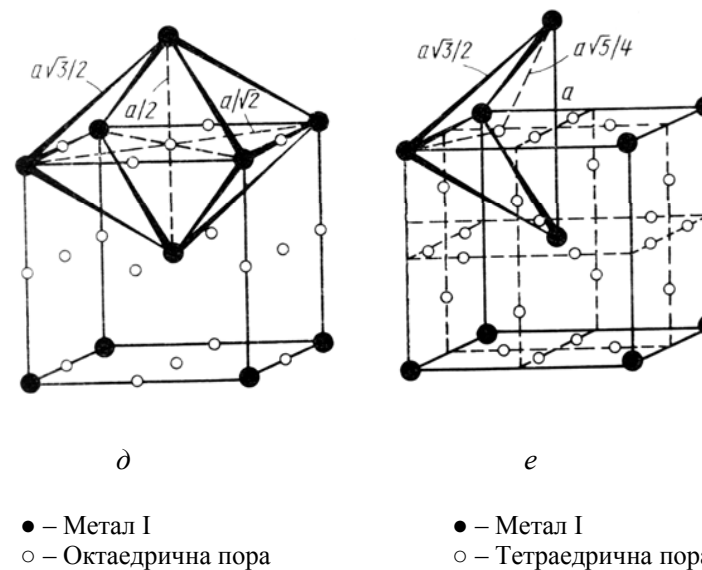


Рис. 3.9 (д, е). Пори в щільних пакуваннях



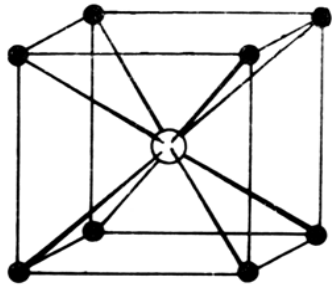


Рис. 3.9 (ж). Пори в щільних пакуваннях

ж

- – Метал
- – Кубічна пора

Отже, з трьох «верхніх» і трьох «нижніх» пустот, локалізованих на ребрах тригональної призми, на одну таку призму припадає  $3 \cdot \frac{1}{6} + 3 \cdot \frac{1}{6} = 1$  порожнеча, а на всю гексагональну призму (на повну елементарну комірку) –  $6 \times 1 = 6$  порожнеч  $T_2$ . З урахуванням розглянутих шести порожнеч  $T_1$  це дає  $6 + 6 = 12$  тетраедричних порожнеч, тобто вдвічі більше, ніж частинок у повній комірці – відповідно до того, що ми зазначали раніше під час побудови найщільніших пакувань.

Грунтуючись на детальному розгляді октаедричних і тетраедричних порожнеч ГНП, можна зрозуміти їхнє утворення та розташування в інших пакуваннях. На рис. 3.9 центри порожнеч позначені світлими кружками.

### 3.3.4. Пакування нерівновеликих куль

Для одержання таких пакувань кулі малих радіусів розміщують у порожнечі найщільніших і щільних пакувань із куль великого радіуса.

Реальні кристали, що утворюються за принципом пакувань нерівновеликих куль, характеризується переважно іонними зв'язками. Оскільки іонний зв'язок не направлений, то структура таких кристалів визначається, головним чином, геометричними факторами, а саме відносним числом різних іонів і їхніми радіусами.

Розглянемо ці питання більш детально, використовуючи, як і раніше, кульові моделі кристалічних структур.

## 3.4. Особливості структури іонних кристалів

За сучасними уявленнями, іонні кристали утворені частинками, зчеплення яких зумовлено *переважно* іонними зв'язками. Кристали можуть бути побудовані як із одноатомних, так і з багатоатомних іонів. Типовими прикладами першого типу є кристали галогенідів і лужно-земельних металів, які утворені позитивно зарядженими іонами металу та негативно зарядженими іонами галогену. У цих іонних кристалах аніони розташовані за законами найщільнішого чи щільного пакувань, а катіони заповнюють порожнечі в них (розділ 3.3). В іонних кристалах другого типу одноатомні катіони зазначених металів зчеплені зі скінченними чи нескінченними аніонними фрагментами. Скінченні фрагменти складаються з декількох атомів і переважно є кислотними залишками, як, наприклад, у нітратах, сульфатах чи карбонатах. Кислотні залишки можуть об'єднуватися в безкінечні ланцюжки, шари чи утворювати трьохвимірний каркас, у порожнечах якого розташовуються катіони (як, приміром, у силкатах). Внаслідок об'єднань таких фрагментів із катіонами формуються кристали з відповідними просторовими координаціями (розділ 3.4.2). Вельми важливе місце серед останніх посідають кристали, що містять молекули води.

Розглянемо деякі особливості іонних структур обох типів.

### 3.4.1. Геометричні межі стійкості іонних структур

Як ми зазначали (розд. 3.3.4), геометрія взаємного розташування іонів і компактність структури залежать від *розмірного фактора* – співвідношення іонних радіусів – і стехіометрії кристала.

Іон, який поміщують у кристалографічну порожнечу, зазвичай має заряд, полярний заряду іонів пакування, що його оточують. Якщо він має позитивний заряд (як у більшості випадків), то в порожнечі опиниться катіон радіуса  $r_A$ , а навколо нього – аніони радіуса  $r_B$ . Така структура стійка в електричному плані, якщо кожний іон дотикається тільки до іонів протилежного знака. Для цього розмір катіона повинен бути не меншим від розміру пус-

тоти, яку він займає. Нехай у структурі на основі найщільнішого пакування кулі, що утворюють пустоти, дещо розсунуті щодо їх положень при незайнятій пустоті.

Таку ситуацію зображає рис. 3.10 а, на якому показано переріз к.м. для катіона в октаедричній пустоті з к.ч. = 6. За зменшення розміру катіона, який розміщується в пустоті, пакування ущільнюється. У положенні, коли аніони, що контактують із катіоном, торкнуться один одного (рис. 3.10б), буде справедливим (рис. 3.11):

$$2(r_A + r_B) = 2r_B \sqrt{2}, \text{ звідки } r_A/r_B = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

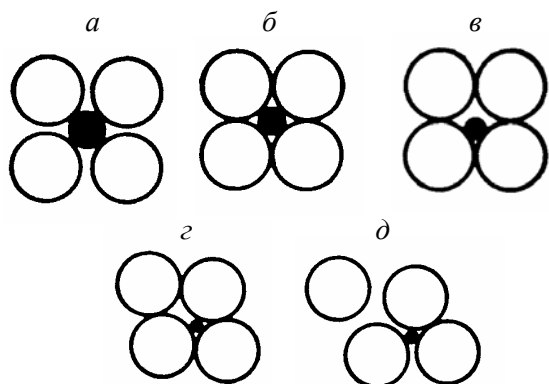


Рис. 3.10. До стійкості іонних структур

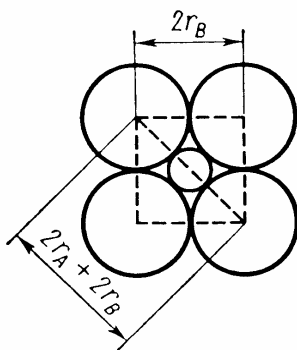


Рис. 3.11. Схема для розрахунку межі стійкості структур

Значення  $r_A/r_B = 0,41$  визначає нижню межу стійкості цієї структури. За подальшого зменшення  $r_A$  частина аніонів втратить контакт із катіоном, вони будуть стикатися тільки між собою, а отже – відштовхуватися (рис. 3.10 в). Унаслідок цього структура втратить стійкість, а іони перегрупуються так, щоб знову забезпечувалося стикання іонів різних знаків (рис. 3.10 г, д). При цьому к.ч. зменшується. Якщо врахувати наявність над пустотою іонів верхнього (або нижнього) шарів, то з рис. 3.10 д видно, що в результаті перегруповування к.ч. = 4. Таким чином, при новому співвідношенні розмірів різнойменних іонів електрична стійкість пакування забезпечується тільки під час розміщення катіона в тетраедричну пустоту. Розрахунок для ситуації, як на рис. 3.11, та з тетраедричним оточенням, дає для нижньої межі стійкості структури  $r_A/r_B = 0,22$ . Під час збільшення розміру катіона також відбувається зміна к.ч. структури, але в бік більших значень.

Залежність структури, а отже, к.ч. і типу к.м., хімічної сполуки від відношення  $r_A/r_B$  вперше встановив Магнус. Відповідно до *правила Магнуса*, що менший катіон, то менше його к.ч. щодо аніона. Ці залежності показано на рис. 3.12, а межі стійкості різних типів іонних структур, розраховані за розглянутим підходом, подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Межі стійкості іонних структур

$r_A/r_B$	К.ч.	К.м.
0 – 0,15	2	Гантель
0,15 – 0,22	3	Трикутник
0,22 – 0,41	4	Тетраедр
0,41 – 0,73	6	Октаедр
0,73 – 1,0	8	Куб

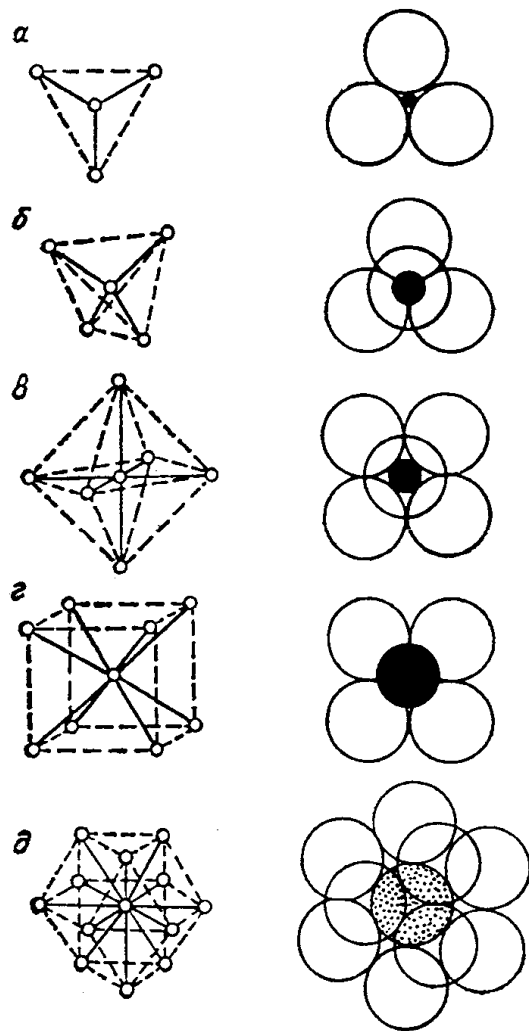


Рис. 3.12. До правила Магнуса:

- а) к.ч. = 3,  $r_A/r_B = 0,155$ ; б) к.ч. = 4,  $r_A/r_B = 0,225$ ;  
 в) к.ч. = 6,  $r_A/r_B = 0,414$ ; з) к.ч. = 8,  $r_A/r_B = 0,732$ ;  
 д) к.ч. = 12,  $r_A/r_B = 1$

Координаційні числа для більшості іонних кристалів дорівнюють 8, 6 або 4. Так, найбільш щільне пакування, для якого вісім аніонів розташовуються у вершинах куба і торкаються один одного, а катіон лежить у центрі куба, досягається, якщо  $r_A/r_B = 0,73$ . Такому розташуванню іонів при стехіометрії АВ відповідає, наприклад, структура  $CsCl$  (просторова група  $Pm\bar{3}m$ ). Серед іонних кристалів типу  $AB_2$  найбільш простою є структура флюориту  $CaF_2$  ( $r_A/r_B = 0,78$ ). Іони фтору лежать у вершинах і центрах граней елементарної ГЦК комірки, а іони кальцію займають позиції в чотирьох із восьми октаедричних пор. Координаційне число для іонів кальцію 8, для іонів фтору – 4. Координаційний многогранник, як і для  $CsCl$ , куб.

Розмірному фактору  $\sim 0,4$  відповідає к.м. октаедр. При стехіометрії АВ утворюється найщільніше пакування структура з усіма зайнятими октаедричними порами. Прикладом є структура  $NaCl$ . К.ч. для іонів різного сорту 6. Для такої ж стехіометрії АВ, але за  $r_A/r_B \cong 0,22$ , реалізується структура типу сфалериту  $ZnS$  із найщільнішим пакуванням і наполовину зайнятими тетраедричними порами; к.м. є тетраедр.

За таким же принципом формуються переважно і структури інших іонних кристалів: іони більшого радіуса  $r_B$  (аніони) утворюють щільне або найщільніше пакування, а іони меншого радіуса  $r_A$  (катіони) займають пори між аніонами.

### 3.4.2. Поліедричний метод зображення структурних типів

Як це впливає з поданого вище матеріалу, для відносно простих структур моделювання за допомогою кульових пакувань є адекватним і наочним, а з такого наближення можна добути чимало структурних і кристалохімічних даних. Однак у випадку більш складних кристалів, а надто – з комплексними аніонами кульові моделі дають досить обмежену інформацію. Особливо коли йдеться про розташування катіонів і їхні к.ч., за якими часто розрізняють структури.

Видатний американський хімік і кристалограф Лайнус Полінг, лауреат Нобелівської премії за роботи в галузі структурної кристалографії, запропонував зображати кристалічні структури за допомо-

гою поліедрів. Для цього центри аніонів, які оточують катіон, з'єднують лініями. Внаслідок утворюється многогранник, число вершин якого дає к.ч. катіона, а просторовий розподіл многогранників наочно показує взаємне розташування катіонів. За словами радянського кристалографа академіка Н. В. Белова, метод Полінга «...фіксує увагу глядача на двох сортах пустот найщільнішого пакування й узорах їхнього заселення». У двох основних найщільніших пакувань такими поліедрами є октаедри й тетраедри та катіони в них із координаційними числами 8 і 4 відповідно (рис. 3.13 а, б).

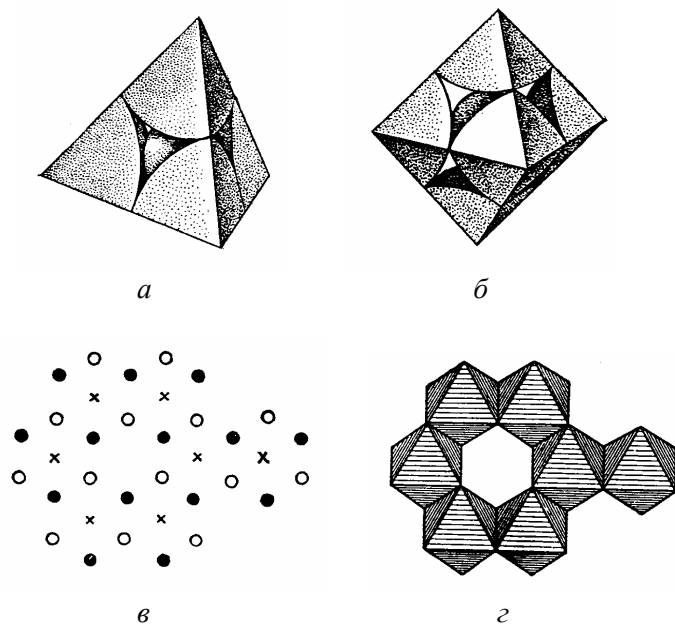


Рис.3.13. Типи катіонних многогранників – тетраедрів (а) й октаедрів (б) – у найщільніших пакуваннях і перехід до поліедричного зображення структури  $\alpha - Al_2O_3$  (в, з)

Розглянемо поліедричне зображення структури  $\alpha - Al_2O_3$  (корунду), яка ґрунтується на найщільнішому пакуванні іонів

кисню. На рис. 3.13 в чорними та білими точками (для спрощення замість кульок) показано іони кисню у двох суміжних шарах, а хрестиками – катіони алюмінію в октаедричних пустотах. Як бачимо, аналізувати розташування частинок тут нелегко. На рис. 3.13 з показано цю ж сполуку, однак центри іонів кисню обох шарів з'єднано прямими лініями. Це дає наглядне зображення аніонних октаедрів. Поліедри, що заселені катіонами, відзначають штрихуванням, незайняті – залишають без штрихування.

Тому в цій структурі в кожному ряді октаедрів два з трьох заселені. При  $n$  іонах кисню є  $n$  октаедричних пустот (розд.), із яких  $2/3n$  зайняті катіонами. Це дає для складу сполуки формулу  $2nAl \cdot 3nO$  або  $Al_2O_3$ .

До цього можна додати, що за радіусу кисневого іона  $O^{2-} = 1,35 \text{ \AA}$  розмір октаедричної пустоти  $1,35 \text{ \AA} \times 0,41 = 0,56 \text{ \AA}$ . Тому природно, що в таких пустотах легко розміщуються іони  $Al^{3+}$ , радіус яких  $0,57 \text{ \AA}$ .

М. В. Белов довів, що за принципом найщільнішого пакування формуються також кристали надто складних сполук. Це йому вдалося завдяки відкриттю форм координаційних многогранників із к.ч., що зустрічаються рідко (рис. 3.14). За їхньою допомогою Белов установив кристалічні структури дуже важливих мінералів (зокрема силікатів, із яких складено близько 90 % мінералів і гірських порід земної кори) і загальні закономірності їхньої будови.

Поліедричний метод нині переважно застосовують для опису структурних типів, а не окремих структур. Ребра тетраедрів, октаедрів й інших многогранників беруть однаковими, а самі ці структури – неспотвореними, хоча насправді вони часто відрізняються від правильних форм. Тому масштаб моделі тільки приблизно відповідає відносним розмірам віддалей між частинками в структурі.

Під час опису більшості кристалічних структур у розд. 3.6 поряд із кульовим даються і поліедричне зображення.

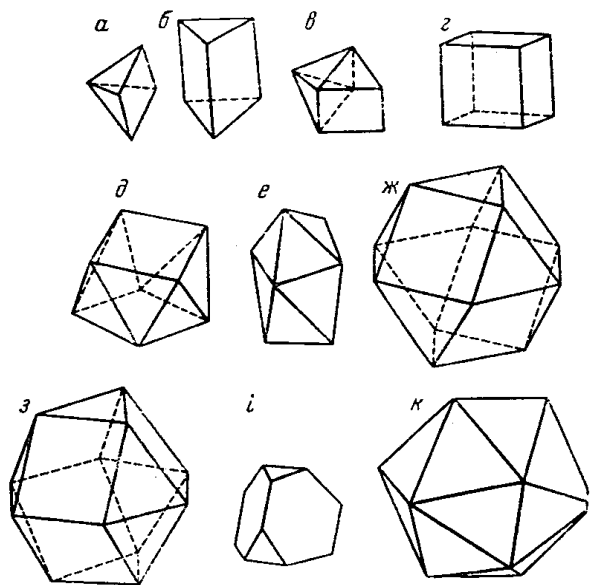


Рис. 3.14. Многогранники Белова

### 3.4.3. Поляризація іонів

У табл. 3.3 подано співвідношення  $r_A/r_B$  для низки сполук із числа лужногалоїдних кристалів (ЛГК). За винятком трьох сполук у дужках, їм властива структура типу  $NaCl$ . Це значить, що вони мають к.ч.=6, а значення  $r_A/r_B$  повинні лежати в межах від 0,41 до 0,73 (табл. 3.2). Як бачимо, ЛГК від  $NaJ$  до  $KCl$  добре відповідають цим вимогам.

Таблиця 3.3

Відношення  $r_A/r_B$  для ЛГК із різною структурою

Сполука	NaJ	LiF	KJ	KBr	KCl
$r_A/r_B$	0,45	0,51	0,60	0,68	0,73
Сполука	(CsJ)	RbCl	(CsBr)	(CsCl)	KF
$r_A/r_B$	0,75	0,82	0,84	0,91	1,00

Узгоджуються з межами стійкості й структури  $CsJ$ ,  $CsBr$  і  $CsCl$ , для яких значення  $r_A/r_B > 0,73$ . Ці ЛГК кристалізуються в структурі типу  $CsCl$  з к.ч. = 8, для якого геометричний фактор лежить в інтервалі від 0,73 до 1,0 (табл. 3.2). Отже, характеристики структур реальних кристалів добре відповідають таким, які одержані з геометричних модельних уявлень про них як про пакування нерівновеликих сферичних частинок (куль).

Однак решті сполук у табл. 3.3 зі співвідношеннями  $r_A/r_B > 0,73$  властива структура  $NaCl$ , а не структура  $CsCl$ . Вони мають менше к.ч., ніж повинні мати, виходячи тільки з геометричних співвідношень. Ця обставина показує, що, крім геометричного, є інший фактор, який визначає структуру низки кристалів. Цей фактор – поляризація іонів.

У кристалах іони зазнають впливу електричних полів один одного. Під час взаємодії двох ізольованих іонів різного знака (рис. 3.15 а) позитивно заряджений катіон буде відштовхувати ядро аніона та притягувати до себе його зовнішні електрони. Це може зумовити в аніоні зміщення центру тяжіння від'ємного заряду відносно центру тяжіння позитивного заряду та його переміщення в бік катіона на деяку віддаль  $d$  (рис. 3.15 б). Внаслідок аніон поляризується, а його форма відхиляється від кульоподібної.

В ізольованій іонній молекулі поляризаційна дія спрямована в один бік і спричиняє зменшення віддалі між центрами взаємодіючих іонів. Ця віддаль зменшується порівняно з величиною, що дорівнює сумі табличних іонних радіусів  $r_A + r_B$ . У кристалічній ґратці на один аніон діє декілька катіонів. Тому деформація аніона може відбутися за декількома симетричними напрямками (рис. 3.15 в).

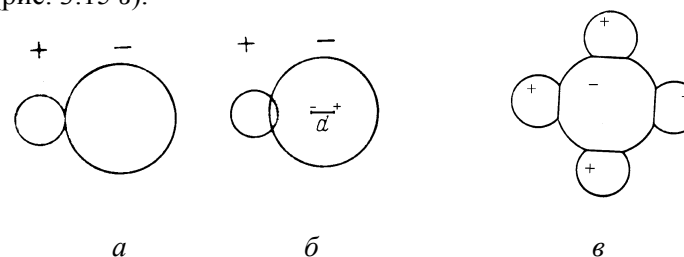


Рис. 3.15. Взаємодія двох ізольованих іонів (а, б) і поляризація іонів у кристалі (в)

Установлено такі основні закономірності поляризації іонів.

1. Аніон поляризується тим більше, що він більший. (У більшості аніонів зовнішні орбіти екрановані від ядра забудованими оболонками, у зв'язку з чим легко поляризуються.)

2. Катіони поляризуються дуже слабо та можуть чинити значну поляризаційну дію. Цей ефект тим більший, що менший радіус і що більший заряд катіона. (У малому катіоні заряд сконцентрований на меншій поверхні, ніж у катіоні більшого радіуса.)

3. Що ближча електронна оболонка катіона до оболонки атома благородного газу, то слабкіші для нього поляризаційні ефекти. (Наприклад, катіони  $Ag^+$  або  $Cu^+$  із 18-електронною зовнішньою оболонкою зумовлюють значно більш сильну поляризаційну дію на сусідні іони, ніж катіони  $Na^+$  чи  $Ca^{2+}$  із конфігурацією зовнішньої електронної оболонки  $n_e = 8$ , яка відповідає атому благородного газу.)

Спричинене поляризацією зменшення віддалі між іонами в кристалі може зумовити зміни к.ч. і типу структури. Відомим прикладом цього є зміни в галогенідах срібла  $AgF$ ,  $AgCl$ ,  $AgBr$  і  $AgJ$ . Про сильну поляризуючу дію катіона  $Ag^+$ , що міститься в них, уже йшлося, а зі збільшенням іонного радіуса в ряду аніонів  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  і  $J^-$  поляризованість збільшується від фтору до йоду. У табл. 3.4. подано обчислені та виміряні катіон-аніонні віддалі в зазначених галогенідах.

Таблиця 3.4

Поляризація іонів у галогідних сполуках срібла

Сполука Ag-B	Виміряна віддаль Ag-B, нм	Табличні значення $r_{Ag} + r_B$ , нм	Скорочення віддалі, %	Тип структури
AgF	0,246	0,246	0	NaCl
AgCl	0,277	0,294	5,8	NaCl
AgBr	0,288	0,309	6,8	NaCl
AgJ	0,299	0,333	10,8	ZnS сфалерит

Видно, що результатом поступового посилення поляризації та відповідного деформаційного скорочення міжіонних віддалей щодо обрхованих є перехід у сполуці  $AgJ$ , яка схильна до найбільшої поляризації, від структури типу  $NaCl$ , характерної для цих кристалів, до іншої (структури типу сфалериту, розд. 3.6.3) зі зменшенням к.ч. від 6 до 4.

Розглянуті поляризаційні ефекти є також причиною формування під час кристалізації низки лужно-галоїдних сполук із відношенням  $r_A/r_B = 0,73$  у невластивому їм структурному типі  $NaCl$  зі зменшенням к.ч. від 8 до 6 (табл. 3.3).

### 3.4.4. Вода в структурах іонних кристалів

В іонних структурах зазвичай немає нейтральних частинок. Винятком є вода й аміак завдяки малому об'ємові та полярності цих молекул.

Обидва атоми водню (протони) розташовані по один бік від атома кисню та глибоко входять у кисневий іон. Електронні хмари сусідніх частинок перекриваються, оскільки зв'язок між атомами в молекулі є проміжним між ковалентним й іонним (рис. 3.16 а). Ядро іона кисню зміщується з центра  $O$  в положення  $\bar{O}$  і заряди розташовуються за тетраедричною координацією: дві вершини мають позитивний заряд, а дві – негативний (рис. 3.16 б). Тому, хоча молекула води в цілому нейтральна, вона може діяти поляризаційно на навколишні молекули.

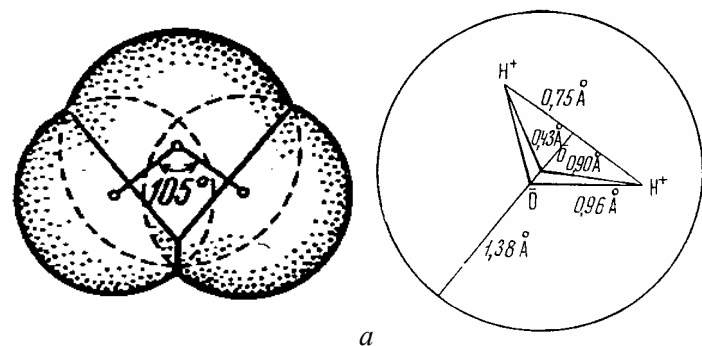


Рис. 3.16. Будова молекули води

Більшість кристалічних речовин розчиняється в різноманітних рідинах. Під час розчинення кристали руйнуються; це потребує затрати енергії, тобто розчинення є ендотермічний процес. Однак при цьому збільшується ентропія системи, оскільки завдяки рівномірному розподілу частинок обох речовин значно збільшується число мікростанів системи. Тому, хоча процес є ендотермічний, зміна енергії Гіббса системи під час розчинення є від'ємною, і процес відбувається самодовільно.

Однак під час розчинення у воді низки кристалічних речовин (приміром, гідроксиду натрію, карбонату калію, сульфату міді та ін.) спостерігаємо помітне зростання температури.

Кількість теплоти, яку поглинено (або виділено) під час розчинення одного моля речовини, називають *теплотою розчинення* цієї речовини.

Теплота розчинення є від'ємною, якщо під час розчинення теплоту поглинено, і додатною – якщо виділено (екзотермічний процес). Так, теплота розчинення нітрату амонію – 26,4 кДж/моль, а гідроксиду калію + 55,6 кДж/моль (значення теплот розчинення змінюються залежно від температури та кількості розчинника; зазначені величини подано для 18-20 °C і значної кількості води: 1 моль речовини на 200-800 молів води).

Виділення енергії під час розчинення кристалів показує, що водночас із розчиненням відбувається супутній процес, за якого як теплоту виділено більше енергії, ніж витрачено на руйнування кристалічної ґратки. На сьогодні надійно встановлено, що під час розчинення багатьох кристалічних речовин їхні частинки (іони, молекули) зв'язуються з молекулами розчинника та утворюють сполуки, що називають *сольватами* (від латинського *solvere* – розчиняти). Якщо розчинником є вода, їх називають *гідратами*, а процес їхнього утворення – *гідратацією*.

Отже, процес розчинення кристалів – ендотермічний, а утворення гідратів – екзотермічний. Оскільки загальний тепловий процес розчинення дорівнює алгебраїчній сумі теплових ефектів окремих процесів, то він може бути як додатним, так і від'ємним.

Природа хімічного зв'язку в сольватах може бути різною. Так, під час розчинення іонних кристалів молекули розчинника притягуються до іона силами електростатичного притягання. Це випадок іон-дипольної взаємодії. Окрім того, реалізується і так

зване донорно-акцепторне притягання. Тут іони розчиненої речовини є акцепторами, а молекули розчинника – донорами електронів. Таку взаємодію насамперед спостерігаємо для розчинників, молекули яких мають неподілені електронні пари, наприклад, для води чи аміаку.

Гідрати переважно є нестійкими сполуками. У багатьох випадках вони розкладаються вже під час випаровування розчинів. Однак чимало гідратів настільки міцні, що під час виділення (кристалізації) розчиненої речовини вода входить до її кристалів. Кристалічні речовини, до хімічного складу яких входять молекули води, називають *кристалогідратами*, а вода в них – *кристалізаційною*.

Дослідження внутрішньої структури кристалів показало, що характер зв'язку молекул води з іонами може бути різним (навіть для молекул води в межах одного кристалогідрату). Молекули води можуть зв'язуватися як із катіонами, так і з аніонами. Вони можуть також перебувати в проміжках між іонами чи іонними шарами та взаємодіяти одночасно з декількома іонами.

У багатьох структурах молекули води координуються навколо катіонів і створюють гідратні оболонки, розмір яких значно перевищує катіон (наприклад,  $Al^{3+} - 0,57 \text{ \AA}$ , а  $Al(H_2O)_6^{3+} - 3,3 \text{ \AA}$ ). Комплекси такого типу називають *аквокатіонами*. За своїми розмірами вони наближаються до аніонів і здатні утворювати порівняно прості структури. Воду, яка пов'язана з іонами в стехіометричних кількостях і займає певну позицію в кристалічній структурі, називають *координаційною*.

Як ми зазначали, зв'язок з іонами відбувається переважно завдяки донорно-акцепторній та (чи) іон-дипольній взаємодії.

Під час взаємодії з катіонами молекули води переважно орієнтуються до них своїми атомами кисню. Вони утворюють при цьому донорно-акцепторний зв'язок, виконуючи роль донора електронів за рахунок своїх неподілених електронних пар. Взаємодія посилюється завдяки поляризуючій дії катіона на молекули води. Цьому сприяє малий розмір і більш високий заряд катіона. Так, солі натрію проявляють більшу тенденцію до утворення кристалогідратів, ніж солі калію, рубідію чи цезію. Координаційні числа, що визначають число молекул води навколо

катиона, неоднакові для різних катіонів і типів структур. На рис. 3.17 показано моделі аквокатіонів літію  $Li^+ \cdot 4H_2O$  і магнію  $Mg^{2+} \cdot 6H_2O$ . Іон літію оточений чотирма молекулами води. Вони розташовані по вершинах правильного тетраедра, в центрі якого перебуває  $Li^+$  (на рис. 3.17 а не показано одну молекулу води, яка закриває іон літію зверху). Іон  $Mg^{2+}$  оточений шістьма молекулами води, що розташовані по вершинах правильного октаедра (на рис. 3.17 б не показано п'ять та шосту молекулу води, що лежать над і під іоном магнію).

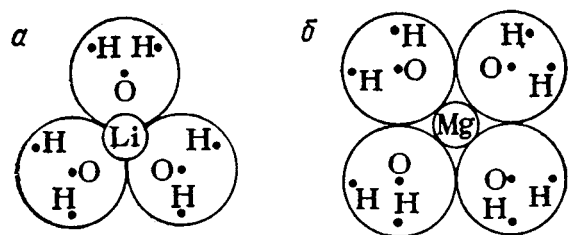


Рис. 3.17. Розташування іонів металу та молекул води в аквокатіонах  
а –  $Li(H_2O)_4^+$  та б –  $Mg(H_2O)_6^{2+}$

Для  $Be^{2+}$  та  $Li^{4+}$  к.ч. = 4. Найбільш поширені гексагідрати іонів  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  та  $Ni^{2+}$ . Для  $Sr^{2+}$  відомо к.ч. = 8, а для  $Nb^{3+}$  максимальне значення к.ч. = 9.

Іони перехідних металів менш схильні до утворення гідратів, ніж катіони з електронною оболонкою типу благородних газів. Молекули води утворюють певні координаційні многогранники, що повернуті до центрального катіона своїми від'ємними полюсами (як, наприклад, на рис. 3.17).

Склад кристалогідратів відображають формулами, що показують, яка кількість кристалізаційної води міститься в них. Наприклад, формули  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  та  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  означають, що кристалогідрати сульфату міді (мідний купорос) та сульфату натрію (глауберова сіль) містять на моль солі відповідно п'ять і десять молей води.

Прикладами інших солей, які містять координаційну воду, пов'язану з катіоном, є  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Відомі також сполуки, де з водою координуються аніони. Гептагідрати сульфатів  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  та  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  містять по одній молекулі води, що пов'язана з аніоном.

Окремо виділяють так звану «граткову» воду; вона наявна у кристалі в стехіометричних кількостях і також займає строго визначені структурні позиції. Однак часто вона не пов'язана ні з катіоном, ні з аніоном, наприклад,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Граткова вода переважно міститься в кристалогідратах із великою кількістю молекул води, таких як галуни  $MeMe''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (тут  $Me' - K^+, Na^+, NH_4^+, Me'' - Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ), де тільки шість молекул води пов'язані октаедрично з катіонами.

Міцність зв'язку між речовиною та кристалізаційною водою в кристалогідратах значно різниться. До особливо нестійких належать кристалогідрати солей, в яких кількість води значно перевищує кількість власне солі. Їх називають *тектогідратами*. Більшість із них втрачають кристалізаційну воду за невисоких температур. Типовими прикладами є  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 27H_2O$  (стійкий до  $9,5^\circ C$ ) та  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (стійкий до  $32,4^\circ C$ ). У першому випадку кристали мають структуру льоду. Іони  $Al^{3+}$  і  $SO_4^{2-}$ , які входять у гратку цих кристалів, додатково посилюють полярність молекул води, що взаємодіють з ними. Внаслідок посилюється дія цих молекул на наступні молекули води і т. д. У цілому це настільки стабілізує структуру за складом близьку до льоду, що вона руйнується тепловим рухом не за  $0^\circ C$ , а за  $9,5^\circ C$ . Прозорі кристали соди  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  легко «вивітрюються» – гублячи кристалізаційну воду вже за кімнатної температури; вони стають тьмяними та поступово перетворюються в порошок.

Часто сполуки утворюють кристалогідрати з різною кількістю кристалізаційної води. Кристалогідрат із найбільшим вмістом води стійкий лише за відносно низьких температур, а з підвищенням температури розкладається й утворює менш гідратовані



ний продукт. Так,  $CaCl_2$  утворює чотири кристалогідрати. Найбільш багатий на воду гексагідрат  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  стійкий до  $30,1^\circ C$ . За цієї температури він плавиться у своїй кристалізаційній воді. Від  $30,1$  до  $45,1^\circ C$  стійкий тетрагідрат  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ , а далі до  $175,5^\circ C$  – дигідрат  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Вище цієї температури існує моногідрат  $CaCl_2 \cdot H_2O$ , який повністю зневоднюється тільки вище  $250^\circ C$ ; при цьому він частково розкладається з утворенням  $CaO$  та  $HCl$ .

Енергія зв'язку води в кристалогідратах може бути вельми значною. Уявлення про це дає кількість теплоти, що, як ми зазначали, виділяється під час їхнього утворення. Так, під час формування  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  виділяється  $22,1$  ккал/моль,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  –  $18,67$  ккал/моль,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  і  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  відповідно  $6,16$  і  $2,04$  ккал/моль (солі). Під час утворення кристалогідрату з безводної солі та водяних парів кількість виділеної теплоти буде більшою за теплоту конденсації водяних парів, яка для  $250^\circ C$  становить  $10,52$  ккал/моль.

Координаційна вода не виділяється з кристала без руйнування його кристалічної структури. Так, у вищенаведеному прикладі дегідратації  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  кожен наступний кристалогідрат із меншою кількістю води (тобто стійкий за більш високих температур) має іншу кристалічну структуру, ніж попередній.

В іонних кристалах є ще один тип води, що різко відрізняється від кристалізаційної. Це так звана *вільно пов'язана* чи *цеолітна вода*. Молекули вільно пов'язаної води займають переважно випадкові позиції в пустотах структури чи розташовуються поміж шарами в кристалах шарового типу. Прикладом кристалів, що можуть мати воду тільки в пустотах, є *цеоліти* – гідратовані алюмосилікати натрію й силікати кальцію та натрію. У великих пустотах поміж тетраедрами  $SiO_4$ , які дотикаються вершинами, розташовуються вільні (поляризаційно слабо пов'язані) молекули води, кількість яких постійно змінюється залежно від вологості навколишнього середовища. Окрім води, легко ввести в пустоти цеолітів (шляхом адсорбції із відповідних середовищ) і де-

які інші рідини або гази з невеликими розмірами молекул, наприклад  $C_2H_5OH$ ,  $NH_3$  та  $CO_2$ . Уже за слабкого нагрівання поглинуті молекули виводяться із цеоліту, причому його структура, як і під час їхньої адсорбції, не змінюється.

Вільно пов'язана вода є в деяких інших силікатах і гідратах. Наприклад, у кристалах  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  кожен іон  $Cu^{2+}$  оточений за тетраедром чотирма молекулами води, тобто  $4/5$  усіх молекул води є координаційними (і утворюють аквокатіон), а  $1/5$  – вільно пов'язаними. Останні перебувають у структурних пустотах, і кожна молекула межує з двома аніонами  $SO_4^{2-}$  та двома молекулами води з внутрішньої координаційної сфери.

В іонних кристалах існує також *конституційна вода*, що присутня як гідроксильні групи. Прикладами таких структур є  $Ca(OH)_2$ , брусит  $Mg(OH)_2$  (має шарувату структуру типу  $CdJ_2$ ), гідраргіліт  $Al(OH)_3$  (розд. 3.6.3) та деякі інші солі та кислоти. У цих структурах не можна виділити власне молекули води. Однак нагрівання призводить до руйнування структури та втрати конституційної води, причому внаслідок хімічних реакцій у кристалі виділяються (десорбуються) саме молекули води, звідки й назва.

Зрозуміло, що кристали з конституційною водою, як і цеоліти, не є кристалогідратами.

### 3.5. Ізоморфізм і поліморфізм

#### 3.5.1. Ізоморфізм

Німецький учений Е. Мітчерліх у 1819 р. установив, що кристали чотирьох різних, але однакових за співвідношенням компонент, речовин ( $KH_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$ ,  $(NH_4)H_2PO_4$  та  $(NH_4)H_2AsO_4$ ) мають однакову зовнішню форму та майже однакові кути між аналогічними гранями. Різниця у величинах кутів не виходила за межі  $2-6'$ . Наявність у різних сполук однакової форми за майже рівних кутів між гранями було названо *ізоморфізмом* (від грецьк. *isos* – рівний і *morphe* – форма).

Ізоморфізм виявився широко поширеним як серед мінералів, так і серед кристалів, одержаних штучно. Відомі, наприклад, чи-

сленні ізоморфні сульфати, селенати чи карбонати, що кристалізуються в тригональній сингонії.

Спочатку вважали, що ізоморфізм характерний для хімічно-споріднених речовин. Однак надалі було відкрито ізоморфні ряди сполук, які відрізнялися за хімічним складом. Тривалий час необхідним фактором прояву ізоморфізму вважали ізоstrukturність кристалів. Тобто однакова зовнішня форма ізоморфних кристалів є наслідком ідентичної будови. Згодом було знайдено ізоморфні речовини, які не були ізоstrukturними. У зв'язку з цим у фахових словниках, підручниках й інших довідкових матеріалах різних років видання можна знайти неоднакові визначення ізоморфізму, які, втім, були коректними на свій час.

Сучасна кристалофізика та кристалохімія розглядають як ізоморфні кристали, так і ізоморфізм як *явище*. Ізоморфними є кристали з однаковими атомно-кристалічною будовою, зовнішнім огрануванням, хімічною формулою (за співвідношенням компонент) і типом хімічного зв'язку. А ізоморфізм як явище – це пов'язана з існуванням ізоморфних кристалів здатність різних атомів, іонів і їхніх сполучень заміщувати один одного в кристалічній ґратці з утворенням кристалів змінного складу (ізоморфних сумішей, твердих розчинів). У кристалічних структурах частинки можуть взаємно заміщуватися, якщо мають близькі розміри, будову та однотипні сили зв'язку.

Якщо заміщення одних частинок іншими відбувається у будь-яких кількісних співвідношеннях із утворенням неперервного ряду проміжних сполук від 100 % однієї речовини до 100 % іншої, ізоморфізм називають *цілковитим (повним)*. Наприклад, такий неперервний ряд сполук утворюється між  $MgCO_3$  і  $FeCO_3$ .

Іонний радіус  $Mg^{2+}$  –  $0,74 \text{ \AA}$  дуже близький до іонного радіуса

$Fe^{2+}$  –  $0,80 \text{ \AA}$ . Загальну формулу проміжних сполук записують як  $(Mg, Fe)CO_3$ , де кома, що розділяє хімічні знаки  $Mg$  і  $Fe$ , означає, що обидва елементи заміщують один одного. За перевагою того чи іншого компонента формули проміжних сполук записують як:  $MgCO_3 - (Mg, Fe)CO_3 - -(Fe, Mg)CO_3 - FeCO_3$ .

У цьому ізоморфному ряді  $MgCO_3$  і  $FeCO_3$  є крайніми членами.

У першій проміжній сполуці  $Mg$  переважає над  $Fe$ , а в другій –  $Fe$  над  $Mg$  (компонент, який переважає, записують спочатку, а компоненти, що заміщуються, – у круглі дужки). Іншим прикладом повного ізоморфізму є кристали галунів  $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$ .

У них одновалентні іони  $K^+$  можуть у будь-якій кількості заміщуватися іонами  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$  та іншими, що мають кристалохімічний радіус, приблизно однаковий із іонами  $K^+$ , а тривалентні іони  $Al^{3+}$  – тривалентними іонами  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  й ін., радіус яких близький до іонного радіусу  $Al^{3+}$ . Різниця в іонних радіусах частинок, які взаємно заміщуються, не може перевищувати 10-15 %.

Крім повного (цілковитого) ізоморфізму з утворенням твердих розчинів за будь-яких співвідношень компонентів, можливий *обмежений* (за концентраціями) ізоморфізм. Прикладами обмеженого ізоморфізму є сполуки  $BaSO_4$  і  $KMnO_4$  або  $ZnS$  (сфалерит), в якому тільки до 20 %  $Zn$  можна замінити іонами  $Fe$ .

Розрізняють *ізовалентний* і *гетеровалентний* ізоморфізм. У першому випадку атоми, іони чи їхні угруповання мають однакову валентність; наприклад, як  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$  чи  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  або  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  у сполуках, які наведено вище. У другому випадку валентність частинок, які заміщуються, різна. Так, під час утворення змішаних кристалів  $FeCO_3 - ScBO_3$  відбувається заміщення  $Fe^{2+}$  на  $Sc^{3+}$  і водночас  $C^{4+}$  на  $B^{3+}$ ; при цьому формальні валентності виявляються компенсованими. За гетеровалентного ізоморфізму вельми важливою є близькість розмірів частинок, які заміщуються; за відсутності певного іону заряд компенсується утворенням *вакансії* у структурі.

Ізоморфізм широко поширений у природі. Більша частина мінералів – ізоморфні суміші складного змінного складу. Рідкі та розсіяні елементи входять до гірських порід і руд як ізоморфні домішки.

Ізоморфне заміщення використовують під час синтезу кристалів, коли введенням малих домішок значно змінюють або створюють нові властивості. Так, введенням домішок  $Cr^{3+}$  у корунд  $Al_2O_3$  чи  $Nd^{3+}$  у гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  перетворюють їх у актив-

не середовище для квантових генераторів. Уведення ізоморфних домішок породжує унікальні функціональні можливості багатьох кристалічних матеріалів сучасної техніки – напівпровідників, феритів, п'єзо- та сегнетоелектриків, ін. Ізоморфні домішки надають нових властивостей (колір, заломлення світла) ювелірним кристалам.

### 3.5.2. Поліморфізм

Здатність речовини існувати в декількох формах із різною кристалічною структурою та властивостями називають *поліморфізмом* (від грецьк. polymorphos – різноманітний). Кожна із таких форм є *поліморфною модифікацією*, що стійка за певних зовнішніх умов (температурі та тискові).

Поліморфізм відкрив у 1822 р. Е. Мічєрліх (він же дещо раніше відкрив ізоморфізм). Явище поліморфізму широко поширене. Воно властиве як простим кристалічним речовинам (алотропія), так і багатьом сполукам і сплавам.

Класичним прикладом поліморфізму є модифікації вуглецю: кубічна – алмаз і гексагональна – графіт, які різко відрізняються за властивостями. Графіт чорний, непрозорий, добре проводить електричний струм, є одним із найбільш м'яких матеріалів; алмаз прозорий, електричний струм не проводить, найбільш твердий із усіх відомих речовин. Сірка за одних умов кристалізується як ромбічні, за інших – як моноклінні кристали. Біле олово  $\beta$ -Sn, що має тетрагональну об'ємно-центровану кристалічну ґратку, – пластичний метал, а сіре олово  $\alpha$ -Sn (низькотемпературна модифікація) із алмазоподібною тетрагональною ґраткою – крихкий напівпровідник. Перетворення  $\beta$ -Sn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Sn пов'язане зі значною зміною об'єму (24 %) та зумовлює руйнування виробів (олов'яна чума).  $\text{CaCO}_3$  відомий у тригональній (кальцит) і ромбічній (арагоніт) модифікаціях. Кремнезем  $\text{SiO}_2$  має десять поліморфних модифікацій – приклади можна множити.

Незважаючи на давність відкриття, немає уніфікованої номенклатури поліморфних модифікацій. Їхні назви більше пов'язані з етапами розвитку природничих наук, ніж із якоюсь систематикою. Багато з них відомі давно та носять різні назви; наприклад:

алмаз і графіт, кварц, кристобаліт і тридиміт. В інших випадках назви походять від кристалічних структур, властивих модифікаціям: сірка ромбічна та сірка моноклінна. Модифікаціям, які були відкриті пізніше, вже не давали окремих назв. Їх переважно позначали першими літерами грецького алфавіту  $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$ , причому й тут склалася полярна система позначень. За однією з них,  $\alpha$ -модифікацією є найбільш високотемпературна, яка утворюється під час кристалізації рідини (розплаву). А  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -...модифікаціями є ті, що утворюються послідовно із  $\alpha$ -модифікації під час зниження температури. За іншою системою (нею переважно користуються в металографії та мінералогії),  $\alpha$ -модифікацією є форма за умов кімнатної температури, а рештою є ті, в які поступово переходить  $\alpha$ -модифікація за збільшення температури. За цією ж системою модифікації, що стійкі за температур, які нижчі від кімнатної, позначають римськими цифрами I, II, III, IV і т. д., починаючи з тієї, в яку переходить  $\alpha$ -форма під час зниження температури.

Області стійкості поліморфних модифікацій визначаються фазовими діаграмами рівноваги, розрахунок яких ґрунтується на обчисленні термодинамічних характеристик і спектра коливань кристалічної ґратки для різних форм.

Структура кристалічної ґратки, якщо  $T = 0 \text{ K}$ , визначається мінімумом внутрішньої енергії  $H$  системи частинок. Якщо  $T > 0 \text{ K}$ , структура визначається вільною енергією  $U = H - TS$ , куди входить також ентропійний член  $TS$  ( $S$  – ентропія), пов'язаний із тепловими коливаннями частинок. Структурну та температурну залежності вільної енергії кристала  $U$  показано на рис. 3.18.

У випадку стійкої низькотемпературної  $\alpha$ -фази (модифікації) будь-яке інше пакування частинок кристала ( $\beta$ -фаза) матиме за умов  $T = 0 \text{ K}$  вільну енергію  $U_\beta > U_\alpha$  (рис. 3.18 а). Це означає, що  $\beta$ -модифікація не є стійкою за низьких температур. Однак через інший характер теплових коливань частинок залежність  $U_\beta(T)$  є більш пологою, перетинається із кривою  $U_\alpha(T)$  у точці  $T_0$  і далі йде нижче. Звідси випливає, що за умови  $T < T_0$  стійкою є  $\alpha$ -фаза, якщо  $T > T_0$ , стійкою є  $\beta$ -фаза, а точка  $T_0$  є точкою рівноваги фаз.

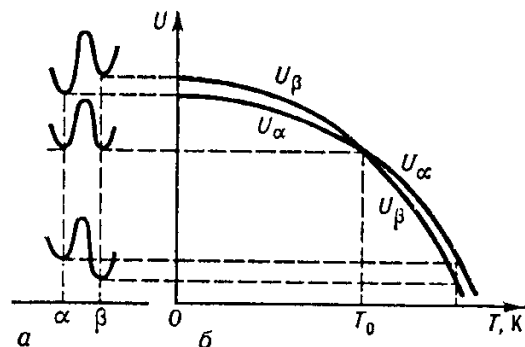


Рис. 3.18. Зміна вільної енергії  $U$  кристала внаслідок зміни розташування частинок (мінімуми  $U_\alpha$  та  $U_\beta$  відповідають стійким  $\alpha$ -і  $\beta$ -модифікаціям) – а та її температурна залежність – б

Грунтуючись на такому підході, знаходять межі існування поліморфних модифікацій за різних умов, надалі дані порівнюють з експериментом. Оскільки в розрахунках важко врахувати всі фактори, задовільні результати одержано переважно для простих елементів і сполук. Більшість діаграм рівноваги є експериментальними.

Як ми зазначали, чимало речовин мають декілька поліморфних модифікацій. Як приклад розглянемо експериментальну діаграму рівноваги (стану) системи  $NH_4NO_3 - H_2O$  (рис. 3.19). Крива має декілька точок злому, що відповідають температурам переходу однієї модифікації в іншу. Ці точки поділяють криву на ділянки, що визначають межі стійкості певної модифікації.

Азотнокислий амоній має чотири модифікації: від  $-18$  до  $+32^\circ C$  – стійка ромбічна  $\beta$ -модифікація, у межах  $32 - 84^\circ C$  –  $\alpha$ -ромбічна,  $84 - 125^\circ C$  – тетрагональна, а вище  $125^\circ C$  і до температури плавлення  $169,6^\circ C$  – кубічна. Якщо вихідний стан розчину взяти за фігуративну точку  $v$ , то під час його охолодження кристалізація розпочнеться в точці  $v_1$  і виникне кубічна модифікація  $NH_4NO_3$ . За подальшого охолодження розчину точка  $v$  буде рухатися по кривій вниз до точки  $v_2$ . У цій

точці система інваріантна, оскільки у рівновазі перебувають три фази (дві твердих і розчин). За умови пониження температури вона залишається постійною, доки кубічна модифікація не перейде в тригональну.

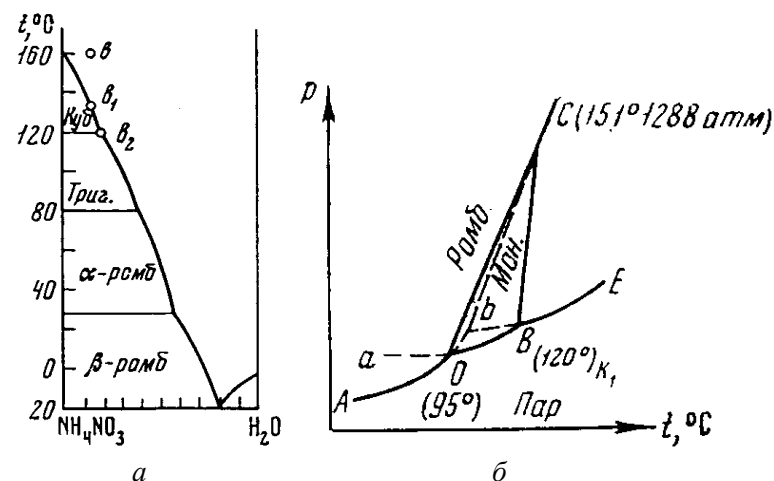


Рис. 3.19. Діаграми стану систем  $NH_4NO_3 - H_2O$  – а та сірки – б

Далі зі зниженням температури кристалізується тригональна модифікація, а точка  $v$  пересувається вниз по кривій розчинності аж до  $84^\circ C$ ; за цієї температури відбувається перехід від тригональної в  $\alpha$ -ромбічну фазу. Надалі за  $32^\circ C$   $\alpha$ -ромбічна переходить у  $\beta$ -ромбічну. За  $-18^\circ C$  процес закінчується кристалізацією евтектичної суміші  $\beta$ -модифікації  $NH_4NO_3$  з льодом.

### 3.5.2.1. Оборотні та необоротні поліморфні переходи

Поліморфні модифікації за більшістю є термодинамічними фазами. Якщо з двох модифікацій кожна стійка в певному інтервалі температур і тиску, то в принципі одна з них повинна переходити в іншу за цілком певних умов і перетворення має відбу-

ватися в будь-якому напрямі. Такі перетворення та фази називають *енантіотропними*. Однак перехід менш стабільної модифікації у більш стабільну є переважно *фазовим переходом першого роду*. Він пов'язаний із подоланням енергетичного бар'єра, що суттєво менший, якщо перехід відбувається поступово шляхом зародження та послідовного зростання в ній ділянок нової фази. Якщо ймовірність необхідних флуктуацій велика, то поліморфні переходи відбуваються швидко, іноді настільки, що можна візуально спостерігати розтріскування кристала чи рух межі розділу фаз. Якщо ж ймовірність флуктуацій мала, то менш стійка фаза може тривало існувати в так званому *метастабільному стані*. Знаним прикладом є поліморфізм вуглецю. Алмаз може бути легко перетворений (нагріванням) у графіт, однак зворотний перехід вельми ускладнений, його здійснили не так давно тільки за надто високих тисків і температур. Добре відомий також метастабільний характер скла, яке може впродовж сотень років не переходити в стійкий кристалічний стан.

Якщо одна з двох модифікацій термодинамічно нестійка за всіх температур, які нижчі за температуру плавлення, то для них можливий тільки необоротний перехід із метастабільної форми в стабільну. Такі модифікації та перехід називають *монотропними*. Метастабільну фазу можна одержати тільки з переохолодженої рідини. Якщо за енантіотропії кожній із двох модифікацій відповідає своя область існування на діаграмі стану, то для монотропії така область є тільки для стійкої модифікації.

Розподіл переходів на оборотні та необоротні нерідко зробити важко, бо багато залежить від умов, у яких досліджують поліморфізм. Тому для цього корисно залучити деякі співвідношення та характеристики, що визначають стійкість фаз.

Відповідно до умов термодинамічної рівноваги вільна енергія обох модифікацій у точці перетворення однакова (рис. 3.18 б). Ця умова має бути справедливою і для пружності пари, інакше одна модифікація переходила б в іншу. У точці перетворення  $T_{np}$  криві пружності пари  $P$  обох модифікацій перетинаються (рис. 3.20 а). Нижче від температури  $T_{np}$  через менший тиск пари стійкою є  $\alpha$ -модифікація, вище –  $\beta$ -модифікація. Якщо крива, що відповідає плавленню, перетинає криві тиску пари обох мо-

дифікацій вище точки перетворення, то можливе взаємне перетворення  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз (енантіотропія) (рис. 3.20 а).

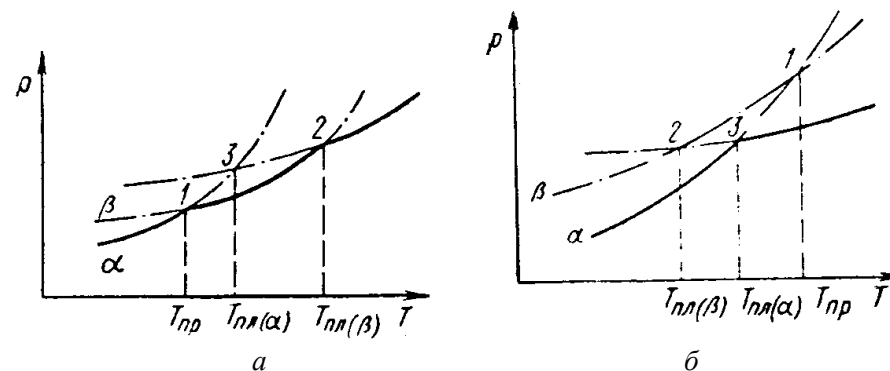


Рис. 3.20. Діаграми станів енантіотропних (а) та монотропних (б) модифікацій

Якщо ж криві перетинаються нижче точки перетворення, то  $\alpha$ -модифікація переходить у розплав до того, як досягнуто температури перетворення (рис. 3.20 б). Можна, звичайно, одержати  $\beta$ -модифікацію шляхом повільного переохолодження розплаву від більш високих температур до температури плавлення  $\beta$ -фази –  $T_{пл(\beta)}$ . Однак ця  $\beta$ -фаза має вищий тиск пари, є метастабільною та поступово переходить у  $\alpha$ -модифікацію. Як ми уже зазначали, часто метастабільні фази в широкому діапазоні температур і тисків виявляються вельми стійкими, що може призвести до помилкового висновку про вид оборотності переходу. У табл. 3.5 наведено дані про деякі монотропні та енантіотропні перетворення.

Таблиця 3.5

## Енантіотропні та монотропні фазові перетворення

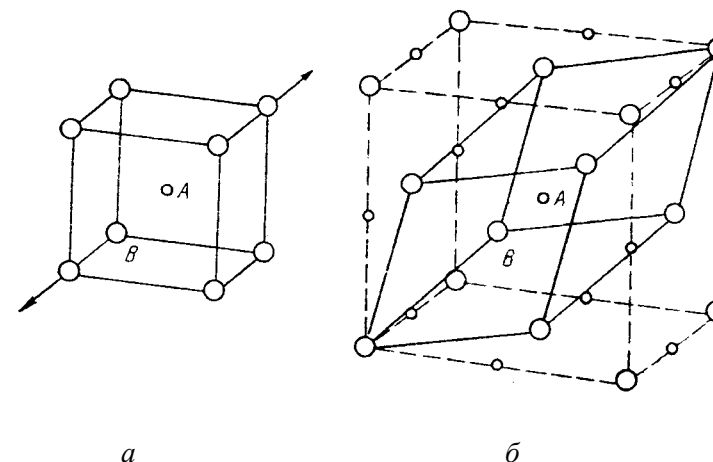
Кристал	Модифікація	$T_{np}, ^\circ C$	Вид перетворення
$S$	Ромбічна $\leftrightarrow$ моноклінна	95,6 573 184 445	Енантіотропний
$SiO_2$	Низькотемпературний кварц $\leftrightarrow$ високотемпературний кварц		
$NH_4Cl$	Кубічна об'ємноцентрована $\leftrightarrow$ кубічна гранецентрована		
$CsCl$	Кубічна об'ємноцентрована $\leftrightarrow$ кубічна гранецентрована		
$CaCO_3$	Арагоніт (ромбічний) $\rightarrow$ кальцит (ромбоєдричний)	400	Монотропний
$TiO_2$	Брукіт (ромбоєдричний) $\rightarrow$ рутил (тетрагональний)	650	
$P$	Білий $\rightarrow$ чорний	?	

## 3.5.2.2. Структурна класифікація поліморфних перетворень

За Бюргером, поліморфні перетворення можна розділити на такі основні групи.

## 1. Перетворення зі змінами в першій координаційній сфері

За таких перетворень змінюється кількість найближчих сусідів, тобто координаційне число. Вони бувають двох типів: *деформаційні* (з розтягуванням) та *реконструктивні* (з перебудовою). До деформаційного переходу належить, наприклад, перетворення під час нагрівання до  $445^\circ C$  ґратки  $CsCl$  (к.ч. = 8) у ґратку типу  $NaCl$  (к.ч. = 6) завдяки витягуванню ґратки за напрямом  $[111]$  (рис. 3.21). Прикладом реконструктивних змін є перетворення арагоніту (к.ч. = 9) у кальцит (к.ч. = 6), коли реалізуються різні проміжні координації, які мають значний енергетичний бар'єр. У зв'язку з цим деформаційні перетворення переважно відбуваються швидко, а реконструктивні – повільно.

Рис. 3.21. Схема витягування ґратки під час деформаційного переходу  $CsCl$  (а) у структуру типу  $NaCl$  (б)

## 2. Перетворення зі змінами у віддалених координаційних сферах

Їх називають ще перетвореннями без зміни к.ч., тобто перша координаційна сфера зберігається, змінюється тільки число та координація дальніх сусідів. Двовимірні варіанти таких перетворень зображено на рис. 3.22. Усі поліморфні структури мають однаковий структурний мотив (двовимірну комірку): квадрат із аніонами у вершинах і катіоном у центрі. При цьому к.ч. = 4 і не змінюється, а самі комірки розташовуються по-різному. Один тип координацій є наслідком зсуву, це так звані *перетворення зі зсувом* (перехід від структур а до б, рис. 3.22).

Оскільки енергія ґратки зумовлена переважно силами зв'язку в першій координаційній сфері, то різниця в енергіях цих двох модифікацій мала і такі зсувні перетворення відбуваються досить легко (наприклад, перехід  $\alpha$ -кварцу в  $\beta$ -кварц). Інша ситуація за *реконструктивного* перетворення ( $a \rightarrow в$ , рис. 3.22). У цьому випадку новий координаційний поліедр утворюється внаслідок розриву зв'язків у першій координаційній сфері (наприклад, під час переходу  $ZnS$  із сфалериту у в'юртцит). Це потребує затрати більшої енергії, так що другий тип переходу відбувається повільніше, ніж перший.

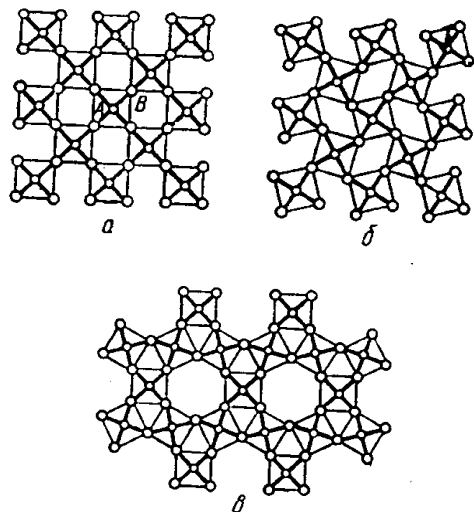


Рис. 3.22. Схеми поліморфних структур під час переходу зі збереженням к.ч.

### 3. Переходи, зумовлені обертанням структурних одиниць

У деяких випадках поліморфний перехід пов'язаний із обертанням груп атомів у кристалічній структурі, яке починається по досягненні певної температури. Це явище спостерігається як в іонних, так і в молекулярних кристалах. Прикладом таких змін в іонних кристалах є поліморфні перетворення деяких нітратів і галогенідів амонію.

Нітрат натрію  $NaNO_3$  за низьких температур кристалізується за типом кальциту, однак в інтервалі температур  $250 - 275^\circ C$  перетворюється в кубічну модифікацію типу  $NaCl$ . Перехід зумовлено обертанням іону  $NO_3^-$  за цих температур, внаслідок чого він набуває сферичної форми та його іонний радіус збільшується до  $2,3 \text{ \AA}$  (рис. 3.23). У кальциті відсутнє обертання іонів, оскільки є міцний зв'язок між іонами  $Ca^{2+}$  і  $CO_3^{2-}$ .

Можливо, таке обертання виникло б за високих температур, однак  $CaCO_3$  за таких умов нестійкий.

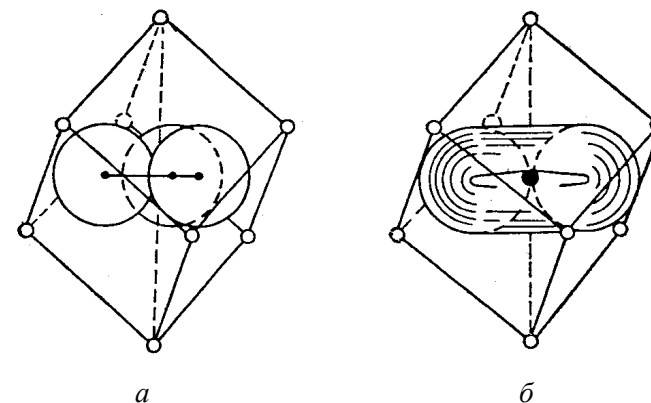
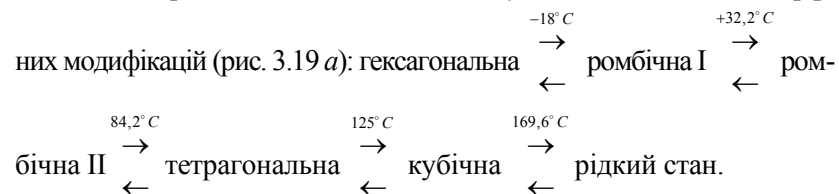


Рис. 3.23. Позиції іону  $NO_3^-$  у структурі  $NaNO_3$  за низьких температур (а) і під час його обертання (б)

У галогенідах амонію  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$  і  $NH_4J$  може обертатися іон  $NH_4^+$ . Низькотемпературні модифікації мають структуру  $CsCl$  і дещо більшу густину, ніж високотемпературні зі структурою типу  $NaCl$ . Температури поліморфних перетворень для цих сполук  $184,3^\circ C$  для  $NH_4Cl$ ,  $137,8^\circ C$  для  $NH_4Br$  і  $17,6^\circ C$  для  $NH_4J$  тим менші, що більший аніон. Це пояснюють зменшенням сили іонного притягання. Вважають, що саме у зв'язку з цим фторид амонію  $NH_4F$ , який містить найменший аніон серед таких галогенідів, не зазнає поліморфного переходу. У кристалах  $NH_4NO_3$  можливе обертання обох іонів. Для сполуки відомі п'ять поліморфних модифікацій (рис. 3.19 а):



В інтервалі температур від 84 до 125 °C іон  $NO_3^-$  обертається навколо потрійної осі: кисневі атоми обертаються в торі, безкінечна вісь симетрії якого збігається з віссю симетрії 3 кристала. В інтервалі від 125 °C до температури плавлення 169,6 °C іон  $NO_3^-$  набуває кульової форми внаслідок хаотичного обертання навколо однієї точки (а не осі); подібним чином обертається також  $NH_4^+$ -іон. У результаті утворюється найбільш високотемпературна модифікація кристала найвищої симетрії, в якій обертаються обидва іони, що набули (псевдо) сферичної форми.

Обертання іонів доведено, його припускають також у поліморфних модифікаціях ціанідів лужних металів, деяких карбонатів і сульфатів, молекулярних й органічних кристалів.

4. «Перетворення з розупорядкуванням (типу «порядок–непорядок»).

Відбуваються внаслідок статистичного розподілу атомів по рівнозначних місцях ґратки. Численні випадки такого розподілу за високих температур відомі з металознавства. Наприклад, сплав із міді та срібла, що взяті в еквівалентних кількостях ( $CuAg$ ), за температури нижче 408 °C утворює кристалічну структуру, в якій плоскі сітки складаються з атомів одного сорту ( $Cu$  чи  $Ag$ ) і чергуються між собою; це так звана *надструктура* (рис. 3.24 а). У високотемпературній модифікації (вище 408 °C) атоми срібла та міді статистично займають загальні позиції, тобто надструктура розупорядковується (рис. 3.24 б). Подібне явище характерне й для сплавів  $Cu_3Au$  (температура поліморфного переходу 388 °C). Процеси розупорядкування в металічних сплавах є дифузійними, тому швидкість такого перетворення невелика.

Перетворення типу «порядок–непорядок» відбуваються також в інших структурах, наприклад, в іонних кристалах  $Ag_2HgJ_4$ . Нижче за 50 °C ця сполука кристалізується в тетрагональній сингонії, а вище стійкою є кубічна модифікація; при цьому іони  $J^-$  займають попередні позиції, а  $Ag^+$  і  $Hg^{2+}$  роз-

міщуються статистично у вершинах і центрах граней (разом із вакансіями).

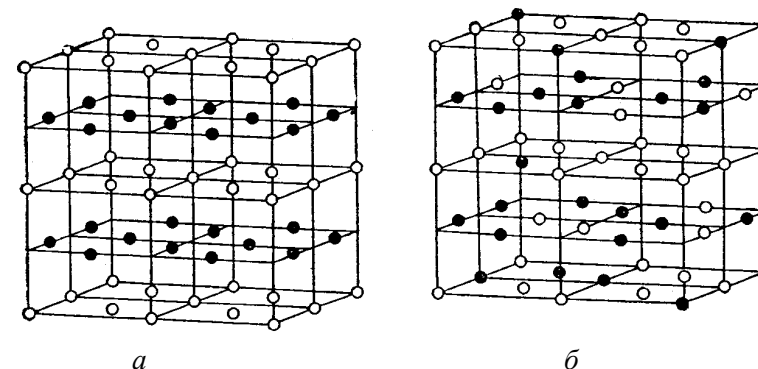


Рис. 3.24. Упорядкована (а) та неупорядкована (б) структури сплаву  $CuAg$

#### 5. Перетворення зі зміною типу зв'язку

Зазвичай такі поліморфні перетворення пов'язані зі зміною координаційного числа.

Наприклад, у структурі алмазу діють виключно ковалентні зв'язки, а структура графіту, що утворюється внаслідок повного руйнування ґратки алмазу, є гетеродесмічною: атоми вуглецю в межах шару поєднані ковалентними і, значною мірою, металічними зв'язками, а між шарами діють молекулярні сили. Олово нижче температури перетворення 18 °C має неметалічну модифікацію (сіре олово), а вище – це металічні кристали (біле олово).

Перетворення такого типу звичайно відбувається вельми повільно.

#### 6. Перетворення з утворенням політипних модифікацій

Структури, що мають однакове координаційне число, але різний тип найщільнішого пакування, називають *політипними*. Наприклад, відомо п'ять політипних структур (модифікацій)  $ZnS$ , 8 – у карборунда, 3 –  $CdJ_2$  й ін. Якщо внаслідок поліморфного переходу утворюється політипна структура, то його називають *політипним*, або *політипнією*.



Три модифікації  $TiO_2$  – рутил, брукіт й анатаз – відрізняються тільки за типом пакування: рутил має гексагональне, анатаз – кубічне, а брукіт – чотиришарове (топазове) пакування. За такої зміни пакування може відбуватися й невеликий поворот деяких атомних груп у структурах, але його зазвичай вважають другорядним фактором.

Виходячи з кристалографічних параметрів, політипія полягає в тому, що в шаруватих структурах змінюється взаємна орієнтація шарів так, що може спричинитися до зміни періоду ідентичності  $c$  за збереження постійними періодів  $a$  і  $b$ .

Наглядною ілюстрацією політипії є варіанти структури графіту (рис. 3.25). У найбільш поширеній гексагональній модифікації два ідентичних сусідніх шари  $A$  та  $B$  зсунуті один відносно одного в горизонтальній площині так, що половина атомів верхнього шару (рис. 3.25 *a*, тонкі лінії) лежать над серединами правильних шестикутників нижнього шару (товсті лінії). Третій шар  $A$  розміщений точно над першим, віддаль між ними відповідає сталій  $c = 6,696 \text{ \AA}$ , структурний порядок (мотив) ...ABAB..., тобто це ГНП-структура.

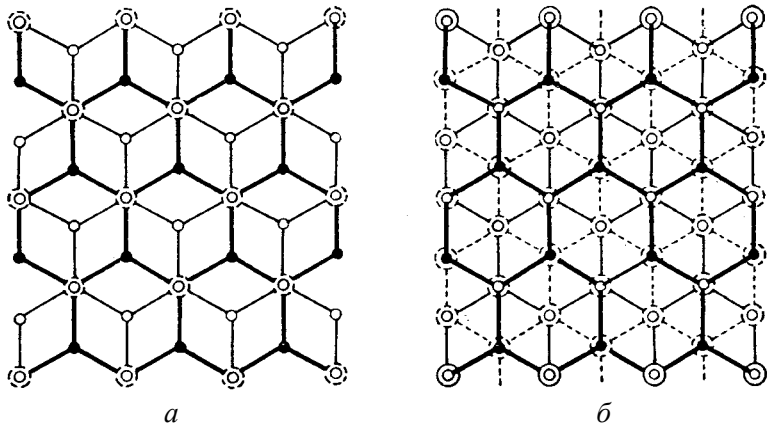


Рис. 3.25. Накладення шарів ...ABAB... (*a*) та ...ABCABC... (*б*) у політипних модифікаціях графіту. Тонкі лінії та кружечки – шар  $A$ , чорні – шар  $B$ , переривчасті – шар  $C$

Інша (політипна) модифікація графіту має тришарове пакування (рис. 3.25 *б*). Кожний четвертий шар перебуває точно над першим відповідно до мотиву ...ABCABC..., що дає новий період ідентичності  $c = \frac{3}{2} \cdot 6,696 = 10,044 \text{ \AA}$ , який відрізняється від значення для гексагональної структури.

Відомі також структури графіту проміжного типу, в яких зазначені два пакування накладаються одне на одне, наприклад, за схемою: ...ABABABCABCABCABCABAB... чи ін.

Перехід із однієї поліморфної модифікації в іншу тим швидкий, що менші структурні перебудови. Так, енантіотропний зсувний перехід тригонального кварцу в гексагональний відбувається за температури  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  дуже швидко внаслідок незначних переміщень атомів. Перетворення з реконструкцією структури відбуваються повільно та зазвичай є монотропними. У таких випадках у природі нерідко зустрічаються мінерали в декількох поліморфних модифікаціях (наприклад, кальцит й арагоніт, цинкова обманка та вюртцит, пірит і марказит, алмаз і графіт, ін.). Наявність тих чи інших поліморфних модифікацій мінералів у деякому місці показує, за яких умов вони утворилися. Тому їх називають «геологічними термометрами, барометрами чи спідометрами».

### 3.6. Кристалічні структури

#### 3.6.1. Стехіометрична класифікація структур

Під *структурою кристала* (кристалічною структурою) розуміють конкретне просторове розташування матеріальних частинок (атомів, іонів, молекул і їхніх груп), що його утворюють. Ці частинки називають також *структурними частинками*. У кристалічній структурі положення частинок збігаються з вузлами ґратки, яка її відображає, або частинки розташовуються навколо вузлів симетричними групами.

Звернемося до однієї з просторових моделей кристала – тришарового пакування ...ABCABC... і ГЦК комірки, що відповідає йому (рис. 3.6). Ця модель характеризує структуру міді. Однак для віднесення саме до міді на її зображенні потрібно вказати віддалі між атомами, тобто дати масштаб. Просторову структуру,

властиву міді, має багато речовин: золото, срібло, свинець й ін. Їх слід зображати однаковими на вигляд, але різномасштабними структурами, оскільки міжатомні віддалі в них різні. Для систематики структур обмежуються зображенням відносного розташування частинок, тобто відкидають масштаб, як на рис. 3.6, і вводять поняття *характерної структури* або *структурного типу* для деякої низки речовин із якісно схожою структурою. А в таблиці, доданий до зображення структурного типу, указують кристалографічні параметри  $a, b, c$  і  $\alpha, \beta, \gamma$  зазначених речовин. Структурний тип позначають іменем однієї з них, наприклад: структурний тип міді. Однак є речовини, що не мають структурних аналогів. Так, структурний тип графіту представляє тільки графіт.

Для кожного структурного типу подають просторову групу, базис (координати частинок у комірці), а також координаційне (-ні) число(-ла) та координаційний(-ні) многогранник(-ки).

У різних структурних довідниках, у тому числі в міжнародних виданнях «Strukturberichte» (роботи 1913–1939 pp.) чи «Structure Reports» (із 1942 по сьогодні) й Інтернет-енциклопедії Wikipedia, які щороку доповнюють та уточнюють, прийнято класифікацію структур за *залежністю будови від хімічного складу речовини*. Це так звана *стехіометрична класифікація структур*. За даною систематикою кристалічні структури зібрано в такі групи:

1. *A*-елементи;
2. *B*-сполуки типу  $AB$  (наприклад,  $NaCl, CsCl$ );
3. *C*-сполуки типу  $AB_2$  ( $CaF_2, TiO_2$ );
4. *D*-сполуки типу  $A_nB_m$  ( $Al_2O_3$ );
5. *E*-сполуки, що складаються більше ніж із двох сортів атомів без радикалів або комплексних іонів ( $CuFeS_2, PbFCl$ );
6. *F*-сполуки з двох- чи триатомними іонами ( $NaHF_2, KCNS$ );
7. *G*-сполуки з чотириатомними іонами ( $CaCO_3, NaClO_3$ );
8. *H*-сполуки з п'ятиатомними іонами ( $CaSO_4, CaSO_4 \cdot 5H_2O$ );

9. *L*-сплави;
10. *S*-силікати.

Часто сполуки однієї стехіометрії (наприклад,  $AB$ ) утворюють різні структури. Тому кожна з 10 структурних (стехіометричних) груп містить низку нумерованих структурних типів (наприклад:  $B1, \dots B12; C1, \dots C19$ ). Деякі структурні типи поділяють на *підтипи*, що відображає нижній малий цифровий індекс (наприклад:  $DO_3; L1_2$ ). Отже, кожна кристалічна структура має символ. Він складається з великої латинської літери (структурна група), великої цифри (структурний тип) та може мати малий цифровий індекс (підтип).

### 3.6.2. Кристалохімічна класифікація кристалів

Стехіометрична класифікація (розд. 3.4.1) не є єдиною систематикою кристалів. Здавалося, зручно розподіляти кристали за типом властивого їх хімічного зв'язку. Однак така класифікація була б неоднозначною та викликала утруднення. Як ми зазначали (розд. 3.1), окрім гомодесмічних, тобто кристалів із одним типом хімічного зв'язку, є чимало гетеродесмічних, в яких існує більше, ніж один тип хімічного зв'язку. У зв'язку з цим сучасна *кристалохімічна* класифікація всіх кристалічних речовин, у тому числі мінералів, ґрунтується на врахуванні двох основних факторів: фізико-хімічного зв'язку та характеру координації в кристалах.

За цими ознаками всі кристалічні структури поділяють на п'ять груп: гомодесмічні – на *координаційні*, а гетеродесмічні – на *шаруваті, ланцюжкові, острівні та каркасні*. У координаційних кристалах усі атоми (іони) об'єднані однаковими хімічними зв'язками та створюють просторову гратку. Характеризуються великими координаційними числами та правильними координаційними многогранниками – звідси й назва. Кристали інших чотирьох груп побудовані зі структурних фрагментів, усередині яких частинки поєднані міцними (найчастіше – ковалентними) зв'язками, а фрагменти пов'язані між собою (переважно) більш слабо. Фрагменти можуть являти собою шари, ланцюжки, скінчені угруповання атомів («острови»), каркаси, що й дає кристалам відповідні назви.

Наведемо приклади із зазначених груп.

1. Координаційні кристали. Це структури з тривимірною просторовою координацією частинок типу  $Cu$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - чи  $\gamma$ - $Fe$ ,  $NaCl$ ,  $ZnS$ ,  $CaF_2$  й інші.
2. Шаруваті кристали. Між плоскими сітками з частинок вони мають значні віддалі (графіт, борна кислота). Є й більш складні структури, наприклад, утворені з тетраедрів  $SiO_4$  (слюда, тальк). Оскільки між шарами діють молекулярні сили зв'язку, то кожний шар можна розглядати як плоску молекулу, обмежену розмірами кристала.

Шаруваті кристали мають спайність паралельно шарам. Зустрічаються в природі як пластинчасті, таблетчасті та листоваті утворення.

3. Ланцюжкові кристали. Складаються з угруповань частинок у вигляді паралельних довгих ланцюжків. Віддалі між атомами чи іонами в ланцюжку набагато менші, ніж між ланцюжками. Останні можуть бути утворені частинками одного чи декількох сортів. Як і в шаруватих структурах, між паралельними ланцюжками діють міжмолекулярні сили, і кожен ланцюжок можна вважати окремою молекулою, що обмежена розмірами кристала. Ланцюжкова будова характерна для однієї з модифікацій селену, в якій атоми пов'язані в спіралі, для телуру, азбесту й ін.

Мають спайність за гранями, що паралельні напрямку вздовж ланцюжка.

У природі найчастіше кристалізуються як призми чи волокна.

4. Острівні кристали. Наочною ілюстрацією є структура сірки. Кристалічна ромбічна сірка побудована з восьмиатомних молекул. Ці вісім атомів утворюють замкнену молекулу – «острів».

Острівними є кристали майже всіх органічних сполук, галогенів,  $O_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  та деяких інших неорганічних речовин.

5. Каркасні кристали. Вони не мають чітко виражених лінійних або шаруватих мотивів. Гарним прикладом є перовскит  $CaTiO_3$ . У ньому атоми  $Ti$  та  $O$  поєднані ковалентними зв'язками та утворюють ажурний каркас, у пус-

татах якого містяться іони  $Ca^{2+}$ . Мінерали мають вигляд більш-менш ізометричних, слабо витягнутих в одному напрямку або товстотаблетчастих кристалів, як, наприклад, польові шпати.

Відомі каркасні структури, в яких співіснують структурні фрагменти різних типів, наприклад, побудовані з «островів» і ланцюжків. Часто зустрічаються каркасні кристали з неповною впорядкованістю, в яких окремі атоми або структурні фрагменти статистично займають декілька можливих положень (наприклад, статистичне накладання шарів у  $CdJ_2$ ). У деяких каркасних структурах за достатньо високої температури окремі групи атомів або навіть цілі молекули перебувають у стані вільного чи загальмованого обертання.

### 3.6.3. Опис деяких кристалічних структур

Далі описано переважно структури кристалів, про які йшлося в попередніх розділах.

#### Структури хімічних елементів

**Тип міді,  $[A1]$ ,  $Fm\bar{3}m$ .** Кубічна гранецентрована структура – найщільніше пакування атомів, формування якого детально розглянуто в розд. 3.3.1. Координати атомів у комірці (базис):

$[[000]]$ ,  $\left[\left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right]\right]$ ,  $\left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]$ ,  $\left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right]\right]$ . Три останні символи

відрізняються тільки положенням нуля. Зазвичай при одному з

них ставлять стрілку, наприклад  $\left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]^\uparrow$ , і це означає, що

координати решти атомів одержують шляхом переставлення чисел у дужках. З урахуванням цього скорочений запис базису

ГЦК ґратки має вигляд:  $[[000]]$  і  $\left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]\right]^\uparrow$  (рис. 3.9 в). Число

атомів  $Z$  в елементарній комірці – 4. К.ч. = 12 ( $CuCu_{12}$ ). К.м. – правильний кубооктаедр (рис. 3.6).

Структуру типу міді має багато металів. Окрім згаданих, серед них:  $Al$ ,  $Ni$ ,  $\beta - Co$ ,  $\gamma - Fe$  й ін.

**Тип  $\alpha$ -вольфраму**,  $[A2]$ ,  $Im3m$ . Кубічна об'ємноцентрована структура – щільне пакування атомів (розд. 3.3.2). Базис:  $[[000]]$  і  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right] \right]$ .  $Z = 2$ . К.ч. = 8 ( $WW_8$ ). К.м. – куб (рис. 3.9 д).

Структуру типу  $\alpha$ - $W$  має низка металів, наприклад:  $\alpha - Fe$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $Ta$ .

**Тип магнію**,  $[A3]$ ,  $P6_3/mmc$ . Гексагональна структура – інша різновидність найщільнішого пакування атомів (розд. 3.3.1).

Базис:  $[[000]]$  і  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{smallmatrix} \right] \right]$  (рис. 3.9 а).  $Z = 2$ . К.ч. = 12 ( $MgMg_{12}$ ).

К.м. – гексагональний кубооктаедр (рис. 3.5).

Структура типу магнію поширена в металах. Зокрема, її мають  $\alpha - Co$ ,  $\alpha - Ti$ ,  $Y$ ,  $Cd$ ,  $Tb$ ,  $Dy$ .

**Тип алмазу**,  $[A4]$ ,  $Fd3m$ . Кубічна структура (рис. 3.26).

Координати атомів вуглецю:  $[[000]]$ ,  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right] \right]^\perp$ ,  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 3 & 3 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \right] \right]$ ,

$\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix} \right] \right]^\perp$ . Атоми вуглецю займають вершини та центри граней елементарної комірки, а також половину тетраедричних пустот. К.ч. = 4 ( $CC_4$ ). Координаційний поліедр – правильний тетраедр.  $Z = 8$ .

Гратка алмазу може бути утворена шляхом взаємного зсуву двох ГЦК ґраток (типу міді) уздовж тілесної діагоналі на  $\frac{1}{4}$  її довжини. Ступінь заповнення простору – 34,01%. Алмаз характеризується спайністю в площинах, які паралельні граням октаедра; останнім відповідають спарені площини ґратки, що утворюють подвійні шари (рис. 3.26 з).

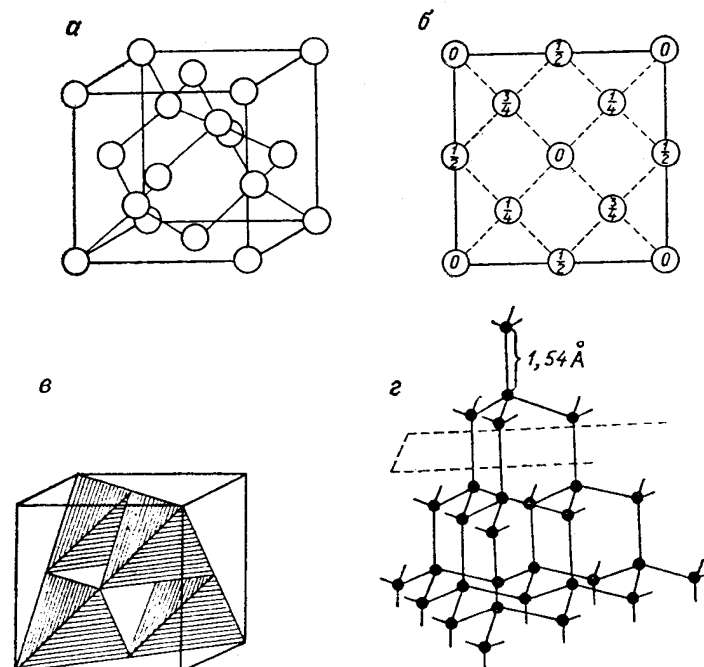


Рис. 3.26. Структура алмазу: а – елементарна комірка, б – проекція на площину (001), в – розташування тетраедрів; г – плоскі сітки, що паралельні граням октаедра (пунктиром показано площину спайності)

Структуру алмазу мають  $Si$ ,  $Ge$ ,  $\alpha - Sn$  (сіре олово) та інші речовини.

**Тип селену**,  $[A8]$ ,  $P3_12$  та  $P3_22$ . Тригональна сингонія (рис. 3.27). Координати атомів:  $[[u00]]$ ,  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} - & 1 \\ uu & 3 \end{smallmatrix} \right] \right]$ ,  $\left[ \left[ \begin{smallmatrix} 0 & 2 \\ 0u & 3 \end{smallmatrix} \right] \right]$ , де

$u = 0,217$ ;  $a = 4,35 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,95 \text{ \AA}$ ; к.ч. = 2;  $Z = 3$ . У структурі спіральні ланцюжки атомів ...Se–Se–Se... проходять уздовж пот-

рійної осі симетрії, причому кожний атом у найближчому оточенні має два атоми на віддалі  $2,36 \text{ \AA}$ .

Структуру типу селену має також телур.

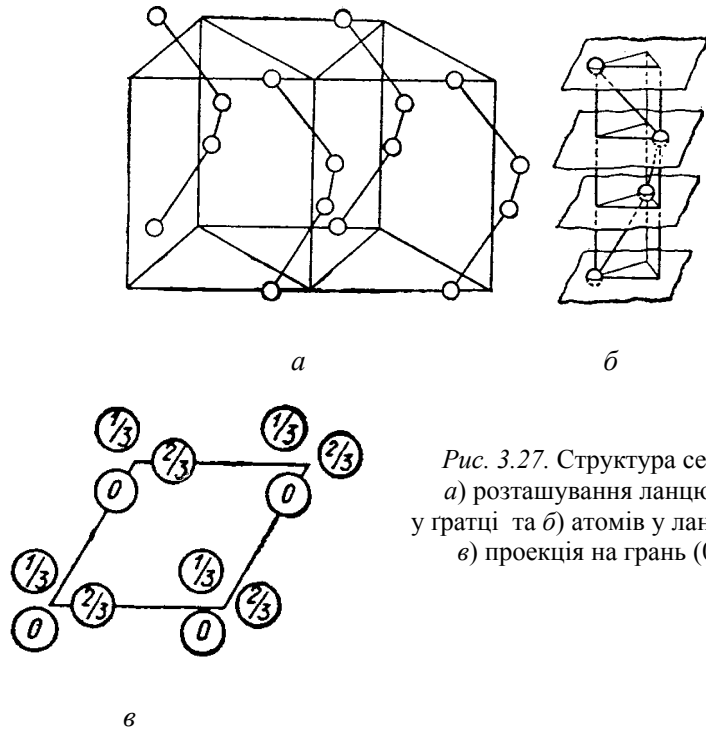


Рис. 3.27. Структура селену: а) розташування ланцюжків у гратці та б) атомів у ланцюжку; в) проекція на грань (001)

Тип графіту,  $[A9]$ ,  $P6_3/mmc$ . Гексагональна сингонія (рис. 3.28). Координати атомів:  $[[000]]$ ,  $[[00\frac{1}{2}]]$ ,  $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}u]]$ ,  $[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}+u]]$ . Параметр  $u$  дуже малий (менший за  $1/60 c$ ). К.ч. = 3 ( $CC_3$ ). Координаційний многогранник – рівносторонній

трикутник із центральним атомом дещо вище чи нижче від площини трикутника;  $Z = 4$ . Ступінь заповнення простору 16,9 %.

Графіт має шарувату структуру. Оскільки віддаль між атомами в шарі  $1,42 \text{ \AA}$  значно менша за віддаль між шарами  $3,35 \text{ \AA}$ , то графіту властива вельми гарна спайність по площинах, які паралельні осям.

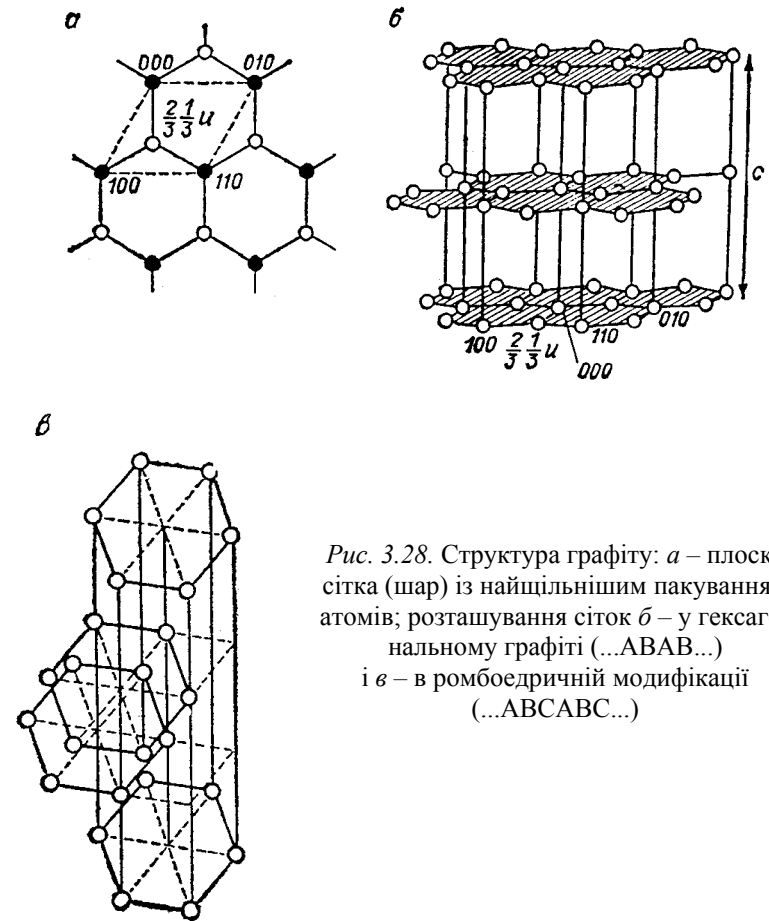


Рис. 3.28. Структура графіту: а – плоска сітка (шар) із найщільнішим пакуванням атомів; розташування сіток б – у гексагональному графіті (...ABAB...) і в – в ромбодрічній модифікації (...ABCABC...)

Окрім гексагональної зі структурним мотивом ...АВАВ..., зустрічається ромбодрічна політипна модифікація графіту зі структурним чергуванням шарів ...АВСАВС... . У природі більш поширена гексагональна модифікація; у ромбодрічній кристалізується близько 14 % графіту.

**Тип ромбічної сірки,  $[A16]$ ,  $Fddd$ .** Ромбічна сингонія. Структура утворюється з восьмиатомних молекул  $S_8$  у формі замкнутих кілець (рис. 3.29).  $Z = 128$ ; к.ч. = 16.

Віддаль між найближчими атомами двох сусідніх молекул  $3,27 \text{ \AA}$  набагато більша, ніж між атомами в кільці  $2,11 \text{ \AA}$ . Площини кілець паралельні осі  $c$ . В елементарній комірці молекули розташовані шарами (чотири шари); у протилежних шарах молекули розташовані по-різному. Площини кілець сусідніх шарів перетинаються.

Окрім ромбічної, є *моноклінна* модифікація сірки; вона містить ланцюжки атомів сірки, що витягнуті в напрямку до осі  $\bar{b}$ . Сійкою є сірка ромбічної сингонії.

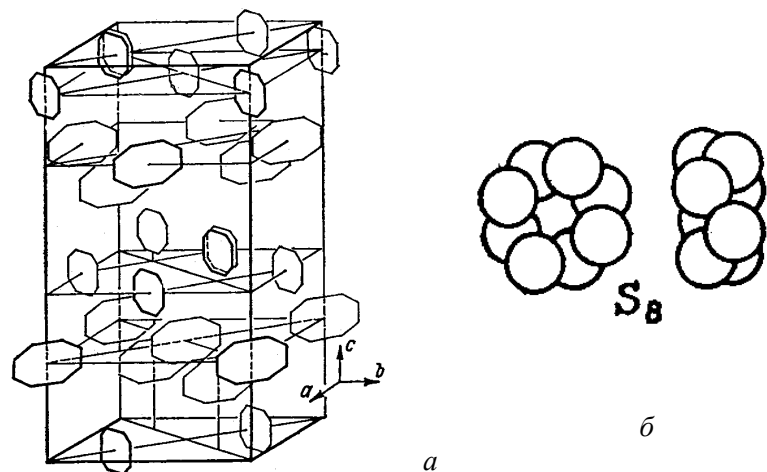


Рис. 3.29. Структура ромбічної сірки: *a* – елементарна комірка; *б* – восьмичленне кільце

### Структури сполук типу *AB*

**Тип хлориду натрію  $NaCl$ ,  $[B1]$ ,  $Fm\bar{3}m$ .** Кубічна структура, характерний представник пакувань нерівновеликих частинок (розд. 3.3.4). Структуру можна розглядати як найщільніше кубічне пакування іонів  $Cl^-$  (ГЦК-гратка), в усіх октаедричних порожнинах якої розташовані іони  $Na^+$  (порівняйте рис. 3.30 і 3.9 в). Базис: іони хлору займають вершини та центри граней  $\left( [000], \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right] \right)$ , а іони натрію перебувають на серединах

ребер і в центрі елементарної комірки  $\left( \left[ \left[ \frac{1}{2} 00 \right] \right], \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right] \right)$ ;

або навпаки.

*Число структурних одиниць* показує, із скількох атомів або молекул у випадку хімічної сполуки побудована одна елементарна комірка. За наявності в комірці атомів одного сорту, тобто для елементів, поняття «число структурних одиниць» і «число атомів» збігаються. У випадку сполуки, наприклад  $NaCl$ , комірка містить чотири іони натрію та чотири іони хлору, тобто вісім іонів двох сортів, які утворюють чотири молекули. Отже, для  $NaCl$  число структурних одиниць  $Z = 4$ .

На підрахунок числа частинок кожного сорту, які припадають на одну елементарну комірку, ґрунтується визначення хімічної (стехіометричної) формули речовини. Для хлориду натрію число іонів компонента  $A$  в комірці – 4, а число іонів компонента  $B$  також 4. Отже,

$A : B = 4 : 4 = 1 : 1$ , і стехіометрична формула цієї кристалічної сполуки –  $AB$ .

К.ч. = 6 ( $NaCl_6$ ,  $ClNa_6$ ), к.м. – октаедри (рис. 3.13).

У структурі типу  $NaCl$  кристалізується багато галогенідів металів, а також прості оксиди двовалентних перехідних елементів, наприклад  $MnO$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$  й ін.

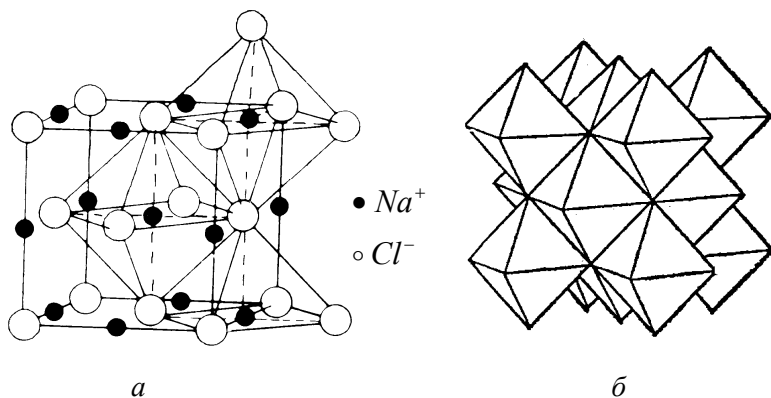


Рис. 3.30. Структура хлориду натрію ( $NaCl$ ):  $a$  – елементарна комірка, в ній виділено два координаційні поліедри (октаедри);  $b$  – поліедрична структура

Тип хлориду цезію  $CsCl$ ,  $[B2]$ ,  $Pm\bar{3}m$ . Кубічна структура (рис. 3.31). В елементарній комірці іони цезію займають вершини кубу  $[[000]]$ , а іони хлору – його центри  $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$ . К.ч. = 8 ( $CsCl_8$ ,  $ClCs_8$ ). К.м. – куб.  $Z = 1$ .

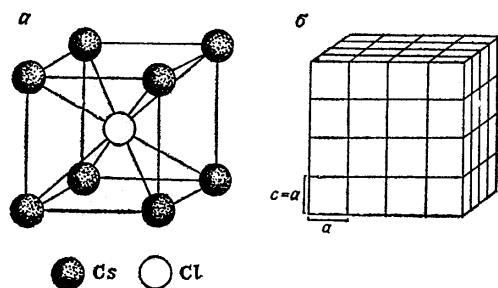


Рис. 3.31. Структура хлориду цезію ( $CsCl$ ):  $a$  – елементарна комірка,  $b$  – поліедричний варіант структури

Структуру  $CsCl$  можна розглядати як дві примітивні кубічні комірки  $P$ , які зсунуті одна щодо одної уздовж тілесної діагоналі

на її половину. У вершинах однієї кубічної комірки розташовані тільки іони  $Cl^-$ , у вершинах іншої – тільки  $Cs^+$ .

За Полінгом, гратку типу  $CsCl$  можна представити як структуру із координаційних кубів, які дотикаються один до одного; у вершинах кубів – іони одного елемента, у центрах – іншого (рис. 3.31 б).

Структуру типу  $CsCl$  мають  $CsBr$ ,  $CsJ$ ,  $TlCl$ ,  $CoAl$ ,  $CuPd$  та низка інших сполук і сплавів.

Тип цинкової обманки (сфалериту)  $ZnS$ ,  $[B3]$ ,  $F\bar{4}3m$ . Кубічна структура (рис. 3.32). Її можна розглядати як найщільніше кубічне пакування іонів сірки, у половині тетраедричних пустот якого містяться іони цинку (порівняйте рис. 3.32 б і 3.9 з). Базис:

$$S^{2-} - [[000]], \left[ \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right]^\perp; \quad Zn^{2+} - \left[ \left[ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right] \right], \left[ \left[ \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right] \right]^\perp; \quad \text{або}$$

навпаки.  $Z = 4$ . К.ч. = 4 ( $ZnS_4$ ,  $SZn_4$ ), к.м. – тетраедри.

Структура цинкової обманки характерна для багатьох широко використовуваних напівпровідникових кристалів ( $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdTe$ ,  $GaAs$ ), та низки сплавів ( $AlMg$ ,  $AlSb$  й ін).

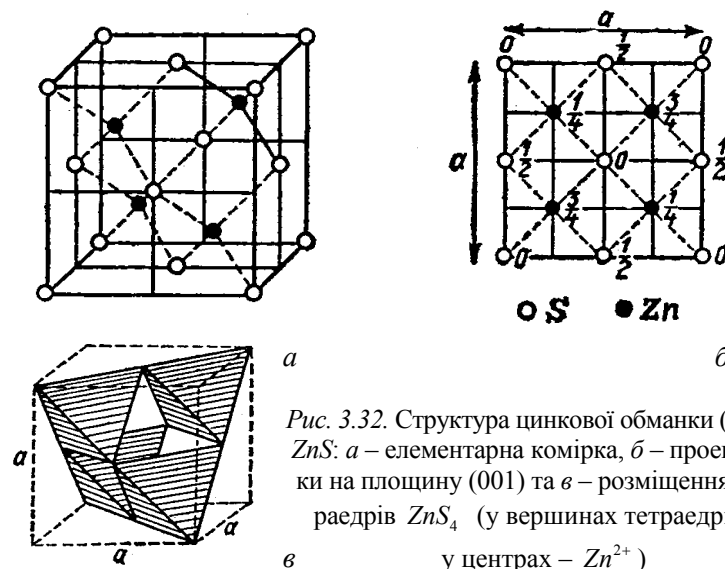


Рис. 3.32. Структура цинкової обманки (сфалериту)  $ZnS$ :  $a$  – елементарна комірка,  $b$  – проекція комірки на площину  $(001)$  та  $b$  – розміщення в ній тетраедрів  $ZnS_4$  (у вершинах тетраедрів –  $S^{2-}$ , у центрах –  $Zn^{2+}$ )

**Тип вюртциту  $ZnS$ ,  $[B4]$ ,  $P6_3mc$ .** Гексагональна структура (рис. 3.33). Структура вюртциту є найщільнішим пакуванням іонів сірки (типу  $Mg[43]$ ), де половину тетраедричних пустот займають іони цинку.

$$\text{Базис: } S^{2-} - \left[ [000] \right], \left[ \left[ \begin{matrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{matrix} \right] \right]; \quad Zn^{2+} - \left[ \left[ \begin{matrix} 2 & 1 \\ 3 & 3 \end{matrix} u \right] \right], \left[ \left[ \begin{matrix} 00 \\ 2 \end{matrix} + u \right] \right],$$

де  $u = \frac{1}{8}$  трансляційної віддалі вздовж осі  $\bar{c}$ . К.ч. = 4 ( $SZn_4$ ,  $ZnS_4$ ).

К.м. – правильні тетраедри.  $Z=2$ ;  $c/a = 1,633$ .

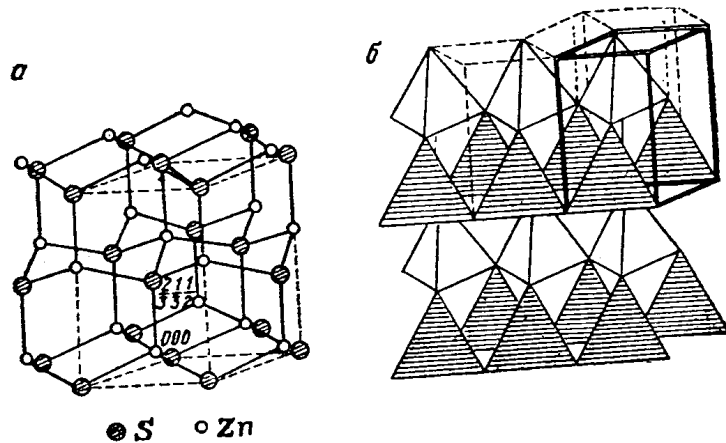


Рис. 3.33. Структура вюртциту ( $ZnS$ ): а – елементарна комірка; б – розташування тетраедрів  $ZnS_4$  (у вершинах –  $S^{2-}$ , у центрі –  $Zn^{2+}$ )

Кубічна цинкова обманка (сфалерит) і гексагональний вюртцит є двома політипними модифікаціями  $ZnS$ . Обидві є найщільнішим пакуванням іонів сірки, де половину тетраедричних пустот займають іони цинку. Відмінність дає мотив розташування тетраедрів (рис. 3.34). У структурі сфалериту шари тетраедрів укладаються в напрямку тілесної діагоналі, так що ребра та грані тетраедрів сусідніх шарів паралельні. У структурі вюртциту шари

тетраедрів накладаються один на одного в напрямку осі  $\bar{c}$ , однак вищерозташовані тетраедри повернуті щодо нижніх на  $180^\circ$ .

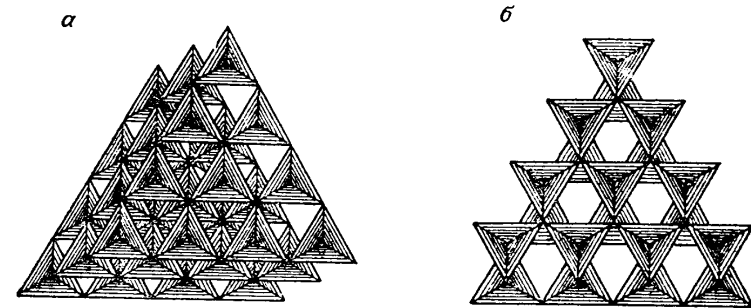


Рис. 3.34. Порівняльне розташування тетраедрів  $ZnS_4$  у структурах а) сфалериту та б) вюртциту

Структуру типу вюртциту мають  $AgJ$ ,  $BeO$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $MgTe$ ,  $ZnO$  та інші сполуки.

### Структури сполук типу $AB_2$

**Тип флюориту  $CaF_2$   $[C1]$ ,  $Fm\bar{3}m$ .** Кубічна структура.

У структурі флюориту іони  $F^-$  утворюють примітивне кубічне пакування (ПК). Оскільки на кожні два аніони припадає лише один катіон, то останні можуть зайняти тільки половину кубічних пустот. При цьому, маючи однаковий позитивний заряд, іони  $Ca^{2+}$  розташовуються щонайdaleше один від одного, тобто найбільш рівномірно в просторі кристалічної речовини. Цьому задовільняє «шахматний» мотив заповнення пустот.

Зручним є й інший опис структури флюориту. Іони  $Ca^{2+}$  розташовані у вершинах і центрах граней кубічної ґратки, тобто утворюють ГЦК-пакування (рис. 3.35). Іони  $F^-$  заселяють усі тетраедричні пустоти в цій ґратці (тобто середини восьми октантів в елементарній комірці). Тому, координати іонів:



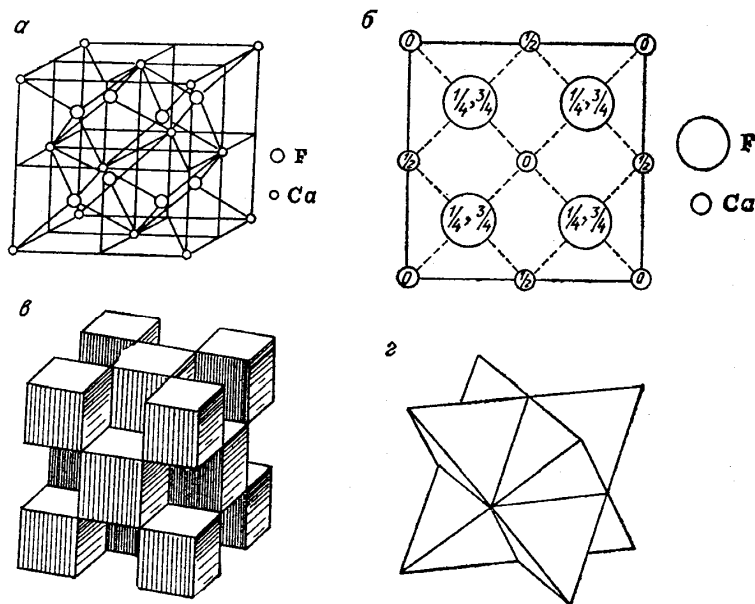
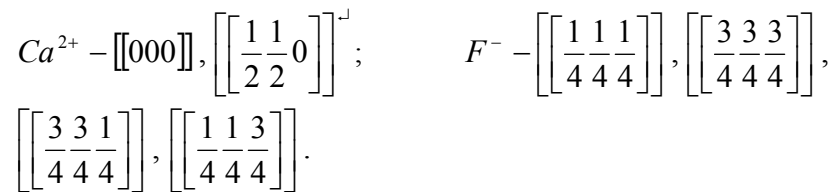


Рис. 3.35. Структура флюориту: *a* – елементарна комірка; *б* – проекція комірки на площину (001); мотиви з поліедрів *в* –  $CaF_8$  і *г* –  $FCa_4$

Кожний іон  $F^{-}$  оточують чотири іони  $Ca^{2+}$ , що розташовані по вершинах правильного тетраедра; а кожний іон  $Ca^{2+}$  перебуває всередині координаційної сфери з восьми  $F^{-}$ , які утворюють куб. К.ч. =  $8/4(CaF_8, FCa_4)$ .  $Z = 4$ .

У цьому структурному типі кристалізується багато різних за складом речовин, зокрема,  $AuAl_2, CdF_2, PbF_2, SrCl_2, ThO_2, ZrO_2$ .

Є пакування типу флюоритового, однак у ньому катіони та аніони міняються позиціями. Це так звана *антифлюоритова* структура. Вона властива, наприклад,  $Li_2O, Na_2O, K_2O, Li_2S, Na_2S, K_2S$ , тобто сполукам, у яких за даної стехіометрії катіони та аніони значно відрізняються за іонними радіусами.

**Тип рутилу  $TiO_2$ ,  $[C4], P4/mnm$ .** Тетрагональна структура (рис. 3.36).

Базис:  $Ti^{4+} \left[ \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right]; O^{2-} \left[ \left[ \begin{matrix} uu0, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2} \end{matrix} \right] \right]$ , де  $u = 0,31$ . К.ч. =  $6/3$  ( $TiO_6$  – деформований октаедр,  $OTi_3$  – рівнобедрений трикутник).  $Z = 2$ .

Структуру рутилу розглядають як найщільніше гексагональне пакування іонів кисню, де половину октаедричних пустот займають іони титану. Іони  $Ti^{4+}$ , навколо яких утворюються октаедри  $TiO_6$ , утворюють ланцюжки, що витягнуті в напрямку осі  $c$ . Кожен октаедр  $TiO_6$  має по два загальних ребра із сусідніми октаедрами (рис. 3.36 *г*). Іони  $O^{2-}$  розташовані парами по два боки кожного іона  $Ti^{4+}$  у площинах, які паралельні до основи елементарної комірки. Віддаль між цими площинами дорівнює половині висоти комірки  $c/2$ ; конфігурація іонів  $O-Ti-O$  у них утворює між собою прямий кут.

Двоокис титану, окрім рутилу, має ще дві поліморфні модифікації: тетрагональний анатаз і ромбічний брукит.

У структурі анатазу (рис. 3.36 *д, е*) кожен координаційний октаедр  $TiO_6$  стикується загальними ребрами з чотирма сусідніми октаедрами, а в структурі брукиту – з трьома (рис. 3.36 *ж*).

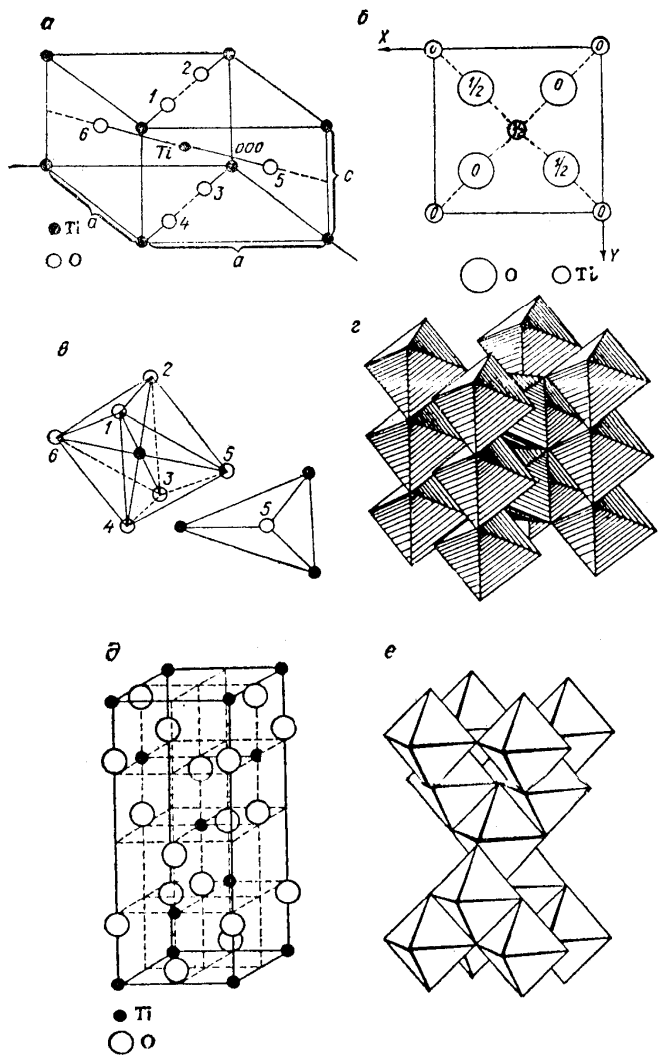


Рис. 3.36 (а-ж). Поліморфні модифікації двоокису титану. Рутил: а – елементарна комірка, б – її проекція на площину (001), в – координаційні многокутник  $OTi_3$  і многогранник  $TiO_6$ , з – ланцюжок октаєдрів. Анатаз: д – елементарна комірка, е – структурний мотив октаєдрів  $TiO_6$ .

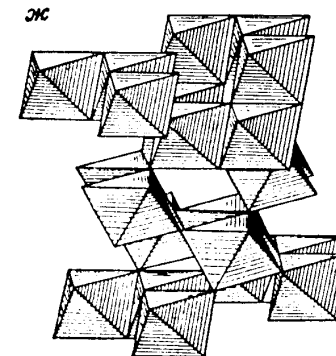


Рис. 3.36 (ж). Брукит: структурний мотив октаєдрів  $TiO_6$

Тип йодиду кадмію  $CdJ_2$  і бруситу  $Mg(OH)_2$ ,  $[C6]$ ,  $P\bar{3}m$ . Гексагональна структура (рис. 3.37). Базис:  $Cd^{2+} [[000]]$ ,  $J - \left[ \begin{matrix} 1 & 2 & - \\ 3 & 3 & z \end{matrix} \right] \left[ \begin{matrix} 2 & 1 \\ 3 & 3 & z \end{matrix} \right]$ , де  $z \cong 0,25$ . К.ч = 6/3. К.м.:  $CdJ_2$  – октаєдр,  $JCd_3$  – рівносторонній трикутник із атомів кадмію, йод міститься над центром трикутника або під ним.  $Z = 1$ .

Структура є щільним гексагональним пакуванням іонів йоду, в якому іони кадмію пошарово займають половину октаєдричних пустот. Характерно, що один шар октаєдричних пустот повністю зайнятий, а інший – повністю порожній. Тришарова структура утворюється із двох плоских сіток іонів йоду, між якими міститься плоска сітка, зайнята кадмієм.

Структура типу  $CdJ_2$  властива  $CuJ_2$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $FeJ_2$ ,  $SnS_2$  та багатьом іншим сполукам.

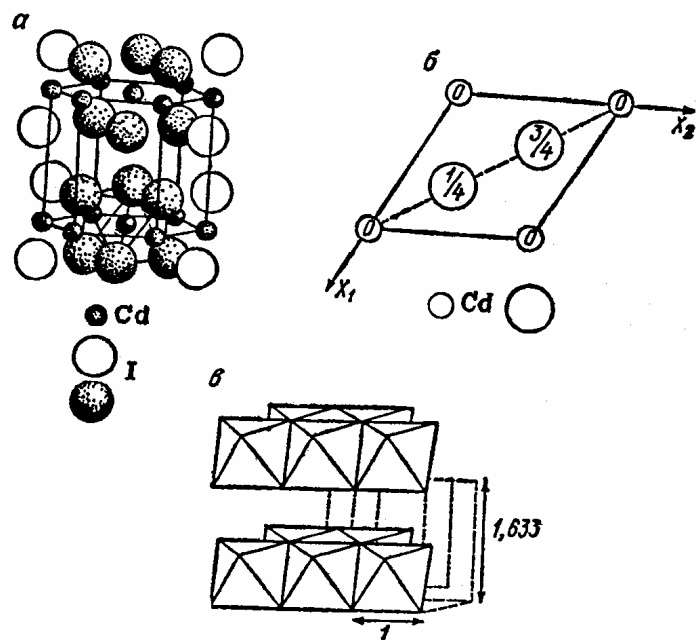


Рис. 3.37. Структура йодиду кадмію  $CdI_2$ : *a* – елементарна комірка, *b* – проекція комірки на площину (001), *c* – структура з координаційних поліедрів

### Структура сполук типу $AB_3$

Тип гідраргіліту  $Al(OH)_3$   $[DO_7]$ ,  $P2_1/n$ . Моноклінна структура (рис. 3.38).

Типово шарувата структура, споріднена з бруситом. Шари утворені дещо деформованими октаедрами, у вершинах яких розташовані гідроксильні групи, а в центрі – іони алюмінію. Кожен октаедр ребрами сполучений із сусідніми. Відмінність між структурами в тому, що в шарі гідраргіліту тільки  $2/3$  октаедричних пустот заселяють катіони ( $Al^{3+}$ ), а в бруситі – всі.

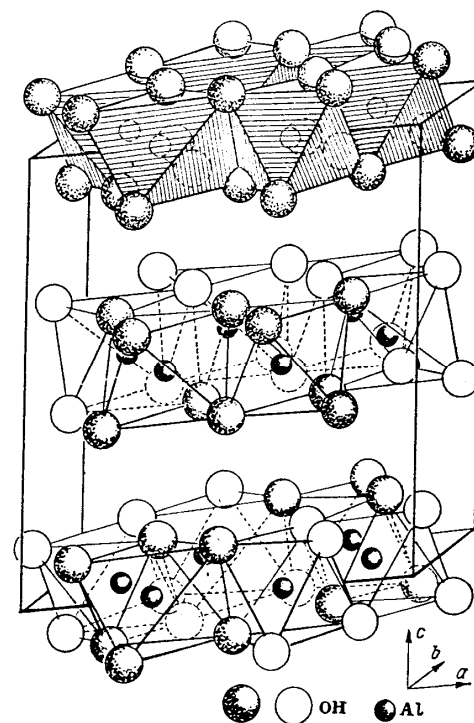
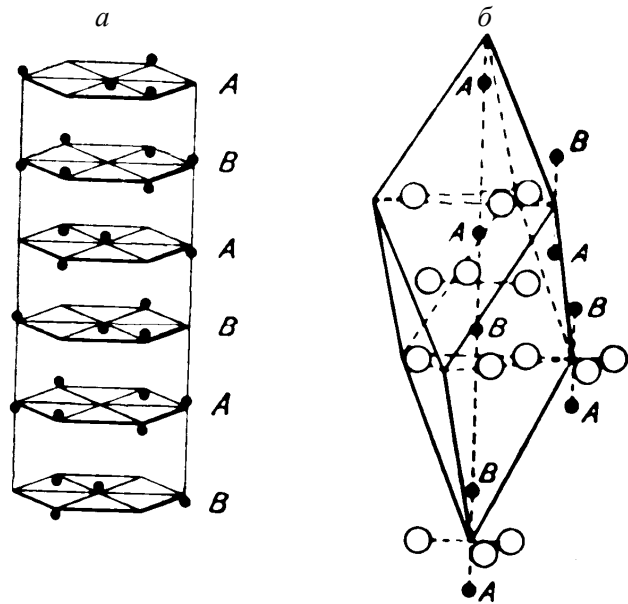


Рис. 3.38. Структура гідраргіліту  $Al(OH)_3$

### Структура сполук типу $A_2B_3$

Тип корунду  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $[D5_1]$ ,  $R\bar{3}c$ . Ромбоедрична структура (рис. 3.39). Іони кисню утворюють дещо деформоване вздовж осі  $\bar{c}$  гексагональне найщільніше пакування. Тривалентні катіони алюмінію займають октаедричні пустоти. У випадку заповнення всіх пустот утворилася б сполука  $AB$ . Відповідно до стехіометричної формули  $A_2B_3$  зайняті тільки  $\frac{2}{3}$  від наявних октаедричних пустот. Гексагональна елементарна комірка містить шість кисневих і стільки ж алюмінієвих шарів.



Корунд:  $A, B \dots Al^{3+}$   
 Ільменіт:  $A \dots Fe^{2+}$   
            $B \dots Ti^{4+}$

Рис. 3.39. Структурний тип корунду

Однак через наявність незайнятих пустот (уздовж напрямів  $\langle 100 \rangle$ ) і сильного катіон-аніонного електростатичного притягання іони кисню зсуваються з ідеальних позицій ГНП; це характеризується кристалографічними параметрами  $u$  і  $v$ , які вводять додатково до розглянутих. У зв'язку з цим катіони також зміщуються, наприклад так, що ті, які перебувають в октаедрах зі спільними гранями, віддаляються один від одного вздовж осі  $\bar{c}$  (рис. 3.39 *a*). Саме ці обставини призводять до деформації ідеального найщільнішого пакування. Примітивною коміркою для цієї структури є ромбодрічна (рис. 3.39 *б*). К.ч. =  $6/4$  ( $AlO_6$  – октаедр,  $OAl_4$  – тетраедр).  $Z = 2$ .

Структура типу корунду зустрічається у простих оксидів тривалентних металів  $Cr_2O_3$ ,  $\alpha - Fe_2O_3$  (гематит),  $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ .

Близькою до структури корунду є структура ільменіту  $FeTiO_3$ ; вона відрізняється лише тим, що в катіонних шарах послідовно чергуються іони  $Fe^{2+}$  і  $Ti^{4+}$  (рис. 3.39). Структуру ільменіту мають подвійні оксиди типу  $ABO_3$ , у яких катіони  $A$  і  $B$  не дуже відрізняються за іонними радіусами.

#### Структури сполук типу $A_m B_n O_3$

Тип перовскіту  $CaTiO_3$ ,  $[E2_1]$ ,  $Pm3m$ . Кубічна структура (рис. 3.40). Базис:  $Ca^{2+} - [[000]]$ ;  $Ti^{4+} - \left[ \left[ \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right] \right]$ ;  $O^{2-} - \left[ \left[ \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right] \right]^{\perp}$ .  $Z = 1$ . К.ч.: 6 ( $TiO_6$  – октаедр), 2( $OTi_2$ ), 12( $CaO_{12}$ ), 4( $OCa_4$ ).

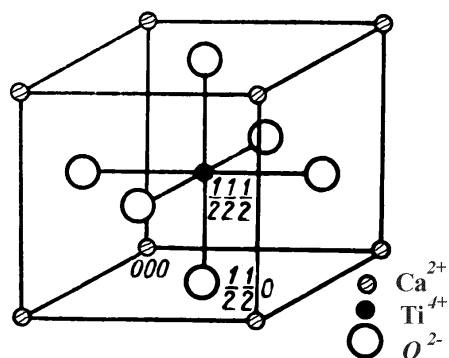
Структура перовскіту характерна для дуже багатьох природних і синтетичних оксидів, галогенідів і сульфідів. Їхня загальна формула  $A^m B^n X^p$  ( $m + n = -3p$ ), в якій  $A$  та  $B$  – іони металу, а  $X$  –  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ . Найбільшу цікавість викликають оксиди, для яких  $m + n = 6$  і можливі сполуки  $A^+ B^{5+} O_3$ ,  $A^{2+} B^{4+} O_3$  і  $A^{3+} B^{3+} O_3$ . Для них характерні численні комбінації іонних заміщень у  $A$  та  $B$  позиціях (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

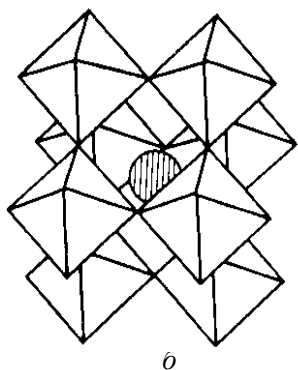
#### Склад деяких оксидів зі структурою перовскіту

Іон	Оксиди		
	$A^+ B^{5+} O_3$	$A^{2+} B^{4+} O_3$	$A^{3+} B^{3+} O_3$
A	Na, K, Rb, Cs, Tl	Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Eu	Sc, Y, Ln*, Pu, Bi
B	Nb, Ta, W, Bi, J	Ti, V, Mn, Fe, Co, Zr, Mo, Ru, Sn, Ce, Pr, Hf, Nb, Pb, Th, U, Pu	Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Rh, Bi

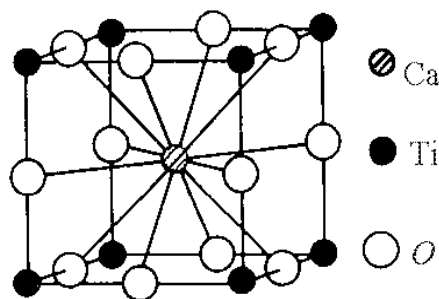
\*Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu



a



b



в

Рис. 3.40. Структурний тип перовскіту: а – іони титану в октаедричних пустотах; б – іони кальцію та кисню утворюють найщільніше пакування (кубооктаедр); в – поліедричне зображення структури

Розглянемо ці сполуки більш детально. Іони А (із більшим радіусом) разом з іонами  $O^{2-}$  утворюють найщільніше пакування, займаючи позиції з 12-кратною координацією (к.м. кубооктаедр; рис. 3.40 б). Іони В меншого розміру займають октаедричні

позиції (к.м. октаедр; рис. 3.40 а). Октаедри  $BO_6$  з'єднуються один із одним вершинами, утворюючи тривимірний кубічний каркас (ПК комірку), у кубооктаедричних пустотах якого(-ої) знаходяться іони А (рис. 3.40 в; іон А заштриховано).

Стійкість оксидних перовскітів визначається фактором толерантності  $t$ :

$$t = d_{A-O} / \sqrt{2}d_{B-O},$$

де величини  $d$  є відповідними віддальми іон металу – кисень. Перовскітна структура зберігається за умови  $0,8 \leq t \leq 1,0$  і має кубічну симетрію ( $Pm\bar{3}m$ ), якщо кисневе оточення не деформоване. Відхилення від кубічної симетрії залежить від співвідношення розмірів катіонів А та В, їхнього заряду та температури. Під час зниження температури можуть відбуватися фазові переходи зі зниженням симетрії ґратки: кубічна ( $m\bar{3}m$ ) → тетрагональна ( $4mm$ ) → орторомбічна ( $mm$ ) → ромбоедрична ( $3m$ ). При цьому об'єм елементарної комірки новоутвореної фази змінюється мало або ж кратний вихідному.

Особливого значення набули фази  $ABO_{3-x}$  із дефіцитом кисню. Під час заповнення позицій В іонами з валентністю, меншою за  $3^+$ , наприклад  $Cu^{2+}$ , формуються перовскітоподібні структури з дефіцитом кисню в купратному (з іонами міді) шарі, наприклад,  $YBa_2Cu_3O_6$ . Якщо ж іони кисню додаються до цього шару, то утворюється  $YBa_2Cu_3O_7$ . Ця сполука – високотемпературний надпровідник, ВТНП: так називають провідники, в яких критична температура переходу в надпровідний стан  $T_c$  більша 30 К. Роз'єднання всіх або частини октаедричних шарів ПК каркасу призводить до споріднених структур типу  $K_2NiF_4$ , до яких, зокрема, належать ВТНП типу  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . Кількість дефектних мідь-кисневих прошарків  $n$ , які заміщують октаедричні шари каркасу, може бути різною. Так побудовані, наприклад, ВТНП  $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  і  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ .

Високотемпературна надпровідність була відкрита в 1986 р. Дж. Беднорцем (J.G.Bednorz) і К. Мюллером (К.-А. Müller) у керамічних зразках шаруватої металооксидної купратної сполуки

$LaBaCuO_x$  ( $T_c \approx 30 K$ ). На сьогодні відомі купратні ВТНП із значно більшими значеннями  $T_c$ . Серед них:  $La_{2-x}M_xCuO_4$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ) із найбільшою величиною  $T_c^m \approx 40K$ ;  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  і  $YBa_2Cu_4O_{7+x}$  із  $T_c \approx 90 K$ ;  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  із  $T_c^m \approx 110K$  (за умови  $n = 3$ );  $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  із  $T_c^m \approx 115K$  ( $m = 1, n = 5$ ) або  $T_c^m \approx 125K$  (якщо  $m = 2, n = 3$ );  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$  із  $T_c^m \approx 145K$  ( $n = 3$ ) та  $T_c = 160 K$  під тиском. Усі ці сполуки мають перовскітоподібну кристалічну структуру та містять від одного до п'яти шарів  $CuO_2$  в елементарній комірці. Купратні шари чергуються з шарами металічних іонів ( $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}$ ) і шарами оксидів ( $LaO, BaO, SrO, BiO, TlO, HgO$ ) у кристалічній ґратці та є головним структурним і надпровідним елементом ВТНП. Приклади ВТНП показано на рис. 3.41.

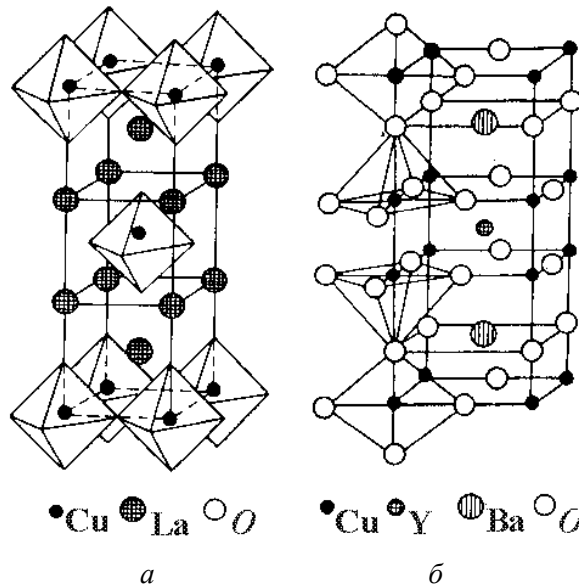


Рис. 3.41 (а, б). Структури ВТНП: а –  $La_2CuO_4$  та б –  $YBa_2Cu_3O_7$

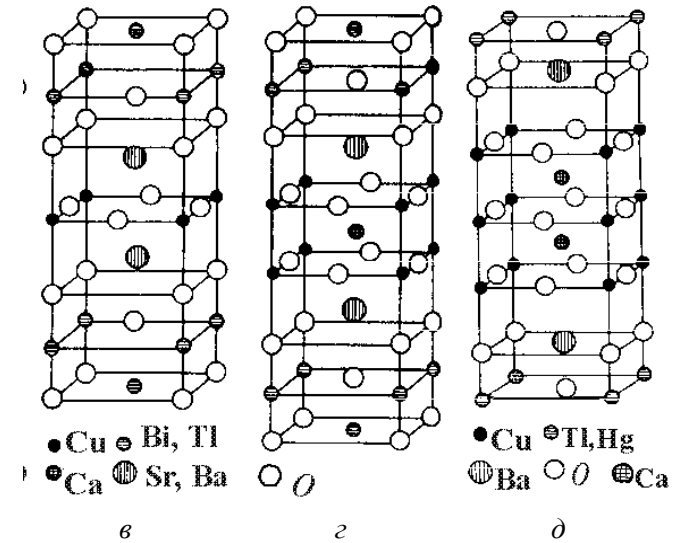


Рис. 3.41 (e-д). Структури ВТНП: e –  $Bi_2Sr_2CuO_6$  і  $Tl_2Ba_2CuO_6$  (один купратний шар,  $n = 1$ ), z –  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  і  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  ( $n = 2$ ); d –  $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$  і  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$  ( $n = 3$ )

Дослідження фізичних властивостей відомих ВТНП і новітніх надпровідних матеріалів залишаються одним із найбільш актуальних наукових напрямів сьогодення. Кінцевий результат – створення ВТНП із критичною температурою, що близька до кімнатної ( $T_c \approx 300 K$ ), матиме перспективи, які навіть важко передбачити.

**Тип кальциту  $CaCO_3$ ,  $[GO]$ ,  $R\bar{3}c$ .** Ромбоїдрична структура (деформований куб) (рис.3.41). Базис:

$$Ca^{2+} \left[ \begin{matrix} 000 \\ 000 \end{matrix} \right], \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right]; C^{4+} \left[ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{matrix} \right], \left[ \begin{matrix} 3 & 3 & 3 \\ 4 & 4 & 4 \end{matrix} \right];$$

$$O^{2-} \left[ \begin{matrix} -\frac{1}{4} + u, & \frac{1}{4} - u, & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} - u, & \frac{1}{4}, & \frac{1}{4} + u \end{matrix} \right]; \left[ \begin{matrix} \frac{1}{4}, & \frac{1}{4} + u, & \frac{1}{4} - u \\ \frac{3}{4} + u, & \frac{3}{4}, & \frac{3}{4} - u \end{matrix} \right]; \left[ \begin{matrix} \frac{3}{4} - u, & \frac{3}{4} + u, & \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4}, & \frac{3}{4} - u, & \frac{3}{4} + u \end{matrix} \right];$$

$$\left[ \begin{matrix} \frac{3}{4}, & \frac{3}{4} - u, & \frac{3}{4} + u \end{matrix} \right];$$

де  $u = 0,243$ .

Кожен атом кальцію оточений шістьма атомами  $O$ , а кожен атом  $C$  – трьома атомами  $O$ .

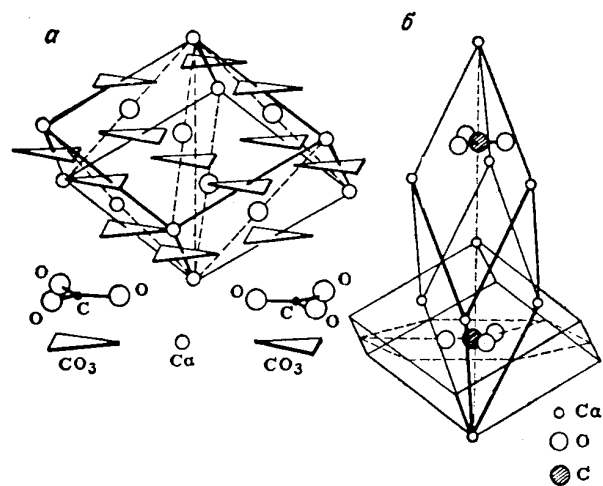


Рис. 3.42. Структура кальциту  $CaCO_3$ : *a* – гранецентрований ромбодр як деформований куб; *б* – елементарна комірка як витягнутий ромбодр

Структура близька до структури  $NaCl$  [ $B1$ ]. Іони  $Ca^{2+}$  розташовані у вершинах і центрах граней, іони  $CO_3^{2-}$  – на серединах ребер і в центрі елементарної комірки. Площини трикутників, які утворені  $CO_3^{2-}$ , перпендикулярні до осі 3 ромбоедра (рис. 3.41 *a*). Така комірка є подібною до властивої структури типу  $NaCl$ , яка деформована вздовж просторової діагоналі, та була б зручною для опису сполуки. Однак тоді в центрі ромбоедра розташована одна група  $CO_3^{2-}$ , а інша – у центросиметричному положенні за межами комірки. Такий ромбодр не може бути вибраний за елементарну комірку, бо вона повинна містити групу  $CO_3^{2-}$  в обох положеннях. Цій вимозі задовольняє гострий ромбодр (рис. 3.41 *б*).

Структуру кальциту мають  $FeCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $NaNO_3$  та інші сполуки.

**Тип арагоніту  $CaCO_3$ , [ $GO_2$ ],  $Pnma$ .** Ромбічна псевдогексагональна структура (рис. 3.42). Площини трикутників із карбонатних груп  $CO_3^{2-}$  взаємно паралельні, як і в структурі кальциту. Кожен іон  $Ca^{2+}$  оточений дев'ятьма іонами  $O^{2-}$ .  $Z = 4$ .

Структура арагоніту властива деяким карбонатам, нітратам і боратам.

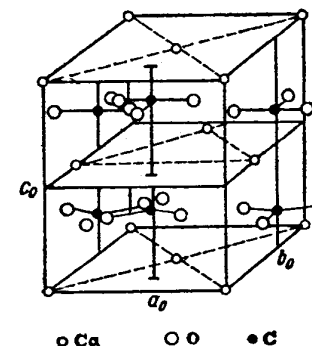


Рис. 3.42. Структура арагоніту  $CaCO_3$

**Тип ангідриту  $CaSO_4$ , [ $HO_1$ ],  $Bbmm$  ( $Cmcm$ ).** Ромбічна псевдотетрагональна структура (рис. 3.43).

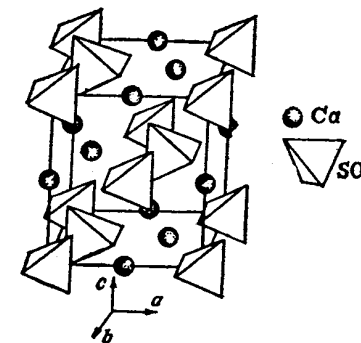


Рис. 3.43. Структура ангідриту  $CaSO_4$

Структуру ангідриту можна розглядати як деформовану структуру типу  $NaCl$ , де позиції  $Na^+$  посідають іони  $Ca^{2+}$ , а позиції  $Cl^-$  – іони  $SO_4^{2-}$ . Сульфатні іони мають форму тетраедрів, у вершинах яких містяться чотири іони кисню, а в центрі – іон сірки. Іони  $SO_4^{2-}$  розташовані за острівним принципом, тобто не стикуються між собою.

За типом ангідриту кристалізуються  $NaClO_4$ ,  $NaBF_3(OH)$  та феруцит  $NaBF_4$ .

**Тип гіпсу  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $[H4_6]$ ,  $C2/c$ .** Моноклінна сингонія (рис. 3.44).

Складна структура. Кожен іон  $Ca^{2+}$  оточений шістьма іонами  $O^{2-}$  і двома молекулами  $H_2O$ . Навколо кожного сульфатного іона  $SO_4^{2-}$  розташовані шість іонів  $Ca^{2+}$ . Кут між атомами Н-О-Н у молекулі води дорівнює  $108^\circ$ .

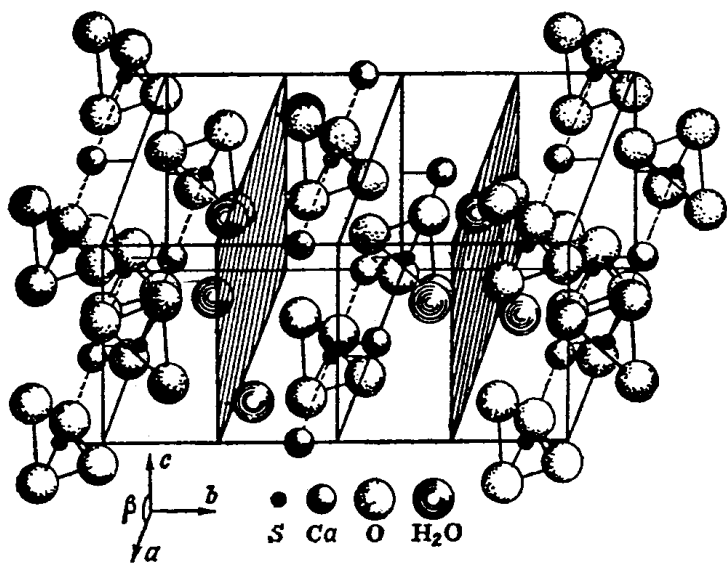


Рис. 3.44. Структура гіпсу  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Молекули води утворюють подвійні шари, що паралельні шарам із  $Ca^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$ . Найбільш слабо пов'язані між собою ті молекули  $H_2O$ , які лежать у площинах XY із високою спайністю.

**Тип шпінелі  $MgAl_2O_4$ ,  $[H1_1]$ ,  $Fd3m$ .** Шпінелі – численна група сполук із загальною формулою  $AB_2O_4$ , де  $A$  – двовалентний, а  $B$  – тривалентний метали. Вони мають кубічну структуру.

В основі так званої *нормальної* (або *благородної*) шпінелі – ГЦК-пакування іонів кисню. В його тетраедричних пустотах розташовані  $A$ -іони, утворюючи тетраедричну підгратку, а в октаедричних –  $B$ -іони, яким відповідає октаедрична підгратка. В елементарній комірці вісім структурних одиниць, тобто  $Z = 8$ . Відповідно до стехіометричної формули це означає, що елементарна комірка містить  $4 \times 8 = 32$  іони кисню,  $2 \times 8 = 16$  іонів типу  $B$  і  $1 \times 8 = 8$  іонів типу  $A$ . Але в такій комірці 32 октаедричні та 64 тетраедричні пустоти. Зіставлення числа пустот із числом металічних іонів показує, що зайнято тільки половину октаедричних і  $1/8$  частина тетраедричних позицій.

Для визначення координат зайнятих пустот, тобто положення металічних іонів у шпінелі, розглянемо будову елементарної комірки. Будемо виходити з елементарної комірки  $NaCl$  (рис. 3.45). Зсунемо цю комірку вздовж просторової діагоналі на чверть її довжини. У кубі  $B$ , який відображає початкове положення комірки  $NaCl$  і дорівнює їй за розмірами, залишиться  $\frac{1}{8}$  частина цієї комірки (рис. 3.45). У ній зайнято всі октаедричні пустоти.

Тепер зробимо таку ж процедуру зсуву, звільнимо всі октаедричні пустоти найщільнішого пакування і заселимо в ньому металічним іоном одну тетраедричну пустоту. Одержимо куб  $A$ , який приєднаємо площиною (100) до куба  $B$ . Найщільніше пакування іонів хлору поміняємо на аніони кисню. Їхнє положення і кількість (4) однакові в обох кубах. Катіони натрію в октаедричних пустотах куба  $B$  поміняємо на катіони алюмінію (чотири тривалентні іони). Частинку, яка розміщена в тетраедричній пустоті куба  $A$ , визначимо як катіон магнію ( $A$ -іон). Розташуємо також іони магнію в деяких вершинах обох кубів. Унаслідок



одержано часткову елементарну комірку шпінелі (рис. 3.45). Якщо сумістити початок координат із вузлом у лівій нижній частині куба  $A$  (у цьому вузлі – іон магнію), то ця комірка містить металічні іони з координатами:  $2Mg^{2+} - \llbracket 000 \rrbracket$  і  $\llbracket \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \rrbracket$  відповідно у вершинах кубів і в центрі куба  $A$ ; та  $4Al^{3+} - \llbracket \frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \rrbracket, \llbracket \frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \rrbracket, \llbracket \frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \rrbracket, \llbracket \frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8} \rrbracket$ . Вісім іонів кисню утворюють ГЦК-ґратку, у якій положення частинок відоме. Початок цієї ґратки лежить у вузлі  $\llbracket \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \rrbracket$ . Однак положення іонів кисню можуть бути дещо зміщено з вузлів ідеальної ГЦК-ґратки. Це зміщення ураховує параметр  $u$  (рис. 3.45), значення якого залежить від сорту й величини катіонів, що входять у склад сполуки, їхнього розподілу за пустотами та від типу хімічного зв'язку. Кисневий параметр  $u$  подано в кристалографічних довідниках.

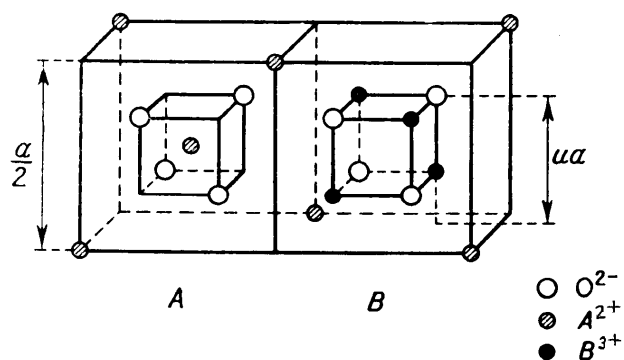


Рис. 3.45. Часткова ґратка шпінелі

Таким чином, часткова елементарна комірка містить  $2 + 4 + 8 = 14$  іонів, які становлять  $2 : 4 : 8 = 2 (1 : 2 : 4)$  структурні одиниці. Це означає, що часткова комірка є  $1/4$  частиною

повної елементарної комірки шпінелі. Її одержують чергуванням кубів  $A$  і  $B$  уздовж напрямів  $\langle 100 \rangle$ .

Для іонів  $Mg^{2+}$ : к.ч. = 4 (чотири іони  $O^{2-}$  на віддалі  $a\sqrt{3}/8$ , що дорівнює просторовій діагоналі повної комірки), к.м. – тетраedr. Для іонів  $Al^{3+}$ : к.ч. = 6 (шість іонів  $O^{2-}$  на віддалі  $a/4$ ), к.м. – октаedr. Кожний іон кисню оточений одним іоном  $Mg^{2+}$  і трьома іонами  $Al^{3+}$ .

У нормальній шпінелі двовалентні та тривалентні катіони строго розподілено за тетра- та октаедричними позиціями. Існують і так звані *обернені шпінелі*. В них  $\frac{1}{2}$   $B$ -іонів розташовано в

тетрапорах, а друга половина  $B$ -іонів разом з усіма  $A$ -іонами статистично розподілено в октапорах. Формулу оберненої шпінелі записують як  $B(AB)O_4$ , наприклад  $Fe(MgFe)O_4$ , де в дужках записано іони, що перебувають в октапорах. Є також змішані структури, що є перехідними між нормальною й оберненою шпінелями. Тому для загального позначення всіх шпінелів вводять формулу  $(A_\delta B_{1-\delta})(A_{1-\delta} B_{1+\delta})O_4$ . У ній перша дужка відображає іони в тетра-, друга – в октапозиціях, а  $\delta$  позначає число іонів  $A$  у тетрапорах. Тому якщо,  $\delta = 1$ , виходить формула  $AB_2O_4$  для нормальної шпінелі, якщо  $\delta = 0$ , – формула  $B(AB)O_4$  для оберненої шпінелі; значенням  $0 < \delta < 1$  відповідають змішані шпінелі. Таким чином, окрім кристалографічних даних і кисневого параметра  $u$  під час визначення шпінелів указують параметр катіонного розподілення  $\delta$ . Структурні дані для деяких шпінелів подано в табл. 3.5.

Із шпінелів, які включено до таблиці, значний інтерес становлять *ферити*. Це шпінелі, в яких іоном  $B^{3+}$  є  $Fe^{3+}$ . Ферити мають унікальні поєднання електричних і магнітних властивостей, у зв'язку з чим їх широко використовують у техніці НВЧ, мікроелектроніці та інших галузях. Як бачимо, ферити можуть мати структуру нормальної шпінелі ( $\delta = 1$ ), як цинковий ферит

$ZnFe_2O_4$ , структуру оберненої шпінелі ( $\delta = 0$ ), як нікелевий ферит  $NiFe_2O_4$  і «найстародавніший» магнетик – магнетит  $Fe_3O_4$ , або структуру змішаної шпінелі, як магнієвий ( $\delta \approx 0,1$ ) і марганцевий ( $\delta = 0,8$ ) ферити.

Таблиця 3.7

**Структурні дані для кубічних шпінелів**

Склад	$\delta$	$a$ , нм	$u$
$FeCr_2O_4$	1	0,8377	$0,385 \pm 0,001$
$ZnFe_2O_4$	1	0,842	$0,385 \pm 0,002$
$NiFe_2O_4$	0	0,834	0,381
$Fe_3O_4 (FeFe_2O_4)$	0	0,8394	$0,379 \pm 0,001$
$MgFe_2O_4$	$\sim 0,1$	0,836	$0,381 \pm 0,001$
$MnFe_2O_4$	0,8	0,850	$0,3846 \pm 0,0003$

Відзначимо також, що радіуси тетраедричних  $r_T$  й октаедричних  $r_O$  міжвузловин (особливо значення  $r_T$ ), знайдені за поданими в табл. 3.5 експериментальними параметрами  $a$  і  $u$ , не збігаються з табличними значеннями іонних радіусів  $r_M$  катіонів, що перебувають у них. Для деяких феритів це показано в табл. 3.6. Цей факт свідчить про поляризаційні ефекти (розд. 3.3.4.2) у феритових структурах, які зумовлюють відхилення реальної форми іонів у них від сферичної.

Таблиця 3.8

**Деформація катіонів у феритах**

Склад	Тетрапори		Октопори	
	$r_T \times 10$ , нм	$r_M \times 10$ , нм	$r_o \times 10$ , нм	$r_M \times 10$ , нм
$MnFe_2O_4$	0,66	0,85; 0,63	0,72	0,67; 0,91
$ZnFe_2O_4$	0,64	0,77	0,70	0,67
$NiFe_2O_4$	0,57	0,63	0,71	0,77; 0,67
$FeFe_2O_4$	0,55	0,63	0,74	0,83; 0,67

На закінчення відзначимо дві різновидності шпінелів, які одержують *методом заміщень*.

1. За умови збереження електронейтральності в структуру шпінелі можуть входити катіони з нетрадиційною валентністю. Наприклад, якщо в шпінелі замінити іони  $A^{2+}$  на іони  $\frac{1}{2}Li^+ + \frac{1}{2}Fe^{3+}$ , то одержимо літієвий ферит  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ .

2. Якщо в шпінелі формально здійснити заміну за схемою  $A^{2+} \rightarrow \square_{\frac{1}{3}} + B_{\frac{2}{3}}^{3+}$ , де  $\square$  відображає вільні катіонні позиції (вакансії),

то виникне структура, в якій із 24 катіонних пустот  $2\frac{2}{3}$  – вільні.

Утворена дефектна шпінельна структура відповідає  $\gamma$ -модифікації тривалентного оксиду  $B_2O_3$ . Прикладами таких структур є  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ,  $\gamma$ - $MnO_3$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

**Тип гранату  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ,  $[S]$ ,  $Ia3d$ .** Кубічна структура. На відміну від попередніх структур її не можна представити як таку, що ґрунтується на найщільнішому пакуванні іонів кисню. Базовими структурними елементами в ній є координаційні тетраедри  $(SiO_4)^{4-}$ , у яких великі іони кисню ( $r_B = 0,136$  нм) тетраедрично оточують маленькі іони кремнію ( $r_A = 0,039$  нм), так що відношення  $r_A/r_B = 0,29$  визначає к.ч. = 4 (розд. 3.3.4). Вони розташовані ізольовано, тобто не мають жодної спільної вершини. Між тетраедрами утворюються міжвузловини, куди входять катіони, що зв'язують тетраедри в кристалічну структуру. (Через такий спосіб з'єднання структурних одиниць  $SiO_4$  гранати класифікують як острівні силікати  $S$ .) Міжвузловини мають форму октаедрів і додекадрів (дванадцятигранників). Кожний іон кисню пов'язаний із одним тетраедром, одним октаедром і двома додекаедрами (рис. 3.46 а). Три типи позицій у гратці, де розташовані катіони, позначають символами, що характеризують симетрію цих позицій щодо загальної симетрії структури:  $c$  – додекаедричні,  $a$  – октаедричні та  $d$  – тетраедричні позиції.

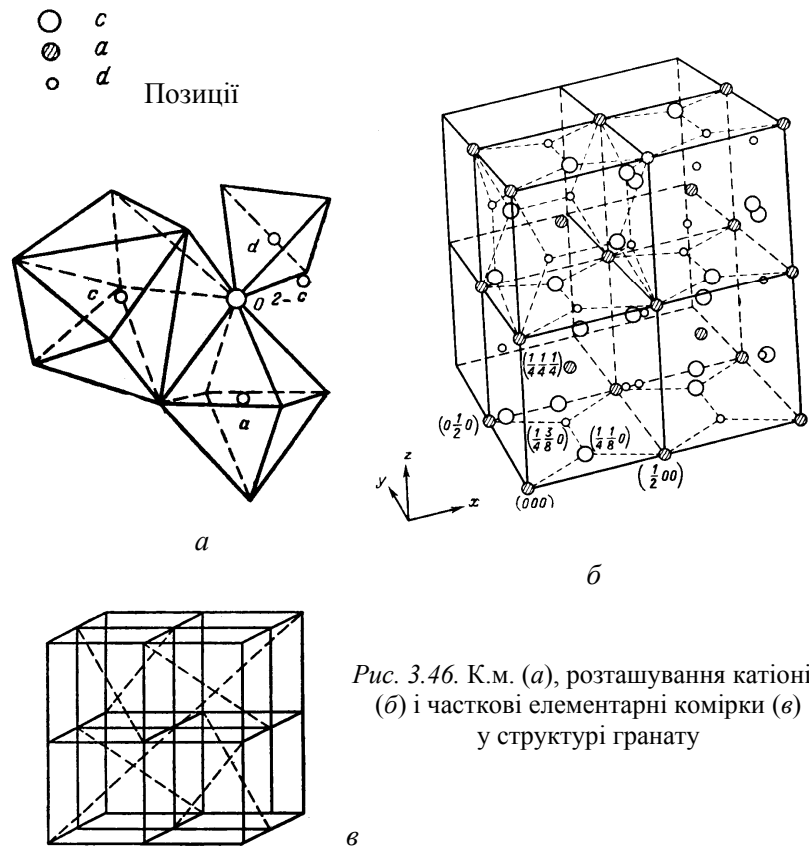


Рис. 3.46. К.м. (*a*), розташування катіонів (*б*) і часткові елементарні комірки (*в*) у структурі гранату

Локальна симетрія ромбічна для *c*-позицій, тригональна для *a*-позицій і тетрагональна для *d*-позицій. Розподілення катіонів за цими позиціями позначають у хімічній формулі різними дужками:  $\{ \}$  – позиції *c*,  $[ \ ]$  – позиції *a*,  $( \ )$  – позиції *d*. Тоді для гранату одержимо формулу:  $\{Ca_3^{2+}\} [Al_2^{3+}] (Si_3^{4+}) O_{12}^{2-}$ .

Отже, для іонів:  $Ca^{2+}$  к.ч. = 8, к.м. – додекаедр;  $Al^{3+}$  к.ч. = 6, к.м. – октаедр;  $Si^{4+}$  к.ч. = 4, к.м. – тетраедр.

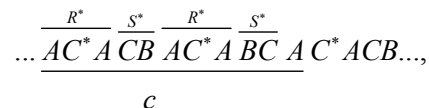
Структура гранату досить складна. Повна елементарна комірка гранату містить вісім структурних одиниць ( $Z = 8$ ). Це озна-

чає, що вона складається з 160 частинок:  $8 \times 12 = 96$  іонів кисню та  $8 \times 12 = 16$  катіонів алюмінію, 24 катіонів кремнію, 24 катіонів кальцію, що розподілені за зазначеними позиціями. Повну елементарну комірку можна розбити на вісім однакових за розмірами кубів (рис. 3.46 *б*). Положення частинок у них буде збігатися за умови суміщення їхніх просторових діагоналів, показаних пунктиром на рис. 3.46 *в*.

Фіксоване положення в комірці мають тільки катіони. На рис. 3.46 *б* подано координати деяких катіонів. Координати всіх 64 катіонів можна знайти в довідниках (наприклад, у книзі «Атлас пространственных групп кубической системы». – М.: Наука, 1980. – С. 66). Аніони на рис. 3.46 *б* не показано. Їхнє положення в структурі гранату характеризується *n*-позицією, що допускає три ступені вільності, тобто визначається координатами *x*, *y*, *z*. Нагадаємо, що в шпінелях іони кисню мають тільки одну ступінь вільності (так звані *e*-позиції), тому необхідний тільки один параметр *u*. Значення кисневих параметрів залежить від величини катіонів і від хімічного складу структур типу гранату.

Структуру гранату мають ферити ітрію та рідких земель. Їх описують загальною формулою  $M_3Fe_5O_{12}$ , де *M* – тривалентний іон *Y*, *Cd*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tm*, *Lu*, *Yb*, *Sm*, *Eu*, *Tb*. Як і в гранаті, всі катіонні позиції в цих феритах зайняті. Розподіл магнітоактивних іонів у катіонних вузлах відповідає формулі  $M_3Fe_5O_{12} \rightarrow \{M_3^{3+}\} [Fe_2^{3+}] (Fe_3^{3+}) O_{12}$ . Як видно, у цих сполуках замість трьох сортів катіонів, які входять у «нормальні» гранати, містяться тільки два: іони  $M^{3+}$  й іони  $Fe^{3+}$ , причому останні перебувають і в октаедричних, і в тетраедричних пустотах. У випадку ітрієвого ферит-гранату така структура рівнозначна подвійному оксиду  $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ . Однак існує широкий спектр можливостей заміщення катіонів у цих сполуках із утворенням більш складних структур. До «заміщених» ферит-гранатів належать  $\{Y_3\} [In_{0,5}Fe_{1,5}] (Fe_3) O_{12}$ ,  $\{Ca_3\} [TiNi] (Ge_3) O_{12}$ ,  $\{Mn_3\} [NbZn] [FeGe_2] O_{12}$  й ін.

**Тип магнетоплюмбіту  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $P6_3/mmc$ .** Гексагональна структура. Ґрунтується на найщільнішому пакуванні аніонів кисню та характеризується більш складною послідовністю розташування шарів, ніж ідеальна ГНП. Структурний мотив кисневого пакування відповідає схемі



де зірочкою відзначено шари, що містять іони свинцю  $Rb^{2+}$ , а  $\bar{c}$  – період елементарної комірки. Іонний радіус  $Pb^{2+}$  (0,132 нм) дуже близький до іонного радіуса  $O^{2-}$ , тому іони свинцю легко заміщують іони кисню та мають у структурі к.ч. = 12, що таке ж, як у них. Із схеми пакування виходить також, що аніонна підґратка складається з фрагментів ГЦК і ГНП структур, які чергуються вздовж осі  $\bar{c}$ . Це добре видно з рис. 3.47 а, на якому показано переріз повної елементарної комірки магнетоплюмбіту вздовж осі  $\bar{c}$ . Тут вертикальні прямі відображають осі 3 (позначення  $\Delta$ ), символи  $m$  – дзеркальні площини, а жирні горизонтальні лінії – період  $\bar{c}$ .

Аналіз розподілення катіонів показує, що структуру магнетоплюмбіту можна представити як комбінацію блоків  $S$ ,  $R$ ,  $S^*$ ,  $R^*$ . Це два типи блоків, оскільки  $S^*$  і  $R^*$  – це блоки  $S$  і  $R$ , але повернуті навколо осі  $\bar{c}$  на  $180^\circ$ . Розглянемо їх будову в межах елементарної комірки. Блок  $S$  складається з восьми аніонів кисню, які утворюють два шари; між аніонами в октаедричних і тетраедричних пустотах розташовано шість катіонів заліза  $Fe^{3+}$ . Це означає, що шари відповідають площинам (111) шпінелі, нормаль до яких паралельна осі  $\bar{c}$ . Тому  $S$ -блок називають *шпінельним*. Блок  $R$  утворюють 11 іонів кисню й іон свинцю, що заміщує кисень, які розташовані в три шари. Сюди входить також шість катіонів  $Fe^{3+}$ , із яких п'ять розташовано в октаедрах (к.ч. = 6), а один – у гексаедрі (шестигранник або біпіраміда), який утворюється поблизу іона свинцю (к.ч. = 5) внаслідок злиття двох сусідніх тетраедричних позицій. Це гексагональний мотив чер-

гування, у зв'язку з чим  $R$ -блок називають *гексагональним* і часто позначають відповідним символом  $H$ . У блочному поданні структуру магнетоплюмбіту виражають схемою  $R^*S^*RS$  (або  $H^*S^*HS$ ), що відображено також на структурному мотиві чергування. Отже, елементарна комірка включає 10 базових шарів, які розподілено за чотирма блоками  $2R$  - і  $2S$  – типів. В них містяться  $2(1Pb^{2+} + 6Fe^{3+} + 10O^{2-}) + 2(6Fe^{3+} + 8O^{2-}) = 64$  іони, що співвідносяться як  $2 : 24 : 38$ , тобто становлять дві структурні одиниці ( $Z = 2$ ).

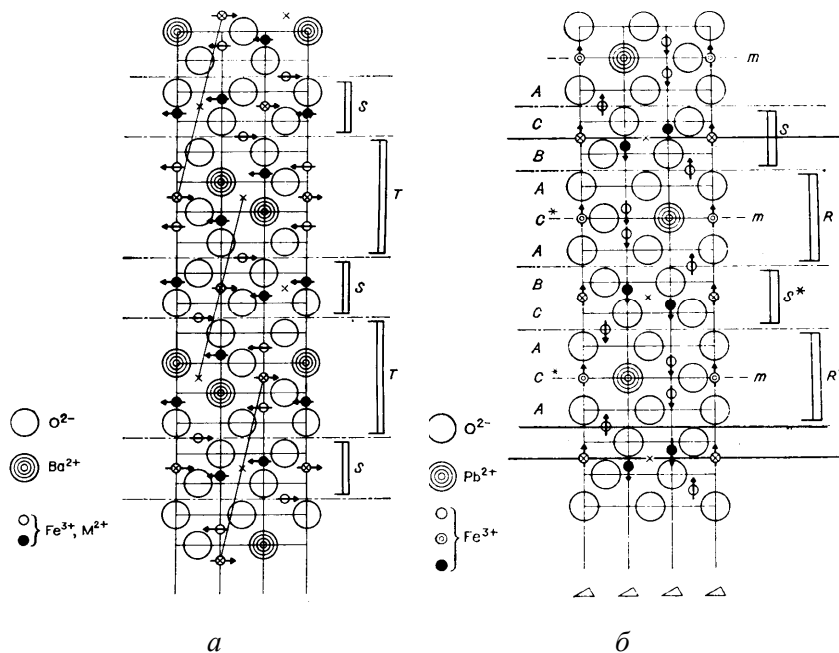


Рис. 3.47. Кристалічні структури магнетоплюмбіту (а) та Y-гексафериту (б)

Іони свинцю та заліза в магнетоплюмбіті можуть бути повністю або частково заміщені іонами подібних розмірів. Зрозуміло, що іон, який заміщує свинець, за розмірами повинен наближатися

## Будова деяких гексаферитів

Позначка	Хімічна формула	Композиція блоків у комірці	Число шарів у комірці	Період $c \times 10, \text{ нм}$
M	$BaO \cdot 6Fe_2O_3$	$SRS^*R^*$	10	23,2
W	$BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$	$SSRS^*S^*R^*$	14	32,8
Y	$2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$	$(ST)_3$	$3 \times 6 = 18$	$3 \times 14,5 = 43,5$
Z	$3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$	$R^*ST^*SRS^*TS^*$	22	52,3
V	$4BaO \cdot 2MO \cdot 18Fe_2O_3$	$SRS^*R^*S^*T$	16	38,1
X	$2BaO \cdot 2MO \cdot 14Fe_2O_3$	$(S^*S^*RSR^*)_3$	$3 \times 12 = 36$	$3 \times 28,0 = 84$

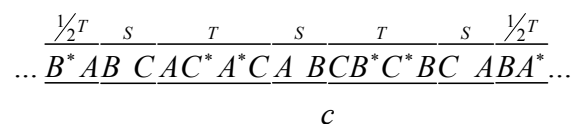
## Деякі особливі структури

Тип гідроксиапатиту  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, P6_3/m$ .

Структура гідроксиапатиту має дві підсистеми: аніонну з фосфатних  $PO_4^{3-}$ -груп і катіонну – з іонів кальцію. У фосфатних групах іони фосфору оточені чотирма іонами кисню, що утворюють (майже) правильний тетраедр. Іони кальцію формують поліедри двох типів. Одні з них мають дев'ять вершин і є тригональними призмами з центрованими гранями (рис. 3.48 а). У вершинах призм розташовані іони кисню тетраедрів  $PO_4^{3-}$  (рис. 3.48 б). Для іонів кальцію це положення  $CaI$ . Інший тип катіонних поліедрів має сім вершин, у яких розташовані іони кисню також із тетраедрів і з гідроксильної групи  $OH^-$  (рис. 3.48 в, г). Це положення  $CaII$ . Семивершинники розташовані за правилом тризаходного гвинта вздовж осі  $b_3$ , причому такий же гвинт утворюють і порожні поліедри, що їх розділяють. Призми стикуються одна з одною своїми основами та утворюють колонки, через центр яких проходять потрійні осі. Колонки призм з'єднуються з семивершинниками за допомогою спільних іонів кисню з тетраедрів.

Іони  $CaII$  утворюють трикутник у площині, що перпендикулярна осі  $\bar{c}$ . В елементарній комірці є дві такі площини на відстанях  $\frac{1}{4}c$  і  $\frac{3}{4}c$ .

до іона кисню. Звичайно це іони  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . А іони заліза переважно заміщуються іонами магнію чи марганцю. Матеріали, що утворюються внаслідок таких заміщень, мають унікальні магнітні властивості, їх називають *гексаферитами*. Великого поширення набули барієві гексаферити. Найбільш простий із них утворюється під час заміщення іона свинцю в магнетоплюмбіті на іон барію. Це  $BaFe_{12}O_{19}$  – фероксдюр або *M*-гексаферит. Він має структуру, що схожа з магнетоплюмбітом. Дещо більш складну побудову має  $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ : *Y* – гексаферит. Його елементарна комірка складається з *S*- і *T*-блоків (рис. 3.47 б). Останній (цей блок позначають також символом  $H_2$ ) складається з чотирьох кисневих шарів із найщільнішим гексагональним пакуванням. У двох середніх шарах іони барію заміщують деякі іони кисню. Для  $Ba^{2+}$  та  $O^{2-}$  к.ч. = 12. Катіони  $Fe^{3+}$  та  $M^{2+}$  (іон заміщуючого металу) містяться відповідно в тетраедрах (к.ч. = 4) і октаедрах (к.ч. = 6). Структурний мотив *Y*-гексафериту відображає схема



Елементарна комірка складається з 18 шарів, що формують три блоки *T* і три блоки *S* та містить  $3(8+16)+3(6+8)=114$  іонів, тобто  $Z = 114 : 38 = 3$ .

Гексаферити *M* та *Y* належать до сім'ї оксидів, які утворюються в потрійній системі  $BaO - MO - Fe_2O_3$ . Дані про деякі інші важливі сполуки – гексаферити *W*, *Z*, *V*, *X*, які одержано в цій системі, – подано в табл. 3.9. Структури цих сполук можна представити як комбінації основних розглянутих типів гексаферитів *S*, *M* і *Y*.

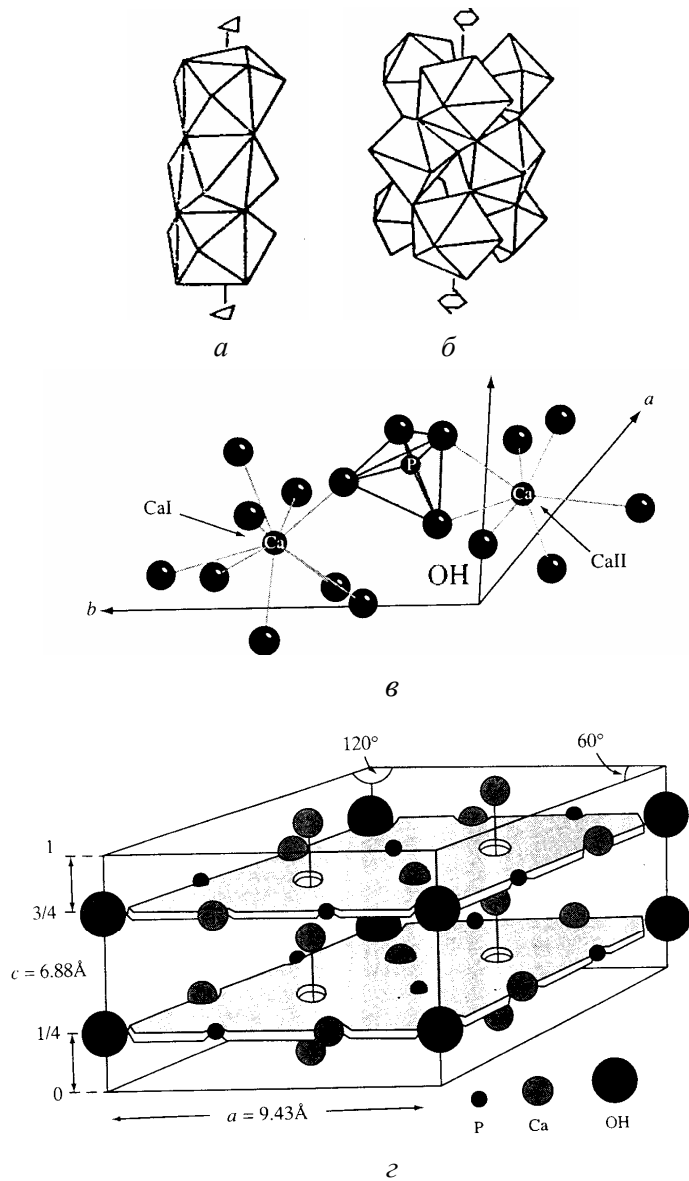


Рис. 3.48. Кристалічна структура гідроксиапатиту: гвинтові колонки призм-дев'ятивершинників (а) та семивершинників (б); координаційні оточення кальцію (в) і спрощена елементарна комірка (г)

Трикутники в цих площинах повернуто один щодо одного на  $60^\circ$  уздовж осі  $\bar{c}$ . У центрах трикутників, із незначним зсувом по осі  $c$ , знаходяться гідроксильні групи  $OH^-$ . Проекція структури гідроксиапатиту на площину (001), на якій для кожного іона показано його «висоту» (координату  $c$ ), досить наглядно відображає описане вище (рис. 3.49).

Із десяти іонів кальцію в елементарній комірі шість займає семивершинники, а чотири – дев'ятивершинники, тобто є два координаційно різні положення катіонів кальцію:  $CaI$  (40 %) і  $CaII$  (60 %). Разом із оточуючими іонами кисню  $CaI$  утворюють координаційні комплекси  $CaO_9$ , а  $CaII$  –  $CaO_6OH$ .

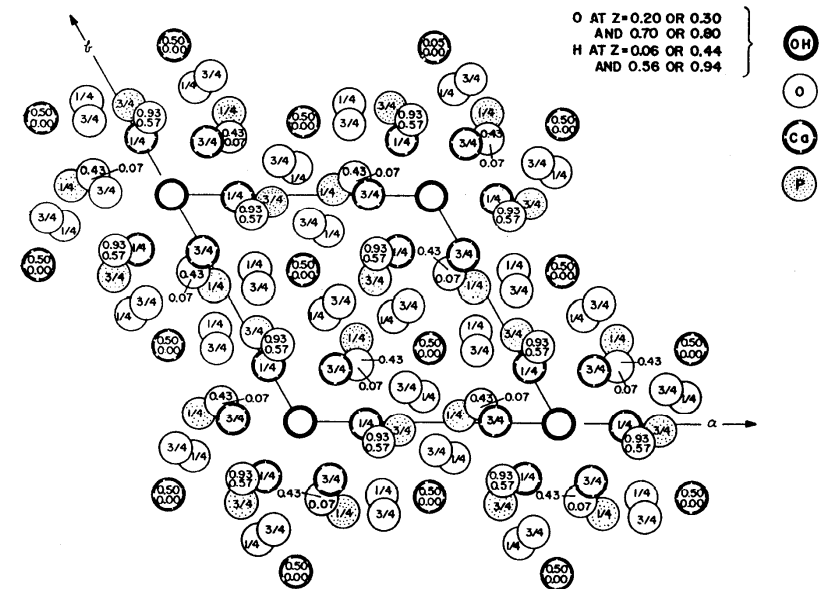


Рис. 3.49. Проекція структури гідроксиапатиту на площину XOY (001)

У комірці утворюються 75 зв'язків *Ca-O* (без урахування зв'язків із киснем іона гідроксилу), 24 зв'язки *P-O*, шість зв'язків *Ca-OH* і два зв'язки *OH*. Комірка містить дві формульні одиниці ( $Z = 2$ ).

Апатит – мінерал, який вельми часто зустрічається в природі. У структурі мінералу можливий широкий спектр катіонних й аніонних заміщень. Тому загальну формулу мінералів групи апатиту записують як  $M_{10}X_6O_{24}Y_2$ , де  $M = Ca, Pb, Na, K, Mg, Sr$  та деякі інші іони,  $X = P, Si, C, S, Mn$ ;  $Y = F, Cl, OH, O$ .

Найбільш поширеним із них є фторапатит із ідеалізованою формулою  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  та 42 атомами в елементарній комірці. У структурах типу фторапатиту аніони  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  можуть легко заміщуватися, утворюючи чисті та проміжні сполуки. За переважного вмісту одного з цих аніонів мінерал одержує відповідну назву. У випадку домінування іонів  $F^-$  – це фторапатит,  $Cl^-$  – хлорапатит,  $OH^-$  – гідроксиapatит. За суттєвої кількості декількох аніонних домішок розділяють проміжні структури, наприклад, фтористий гідроксиapatит.

Сполуки на основі гідроксиapatиту є основним мінеральним компонентом кісткової тканини, дентину та емалі зубів. Іонні заміщення значно впливають на фізичні, хімічні та біологічні властивості цих сполук. Так, щодо катіонних заміщень відомо, що свинець із фізіологічного середовища накопичується в кісткових тканинах і зубній емалі та має згубний вплив на їхню життєдіяльність. Вміст іонів магнію становить від 0,5 мас.% в емалі до 1,23 мас.% у дентині, а вміст іонів натрію у кістковій тканині сягає 0,9 % мас.%. Іони магнію та натрію відіграють важливу роль у фізіологічних процесах.

Із аніонних заміщень найбільш важливими є заміщення фосфатних іонів карбонат-групами  $CO_3^{2-}$ . Біологічний апатит кісткових і зубних тканин завжди дефіцитний за кальцієм і містить значну кількість таких груп. Залежно від віку людини, вміст  $CO_3^{2-}$ -груп у гідроксиapatиті (карбонат-гідроксиapatиті) кістки змінюється від 2,3 до 8,0 мас.%. Мінеральні складові емалі, дентину та кісткової тканини містять відповідно 3,5, 5,6 і 7,4 мас.% карбонатних груп. Останні зумовлюють ґраткові спотворення,

мікронапруження та інші кристалічні дефекти, чим значно впливають на біологічну поведінку твердих тканин.

Із початку 80-х років минулого століття у світі бурхливо розвивається нова міждисциплінарна галузь науки – *біоматеріалознавство*. Її завданням є створення, дослідження та медичне застосування так званих *біоактивних матеріалів*, які здатні формувати прямі фізико-хімічні зв'язки з природними тканинами. Чільне місце серед них посідають кальцій-фосфатні біоматеріали, зокрема – на основі гідроксиapatиту. Деякі гідроксиapatитні матеріали розроблено, досліджено та апробовано в різних станах і формах, їх успішно застосовують для медичних потреб, переважно для заповнення дефектів і регенерації твердих тканин, а також кісткових імплантантів.

Створення нових ефективних біоматеріалів на основі кальцій-фосфатних сполук нині пов'язують, зокрема, з ізоморфними іонними заміщеннями в структурах цих сполук, що може дати як так звані *міметичні* матеріали, що вельми близькі за характеристиками до мінеральної складової твердих тканин, так і принципово нові, що не мають мінеральних аналогів.

**Тип фуллериту  $C_{60}$ , [Al], Fm3m.** Кристалічна фаза, що складається із *фуллеренів* – молекул  $C_n$ , утворених із  $n$ -атомів вуглецю (значення  $n \geq 60$  і парне). Така молекула має форму замкнутого порожнього (переважно – випуклого) многогранника, у зв'язку з чим її зараховують до четвертої алотропної модифікації вуглецю (перші три – алмаз, графіт і карбін). Назва походить від імені американського архітектора Бакмінстера Фуллера (Buckminster Fuller) – винахідника куполів із прямих стрижнів, на які схожа форма молекули фуллерену.

Якщо кількість атомів у молекулі знаходиться в межах  $70 < n \approx 200$ , то це *гіперфуллерени*. Найкраще вивчені утворення  $C_{60}$  і  $C_{70}$ . Молекула  $C_{60}$  – найбільш симетрична з усіх відомих фуллеренів, має форму зрізаного ікосаедра, складається з 20 шести- та 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч (звідки ще одна назва фуллерену – бакібол; рис. 3.50). Атоми вуглецю віддалені від центра молекули на  $\approx 0,3512$  нм і утворюють між собою одинарні C – C і подвійні C = C зв'язки внаслідок  $sp^2$  – гібридної електронної конфігурації. Одинарні зв'язки з'єднують

два шестигранника та мають довжину (на спільному ребрі)  $\approx 0,1432$  нм, подвійні – дві п'ятикутні грані та мають довжину (на спільному ребрі)  $\approx 0,1388$  нм. Фуллерени  $C_{60}$  були відкриті мас-спектрометрично в 1985 р. Г. Крото (H. Kroto) та Р. Смоллі (R. Smally), а вперше одержані (препаративно) в чистому вигляді в 1990 р. В. Кретчмером і Д. Хуффманом (W. Krätschmer, D. Huffman).

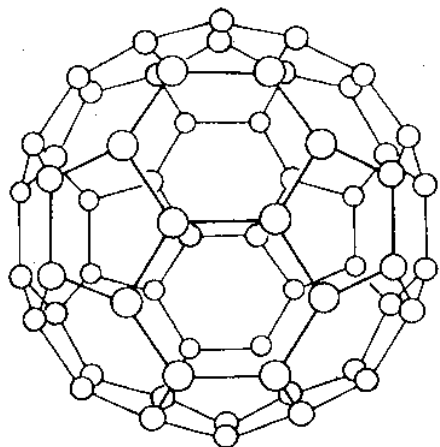


Рис. 3.50. Молекула фуллерену  $C_{60}$

Фуллерени розчиняються в ароматичних, насичених і хлорованих вуглеводнях. Шляхом кристалізації з розчинів, а також конденсації парів графіту та подальшої обробки конденсатів, вони можуть бути виділені як тверда фаза – фуллерит. Зазвичай такий фуллерит є напівпрозорою кристалічною речовиною темно-жовтого, коричневого чи темно-коричневого кольору (у залежності від відносного складу  $C_{60} / C_{70}$ ). Найкраще досліджені фуллерити з молекул  $C_{60}$ , менше –  $C_{70}$ . За нормальних умов, чистий фуллерит  $C_{60}$  має такі характеристики: ГЦК ґратка, просторова група  $Fm\bar{3}m$ , стала ґратки  $a = 1,417$  нм, віддаль між центрами найближчих молекул 1,002 нм, енергія зв'язку  $C_{60} - C_{60} - 1,6$  еВ, густина  $\rho = 1,72$  г/см<sup>3</sup>; стійкий під час нагрівання в повітрі до 360 °С, вище – випаровується (сублимує); типовий діелектрик

(ширина забороненої зони  $\cong 2$  еВ), оскільки між молекулами діють переважно сили Ван-дер-Ваальса.

Широкі перспективи відкриває легування фуллеритів. За нормальних умов, молекули  $C_{60}$  у ГЦК структурі фуллериту вважають кулями з радіусом 10.02 Å. Тоді на одну молекулу  $C_{60}$  припадає одна октаедрична та дві тетраедричні пустоти з радіусами відповідно 2.06 і 1.12 Å (розділ 3.3.1). У такі пустоти можуть проникнути атомні частинки меншого розміру (прикладі подано в табл. 3.10), утворюючи численну кількість нових продуктів.

Таблиця 3.10

Розміри іонів лужних металів і пустот у фуллериті  $C_{60}$

Структура $C_{60}$	Тип пустоти	Кількість пустот на молекулу $C_{60}$	Радіус пустоти, Å	Лужний метал; іонний радіус, Å	
ГЦК $a = 14.17$ Å	Октаедрична	1	2.06	Cs	1.70
				Rb	1.49
	Тетраедрична	2	1.12	K	1.38
				Na	1.02
				Li	0.69

Їх класифікують залежно від того, чи відбувається перенос заряду внаслідок легування. Так, атоми лужного (або лужноземельного) металу під час дифузії в кристалічну ґратку фуллериту віддають свої валентні електрони молекулам  $C_{60}$ . Внаслідок утворюються катіони металу та молекулярні аніони. Заряд делокалізований по всій оболонці  $C_{60}$ , і різниця між довжинами ординарного та подвійного зв'язків зменшується. Заповнюється найнижчий електронний рівень, на якому може розташуватися до 6 електронів. Сполуки, утворені в такий спосіб, називають фуллеридами.

Якщо внаслідок легування переносу заряду немає, то говорять про утворення *клатрату*. Тут молекули  $C_{60}$  знаходяться у своїй підґратці, а частинки, що проникли, формують свою підґратку або хаотично розподілені по пустотах фуллериту. Така ситуація найчастіше виникає під час легування фуллериту газами ( $He$ ,  $Ne$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO_2$  інш.) під тиском і за нагрівання



чи без. При цьому ГКЦ структура переважно зберігається, а стала гратки може збільшуватися. Оскільки переносу заряду немає, то основні характеристики клатратних структур передбачають ґрунтуючись на властивостях компонентів, які складають молекулу. Водночас, перенос заряду в першому випадку призводить до суттєвих змін у властивостях фуллеритів.

Усе це викликає значний науковий і практичний інтерес до легованих фуллеритів. Так, успішно синтезовано численні матеріали класу «лужний метал – фуллерит  $C_{60}$ ». Їхні властивості найрізноманітніші: від виникнення надпровідності (в  $RbCs_2C_{60}$  відкрита надпровідність при  $T_c = 33$  К) до здатності полімеризуватися. За інших випадків легування, фуллерити неважко перетворити в напівпровідники ( $n$ - чи  $p$ - типів) та навіть у метали. Унікальні характеристики інших фуллеридів (особливо таких, які містять металічні іони  $Pt$ ,  $Ir$ ,  $Pd$  і т.д.) зумовили відкриття нових наукових напрямків у фізиці та хімії органічних сполук. Фуллерити та фуллериди розглядаються як вельми перспективні матеріали для молекулярної електроніки, новітньої енергетики, атомної промисловості, фармації, вирішення екологічних проблем тощо.

## ЛІТЕРАТУРА

### Основна

1. Белов Н. В. Структурная кристаллография. – М.: АН СССР, 1951. – 88 с.
2. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. – Т.1. – М.: МГУ, 1964. – 490 с.
3. Костов И. Кристаллография. – М.: Мир, 1965. – 528 с
4. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. – Х.: ХГУ, 1967. – 476 с.
5. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
6. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. – 5-е изд. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.
7. Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П. Геометрическая кристаллография / Под. ред. акад. Белова Н. В. – М.: МГУ, 1973. – 164 с.
8. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. – М.: Химия, 1974. – 496 с.
9. Бондарев В. П. Основы минералогии и кристаллографии. – М.: Высшая школа, 1978. – 192 с.
10. Современная кристаллография / Гл. ред. акад. Вайнштейн Б. К. – М.: Наука, 1978. – Т. 1. – 384 с., Т. 2. – 360 с.
11. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1978. – 392 с.
12. Чернов А. А. Физика кристаллизации. – М.: Знание, 1983. – 64 с.
13. Шафрановский И. И., Алявдин В. Ф. Краткий курс кристаллографии. – М.: Высшая школа, 1984. – 120 с.
14. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь / Гл. ред. В. Г. Барьяхтар. – К.: Наукова думка. – Т. 1., 1996. – 656 с.; Т. 2., 1998. – 648 с.

### Додаткова

1. Шматько М. К. Кристаллография. – Х.: Держвидав України, 1928. – 147 с.
2. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 236 с.
3. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 968 с.
4. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. – Л.: Вид-во ЛДУ, 1959. – 338с.

5. Кушта Г. П. Рентгенография металів. – Л.: Вид-во ЛДУ, 1959. – 388 с.
6. Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 366 с.
7. Тейлор А. Рентгеновская металлография. – М.: Металлургия, 1965. – 664 с.
8. Земан И. Кристаллохимия. – М.: Мир, 1969. – 154 с.
9. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
10. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1973. – 656 с.
11. Киреев В. А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
12. Лискович О. Б. Кристаллография. – Львів: Вид-во ЛДУ, 1978. – 95 с.
13. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
14. Уиттекер Э. Кристаллография. – М.: Мир, 1983. – 268 с.
15. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с.
16. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с.
17. Баррет Ч. С., Массельский Т. Б. – Структура металлов. – Часть I. – М.: Металлургия, 1984. – 352 с.
18. Греков Ф. Ф., Рябенко Г. Б., Смирнов Ю. П. Структурная кристаллография. – Л.: Изд-во ЛПИ, 1988. – 80 с.
19. Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. Кристаллография. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 288 с.
20. Кривуша Л. С., Большаков В. И. Кристаллография, кристаллохимия и минералогия. – Днепропетровск: Изд-во Gaudeamus, 2002. – 223 с.
21. Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. – М.: Изд-во Экзамен, 2005. – 688 с.

Для нотаток

Навчальне видання

**Зиман Золтан Золтанович**

## **ОСНОВИ СТРУКТУРНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ**

Редактор І. Ю. Агаркова  
Коректор О. В. Плахоніна  
Комп'ютерна верстка О. О. Бондаренко  
Комп'ютерний набір О. А. Пяничук  
Макет обкладинки Е. Хан

Підписано до друку 21.04.2008. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк ризографічний.  
Обл.-вид. арк. 13,25. Умов.-друк. арк. 12,32.  
Наклад 300 прим. Ціна договірна.

Пл. Свободи, 4, Харківський національний  
університет імені В. Н. Каразіна

Надруковано ФОП «Петрова І. В.»  
61144, Харків-144, вул. Гв. Широнінців 79<sup>б</sup>, к. 137  
Тел. 362-01-52

Свідоцтво про державну реєстрацію ВОО № 948011 від 03.01.03