

# Глава 1

## СТРУКТУРА И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

### 1.1. Трехмерная периодичность кристаллической структуры

Кристаллы, как и жидкости, являются конденсированными системами. Силы взаимодействия между атомами на расстояниях, превышающих равновесное межатомное расстояние  $r_0$  (рис. 1.1), имеют характер притяжения (область отрицательных значений потенциала межатомного взаимодействия на рис. 1.1). В области положительных значений  $U(r)$  притяжение сменяется резким отталкиванием. Как правило, минимум кривой  $U(r)$  соответствует межатомным расстояниям 1,5–3,5 Å.

С другой стороны, атомы в кристалле совершают непрерывные тепловые колебания и, соответственно, обладают кинетической энергией. Кинетическая энергия  $W$  частиц с массой  $m$  и импульсом  $p$  выражается классическим соотношением

$$W = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.1)$$

Если кинетическая энергия больше потенциальной, то силы связей будут преодолены. Тогда условие существования конденсированной системы и, в частности, кристалла, может быть записано в виде

$$\frac{p^2}{2m} < U. \quad (1.2)$$

Условие (1.2) справедливо и для жидкости. Однако характер упорядочения атомов при переходе от кристалла к жидкости резко меняется, поскольку с возрастанием импульсов частиц средние расстояния между атомами растут, они все чаще оказываются на

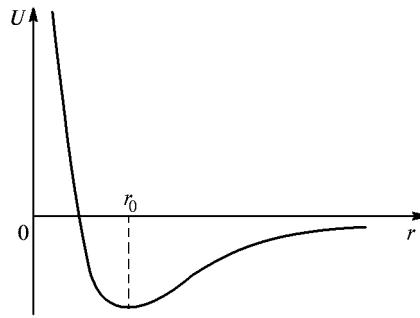


Рис. 1.1. Потенциал межатомного взаимодействия

дальнем крае минимума кривой  $U(r)$ . В жидкости статистически образуются некоторые преимущественные конфигурации атомов, однако, они все время разрушаются тепловым движением, и упорядочение тем ниже, чем выше температура.

В твердых телах амплитуда колебаний атомов существенно меньше межатомных расстояний, поэтому кристалл в равновесном состоянии характеризуется определенным геометрически правильным расположением атомов или молекул.

## 1.2. Описание структуры кристаллов

При описании идеального кристалла будем предполагать, что он занимает все бесконечное трехмерное пространство. Рассмотрим сначала трансляционную симметрию кристалла.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного закономерного повторения в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах (Au, Ag, Cu, Na) структурная единица состоит из одного атома. В кристаллах сложных соединений структурная единица может содержать несколько атомов или молекулярных групп. Кристалл может состоять из атомов нескольких химических элементов или содержать связанные группы одинаковых атомов (например, кристалл  $H_2$ ).

Кристаллическую структуру, обладающую трансляционной симметрией, можно получить путем периодически повторенной в пространстве *элементарной ячейки (элементарной части) кристалла*, которая должна удовлетворять двум условиям: а) при раз-

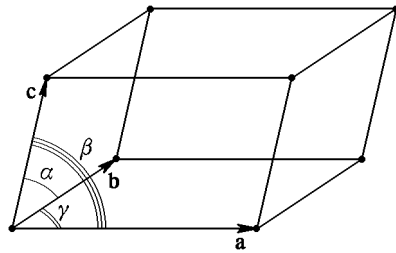


Рис. 1.2. Базисные векторы и элементарный параллелепипед

множении элементарной ячейки векторами трансляций покрывается все пространство, занимаемое кристаллом; б) элементарная ячейка имеет минимальный объем. В общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда (рис. 1.2). С каждым узлом элементарной ячейки связана некоторая группа атомов — *базис*.

Определим операцию *трансляции* как бесконечное преобразование симметрии, которое производит перенос гомологичных (соответственных) точек на определенное расстояние в трехмерном пространстве кристалла. Вектор трансляции связывает между собой положения любых узлов решетки:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}, \quad (1.3)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — произвольные целые числа. Тогда можно ввести три вектора основных (элементарных) трансляций таких, что при

рассмотрении из точки  $\mathbf{r}$  атомная решетка будет иметь тот же вид, что и при рассмотрении из точки  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}. \quad (1.4)$$

Основные или базисные векторы трансляций иногда обозначают также в виде  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ . Совокупность точек  $\mathbf{r}'$  при различных значениях чисел  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  определяет *пространственную решетку*, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в трехмерном пространстве. Тогда можно записать определение:

*Решетка + Базис = Кристаллическая структура.*

Векторы элементарных трансляций обычно сопоставляют с осями *кристаллографической системы координат*, в общем случае, косоугольной. Если узлы решетки находятся только в углах элементарного параллелепипеда, он называется примитивным (см., например, рис. 1.2).

«Решетка дает нам размер и форму повторяющейся единицы структуры, ее элементарную ячейку, но не определяет, каково же расположение вещества внутри самой элементарной ячейки. На первом этапе это и не важно. Стальной остов здания должен существовать прежде, чем начнется обсуждение внутреннего убранства или мебелировки» (К. Лонсдэйл, 1952). Продолжая эту мысль, можно уподобить кристалл многоэтажному зданию, одинаковые квартиры которого единообразно заполнены одинаковыми мебелью и деталями внутреннего убранства.

Таким образом, для описания структуры конкретного кристалла необходимо:

- определить кристаллическую решетку;
- выбрать кристаллографическую систему координат;
- найти базис;
- установить набор преобразований симметрии, совмещающих кристаллическую структуру саму с собой.

### 1.3. Точечная и пространственная симметрия

В физике твердого тела очень важную роль играет понятие геометрической симметрии. Вообще, *геометрической симметрией кристаллического пространства (или фигуры) называется свойство пространства (фигуры) совмещаться с самим собой после выполнения некоторых симметрических преобразований*.

Операции, или преобразования симметрии — это отражения, вращения, переносы (трансляции), приводящие пространство (фигуру) в совмещение с самим собой.

Элементы операций симметрии образуют множество (конечное или бесконечное), которое называется *группой симметрии*. Множество элементов называется группой, если для этих элементов выполняются следующие условия:

1. На множестве элементов  $G$  задан закон умножения элементов, т.е. если элементы  $g_1$  и  $g_2$  принадлежат данному множеству ( $g_1 \in G, g_2 \in G$ ), то их произведение также принадлежит множеству  $G$  ( $g_1 \times g_2 = g_3 \in G$ ). (Подчеркнем, что слово «умножение» и символ « $\times$ » необходимо понимать не в арифметическом, а в алгебраическом смысле, т.е. это некоторая операция над элементами множества.)

2. На множестве элементов  $G$  задан единичный элемент  $e \in G$  такой, что выполняется  $g \times e = e \times g = g$ .

3. На множестве элементов  $G$  для каждого элемента  $g \in G$  имеется ему обратный  $g^{-1} \in G$ , так что  $g \times g^{-1} = e$ .

4. Выполняется закон ассоциативности:  $g_1 \times (g_2 \times g_3) = (g_1 \times g_2) \times g_3$ .

Бесконечный набор векторов трансляций, при переносе на которые кристалл совмещается *сам* с собой, образует *трансляционную группу*.

Кристаллические структуры имеют два типа симметричных преобразований: 1) точечная симметрия; 2) пространственная симметрия.

*Точечной группой симметрии* называется совокупность точечных операций симметрии, совмещающих решетку саму с собой. Общее число независимых точечных групп симметрии кристаллов — 32. Эти группы содержат конечное число элементов.

Совокупность элементов точечной и трансляционной групп симметрии образуют *пространственную группу симметрии*. Общее число независимых пространственных групп симметрии кристаллов — 230.

**1.3.1. Операции и классы точечной симметрии.** Точечная симметрия описывает макроскопическую симметрию внешних форм кристалла и симметрию его макроскопических свойств (упругости, диэлектрических свойств и др.). Операции точечной симметрии оставляют неподвижной одну точку пространства. Определим все возможные операции данного типа симметрии. Исчерпывающий список элементов точечной симметрии включает в себя:

- плоскость симметрии (плоскость зеркальной симметрии);
- центр симметрии (центр инверсии);
- оси симметрии определенного порядка;
- инверсионные оси симметрии.

*Плоскостью симметрии  $m$*  (от англ. *the mirror* — зеркало) называется воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две

зеркально равные части. В основном, будем применять международную систему обозначения точечных групп (по Герману–Могену), которая распространена наиболее широко. Расширенные обозначения характерны для учебной символики Бравэ, в которой записывают формулу симметрии с перечислением всех элементов симметрии кристалла. Плоскость в символике Бравэ обозначается буквой  $P$ . Во многих случаях удобна система обозначений по Шенфлису. Символы точечных групп симметрии для всех названных символов приведены в приложении 1.

*Центром симметрии*  $\bar{1}$  ( $C$  в символике Бравэ) называется особая точка в центре фигуры, характеризующаяся тем, что любая проведенная через нее прямая встречает одинаковые (соответственные, гомологичные) точки по обе стороны и на равных расстояниях от центра.

*Осью симметрии*  $n$  ( $n$ -го порядка) называют прямую линию, при повороте вокруг которой на определенный угол  $\varphi$  фигура совмещается сама с собой. Число  $n$  — порядок оси — показывает, сколько раз фигура совмещается сама с собой при повороте вокруг этой оси на  $360^\circ$ :

$$\varphi = \frac{2\pi}{n}. \quad (1.5)$$

В символике Бравэ ось симметрии  $n$ -го порядка обозначается символами  $L_n$ .

Докажем, что в однородной кристаллической среде возможно существование осей симметрии только определенного порядка. Пусть на срезе кристалла (рис. 1.3) существует закономерное расположение точек такое, что из исходной точки  $A_1$  все остальные

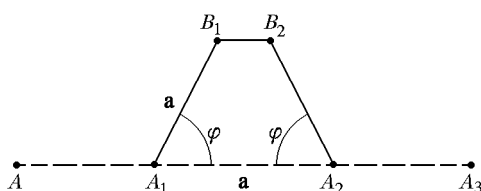


Рис. 1.3. К доказательству невозможности оси симметрии пятого порядка в кристаллической среде

вдоль данного атомного ряда могут быть получены путем последовательной трансляции на кратчайшее расстояние  $a$ . Кроме того, пусть перпендикулярно плоскости чертежа в точке  $A_1$  проходит ось симметрии порядка  $n$ . Тогда в каждой гомологичной точке ряда  $A_1, A_2, A_3, \dots$  тоже проходит такая же ось. Если поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси симметрии в точке  $A_1$  переведет точку  $A_2$  в точку  $B_1$ , то такой же поворот вокруг оси в точке  $A_2$  переведет точку  $A_1$

в положение  $B_2$ . Точки  $B_1, B_2, B_3, \dots$  также должны образовать ряд решетки, параллельный ряду  $A_1, A_2, A_3, \dots$ , т.е. расстояния  $|B_1B_2|, |B_2B_3|, \dots$ , должны составлять целое число векторов трансляций  $\mathbf{a}$ . Следовательно, выполняется условие

$$|B_1B_2| = N\mathbf{a}, \quad (1.6)$$

где  $N$  — целое число. Из рис. 1.3 следует, что

$$|B_1B_2| = N\mathbf{a} = \mathbf{a} - 2\mathbf{a} \cos \varphi, \quad (1.7)$$

откуда

$$\cos \varphi = \frac{1 - N}{2}. \quad (1.8)$$

Из неравенства  $1 \geq \cos \varphi \geq -1$  и (1.8) получаем все разрешенные значения (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Порядок осей симметрии, разрешенных в кристаллах

$N$	-1	0	1	2	3
$\cos \varphi$	1	1/2	0	-1/2	-1
$\varphi$	0°	60°	90°	120°	180°
Порядок оси симметрии $n$	1	6	4	3	2

Таким образом, условию периодичности и непрерывности ряда гомологичных точек удовлетворяют только оси симметрии порядков 2, 3, 4 и 6. Оси симметрии порядков пятого, седьмого и выше в кристаллах невозможны, но они характерны для так называемых квазикристаллов, а также биологических объектов. «Можно думать, — пишет академик Н.В. Белов, — что пятерная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы «поимка» решеткой».

Рассмотрим действие инверсионных осей симметрии. *Инверсионная ось симметрии*  $\bar{n}$  представляет собой совместное действие — произведение оси симметрии и центра симметрии (под операцией произведения точечных элементов симметрии будем понимать результат симметричного преобразования, полученный последовательным выполнением обоих элементов симметрии):

$$\bar{n} = n \times \bar{1}, \quad (1.9)$$

при этом должны образоваться качественно новые элементы симметрии. В символике Бравэ ось симметрии  $\bar{n}$  порядка обозначается символом  $L_{\bar{n}}$ .

Не все так образованные элементы симметрии являются новыми. Можно показать, что инверсионная ось первого порядка эквивалентна центру симметрии (центру инверсии); действие инверсионной оси второго порядка тождественно плоскости симметрии, перпендикулярной оси; операция  $\bar{3}$  эквивалентна действию оси третьего порядка и центра симметрии; операция  $\bar{6}$  также не дает нового элемента симметрии, поскольку эквивалентна последовательному действию оси третьего порядка и плоскости симметрии. Таким свойством обладает только ось  $\bar{4}$ , действие которой иллюстрирует рис. 1.4. В данном случае, например, грань  $A$  поворачивается на  $90^\circ$  в промежуточное положение и окончательно отражается в центре, переходя в грань  $B$ . Аналогично связаны между собой и остальные грани. Отметим также, что инверсионная ось четного порядка  $2n$  одновременно является простой осью симметрии порядка  $n$ .

Следовательно, внешняя симметрия кристаллических многогранников исчерпывающе описывается операциями симметрии:  $m$ ,  $\bar{1}$ , 2, 3, 4, 6,  $\bar{4}$ . Иногда для более краткой записи сочетаний символов точечных групп в обозначения включают и оси  $\bar{3}$ ,  $\bar{6}$  для обозначения соответствующих сочетаний элементов симметрии.

Исходя из симметрии, применяют различные классификации кристаллов. Наиболее общей является деление на категории, которое связано с понятием особенного, или единичного, направления. *Единственное, не повторяющееся в кристаллическом многограннике направление называют особенным, или единичным.* Всего существует 3 категории (табл. 1.2).

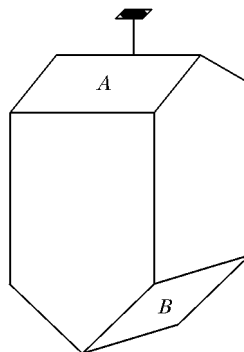


Рис. 1.4. Действие инверсионной оси четвертого порядка

Таблица 1.2. Деление кристаллов на категории

Категория	Число особенных направлений	Особенности морфологии
Высшая	Несколько осей симметрии порядка больше 2. Обязательно есть 4 оси 3-го порядка	Внешняя форма изометрична
Средняя	Одно особенное направление (одна ось симметрии порядка: 3, 4, 6, $\bar{4}$ )	Характерные формы — призмы, пирамиды и пр.
Низшая	Несколько особенных направлений. Нет осей симметрии порядка выше, чем 2	Ярко выражена анизотропия формы

Несколько позднее станет ясно, что деление кристаллов на категории носит не только формально-геометрический смысл, но оказывается связано с качественными различиями в определенных физических свойствах.

Кристаллы делят также на 7 сингоний (сингония в дословном переводе — сходноугольность). В данную сингонию объединяют кристаллы, у которых одинакова симметрия элементарных ячеек и одинакова система координат.

В *высшей* категории одна сингония — *кубическая*. Прямоугольная система координат:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , элементарная ячейка представляет собой куб. Оси  $X, Y, Z$  параллельны трем взаимно перпендикулярным осям симметрии  $4$ , или  $\bar{4}$ , или  $2$  порядка.

К *средней* категории относят три сингонии.

1. *Тригональная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Система координат не прямоугольная, строится на ортах различной длины. За ось  $Z$  принимают ось симметрии  $3$ , или  $\bar{3}$  порядка, оси  $X$  и  $Y$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями  $2$  порядка.

2. *Тетрагональная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Система координат прямоугольная и строится на ортах различной длины. За ось  $Z$  принимают ось симметрии  $4$ , или  $\bar{4}$ , оси  $X$  и  $Y$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями  $2$  порядка.

3. *Гексагональная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Система координат не прямоугольная, строится на ортах различной длины. За ось  $Z$  принимают ось симметрии  $6$ , или  $\bar{6}$ , оси  $X$  и  $Y$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ , и выбираются как перпендикуляры к плоскостям симметрии (если есть плоскости), либо совпадают с осями  $2$  порядка.

При описании тригональных и гексагональных кристаллов может использоваться также четырехосная система координат (система Бравэ), когда ось  $Z$  направлена вдоль единичного направления, а оси  $X, Y, U$  выбираются вдоль осей  $2$ , либо вдоль нормалей к плоскостям.

К *низшей* категории также относят три сингонии.

1. *Ромбическая*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Система координат прямоугольная, строится на ортах различной длины. Чтобы различать оси системы координат, принято, чтобы выполнялось условие:  $\mathbf{b} > \mathbf{a} > \mathbf{c}$ . Оси выбирают параллельно осям симметрии  $2$  или вдоль перпендикуляров к плоскостям симметрии.

2. *Моноклиная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , угол  $\beta$  — произволен. Ось  $Y$  выбирают вдоль оси симме-



трии 2, или вдоль перпендикуляра к плоскости симметрии. Оси  $X$ ,  $Z$  лежат в плоскости, перпендикулярной оси 2.

3. *Триклинная*. Для нее выполняется:  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ . Оси кристаллографической системы координат не заданы элементами симметрии, а выбираются вдоль ребер кристалла или элементарной ячейки при выполнении условия:  $\mathbf{b} > \mathbf{a} > \mathbf{c}$ .

Всего существует 32 точечных группы (класса) симметрии, представляющих собой то или иное сочетание элементов симметрии, и любой кристалл по симметрии должен быть отнесен к одной из них. Чтобы получить все точечные группы, применяют теоремы о разрешенных сочетаниях элементов симметрии. В учебной символике при записи той или иной точечной группы используют определенную последовательность записи: вначале записывают число осей симметрии (инверсионных осей) высшего порядка, затем последовательно — все остальные оси, после этого — число плоскостей симметрии и, наконец, центр симметрии (если он есть). Часто применяемая международная система подразумевает строгий порядок в расположении элементов символа точечной группы (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Порядок позиций в символах точечных групп международной символики

Сингония	Позиции в символе		
	I	II	III
Триклинная	Один символ, соответствующий любому направлению кристалла		
Моноклинная	Ось 2 или нормаль к $m$ вдоль оси $Y$ (первая установка) или вдоль оси $Z$ (вторая установка)		
Ромбическая	Ось 2 или нормаль к $m$ вдоль:		
	$X$	$Y$	$Z$
Тригональная	Главная ось симметрии	Ось 2 или нормаль к $m$ вдоль:	
Тетрагональная		координатных направлений	диагональных направлений
Гексагональная			
Кубическая	Координатные элементы симметрии	3	Диагональные элементы симметрии

Все известные 32 класса симметрии показаны в приложении 1.

Если предположить, что возможны точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка, то можно получить *предельные группы симметрии*, или *группы Кюри*.

Всего их 7. Знание данных групп симметрии необходимо при анализе физических полей или воздействий.

1. Предельная группа  $\infty$  ( $L_\infty$ ) имеет кристаллографические подгруппы 6, 4, 3, 2, 1. Наглядным геометрическим образом такой группы является вращающийся конус. Ось симметрии полярна (*полярным называется направление, концы которого физически и геометрически неэквивалентны; противоположные концы направлений нельзя отобразить друг в друга любыми операциями симметрии данной группы*).

2. Предельная группа  $\infty\mathbf{m}$  ( $L_\infty\infty P$ ). Данной симметрией обладает покоящийся конус. Ось симметрии полярна. Такой симметрией обладают *полярные векторы*, например, электрическое поле, сила, ускорение и др.

3. Предельная группа  $\infty/\mathbf{m}$  ( $L_\infty PC$ ). Данной симметрией обладают, например, вращающийся цилиндр или постоянное магнитное поле. Вообще, это симметрия *аксиальных векторов*.

4. Покоящийся, а также однородно растянутый или сжатый цилиндр характеризуется предельным классом симметрии  $\infty/\mathbf{mm}$  ( $L_\infty\infty L_2(\infty + 1)PC$ ). Ось симметрии  $\infty$  неполярна. Данной симметрией обладает однородное одноосное сжатие или растяжение.

5. Цилиндр, закрученный вокруг геометрической оси, имеет симметрию предельной группы Кюри  $\infty 22$ , т.е. неполярную ось симметрии  $\infty$  и бесконечное число поперечных осей симметрии 2 ( $L_\infty\infty L_2$ ). Данная группа обладает энантиоморфизмом, т.е. фигуры могут иметь как правую, так и левую модификации.

6. Обыкновенный шар имеет симметрию предельной группы Кюри  $\infty\infty\mathbf{m}$ , т.е. бесконечное число осей симметрии  $\infty$  и бесконечное число плоскостей. Физически этой симметрии соответствует гидростатическое сжатие.

7. Свообразную фигуру, имеющую симметрию предельной группы Кюри  $\infty\infty$ , можно представить себе как шар, у которого все радиусы вращаются: имеется бесконечное число осей симметрии  $\infty$ , но нет плоскостей.

32 кристаллографических и семь предельных классов — это 39 возможных типов проявления анизотропии в физических свойствах кристаллов. Класс 1 характеризуется предельной анизотропией. Два других предельных класса —  $\infty\infty\mathbf{m}$  и  $\infty\infty$  обладают такой симметрией, при которой все направления эквивалентны, и анизотропия в них невозможна. Каждый из остальных 36 классов характеризуется строго определенными ограничениями, налагаемыми на анизотропию тех или иных физических свойств.

Вопрос о влиянии симметрии кристалла на его свойства — лишь часть более общего вопроса о роли симметрии в физике и в естествознании в целом. Общий принцип, определяющий влияние симметрии на все без исключения физические явления, сформулировал П. Кюри в 1895 г.:

«Когда определенные причины вызывают определенные следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях.

Когда в каких-либо явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших.

Положения, обратные этим, неправильны, по крайней мере, практически; иначе говоря, следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины».

В более простой редакции данный принцип может быть изложен так:

«Если то или иное явление и окружающая его среда взаимодействуют с образованием общей системы, то в результате такого взаимодействия остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для них обоих».

Принцип Кюри становится почти очевидным, если представить, что на геометрическую фигуру, имеющую симметрию кристалла, накладывается в заданной ориентации геометрическая фигура с симметрией воздействия. Ясно, что полученная в результате такой суперпозиции новая фигура (кристалл + воздействие) сохранит лишь все общие элементы симметрии первоначальных фигур.

Для корректного применения принципа Кюри надо обязательно иметь в виду два обстоятельства.

1. Должен существовать физический механизм, приводящий к взаимодействию явления (кристалла) и воздействия.

2. Ввиду анизотропии свойств кристалла результат взаимодействия и его симметрия будут непременно зависеть от того, в каком исходном направлении кристалла прилагалось воздействие.

**1.3.2. Симметрия структуры кристаллов (пространственная симметрия).** В пространственных группах симметрии кристаллов к конечным преобразованиям, входящим в симметрию точечной группы, добавляются еще трансляционные преобразования.

Группа трансляций — это бесконечно повторяющийся перенос атомов (групп атомов) вдоль какой-либо прямой на одно и то же определенное расстояние, называемое периодом трансляции.

Произведение доли периода трансляции на операцию отражения в плоскости симметрии порождает новое симметрическое преобразование — *плоскость скользящего отражения*. Плоскость скользящего отражения — это совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельного ей переноса на величину, равную доле периода трансляции вдоль плоскости. Ориентированная в плоскости  $YZ$  плоскость скользящего отражения обозначается символом  $a$ , в плоскости  $XZ$  — символом  $b$ , в плоскости  $XY$  — символом  $c$ .

Скольжение может быть направлено и вдоль диагонали параллелограмма, построенного, например, на элементарных трансля-

циях  $a, b$ . Если при этом перенос производится на половину длины диагонали параллелограмма  $(a + b)/2$ , плоскость обозначают символом  $n$ , а если на четверть длины диагонали параллелограмма  $(a + b)/4$  — символом  $d$ ; плоскости  $d$  называют «алмазными»,

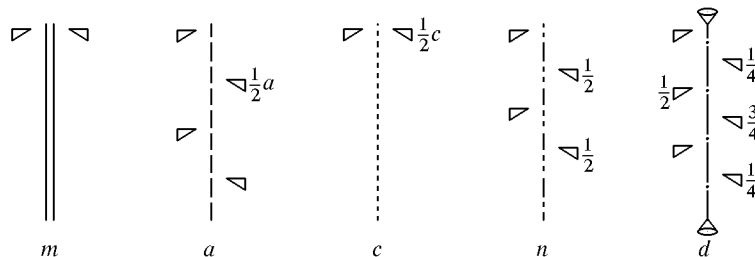


Рис. 1.5. Плоскость зеркального отражения  $m$  и плоскости скользящего отражения  $a, c, n, d$

так как они характерны для кристаллов со структурой алмаза (рис. 1.5). Число рядом с фигуркой означает перемещение в долях периода трансляции.

Произведение доли периода трансляции на поворот вокруг оси порождает винтовой поворот. *Винтовой осью симметрии* называется совокупность оси симметрии и переноса вдоль этой оси, действующих совместно. После данной операции симметрии исходная точка должна совместиться с другой, идентичной первой, т. е. отстоящей на один или несколько периодов трансляции. Винтовые оси симметрии есть, например, у деревьев и определяют расположение ветвей на стволе, чешуек сосновой шишки и т. п. Винтовые

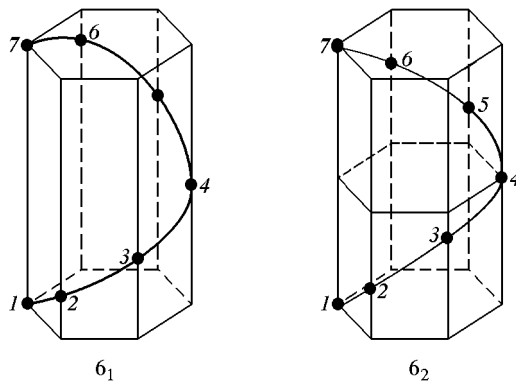


Рис. 1.6. Винтовые оси симметрии  $6_1$  и  $6_2$

оси симметрии в кристаллических структурах могут быть только порядков 2, 3, 4 и 6. Винтовая ось обозначается цифрой с цифро-

вым подстрочным индексом: цифра означает порядок оси, а частное от деления индекса на порядок оси показывает, на какую долю трансляции происходит перенос вдоль винтовой оси при повороте, соответствующем действию данной оси (рис. 1.6).

#### 1.4. Основные типы кристаллических решеток

Для каждой структуры характерен набор элементарных трансляций, или *трансляционная группа*, которая определяет *пространственную решетку*.

В зависимости от соотношения величин и взаимной ориентации трех основных трансляций  $a$ ,  $b$ ,  $c$  получаются решетки, отличающиеся друг от друга по своей симметрии. Симметрия ограничивает число возможных решеток. Все кристаллические структуры описываются 14 трансляционными группами (14 основными типами кристаллических решеток Бравэ). *Решеткой Бравэ* называется бесконечная закономерная система точек в пространстве, образуемая трансляционным повторением одной точки.

14 решеток Бравэ отличаются друг от друга по форме элементарных ячеек и по симметрии и подразделяются на 7 сингоний. Подразделение на сингонии было введено еще в начале XIX века только на основании изучения внешних форм кристаллов. Решая задачу о симметрическом расположении сферических частиц (материальных точек) в пространстве, французский математик О. Бравэ в 1848 г. доказал, что всего существует 14 основных типов кристаллических решеток и пришел к указанному разделению на сингонии. Симметрия кристаллического пространства ограничивает число возможных решеток. Решетка должна быть инвариантной ко всем преобразованиям симметрии, возможным для данного кристаллического пространства.

Однако пространственная решетка Бравэ еще не определяет положение атомов, а описывает лишь геометрическое расположение точек в пространстве. Для описания кристаллической структуры необходимо, помимо решетки, задать также и симметрию базиса (атомов, расположенных в каждой точке кристаллической решетки). *Базис* — это совокупность координат атомов, расстояний между ними и направлений (углов) связей, которая повторяется в окрестности каждой точки решетки одинаковым образом. Тем самым учитывается положение любого атома в кристалле. Для некоторых простых элементарных кристаллов (Ag, Na, ...) базис состоит лишь из одного атома. Другие элементы образуют кристаллические структуры, в которых базис примитивной ячейки содержит несколько атомов (например, 2 атома составляют базис у кремния, 4 — у галлия). В веществах, состоящих из атомов разного сорта, кристаллический базис содержит, по крайней мере, одну молекулу вещества.

Элементарные ячейки в решетках Бравэ выбираются так, чтобы:

- 1) их симметрия соответствовала симметрии всей решетки;
- 2) число прямых углов и равных сторон было максимальным;
- 3) объем ячейки был минимальным.

Вначале принцип вывода решеток Бравэ рассмотрим на примере двумерных решеток. Плоская сетка определяется парой базисных векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , параметры ячейки —  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$ . С плоской сеткой должны быть совместимы повороты вокруг осей 1, 2, 3, 4, 6, перпендикулярных к плоскости сетки, и отражения в плоскостях симметрии, тоже перпендикулярных к плоскости сетки; несовместимо с ней никакое симметрическое преобразование, выводящее сетку из плоскости.

В соответствии с этим, из 32 классов симметрии с плоскими решетками совместимы только 10: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ . Только эти сочетания элементов симметрии оставляют точку двумерной решетки в заданной плоскости. Во всех двумерных точечных группах основная ось симметрии перпендикулярна к рассматриваемой плоскости, а плоскости симметрии проходят вдоль этой оси. В группе  $m$  можно формально считать, что плоскость  $m$  проходит вдоль оси 1, перпендикулярной к рассматриваемой плоскости.

Какие значения трансляций и угла между ними возможны в плоских сетках? В общем случае при  $a \neq b$ ,  $\gamma \neq 90^\circ$  получаем косоугольную сетку с неодинаковыми сторонами ячейки — наиболее общий тип решетки. С ней совместимы повороты вокруг осей 1 и 2 (рис. 1.7а).

Для прямоугольной решетки элементарную ячейку (примитивную или непримитивную) можно выбрать бесчисленным количеством способов, но логичнее так, как на рис. 1.7б. В такой решетке возникают плоскости симметрии. Чтобы узнать, к чему приводит наличие плоскости  $m$ , выразим основные векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  через орты координатной системы:

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= a_x \mathbf{i} + a_y \mathbf{j}, \\ \mathbf{b} &= b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j}.\end{aligned}\tag{1.10}$$

Пусть плоскость  $m$  проходит вдоль оси  $X$ . Тогда при зеркальном отражении в этой плоскости получим:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= a_x \mathbf{i} - a_y \mathbf{j}, \\ \mathbf{b}' &= b_x \mathbf{i} - b_y \mathbf{j}.\end{aligned}\tag{1.11}$$

Для того чтобы трансляции  $\mathbf{a}'$  и  $\mathbf{b}'$  были тоже трансляциями решетки, имеется лишь две возможности:

- 1)  $\mathbf{a} = \mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b} = -\mathbf{b}'$ , откуда следует, что  $\mathbf{a} = a_x \mathbf{i}$ ,  $\mathbf{b} = b_y \mathbf{j}$ . Это дает прямоугольную решетку  $a \neq b$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 1.7б, 1.8а);

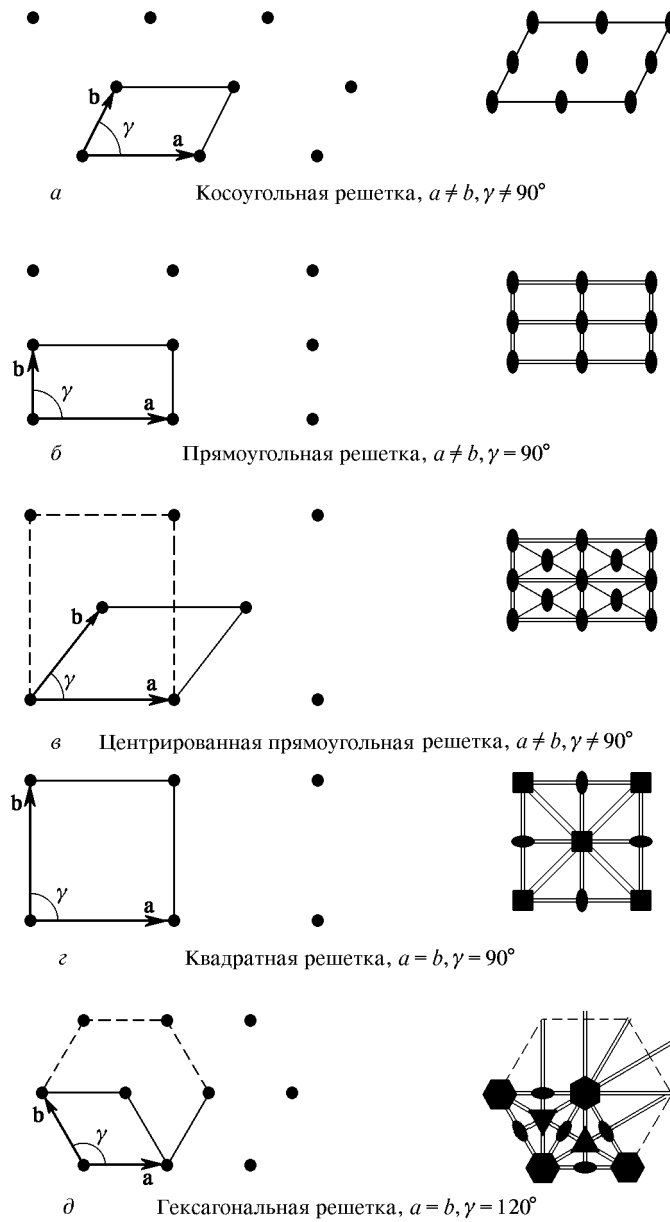


Рис. 1.7. Пять двумерных решеток и их симметрия

2)  $\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}$ , т.е.  $b'_x = a_x - b_x$ ,  $b'_y = a_y - b_y$ . Это решение получается из (1.11) и (1.10) при  $a_y = 0$ ,  $a_x = a = 2b_x$ , т.е.  $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{b} = (1/2)a\mathbf{i} + b_y\mathbf{j}$ . В этом случае на трансляциях  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  строится *центрированная прямоугольная решетка*, т.е. ячейка, в центре которой имеется еще один узел (рис. 1.7 в, 1.8 б). Эту ячейку можно

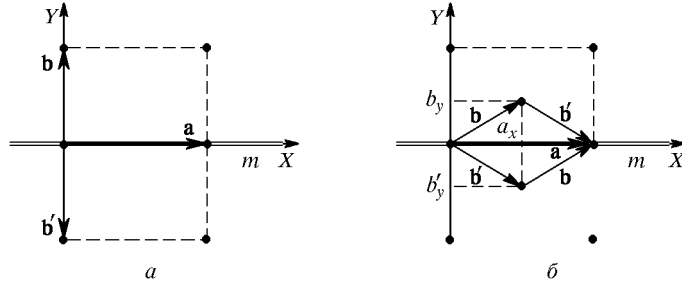


Рис. 1.8. Действия плоскости симметрии на вид ячеек Бравэ

описать и с помощью сетки, составленной из ромбов, тогда ячейка получается примитивной, нецентрированной. Однако центрированная ячейка здесь удобнее, так как она позволяет пользоваться прямоугольной системой координат.

Наличие оси 4 требует, чтобы решетка была квадратной, т.е.  $a = b$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 1.7 г). Оси 3 и 6 требуют, чтобы решетка была гексагональной, т.е.  $a = b$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (рис. 1.7 д). Таким образом, получаем 5 плоских ячеек Бравэ.

Так же выводятся 14 трехмерных решеток Бравэ. В качестве примера рассмотрим моноклинную сингонию. В данном случае имеется четыре элемента точечной симметрии: единичный элемент  $e$ , поворотная ось 2 ( $C_2$  — в символике Шенфлиса), центр инверсии ( $I$  — в символике Шенфлиса) и плоскость  $m$  ( $\sigma_h$  — в символике Шенфлиса). Пусть векторы  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$  не лежат в одной плоскости (рис. 1.9). Тогда  $\mathbf{l}_1 + \sigma_h \times \mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2 + \sigma_h \times \mathbf{l}_2$  лежат в плоскости и не параллельны друг другу. Таким образом, элементарные векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  можно выбрать в плоскости  $\sigma_h$ . Третий вектор представим так:

$$\mathbf{a}_3 = \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}, \quad (1.12)$$

где  $\boldsymbol{\alpha}$  параллелен оси  $C_2$ , а  $\boldsymbol{\beta}$  перпендикулярен ей. Тогда вектор

$$C_2\mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_3 = C_2\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta} = -2\boldsymbol{\beta} \quad (1.13)$$

лежит в плоскости  $\sigma_h$ , и мы можем написать:

$$2\boldsymbol{\beta} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{a}_3 = \boldsymbol{\alpha} + \frac{m_1}{2}\mathbf{a}_1 + \frac{m_2}{2}\mathbf{a}_2. \quad (1.15)$$



Отнимем от  $\mathbf{a}_3$  любой вектор  $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$  так, чтобы получить наименьший вектор, т. е. выбираем числа  $m_1$  и  $m_2$  так, чтобы они не превышали единицу и были больше или равны нулю. Тогда имеем четыре

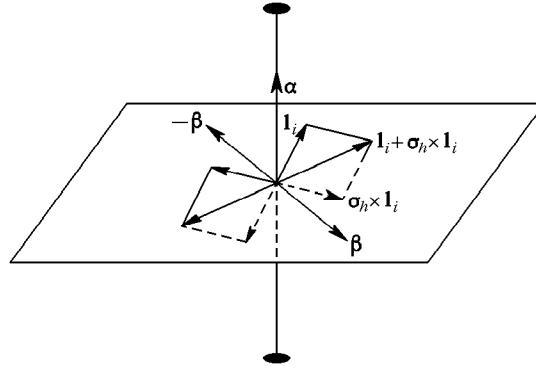


Рис. 1.9. К выводу решеток Бравэ моноклинных кристаллов

возможности (рис. 1.10): 1)  $\mathbf{a}_3 = \alpha$ ; 2)  $\mathbf{a}_3 = (1/2)\mathbf{a}_1 + \alpha$ ; 3)  $\mathbf{a}_3 = (1/2)\mathbf{a}_2 + \alpha$ ; 4)  $\mathbf{a}_3 = \alpha + (1/2)\mathbf{a}_1 + (1/2)\mathbf{a}_2$ . Второй и третий случаи

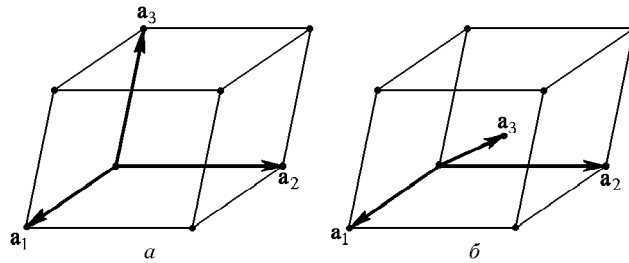
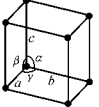
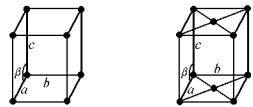
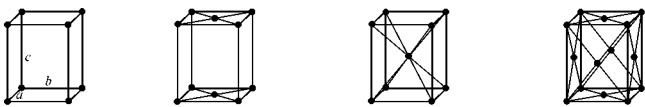
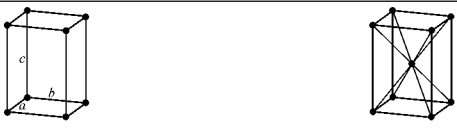




Рис. 1.10. Векторы элементарных трансляций для моноклинной сингонии: а)  $\mathbf{a}_3 \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ , б)  $(2\mathbf{a}_3 - \mathbf{a}_2) \perp \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$

эквивалентны, а последний есть просто их комбинация. Таким образом, в моноклинной сингонии имеем два типа решеток Бравэ.

В пространственных группах симметрии кристаллов имеется четыре типа решеток Бравэ. Все 4 типа ячеек —  $P$  (простая),  $I$  (объемноцентрированная),  $F$  (гранецентрированная),  $C$  (базоцентрированная) — имеются только в ромбической сингонии, остальные сингонии содержат не все типы ячеек Бравэ. Например, в кубической сингонии нет базоцентрированной ячейки, потому что она противоречила бы симметрии кубической ячейки: если центрирована одна пара граней куба, то, благодаря симметрии куба, обязательно должны быть центрированы и две другие пары,

Таблица 1.4. 14 пространственных решеток Бравэ

Решетка				
примитивная	базоцентри- рованная	объемноцен- трированная	гранцентри- рованная	ромбоэдри- ческая
Триклинная сингония				
				
Моноклинные сингония				
				
Ромбическая сингония				
				
Тетрагональная сингония				
				
Гексагональная сингония				
				
Кубическая сингония				
				

т.е.  $C$ -ячейка станет  $F$ -ячейкой. В тетрагональной сингонии нет ячейки  $C$ : она была бы совместима с симметрией решетки, но не отвечала бы условиям выбора ячейки Бравэ; вместо нее можно было бы взять примитивную ячейку, объем которой вдвое меньше.

14 решетками Бравэ исчерпываются все возможные трансляционные решетки, описывающие любые кристаллические структуры (табл. 1.4). В структуре кристалла решетки Бравэ могут быть вставлены одна в другую, а в узлах различных решеток могут стоять как одинаковые, так и различные атомы (группы атомов).

### 1.5. Пространственные группы симметрии

Все возможные кристаллические структуры описываются 230 пространственными группами симметрии. *Пространственной группой симметрии* называется сочетание всех возможных бесконечных преобразований симметрии кристаллической структуры. Пространственная группа симметрии характеризует симметрию кристаллической структуры, так же, как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и симметрию его макроскопических физических свойств.

Каждой точечной группе симметрии соответствует несколько пространственных групп. Чтобы из пространственной группы симметрии кристалла получить его точечную группу, надо мысленно уничтожить все трансляции, т.е. превратить плоскости скользящего отражения в простые зеркальные плоскости, винтовые оси — в обычные поворотные оси симметрии и свести все оставшиеся элементы симметрии в точку.

Вывести из точечной симметрии все относящиеся к ней пространственные группы симметрии — более сложная задача. Для этого нужно перебрать все возможные сочетания элементов симметрии и решеток Бравэ. Например, если в точечную группу входят оси 3 и 2, то для вывода пространственной группы нужно перепробовать все возможные сочетания простых и винтовых осей 2-го и 3-го порядков и трансляций.

230 пространственных (непрерывных) групп симметрии кристаллического пространства (федоровских групп) были выведены в 1890–1894 гг. одновременно и независимо Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом.

Международная символика пространственных групп симметрии составлена так, что по виду символа можно полностью представить взаимное расположение элементов симметрии (табл. 1.5).

Отсутствие элемента на соответствующей позиции обозначается цифрой 1. Например, к точечной группе симметрии  $32$  принадлежат пространственные группы:  $P321$ ,  $P3_121$ ,  $P3_221$ ,  $P312$ ,  $P3_112$ ,  $P3_212$ .

Таблица. 1.5. Правила записи символа пространственной группы

Сингония	Позиции в символе			
	I	II	III	IV
Триклинная	Тип решетки Бравэ	Имеющийся элемент симметрии		
Моноклинная		Имеющийся элемент симметрии: ось 2 или 2 <sub>1</sub> (и плоскость, нормальная к оси 2, если она есть)		
Ромбическая		Ось 2 (2 <sub>1</sub> ) или нормаль к плоскости, параллельная:		
		X	Y	Z
Тригональная Тетрагональная Гексагональная		Главная ось симметрии (и плоскость, нормальная к ней, если она есть)	Координатная плоскость или ось	Диагональная плоскость или ось
Кубическая	Координатные элементы симметрии	3	Диагональные элементы симметрии	

### 1.6. Определение кристаллографических направлений и плоскостей

Назовем *кристаллографическим* такое направление, которое проходит не менее чем через два узла решетки. *Кристаллографической плоскостью* будем называть плоскость, проходящую не менее чем через три узла решетки, не лежащих на одной прямой. Можно, очевидно, представить себе и направления, и плоскости, которые направлены иначе, однако их нельзя индцировать аналогично кристаллографическим, о чем пойдет речь ниже.

Для каждого кристалла можно ввести кристаллографическую систему координат  $XYZ$ , построенную на базисных векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , совпадающих с ребрами элементарной ячейки. Так как векторы  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  некопланарны, любой вектор  $\mathbf{m}$  можно представить в виде линейной комбинации базисных векторов и притом единственным образом:

$$\mathbf{m} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3. \quad (1.16)$$

Компоненты вектора  $\mathbf{m}$  в нашем случае — целые числа. Пусть  $\mathbf{m}$  определяет некоторое кристаллографическое направление. Если целые числа  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  имеют общий множитель  $n$ , можно ввести

в рассмотрение вектор того же направления, но в  $n$  раз короче:

$$\mathbf{m}' = \frac{\mathbf{m}}{n} = \frac{m_1}{n} \mathbf{a}_1 + \frac{m_2}{n} \mathbf{a}_2 + \frac{m_3}{n} \mathbf{a}_3 = h \mathbf{a}_1 + k \mathbf{a}_2 + l \mathbf{a}_3, \quad (1.17)$$

и его компоненты также будут целочисленны. Тогда коэффициенты  $h$ ,  $k$  и  $l$ , записанные в виде  $[hkl]$ , будем называть *индексами Миллера* данного кристаллографического направления, т.е. любой направленной прямой, параллельной данному вектору. Символы координатных направлений запишутся в виде:  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ . Совокупность направлений, которые могут совместиться друг с другом с помощью преобразований симметрии, свойственных данной точечной группе, записывается в угловых скобках. Например, совокупности ребер куба соответствует символ  $\langle 100 \rangle$ , пространственных диагоналей куба —  $\langle 111 \rangle$ , диагоналей грани куба —  $\langle 110 \rangle$ . Если некоторые из чисел  $m_i$  отрицательны, знак «минус» пишут над ними, например  $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ . Когда среди индексов Миллера встречаются числа, большие 9, индексы во избежание недоразумений отделяют друг от друга запятыми, но практически с такими кристаллографическими направлениями приходится иметь дело крайне редко.

Если элементарная ячейка не примитивна, то не каждый вектор, проведенный из начала координат в узел решетки, имеет целочисленные компоненты, но для любого кристаллографического направления можно найти вектор с целочисленными компонентами. Например, координаты узла в центре объемноцентрированной кубической ячейки есть  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ , но проведенный через него ряд (пространственная диагональ куба) можно характеризовать символом  $[111]$ .

Любой набор параллельных кристаллографических плоскостей естественно определять нормальным к ним вектором. Из множества параллельных кристаллографических плоскостей выберем какую-либо плоскость, пересекающую кристаллографические оси в узлах решетки, но не проходящую через начало координат. Положение плоскости однозначно определяется отрезками, отсекаемыми ею на осях координат (рис. 1.11). Пусть кристаллографическая плоскость не параллельна ни одной из осей координат. Тогда векторы

$$\mathbf{P}_{(1)} = p_1 \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{P}_{(2)} = p_2 \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{P}_{(3)} = p_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.18)$$

соединяющие начало координат с точками пересечения плоскости с осями, целочисленны. Векторы

$$\mathbf{Q}_{(1)} = \mathbf{P}_{(1)} - \mathbf{P}_{(3)} \quad \text{и} \quad \mathbf{Q}_{(2)} = \mathbf{P}_{(2)} - \mathbf{P}_{(3)} \quad (1.19)$$

также целочисленны, они лежат в рассматриваемой кристаллографической плоскости, а их векторное произведение перпенди-

кулярно к ней. Запишем нормальный к плоскости вектор  $\mathbf{n}$  как векторное произведение, выбрав порядок сомножителей так, чтобы

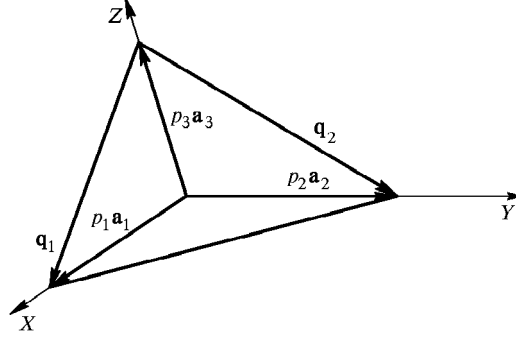


Рис. 1.11. К определению индексов Миллера кристаллографических плоскостей

нормаль была внешней (направлена внутрь тройки координатных осей), и нормируем этот вектор на объем элементарной ячейки:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}[\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2]. \quad (1.20)$$

Подставляя в (1.20) выражения (1.18) и (1.19), получим:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}[(p_1\mathbf{a}_1 - p_3\mathbf{a}_3), (p_2\mathbf{a}_2 - p_3\mathbf{a}_3)]. \quad (1.21)$$

Раскрывая векторное произведение, запишем:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{v}(p_1p_2[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2] + p_1p_3[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1] + p_2p_3[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]). \quad (1.22)$$

Поскольку объем элементарной ячейки можно выразить так:

$$v = (\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]) = (\mathbf{a}_2[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]) = (\mathbf{a}_3[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]), \quad (1.23)$$

то представим (1.22) в виде:

$$\mathbf{n} = p_2p_3\mathbf{b}_1^* + p_1p_3\mathbf{b}_2^* + p_1p_2\mathbf{b}_3^* = n_1\mathbf{b}_1^* + n_2\mathbf{b}_2^* + n_3\mathbf{b}_3^*. \quad (1.24)$$

Числа  $n_1, n_2, n_3$  — также целые и являются компонентами вектора нормали к плоскости  $\mathbf{n}$ , а соотношение (1.24) является разложением вектора  $\mathbf{n}$  по базису тройки векторов *обратной решетки*:

$$\mathbf{b}_1^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3^* = \frac{1}{v}[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2], \quad (1.25)$$

имеющих размерность  $[\text{М}^{-1}]$ .

Таким образом, вектор нормали к кристаллографической плоскости (возможной или действительной грани кристалла) во всех случаях можно выбрать так, чтобы он имел целочисленные компоненты относительно базиса обратной решетки (1.25). Компоненты этого вектора и есть *индексы Миллера грани (плоскости)*; они записываются в круглых скобках:  $(n_1 n_2 n_3)$ . Если они имеют общий множитель, их надо на этот множитель разделить.

Индексы Миллера грани обратно пропорциональны компонентам векторов, проведенных из начала координат в точки пересечения грани с осями координат. Действительно, когда данная грань пересекается со всеми тремя осями, из (1.24) следует, что

$$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}. \quad (1.26)$$

Координатные плоскости характеризуются символами:  $YOZ$  — (100),  $ZOX$  — (010),  $XOY$  — (001).

Доказывая целочисленность индексов Миллера для кристаллографических плоскостей, мы исходили из представлений о кристаллической решетке. Между тем, еще до появления рентгеноструктурного анализа и экспериментального доказательства дискретности строения кристаллов, индцирование граней основывалось на *законе рациональности параметров* (закон целочисленных отношений), сформулированном Гаюи в 1781 г. Этот закон устанавливает закономерность расположения граней на кристаллических многогранниках и объясняет, почему на кристаллах появляются именно те или иные грани.

Закон рациональности параметров гласит: двойные отношения отрезков, отсекаемых на трех ребрах кристалла, выбранных в качестве осей координат, а) любой гранью кристалла и б) некоей его гранью, принятой за единичную, равны отношению малых целых чисел.

Выберем в кристаллическом многограннике три некомпланарные грани и примем их за координатные плоскости, а ребра, по которым пересекаются эти грани, — за оси координат. Выберем также еще одну *единичную* грань, не параллельную ни одной из координатных плоскостей и отсекающую на осях координат отрезки  $OA$ ,  $OB$ ,  $OC$  — *параметры грани*. Согласно закону рациональности параметров для любой другой грани кристалла, отсекающей на осях координат отрезки  $OA'$ ,  $OB'$ ,  $OC'$ , двойные отношения отрезков равны:

$$m : n : p = \frac{OA}{OA'} \cdot \frac{OB}{OB'} \cdot \frac{OC}{OC'}, \quad (1.27)$$

где  $m$ ,  $n$ ,  $p$  — целые числа, в подавляющем большинстве случаев не превышающие 5. Грани, для которых отношение (1.27) было бы иррациональным, в кристаллах невозможны. Если отношения параметров целые, но большие числа, то грань возможна, но маловероятна.

Для кристаллографии закон рациональности параметров Гаюи имеет такое же значение, как для химии закон кратных отношений Дальтона,

согласно которому возможны не любые соединения химических элементов, а лишь те, в которых элементы находятся в соотношениях целых чисел.

Хотя закон рациональности параметров был установлен только на основании изучения внешних форм кристаллов и тогда, когда существовали только догадки о структуре кристаллов, за четверть века до закона Дальтона, по существу, он был первым количественным законом, определяющим атомно-молекулярное строение вещества. В сущности, смысл этого закона сводится к тому, что:

— грани кристалла всегда соответствуют плоским сеткам кристаллической решетки;

— ребрам кристалла всегда соответствуют узловые ряды решетки.

Кроме того, реальные грани кристалла, как правило, должны образовываться параллельно таким атомным плоскостям, для которых характерна наибольшая *ретикулярная плотность* — наибольшее число атомов на единицу площади. Ясно, что это объясняется тем фактом, что ослабление сил химической связи тем больше, чем больше расстояние между атомами, а грани со слабым взаимодействием атомов, очевидно, существовать не могут. Известно, что ретикулярная плотность обратно пропорциональна величине индексов Миллера грани, чем и объясняется то, что индексы грани должны быть не только целыми, но и малыми числами.

Закон рациональности параметров действует, даже если оси координат, выбранные по ребрам кристаллического многогранника, не соответствуют ребрам элементарной ячейки. Все равно эти ребра должны быть параллельны каким-либо рядам точек в решетке, а расстояние между ними неизбежно делится на равные отрезки системами параллельных плоскостей, которыми параллельна всякая грань кристалла.

Из (1.24) следует, что вектор  $\mathbf{n}$  нормали к плоскости является вектором обратной решетки. Его длина обратна величине межплоскостного расстояния системы параллельных кристаллографических плоскостей. Тогда межплоскостное расстояние можно вычислить так:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{|h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*|^2}}, \quad (1.28)$$

где  $h, k, l$  — индексы Миллера. Раскроем в (1.28) подкоренное выражение:

$$\begin{aligned} |h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*|^2 &= \\ &= (h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*)(h\mathbf{b}_1^* + k\mathbf{b}_2^* + l\mathbf{b}_3^*) = h^2(b_1^*)^2 + k^2(b_2^*)^2 + l^2(b_3^*)^2 + \\ &\quad + 2lkb_2^*b_3^* \cos \alpha^* + 2lhb_1^*b_3^* \cos \beta^* + 2hkb_1^*b_2^* \cos \gamma^*. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Модули векторов обратной решетки и углы между ними могут быть вычислены через модули векторов прямой решетки и углы между



базисными векторами:

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{b}_1^*| &= \frac{1}{v} a_2 a_3 \sin \alpha, \quad |\mathbf{b}_2^*| = \frac{1}{v} a_1 a_3 \sin \beta, \quad |\mathbf{b}_3^*| = \frac{1}{v} a_1 a_2 \sin \gamma, \\
 \cos \alpha^* &= \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}, \\
 \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}. \tag{1.30}
 \end{aligned}$$

Общие формулы (1.28)–(1.30) пригодны для триклинной сингонии, для кристаллов с более высокой симметрией они упрощаются. Так, для кубической сингонии можно получить:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(b^*)^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \tag{1.31}$$

Объем элементарной ячейки триклинной сингонии легко определить с помощью смешанного произведения базисных векторов прямой решетки:

$$\begin{aligned}
 v &= \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \\
 &= a_1 a_2 a_3 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}. \tag{1.32}
 \end{aligned}$$

### 1.7. Простые пространственные структуры

Ранее было показано, что трехмерная периодическая структура может быть реализована трансляционным размножением примитивной ячейки векторами элементарных трансляций  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  (рис. 1.2). В физике твердого тела могут быть использованы также элементарные ячейки другого типа, позволяющие описать прямую кристаллическую решетку: условная (или элементарная ячейка решетки Бравэ) и ячейка Вигнера–Зейтца.

На рис. 1.12 изображены условные и примитивные ячейки для простой, гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) кубических решеток. В случае простой кубической решетки векторы элементарных трансляций совпадают с ребрами куба, и два типа ячеек идентичны. Для ГЦК решетки векторы  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  следует выбирать так, чтобы с помощью задаваемых ими трансляций можно было получить не только узлы в вершинах куба условной ячейки, но и центры граней. Единственным образом этому требованию, а также правилам выбора примитивной ячейки (по определению, такая ячейка содержит узлы только в вершинах) удовлетворяют векторы, проведенные из вершины куба в центры ближайших граней. Выполнение названных требований в ОЦК

структуре приводит к векторам, проведенным из центра в вершины куба, как это показано на рис. 1.12.

Широко применяемая *ячейка Вигнера–Зейтца* строится следующим образом. Узел решетки соединяется с ближайшими соседями прямыми, и через середины полученных отрезков прово-

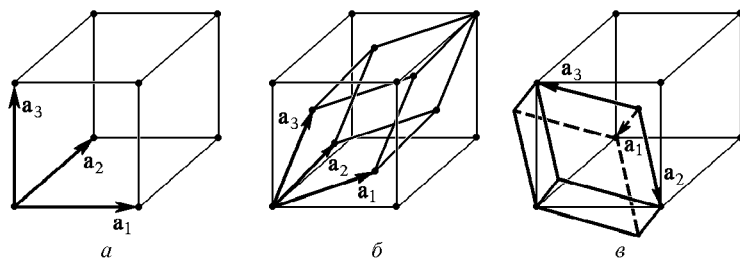


Рис. 1.12. Условные и примитивные ячейки: а) для простой кубической; б) ГЦК; в) ОЦК решеток. Длина ребра куба равна  $a$ ,  $\mathbf{a}_i$  — векторы элементарных трансляций

дятся перпендикулярные им плоскости. Тогда ячейка Вигнера–Зейтца заключает в себе минимальный объем, ограниченный полученными плоскостями. Для кубических структур ячейки Вигнера–Зейтца приведены на рис. 1.13. Для двумерных структур вместо плоскостей проводятся прямые линии, и выбирается

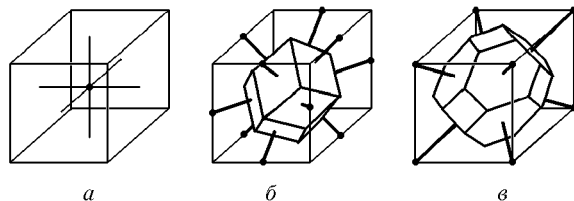


Рис. 1.13. Ячейки Вигнера–Зейтца: а) для простой кубической — куб; б) ГЦК — «ромбический додекаэдр»; в) ОЦК — «усеченный октаэдр». Показаны видимые грани

наименьшая площадь. Легко получить, что объемы примитивных ячеек ГЦК и ОЦК структур меньше объема куба в 4 и 2 раза соответственно.

Одной из важных характеристик кристалла является коэффициент упаковки. В случае ОЦК структуры одной элементарной ячейке принадлежит центральный узел и, поскольку каждый из узлов в вершине куба принадлежит восьми ячейкам —  $(1/8) \cdot 8 = 1$  дает 1 узел вершины куба. Общее число узлов, приходящихся на ОЦК ячейку, равно 2. Аналогичные рассуждения для ГЦК структуры приводят к тому, что на одну элементарную ячейку приходится 4 узла решетки, а для простой кубической — 1 узел. В пред-

положении, что решетка является монокристаллической, и атомы в узлах решетки представляют собой шары радиуса  $r_{\text{ат}}$  (так называемая модель жестких шаров), мы можем рассчитать коэффициент упаковки этих решеток:

$$q = \frac{V_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{N(4/3)\pi r_{\text{ат}}^3}{a^3}, \quad (1.33)$$

где  $V_{\text{ат}}$  — объем, занимаемый атомами в условной ячейке объема  $V_{\text{яч}}$ ,  $N$  — число атомов в ячейке. Учитывая, что для простой кубической решетки  $r_{\text{ат}}$  составляет половину ребра куба, для ОЦК — четвертую часть главной диагонали, для ГЦК — четвертую часть диагонали боковой грани, и зная плотность узлов решеток, можно найти значения  $q$  (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Параметры кубических решеток

Параметр	Тип решетки		
	Простая кубическая	ГЦК	ОЦК
Объем элементарной ячейки	$a^3$	$a^3$	$a^3$
Объем примитивной ячейки	$a^3$	$a^3/4$	$a^3/2$
Число атомов в ячейке	1	4	2
Число ближайших соседей	6	12	8
Коэффициент упаковки $q$	0,52	0,74	0,68
Расстояние между ближайшими соседями	$a$	$\sqrt{3}a/2$	$a/2$

Важным параметром при исследовании структуры твердых тел является *координационное число* — число узлов, ближайших к данному узлу в решетке Бравэ. Поскольку кристаллические структуры периодичны, то любая точка решетки имеет одинаковое количество соседних узлов. Для рассмотренных типов структур координационное число равно шести для простой кубической решетки, восьми — для ОЦК, двенадцати — для ГЦК и гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ). Основные характеристики кубических решеток обобщены в табл. 1.6.

Рассмотрим некоторые характерные кубические кристаллические структуры, позволяющие обозначить пространственный порядок в расположении атомов (групп атомов).

На рис. 1.14а приведена структура кристалла NaCl — гранцентрированная с базисом из двух ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , расположенных в точках с координатами узлов  $[[0, 0, 0]]$  и  $[[0, 1/2, 0]]$ . Взаимное упорядочение ионов таково, что каждый из ионов находится в центре квадрата, в вершинах которого расположены ионы противоположного знака. Пространственная структура CsCl

(рис. 1.14б) — простая кубическая с базисом из ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Cl}^-$  с координатами  $[[0, 0, 0]]$  и  $[[1/2, 1/2, 1/2]]$ . В этом случае ион противоположного знака находится в центре куба. Примером «тетра-

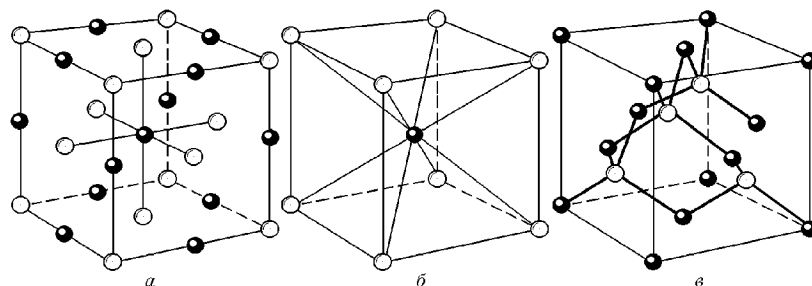


Рис. 1.14. Типы кубических пространственных структур: а) NaCl, б) CsCl, в) ZnS. Белым цветом обозначены отрицательные ионы

эдрического» упорядочения является структура цинковой обманки ZnS (рис. 1.14в). Как видно из рисунка, ион  $\text{S}^-$  находится в центре тетраэдра, составленного ионами  $\text{Zn}^+$ . В последнем случае базисом являются четыре молекулы  $\text{Zn}^+\text{S}^-$ . Предоставим право читателю определить самостоятельно координаты атомов базиса ZnS.

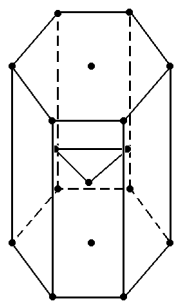


Рис. 1.15. Элементарная ячейка ГПУ структуры

Отметим, что алмаз обладает структурой, сходной со структурой цинковой обманки, при этом на местах ионов Zn и S находятся атомы углерода. Отдельный интерес представляет гексагональная плотноупакованная структура, которая не является решеткой Бравэ, но такую структуру имеют более 30 моноатомных кристаллов. Принцип организации такой структуры ясен из рис. 1.15. Между плоскостями из шестиугольников, в вершинах и центре которых расположены атомы соответствующего вещества, находится плоскость, атомы которой расположены над междуузлиями указанных плоскостей. Из геометрических соображений можно показать, что периодическое повторение в пространстве рассмотренных слоев атомов приводит к максимально возможному коэффициенту упаковки, такому же, что и для ГЦК решетки, составленной из атомов одного сорта.

Существующие в природе и вновь синтезированные кристаллы обладают громадным многообразием структур, и рассмотренные здесь примеры составляют их малую часть.

### 1.8. Прямая и обратная решетки

Дискретность кристаллических структур, их трансляционная инвариантность приводит к отличию протекания волновых процессов в кристаллах от аналогичных в сплошной среде. Волновой вектор уже не может, как в сплошной среде, принимать произвольные значения.

Поэтому оказалось необходимым ввести представление об обратной решетке. Обратная решетка дает трехмерное представление о пространстве волновых векторов. Отметим здесь, что определение базисных векторов обратной решетки (1.25), введенное при определении индексов Миллера, оказалось неудобным с точки зрения физики твердого тела по многим причинам и реально применяется только в кристаллографии. Поэтому определим сейчас *векторы элементарных трансляций обратной решетки* следующим образом:

$$\begin{cases} \mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi, & \text{если } i \neq j; \\ \mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 0, & \text{если } i = j, \end{cases} \quad (1.34)$$

где  $\mathbf{a}_i$  — векторы элементарных трансляций прямой решетки;  $\mathbf{b}_j$  — векторы элементарных трансляций обратной решетки;  $i, j$  принимают значения 1, 2 и 3.

Условия (1.34) эквивалентны представлению векторов элементарных трансляций обратной решетки  $\mathbf{b}_j$  в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Тогда *обратная решетка* — это множество точек, образованных трансляциями на произвольный вектор обратной решетки:

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.36)$$

где  $n_i$  — целые числа. Векторы  $\mathbf{b}_j/2\pi$  являются *базисом обратной решетки*. Обратная решетка — геометрический объект, инвариантный относительно преобразований симметрии прямой решетки.

Нам необходимо знать форму ячеек Бравэ и ячеек Вигнера–Зейтца в обратном пространстве. Для простой кубической решетки такие ячейки совпадают и, в соответствии с (1.36), имеют форму примитивной кубической ячейки со стороной  $2\pi/a$ .

Несколько более сложное построение для ГЦК и ОЦК структур приводит к тому, что обратной решеткой для ГЦК является ОЦК

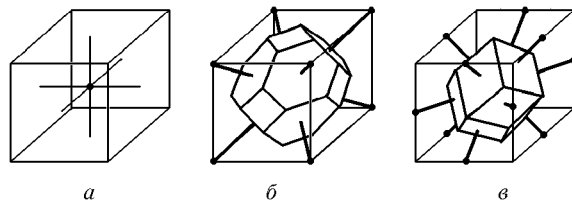


Рис. 1.16. Ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве для: а) простой кубической, б) ГЦК, в) ОЦК решеток

решетка, а для обратной к ОЦК — ГЦК решетка. Ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве для этих структур также «меняются местами» по сравнению с прямым пространством (рис. 1.16, ср. с рис. 1.13).

Полезно знать свойства обратной решетки:

1. Каждый вектор обратной решетки перпендикулярен некоторому множеству плоскостей прямой решетки.

2. Если компоненты вектора обратной решетки  $\mathbf{G}$  не имеют общего множителя, то абсолютная величина  $|\mathbf{G}|$  обратно пропорциональна расстоянию между плоскостями прямой решетки, перпендикулярными вектору  $\mathbf{G}$ .

3. Плоскости прямой решетки можно охарактеризовать нормальными — векторами обратной решетки, координаты которых будут соответствовать индексам Миллера, определяющим символ плоскости.

4. Объем элементарной ячейки обратной решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки.

5. Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке.

### Задачи

1.1. Определить все элементы симметрии, порожденные: а) двумя плоскостями симметрии; б) плоскостью симметрии и перпендикулярной ей осью симметрии; в) осью симметрии порядка  $n$  и проходящей вдоль нее плоскостью; г) осью симметрии порядка  $n$  и перпендикулярной ей осью второго порядка; д) двумя пересекающимися осями симметрии; е) четной инверсионной осью и плоскостью, проходящей вдоль нее.

1.2. Найти все элементы симметрии точечной группы  $m\bar{3}m$ .

1.3. Доказать, что ГПУ решетка не может содержать один атом на одну точку решетки.

1.4. Определить тип решетки Бравэ, узлы которой образованы декартовыми координатами  $n_1, n_2, n_3$  в случае: а)  $n_i$  либо все четные, либо все нечетные; б) сумма  $n_i$  обязательно четная.

1.5. Определить сингонию кристаллов точечной симметрии  $23$ ,  $32$  и  $mm2$ , подвергнутых действию одноосного механического напряжения вдоль кристаллографических осей.

1.6. Найти угол между нормалью к плоскости  $(031)$  и направлением  $[010]$  в тетрагональном кристалле с параметрами элементарной ячейки  $a = 10 \text{ \AA}$ ,  $c = 9 \text{ \AA}$ .

1.7. Для определения гексагональных кристаллов более удобна четырехосная система Миллера–Бравэ. Доказать, что в системе индексов  $hkil$  Миллера–Бравэ  $h + k + i = 0$ .

1.8. Определить пространственное расположение осей второго порядка в группах  $P222$ ,  $P222_1$ ,  $P2_12_12$ ,  $P2_12_12_1$ .

1.9. Доказать, что для векторов трансляций прямой  $\mathbf{R}$  и обратной  $\mathbf{G}$  решеток выполняется:  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \times k$ , где  $k$  — целое число.

1.10. Доказать свойства обратной решетки, приведенные в § 1.8.

1.11. Используя свойства обратной решетки 1 и 2, построить решетки, обратные ОЦК и ГЦК решеткам.

1.12. Построить обратную решетку и найти размеры и форму ячейки Вигнера–Зейтца для ромбической решетки с векторами примитивных трансляций  $\mathbf{a} = 2\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{b} = \mathbf{j}$ ,  $\mathbf{c} = 4\mathbf{k}$ .