

|  |     |
|--|-----|
| Периодические атомные ряды . . . . .   | 20  |
| Трансляции и кристаллические решетки (21). Набор операций симметрии (22). Базис и кристаллическая структура (23). Прimitives ячейки (24).  |     |
| Основные типы кристаллических решеток . . . . .  | 27  |
| Двухмерные кристаллические решетки (29). Трехмерные кристаллические решетки (33).  |     |
| Положение и ориентация плоскостей в кристаллах . . . . .   | 37  |
| Положение узлов элементарной ячейки . . . . .  | 40  |
| Простые кристаллические структуры . . . . .  | 40  |
| Структура хлористого натрия (43). Структура хлористого цезия (42). Гексагональная структура с плотной упаковкой (43). Структура алмаза (45). Кубическая модификация структуры сульфида цинка (46). Гексагональная модификация структуры сульфида цинка (47). |     |
| Реальные кристаллические структуры . . . . .   | 49  |
| Ось симметрии пятого порядка в кристаллах (49). Производная упаковка атомов и полигонизм (52). Справочники по структуре кристаллов (53).   |     |
| Резюме . . . . .   | 56  |
| Задачи . . . . .   | 57  |
| Литература . . . . .   | 770 |

---

Физика твердого тела, как наука, родилась в начале нашего века в связи с развитием атомной физики. Она занимается главным образом изучением кристаллических твердых тел и поведением электронов в этих телах. Сто лет назад кристаллы изучались только с точки зрения их внешней формы и симметричных связей между различными коэффициентами, описывающими физические свойства кристаллов. После открытия дифракции рентгеновских лучей и публикации серии простых и весьма успешных работ с расчетами и предсказаниями свойств кристаллических веществ началось фундаментальное изучение атомной структуры кристаллов.

Кристаллы многих минералов и драгоценных камней были известны и описаны еще несколько тысячелетий назад. Одна из наиболее ранних зарисовок кристаллов содержится в китайской фармакопее одиннадцатого века нашей эры. Кристаллы кварца из императорской короны, сохранившиеся с 768 года нашей эры, находятся в Сёсоине, сокровищнице японских императоров в Нара. Кристаллом называли вначале только лед, а затем и

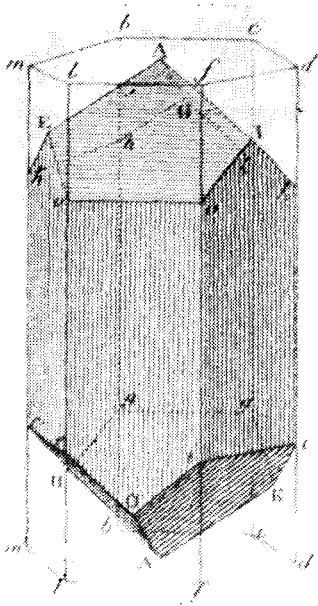


Рис. 1.1. Изображение кристалла, взятое из старого трактата по минералогии. (Гаюи.)

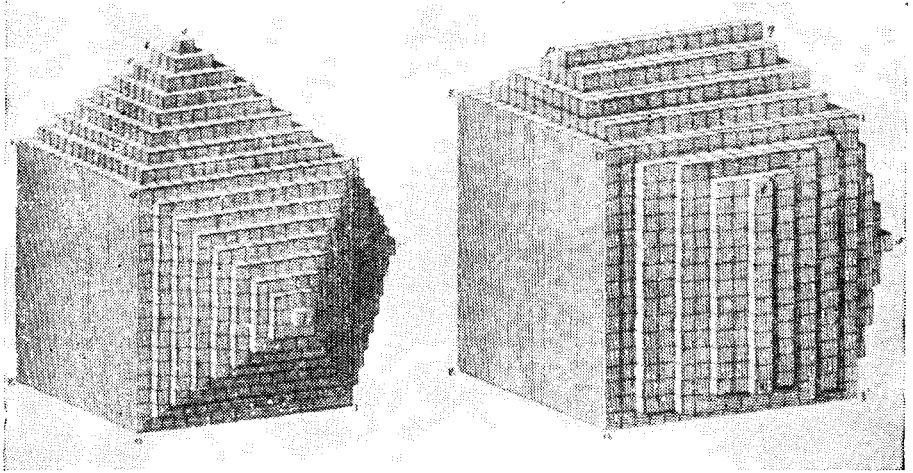


Рис. 1.2. Связь внешней формы кристаллов с формой элементарных структурных элементов. Структурные элементы одинаковы в случаях, изображенных слева и справа, но развитие получают разные грани. (Из атласа к книге Гаюи [3].)

кварц, считавшийся окаменевшим льдом. В конце эпохи средневековья слово «кристалл» стало употребляться в более общем смысле.

Геометрически правильная внешняя форма кристаллов, образующихся в природных или лабораторных условиях, натолкнула ученых еще в семнадцатом веке на мысль, что кристаллы образуются посредством регулярного повторения в пространстве одного и того же структурного элемента, так сказать, кирпичика (рис. 1.2). При росте кристалла в идеальных условиях форма его в течение всего роста остается неизменной, как если бы к растущему кристаллу непрерывно присоединялись бы элементарные кирпичики. Сейчас мы знаем, что такими элементарными кирпичиками являются атомы или группы атомов. Кристаллы состоят из атомных рядов, периодически повторяющихся в пространстве и образующих кристаллическую решетку.

В восемнадцатом веке минералогами было сделано важное открытие. Оказалось, что индексы (найденные определенным способом, описанным ниже), определяющие положение в пространстве любой грани кристалла, суть целые числа. Гаюн [1—3] показал, что это можно объяснить расположением идентичных частичек в ряды, периодически повторяющиеся в пространстве. В 1824 г. Зибер [5] из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристаллов («кирпичики», атомы) являются маленькими сферами. Он предложил эмпирический закон межатомной силы с учетом как сил притяжения, так и сил отталкивания между атомами, что было необходимо для того, чтобы кристаллическая решетка была стабильным равновесным состоянием системы идентичных атомов.

Пожалуй, наиболее важной датой в истории физики твердого тела является 8 июня 1912 г. В этот день в Баварской Академии наук в Мюнхене слушался доклад «Интерференция

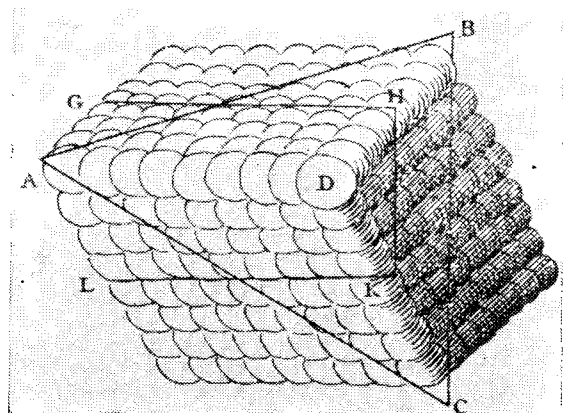
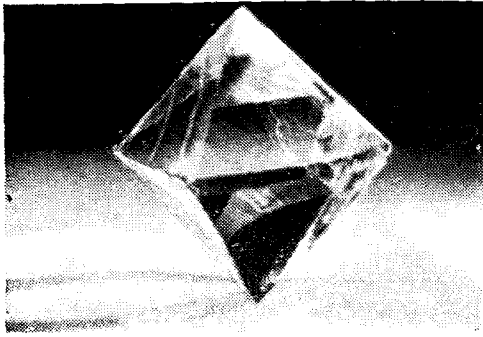
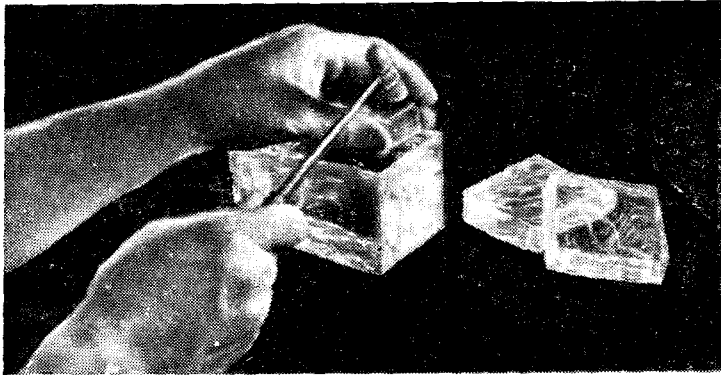


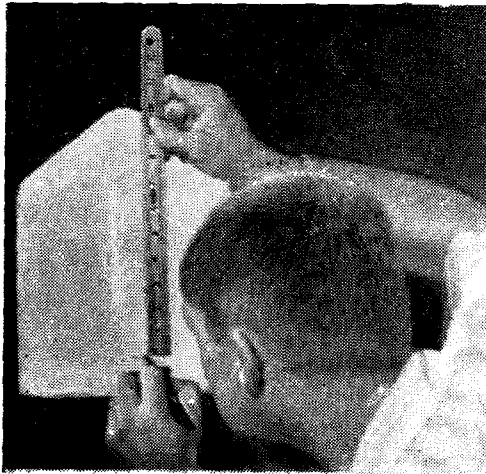
Рис. 1.3. Модель кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) по Гюйгенсу [4].



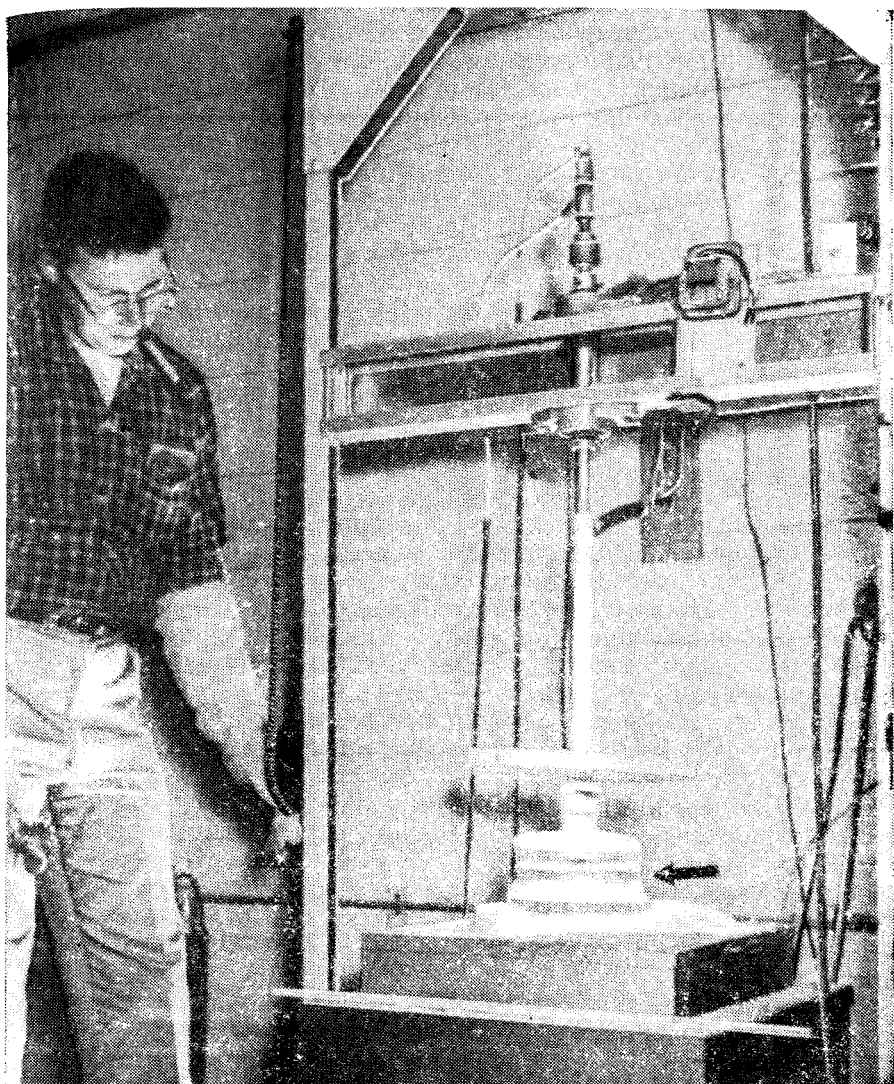
Кристалл флюорита ( $\text{CaF}_2$ ),  
имеющий форму октаэдра.



Раскалывание по плоскости спайности кристалла каменной соли ( $\text{NaCl}$ ).



Крупный монокристалл  
йодистого натрия ( $\text{NaI}$ )  
с примесью теллура, до-  
бавленной в кристалл  
для того, чтобы его мож-  
но было использовать  
в качестве детектора  
гамма-излучения.



Монокристалл иодистого цезия ( $\text{CsI}$ ) в момент подъема из ростовой печи. Крупный (порядка 25 кг) кристалл вырастает из маленького заправочного кристалла. Для обеспечения равномерного роста кристаллическая буля (показана стрелкой) непрерывно вращается, и это вращение контролируется с помощью автоматики, помещенной на опорной раме над печью. Для обеспечения вертикального роста буля медленно вытягивается из расплава со скоростью примерно 25 мм в день.

рентгеновских лучей». В первой части доклада Лауэ выступил с изложением элементарной теории дифракции рентгеновских лучей на периодическом атомном ряду. Во второй части доклада Фридрих и Книппинг сообщили о первых экспериментальных наблюдениях дифракции рентгеновских лучей в кристаллах [6]<sup>1)</sup>.

Этой работой было показано, что рентгеновские лучи являются волнами, так как они способны дифрагировать. Работа неопровержимо доказала также, что кристаллы состоят из периодических рядов атомов. С этого дня началась та физика твердого тела, какой мы знаем ее сегодня. В годы, непосредственно следующие за 1912 годом, в физике твердого тела было сделано много важных пионерских работ. Первыми кристаллическими структурами, определенными У. Л. Брэггом в 1913 г. с помощью рентгеновского дифракционного анализа, были структуры кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI [10].

### ПЕРИОДИЧЕСКИЕ АТОМНЫЕ РЯДЫ

Для описания кристаллических структур был создан специальный символический язык. Человеку, изучившему этот кристаллографический язык, легко восстановить структуру кристалла по нескольким символам. Здесь будет изложен ряд простых идей, положенных в основу создания этого языка. Этим идей будет достаточно для геометрического описания простых кристаллических структур.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного закономерного повторения в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах, например в кристаллах меди, серебра, золота, кристаллах щелочных металлов, структурная единица состоит из одного атома. В кристаллах более сложных веществ структурная единица может содержать несколько атомов или молекул. В кристаллах некоторых неорганических веществ структурная единица может содержать до 100 атомов или молекул<sup>2)</sup>, а в белковых кристаллах это число может достигать  $10^4$ .

Кристалл может состоять из атомов нескольких химических элементов (например, кристалл NaCl) или содержать связан-

<sup>1)</sup> Этот доклад, а также еще несколько статей, написанных коллегами Лауэ, напечатаны (с интересными аннотациями) в [7]; особый интерес представляют выдержки из знаменательной лекции Лауэ при вручении ему Нобелевской премии. Тому, кто хочет ознакомиться с начальным этапом изучения дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, можно порекомендовать сборник, посвященный пятидесятилетию рентгеноструктурного анализа [8]. Оправдавшиеся впоследствии предположения о структуре некоторых кристаллов были высказаны Барлоу намного раньше открытия дифракции рентгеновских лучей [9]; он сделал их из соображений симметрии и концепции упаковки.

<sup>2)</sup> Интерметаллическое соединение  $\text{NaCd}_2$  имеет кубическую ячейку, содержащую 1192 атома; эта ячейка является наименьшей структурной единицей соединения; см. [11].

ные группы одинаковых атомов (например, кристалл  $H_2$ ). Кристаллическую структуру будем описывать с помощью периодически повторяющейся в пространстве элементарной части кристаллической решетки, называемой *элементарной ячейкой* (имеющей форму параллелепипеда и поэтому называемой иногда элементарным параллелепипедом), с каждой точкой которой связана некоторая группа атомов. Эта группа атомов называется *базисом*; базис повторяется в пространстве и образует кристаллическую структуру.

Рассмотрим эти определения более подробно.

**Трансляции и кристаллические решетки.** Определим идеальный кристалл как тело, состоящее из атомов, расположенных в пространственной решетке так, что можно ввести три *вектора основных трансляций*  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , обладающих следующим свойством. При рассмотрении этой атомной решетки из произвольной точки  $\mathbf{r}$  решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — произвольные целые числа (рис. 1.4). Основные векторы трансляций иногда обозначаются  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ .

Совокупность точек  $\mathbf{r}'$ , определяемая соотношением (1.1) при различных значениях чисел  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , определяет *кристаллическую решетку*, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в пространстве<sup>1)</sup>. Кристаллическая решетка является математической абстракцией: кристаллическая структура образуется лишь тогда, когда с каждой точкой решетки связан (одинаковым образом) базис. Таким образом, логично записать, что

*решетка + базис = кристаллическая структура.*

Кристаллическая решетка называется *примитивной*, а векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — *векторами примитивных трансляций*, если две любые точки  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид<sup>2)</sup>, всегда удовлетворяют соотношению (1.1) при соответствующем выборе целых чисел  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ .

Векторы примитивных трансляций мы будем часто выбирать в качестве ортов *кристаллографических осей* координат, хотя

<sup>1)</sup> Мы используем слова «решетка» и «точки решетки» как равнозначные. Браве отмечал, что точки решетки являются корнями уравнения

$$\sin^2(\pi\xi/a) + \sin^2(\pi\eta/b) + \sin^2(\pi\zeta/c) = 0,$$

где  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  — координаты в трехмерной системе координат, которая в общем случае является косоугольной. Единичные векторы этой координатной системы обозначаются  $\hat{\mathbf{a}}$ ,  $\hat{\mathbf{b}}$ ,  $\hat{\mathbf{c}}$ .

<sup>2)</sup> Это определение, возможно, звучит довольно грубо, но оно тем не менее утверждает, что не существует ячейки меньшего размера, которая могла бы служить структурным элементом для кристаллической структуры.

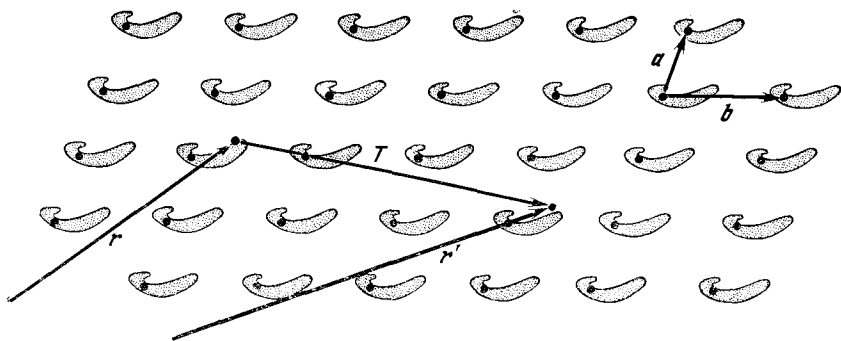


Рис. 1.4. Часть кристалла (в двухмерном изображении), построенного из гипотетических белковых молекул. (Мы выбрали белковую молекулу потому, что эта молекула, вероятно, не имеет своей собственной симметрии.) Атомное расположение в кристалле имеет одинаковый вид как при рассмотрении из точки  $r'$ , так и при рассмотрении из точки  $r$ . Поэтому вектор  $T$ , связывающий  $r'$  и  $r$ , можно выразить как (целое) кратное векторов  $a$  и  $b$ . Например, на этом рисунке  $T = -a + 3b$ . Векторы  $a$  и  $b$  являются векторами примитивных трансляций двухмерной решетки.

наряду с этим будут использоваться и другие (не примитивные) тройки векторов, когда они более удобны и пользоваться ими проще. Векторы  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , выбранные в качестве ортов кристаллографических осей, образуют три смежных угла элементарного параллелепипеда. Если точки решетки находятся только в углах параллелепипеда, то такой параллелепипед называется примитивным.

Операцию перемещения кристалла как целого параллельно самому себе, описываемую вектором

$$T = n_1 a + n_2 b + n_3 c = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad (1.2)$$

будем называть *трансляцией*. Вектор трансляции кристаллической решетки связывает любые две точки решетки.

**Набор операций симметрии.** При описании структуры конкретного кристалла необходимо: определить кристаллическую решетку<sup>1)</sup>, определенным образом выбрать кристаллографические оси координат, найти базис и набор операций симметрии, с помощью которого осуществляется перенос кристаллической структуры параллельно самой себе.

<sup>1)</sup> Для данной кристаллической структуры всегда можно выбрать несколько кристаллических решеток, а для данной решетки — несколько кристаллографических систем координат. Мы не можем определить базис, пока не выбраны решетка и система координат, которой мы хотим пользоваться. Однако какой бы системой координат мы ни пользовались, результат будет один и тот же (например, одной и той же будет симметрия картины рентгеновской дифракции), так как в конечном счете все определяется правильно выбранным базисом.



К операциям (или преобразованиям) симметрии относятся трансляционные преобразования, определяемые соотношением (1.2). Имеются, кроме того, операции вращения и отражения, называемые *точечными операциями симметрии*. Операции вращения и отражения можно применить в районе произвольных точек решетки или особых точек внутри элементарного параллелепипеда, в результате чего кристаллическая структура «перейдет сама в себя». Точечные операции симметрии являются дополнением к трансляционным операциям. Возможны еще и другие, сложные симметричные преобразования, которые состоят из комбинации операций трансляции и точечных операций. Предназначением кристаллографического языка является главным образом краткое описание операций симметрии.

На рис. 1.4 показана кристаллическая структура, имеющая только трансляционные преобразования, не считая точечной операции вращения на  $360^\circ$ . Структура, изображенная на рис. 1.5, обладает как трансляционными, так и точечными операциями симметрии. Векторами примитивных трансляций являются векторы  $a$  и  $b$ . При повороте структуры на  $180^\circ$  вокруг любой точки, обозначенной на рисунке крестом, она совмещится сама с собой. То же будет наблюдаться и при повороте вокруг аналогичных точек в других ячейках, хотя крестом помечены точки только внутри одной ячейки.

**Базис и кристаллическая структура.** С каждой точкой решетки мы связываем некоторую группу атомов (или один атом) — базис, причем все группы идентичны по составу, расположению и ориентации. На рис. 1.6 показано образование кристаллической структуры путем присоединения базиса к каждой точке решетки. В структурах, изображенных на рис. 1.4 и 1.5, решетка обозначена точками. На рис. 1.6, в точек решетки уже

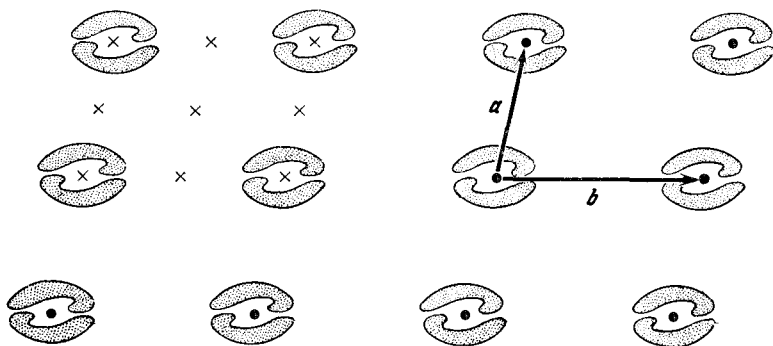


Рис. 1.5. Рисунок, подобный предыдущему, но с белковыми молекулами, скомпонованными попарно. Векторами трансляции являются векторы  $a$  и  $b$ . При повороте на угол  $\pi$  вокруг любой точки, обозначенной крестом, кристалл будет совмещаться сам с собой.

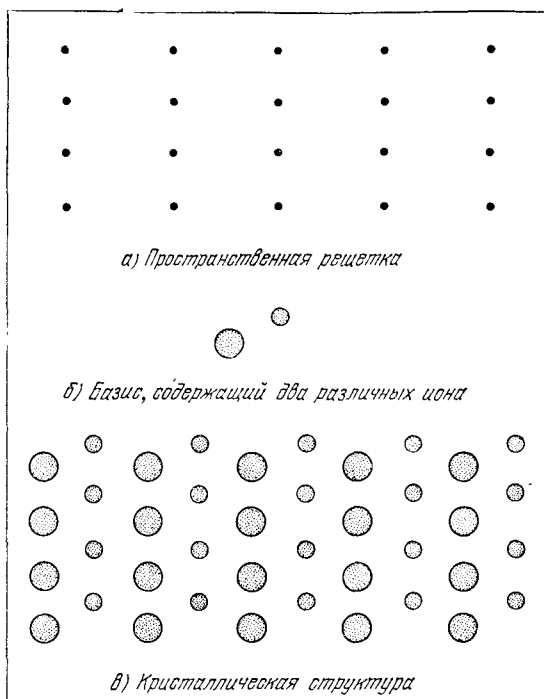


Рис. 1.6. Образование кристаллической структуры путем присоединения базиса (б) к каждой точке решетки (а). На рис (в) виден базис, но точек решетки уже не видно. Однако вопрос о том, каким способом базис располагается относительно точки решетки, несуществен.

не видно. В кристаллах многих металлов и инертных газов базис состоит из одного атома, но известны неорганические и биохимические структуры, базис которых содержит тысячу и более атомов. Описание кристаллической структуры с помощью решетки и базиса полезно использовать в рентгеноструктурных или нейтрон-дифракционных исследованиях, о чем говорится ниже в гл. 2.

Базис, состоящий из  $N$  атомов или ионов, определяется набором  $N$  векторов

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c},$$

которые определяют местоположения центров атомов базиса относительно точки решетки, с которой связан базис. Атомы, составляющие базис, обычно располагают относительно данной точки решетки таким образом, что  $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$ .

**Примитивные ячейки.** Параллелепипед, изображенный на рис. 1.7б и имеющий в качестве ребер векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , называется *примитивной ячейкой*. Примитивная ячейка является частным случаем элементарной ячейки. *Посредством соответствующих операций трансляций с помощью элементарной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Примитивная ячейка является ячейкой с минимальным*

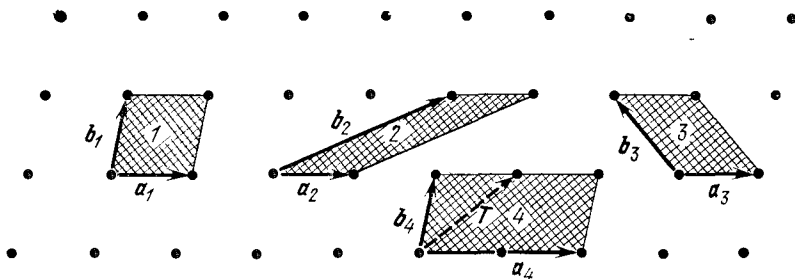


Рис. 1.7а. Точки двумерной кристаллической решетки. Все изображенные на рисунке пары векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  являются векторами трансляций решетки. Однако векторы  $\mathbf{a}_4$  и  $\mathbf{b}_4$  не являются *примитивными* векторами трансляций, поскольку вектор трансляции кристаллической решетки  $\mathbf{T}$  нельзя выразить как  $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_4 + n_2\mathbf{b}_4$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа. Все остальные пары векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  можно выбрать в качестве векторов примитивных трансляций. Параллелограммы 1, 2, 3 имеют равную площадь и любой из них можно выбрать в качестве плоской примитивной ячейки.

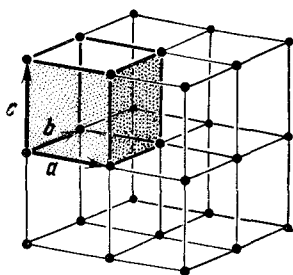


Рис. 1.7б. Примитивная ячейка трехгранственной кристаллической решетки

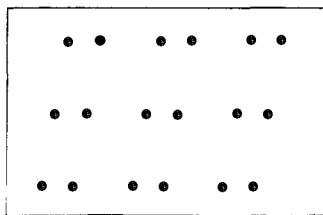


Рис. 1.7в. Вопрос о том, какие векторы примитивных трансляций имеет изображенная на этом рисунке «решетка», лишен смысла, поскольку она не является решеткой с точки зрения принятого нами определения решетки: точки этой «решетки» нельзя «перебрать» с помощью набора векторов типа  $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — любые целые числа. Но предположив, что изображенные точки являются набором одинаковых атомов, можно выбрать точки решетки (например, между атомами, входящими в пару), векторы примитивных трансляций, примитивную ячейку и базис атомов, связанный с точкой решетки.

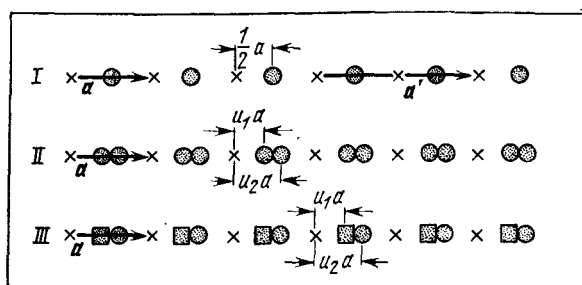


Рис. 1.7г. Атомные ряды трех различных кристаллических структур. Точки кристаллической решетки обозначены крестиками. В первом атомном ряду выбранные произвольным образом точки решетки делят расстояние между атомами пополам. Точки решетки можно поместить и в другом месте при условии, что длина и направление вектора  $a$  остаются без изменения. Во всех трех рядах точки решетки связаны друг с другом посредством вектора примитивной трансляции  $a$ . Примитивный (наименьший) базис первого ряда состоит из одного атома и отстоит от точки решетки на  $\frac{1}{2}a$ . Примитивный базис второго ряда состоит из двух одинаковых атомов, один из которых отстоит от точки решетки на  $u_1 a$ , а второй на  $u_2 a$ . Примитивный базис третьего ряда состоит из двух разных атомов, отстоящих от точки решетки на  $u_1 a$  и  $u_2 a$ . Если бы мы хотели описать атомный ряд первой структуры посредством вектора примитивной трансляции решетки  $a'$  ( $=2a$ ), то базис, связанный с  $a'$ , состоял бы из двух одинаковых атомов, один из которых находился бы в положении  $\frac{1}{4}a'$ , а другой — в положении  $\frac{3}{4}a'$ . Если бы начало вектора  $a'$  совпадало с одним из атомов, то базис состоял бы из атома в позиции 0 и атома в позиции  $\frac{1}{2}a'$ . Кристаллическая решетка, образованная вектором  $a'$ , имеет в два раза меньше точек решетки, чем решетка, образованная вектором  $a$ .

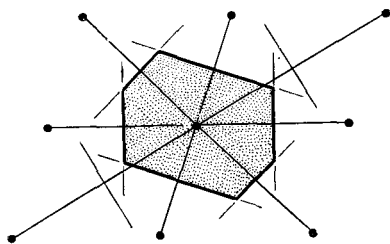


Рис. 1.8. Примитивную ячейку можно также выбрать следующим образом: 1) провести линии, соединяющие данную точку решетки со всеми соседними точками; 2) через середины этих линий перпендикулярно к ним провести новые линии или плоскости. Полученная таким способом ячейка наименьшего объема есть примитивная ячейка Вигнера — Зейтца. С помощью таких ячеек можно заполнить все пространство кристаллической решетки так же, как и с помощью ячеек, показанных на рис. 1.7.

объемом<sup>1)</sup>. На примитивную ячейку приходится только одна точка кристаллической решетки<sup>2)</sup>. Хотя в каждом из восьми углов параллелепипеда находится точка решетки, однако каждая такая точка принадлежит одновременно восьми ячейкам, которые сходятся в рассматриваемой точке. Объем примитив-

<sup>1)</sup> Существует много способов выбора векторов примитивных трансляций и примитивных ячеек для данной кристаллической решетки (рис. 1.7а).

<sup>2)</sup> Число атомов в примитивной ячейке равно числу атомов базиса.

ной ячейки  $V_c$  определяется смешанным произведением векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ :

$$V_c = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}|; \quad (1.3)$$

он может быть найден с помощью правил элементарной векторной алгебры. Базис, связанный с точкой решетки примитивной ячейки, можно назвать примитивным базисом. Примитивный базис является базисом, имеющим наименьшее число атомов.

Другой вариант выбора ячейки объема  $V_c$  показан на рис. 1.8. Ячейка, выбранная таким образом, называется в физике *примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца*.

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК <sup>1)</sup>

Кристаллические решетки могут быть приведены в самосовершение не только в результате трансляционных преобразований, но и в результате различных точечных операций симметрии. Типичной операцией симметрии является вращение вокруг оси, проходящей через какую-нибудь точку решетки. Существуют решетки, имеющие оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка, которые соответствуют поворотам на углы  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  и  $2\pi/6$ . *Оси вращения* иначе называются поворотными осями. Они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4 и 6.

Не существуют кристаллические решетки, имеющие поворотные оси пятого или седьмого порядка. Молекула сама по себе может иметь поворотную ось симметрии любого порядка, в отличие от бесконечной периодической кристаллической решетки. Кристалл может состоять из молекул, каждая из которых имеет поворотную ось пятого порядка, но кристаллическая решетка в целом не будет иметь эту ось. На рис. 1.9а показано, что происходит, если попытаться создать периодическую решетку с осью пятого порядка: пятиугольники не подходят друг к другу вплотную. Таким образом, видно, что нельзя сочетать пятикратную точечную симметрию с требуемой трансляционной симметрией. На рис. 1.9б показано, что в кристаллах не может быть поворотной оси седьмого порядка. Иллюстрация этого приведена на рис. 1.10.

*Точечную группу* (класс) симметрии кристаллической решетки можно определить как совокупность операций симметрии, т. е. симметричных преобразований, осуществленных

---

<sup>1)</sup> Работа Браве, в которой он вывел основные типы кристаллических решеток, впервые появилась в 1848 г. Затем она была включена в его книгу [12]. Немецкий перевод вышел в 1897 г. [13]. Для того, чтобы получить исчерпывающее представление о симметрии кристаллов, см. работы Зейтца [14] и т. 1 справочника [15]. Подробное и довольно хорошее описание пространственных групп дано в книге Филиппа [16].

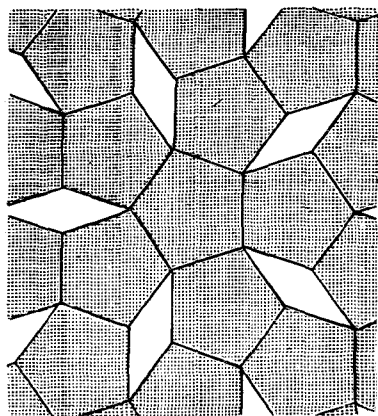


Рис. 1.9а В кристаллической решетке не может существовать ось симметрии пятого порядка: невозможно с помощью пятиугольников заполнить все пространство решетки без промежутков. На рис 1.32 показан пример плотной упаковки твердых шаров (моделирующих атомы) с осью симметрии пятого порядка которая, однако, не обладает трансляционной инвариантностью.

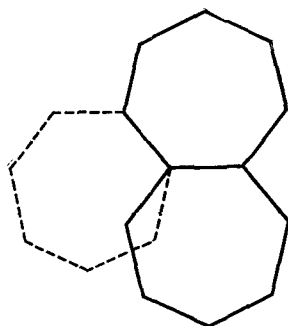


Рис. 1.9б. Рисунок Кеплера («Harmonice mundi», 1619), из которого видно, что в кристаллической решетке не может существовать ось симметрии седьмого порядка [17].

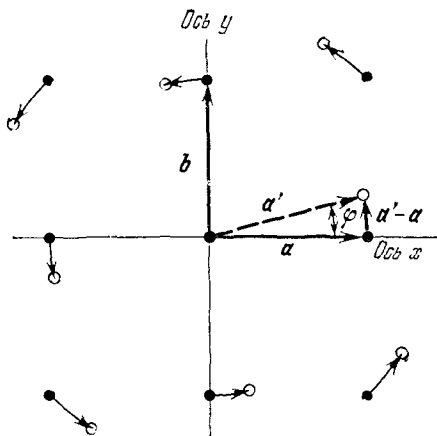
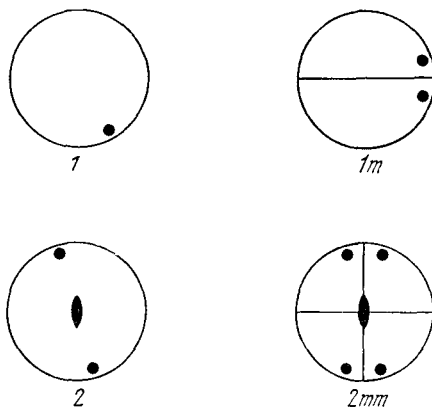


Рис. 1.10. Точки кристаллической решетки поворачиваются на угол  $\varphi$  относительно фиксированной точки решетки. При вращении вектор  $\mathbf{a}$  переходит в вектор  $\mathbf{a}'$ . При определенных значениях угла  $\varphi$  повернувшаяся решетка совпадает с исходной. Для квадратной решетки это происходит при  $\varphi = \pi/2$  и углах, кратных этому значению, так что точечная группа квадратной решетки включает в себя поворотную ось симметрии четвертого порядка. Во всех случаях совпадения повернувшейся и исходной решеток вектор  $\mathbf{a}' - \mathbf{a}$  будет вектором решетки. Этот вектор не может быть короче вектора  $\mathbf{a}$ , так как такого вектора решетки не существует, за исключением нулевого вектора. Аналогичные требования определяют частные величины угла  $\varphi$  для всех возможных решеток.

Рис. 1.11. Четыре двумерные кристаллографические точечные группы. Черными кружками показаны эквивалентные точки. Первая точечная группа не имеет элементов симметрии, и поэтому точек, эквивалентных данной, нет. Точечная группа  $1m$  имеет плоскость зеркального отражения: исходная точка, отразившись в этой плоскости, переходит в эквивалентную позицию. Точечная группа  $2$  имеет поворотную ось симметрии второго порядка: при повороте на угол  $\pi$  первая точка совмещается со второй. Действие оси  $2$  и плоскости зеркального отражения обуславливает наличие второй плоскости, перпендикулярной к первой. В результате имеем точечную группу симметрии  $2mm$  с четырьмя эквивалентными точками



относительно какой-нибудь точки решетки, в результате которых решетка совмещается сама с собой. Возможные в кристаллических решетках поворотные оси симметрии были перечислены выше. К симметричным преобразованиям относится также *зеркальное отражение* относительно плоскости, проходящей через выбранную точку решетки. Эта плоскость называется плоскостью зеркального отражения и обозначается буквой  $m$ . Операция симметрии, называемая *инверсией*, состоит из поворота на угол  $\pi$  и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота. В результате радиус-вектор  $r$  заменяется на  $-r$ .

На рис. 1.11 показаны совокупности точек, связанные между собой операциями симметрии четырех точечных групп. Эти совокупности точек получаются из одной точки, которая с помощью операций симметрии данной точечной группы переходит во все возможные эквивалентные позиции. Сами совокупности точек могут и не содержать элементов симметрии. Они могут быть, например, разносторонними треугольниками или молекулами, не имеющими элементов симметрии.

На рис. 1.12 показаны все возможные в кубе оси и плоскости симметрии.

**Двухмерные кристаллические решетки.** Можно построить бесконечное множество двухмерных решеток, так как на длины  $a$  и  $b$  векторов трансляций решетки и на угол между ними  $\phi$  не накладывается никаких ограничений. На рис. 1.7а для произвольных векторов  $a$  и  $b$  изображено несколько двухмерных решеток. Эти решетки являются *косоугольными*. Они инвариантны только относительно поворота на  $\pi$  и  $2\pi$ .

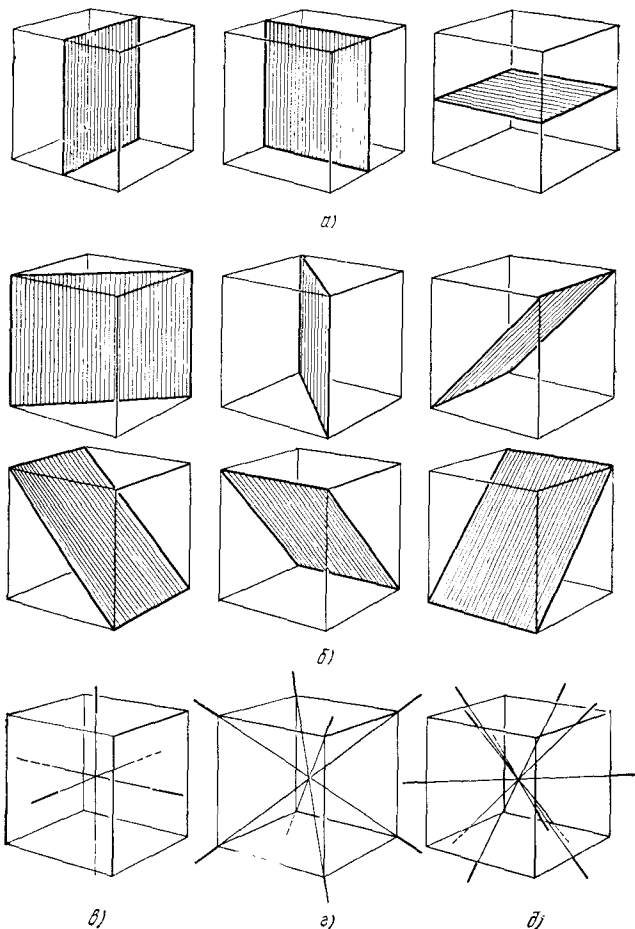


Рис. 1.12. Плоскости и оси симметрии в кубе. а) Три плоскости симметрии, параллельные граням куба; б) шесть диагональных плоскостей симметрии; в) три оси 4; г) четыре оси 3; д) шесть осей 2. Центр инверсии не указан.

Некоторые косоугольные решетки могут быть инвариантными по отношению к повороту на  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  или  $2\pi/6$  или по отношению к операции зеркального отражения. Если мы хотим построить решетку, которая была бы инвариантной по отношению к одному или более из этих поворотов, то на векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  необходимо наложить ограничения. Эти ограничения указаны ниже. Имеются четыре типа ограничений, и каждый из этих типов приводит к так называемому *специальному типу кристаллической решетки*.

Таким образом, имеется пять типов двумерных решеток: косоугольная и четыре типа специальных решеток. Эти пять



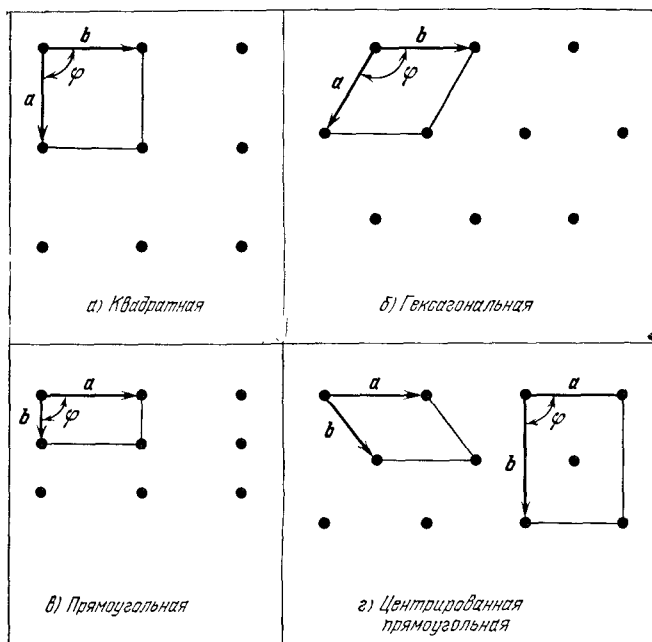


Рис. 1.13 Основные двумерные решетки. а) Квадратная;  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ . б) Гексагональная;  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 120^\circ$ . в) Прямоугольная;  $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ . г) Центрированная прямоугольная; показаны оси как для примитивной, так и для прямоугольной элементарной ячейки, для которой  $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ .

типов решеток имеют одно общее название: *решетки Браве*<sup>1)</sup>. Следовательно, имеется всего пять двумерных решеток Браве.

Операции точечной группы 4 требуют, очевидно, чтобы решетка была квадратной (рис. 1.13, а). Операции групп 3 и 6 требуют гексагональной решетки (рис. 1.13, б). Последняя инвариантна по отношению к повороту на угол  $2\pi/6$  относительно оси, проходящей через точку решетки перпендикулярно к ее плоскости.

Важные следствия имеет присутствие плоскости зеркального отражения  $m$ . Векторы примитивных трансляций  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  мы выразим через единичные векторы  $\hat{\mathbf{x}}$  и  $\hat{\mathbf{y}}$  осей  $x$  и  $y$  нашей координатной системы:

$$\mathbf{a} = a_x \hat{\mathbf{x}} + a_y \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b} = b_x \hat{\mathbf{x}} + b_y \hat{\mathbf{y}}. \quad (1.4)$$

Если векторы  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  зеркально отразить относительно оси  $x$ , то в результате получим новые векторы  $\mathbf{a}'$  и  $\mathbf{b}'$ :

$$\mathbf{a}' = a_x \hat{\mathbf{x}} - a_y \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b}' = b_x \hat{\mathbf{x}} - b_y \hat{\mathbf{y}}. \quad (1.5)$$

<sup>1)</sup> Мы нигде не нашли определение решетки Браве: «Решеткой Браве является...»; вместо этого говорят: «Это решетка Браве». Мы считаем, что использование выражения «основной тип решетки» предпочтительнее.

Если решетка инвариантна относительно отражения, то  $\mathbf{a}'$  и  $\mathbf{b}'$  также должны быть векторами решетки, т. е. они должны являться выражениями типа  $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа. Если мы имеем

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = b\mathbf{y}, \quad (1.6)$$

то  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ , так что решетка повторяет себя. Решетка, определяемая соотношением (1.6), является прямоугольной (рис. 1.13, в).

Вторую возможность дает другой тип решетки, инвариантной по отношению к отражению. Заметим, что вектор  $\mathbf{b}'$  будет являться вектором решетки, если

$$\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}. \quad (1.7)$$

Затем, пользуясь (1.5), можно записать:

$$b'_x = a_x - b_x = b_x, \quad b'_y = a_y - b_y = -b_y. \quad (1.8)$$

Решением этой системы будет  $a_y = 0$ ,  $b_x = a_x/2$ . Таким образом, в качестве векторов примитивных трансляций для решетки с отражательной симметрией могут быть выбраны

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2}a\hat{\mathbf{x}} + b_y\hat{\mathbf{y}}. \quad (1.9)$$

Этот случай отвечает центрированной прямоугольной решетке (рис. 1.13, з).

Итак, мы получили все двумерные решетки Браве, обладающие симметрией, вытекающей из применения операций симметрии точечных групп к точкам решетки. Описанные пять вариантов систематизированы в табл. 1.1. Указанная в таблице точечная группа симметрии является точечной группой симметрии решетки. Реальная кристаллическая структура может иметь симметрию ниже, чем симметрия решетки. Таким образом, кристалл с квадратной решеткой может иметь операцию симметрии 4, а не  $4mm$ .

ТАБЛИЦА 1.1

Пять двумерных решеток Браве

| Решетка                      | Элементарная ячейка                                   | Точечная группа симметрии |
|------------------------------|---|---------------------------|
| Косоугольная                 | Параллелограмм; $a \neq b$ , $\varphi \neq 90^\circ$  | 2                         |
| Квадратная                   | Квадрат; $a = b$ , $\varphi = 90^\circ$               | $4mm$                     |
| Гексагональная               | $60^\circ$ -ный ромб; $a = b$ , $\varphi = 120^\circ$ | $6mm$                     |
| Примитивная прямоугольная    | Прямоугольник; $a \neq b$ , $\varphi = 90^\circ$      | $2mm$                     |
| Центрированная прямоугольная | Прямоугольник; $a \neq b$ , $\varphi = 90^\circ$      | $2mm$                     |

Обозначение  $mm$  указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

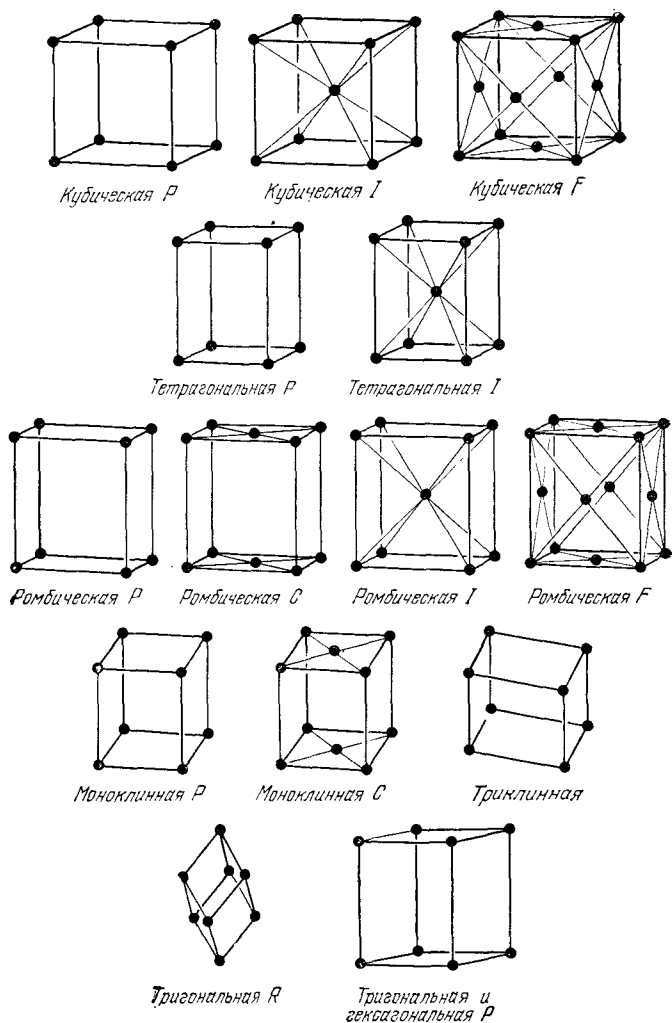


Рис. 1.14. Четырнадцать пространственных решеток Браве. Показаны обычно используемые ячейки, которые не всегда являются примитивными.  $P$  — символ примитивной ячейки,  $I$  — объемноцентрированной,  $F$  — гранецентрированной,  $C$  — с центрированными основаниями,  $R$  — ромбоэдрической.

**Трехмерные кристаллические решетки.** Существуют пять типов двумерных решеток, а трехмерных пространственных решеток будет уже четырнадцать. Пространственные решетки Браве показаны на рис. 1.14 и перечислены в табл. 1.2.

Четырнадцать решеток Браве обычно подразделяются на семь систем, в соответствии с семью различными типами элементарных ячеек: триклинной, моноклинной, ромбической,

## Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Браве

| Кристаллографическая система | Число ячеек в системе | Символ ячейки | Характеристики элементарной ячейки                              |
|------------------------------|-----------------------|---------------|---|
| Триклинная                   | 1                     | $P$           | $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$                |
| Моноклинная                  | 2                     | $P, C$        | $a \neq b \neq c; a = \gamma = 90^\circ \neq \beta$             |
| Ромбическая                  | 4                     | $P, C, I, F$  | $a \neq b \neq c; a = \beta = \gamma = 90^\circ$                |
| Тетрагональная               | 2                     | $P, I$        | $a = b \neq c; a = \beta = \gamma = 90^\circ$                   |
| Кубическая                   | 3                     | $P, I, F$     | $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Тригональная                 | 1                     | $R$           | $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Гексагональная               | 1                     | $P$           | $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   |

тетрагональной, кубической, тригональной и гексагональной. Каждая из систем характеризуется своим соотношением осей  $a, b, c$  и углов  $\alpha, \beta, \gamma$ , определяемых так, как показано на рис. 1.15.

Элементарные ячейки, показанные на рис. 1.14, не все являются примитивными. В ряде случаев непримитивная ячейка тесно связана с элементами симметрии данной точечной группы, чем примитивная. Ниже рассматривается подразделение решеток Браве на системы.

1. В *триклинной* системе единственная пространственная решетка имеет примитивную ( $P$ ) элементарную ячейку, в которой все три оси имеют разную длину, а все углы не равны между собой.

2. В *моноклинной* системе имеются две пространственные решетки: одна имеет примитивную элементарную ячейку, другая ( $C$ ) имеет элементарную ячейку с центрированными основаниями (не примитивную); у нее точки решетки расположены в центрах граней ячейки, нормальных к оси  $c$ .

3. В *ромбической* системе имеется четыре пространственные решетки: тип  $P$  имеет примитивную ячейку, тип  $C$  — ячейку с центрированными основаниями, тип  $I$  — объемноцентрированную (обозначение  $I$  для этого типа произошло от немецкого слова *Innenzentrierte*, т. е., буквально, «внутрицентрированная») и, наконец, тип  $F$  — гранецентрированную.

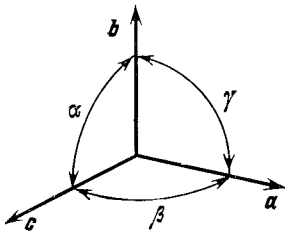


Рис. 1.15. Кристаллографические оси  $a, b, c$ .

## Характеристики кубических решеток

|  | Тип решетки        |                                |                               |
|--|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|  | простая кубическая | ОЦК                            | ГЦК                           |
| Объем элементарной ячейки                      | $a^3$              | $a^3$                          | $a^3$                         |
| Число точек решетки на одну ячейку             | 1                  | 2                              | 4                             |
| Объем примитивной ячейки                       | $a^3$              | $a^3/2$                        | $a^3/4$                       |
| Число точек решетки на единицу объема          | $1/a^3$            | $2/a^3$                        | $4/a^3$                       |
| Число ближайших соседей                        | 6                  | 8                              | 12                            |
| Расстояние между ближайшими соседями           | $a$                | $\frac{\sqrt{3}}{2}a = 0,866a$ | $\frac{a}{\sqrt{2}} = 0,707a$ |
| Число соседей, следующих за ближайшими         | 12                 | 6                              | 6                             |
| Расстояние до соседей, следующих за ближайшими | $2^{1/2}a$         | $a$                            | $a$                           |

Таблицы, содержащие сведения о числе соседей и расстояниях между ними для структур простой кубической, ОЦК, ГЦК, гексагональной с плотной упаковкой и алмаза, даны в книге Гиршфельдера, Кертиса и Берда [18].

Ближайшими соседями называются узлы решетки, ближайшие к данному.

4. В *тетрагональной* системе простейшей ячейкой будет правильная призма с квадратом в основании. Эта ячейка примитивная, и поэтому решетка называется тетрагональной типа *P*. Вторая тетрагональная ячейка, типа *I*, объемноцентрированная.

5. В *кубической* системе возможны три решетки: простая кубическая (*P*) с примитивной ячейкой, объемноцентрированная (*I*) кубическая решетка (ОЦК) и гранецентрированная (*F*) кубическая решетка (ГЦК). Характеристики трех кубических решеток приведены в табл. 1.3.

Примитивная ячейка объемноцентрированной кубической решетки показана на рис. 1.16, а векторы примитивных трансляций этой решетки — на рис. 1.17. Векторы примитивных трансляций гранецентрированной кубической решетки показаны на рис. 1.18. На примитивную элементарную ячейку приходится один узел решетки, а элементарные ячейки ОЦК и ГЦК решеток содержат соответственно два и четыре узла.

6. В *тригональной* системе в качестве элементарной ячейки обычно выбирают ромбоэдр. Решетка является примитивной, но обозначают ее обычно буквой *R*, а не *P*, и соответственно называют ее тригональной пространственной решеткой типа *R*.

7. В *гексагональной* системе элементарную ячейку удобно выбрать в виде прямой призмы, в основании которой лежит

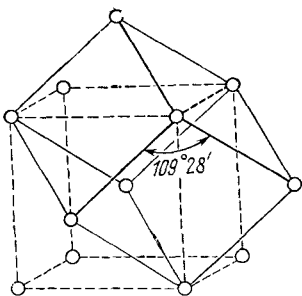


Рис. 1.16. Прimitивная ромбоэдрическая ячейка, построенная на базе объемноцентрированной кубической решетки, имеющая ребро  $(\sqrt{3}/2)a$  и угол между смежными ребрами  $109^{\circ}28'$ .

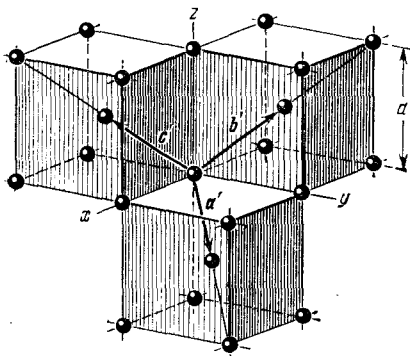


Рис. 1.17. Прimitивные векторы трансляций объемноцентрированной кубической решетки; эти векторы связывают между собой точку решетки в начале координат с точками решетки, расположенными в центрах кубов. При достраивании получается ромбоэдрическая прimitивная ячейка. Векторы прimitивных трансляций следующим образом можно выразить через длину ребра куба  $a$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \\ \mathbf{b}' &= \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \\ \mathbf{c}' &= \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}). \end{aligned}$$

Векторы прimitивных трансляций образуют углы  $109^{\circ}28'$ .

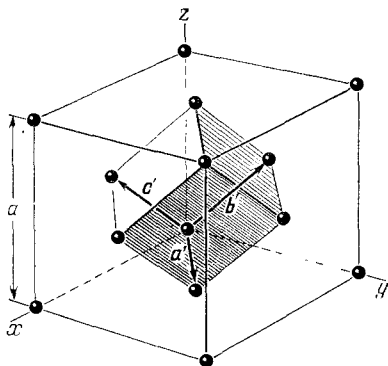


Рис. 1.18. Прimitивная ромбоэдрическая ячейка, построенная на базе гранецентрированной кубической кристаллической решетки. Векторы прimitивных трансляций  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$ ,  $\mathbf{c}'$  связывают между собой точку решетки в начале координат с точками решетки, расположенными в центрах граней куба. Из чертежа видно, что

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \\ \mathbf{b}' &= \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \\ \mathbf{c}' &= \frac{1}{2}a(\hat{z} + \hat{x}). \end{aligned}$$

Углы между  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$  и  $\mathbf{c}'$  равны  $60^{\circ}$ .

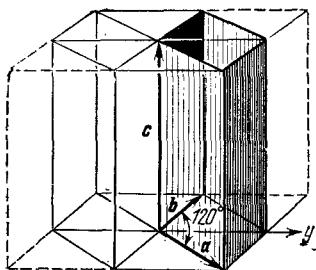


Рис. 1.19. Сопоставление прimitивной ячейки гексагональной системы (утолщенные линии) и гексагональной призмы. Здесь  $a = b \neq c$ .

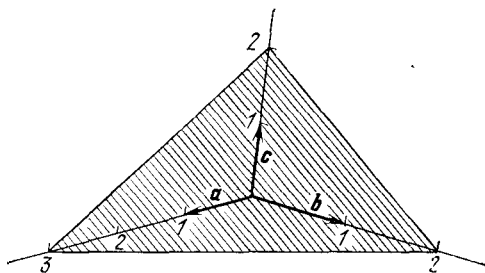
ромб с углом  $60^\circ$ . Решетка — примитивная. Для того чтобы подчеркнуть принадлежность данной элементарной ячейки к гексагональной системе, часто добавляют к ней еще две ячейки, повернутые относительно друг друга на  $120^\circ$ , получая таким образом утроенную «ячейку» в форме гексагональной призмы (рис. 1.19).

## ПОЛОЖЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИЯ ПЛОСКОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Положение и ориентация плоскости кристалла определяются заданием координат трех атомов, лежащих в этой плоскости. Если каждый из трех атомов находится на одной из трех кристаллографических координатных осей, то положение данной плоскости может быть задано соответствующими координатами атомов по осям в единицах постоянных решетки. Если, например, атомы, определяющие плоскость, имеют координаты  $(4, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$ ,  $(0, 0, 2)$  в какой-то системе кристаллографических координатных осей, то указанная плоскость может быть охарактеризована тремя числами: 4, 1 и 2.

Более обычным методом описания положения плоскости, которым широко пользуются при структурном анализе, являются *индексы Миллера*<sup>1)</sup>, которые определяются так, как показано на рис. 1.20: 1) найдем точки, в которых данная плоскость пересекает основные координатные оси, и запишем их координаты в единицах постоянных решетки; 2) возьмем обратные значения полученных чисел и приведем их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел. Результат заключим в круглые скобки.

Рис. 1.20. Плоскость, показанная на рисунке, отсекает на осях координат отрезки  $3a$ ,  $2b$  и  $2c$ . Обратные числа равны  $1/3$ ,  $1/2$ ,  $1/2$ . Наименьшие целые числа, отношения между которыми равны отношению указанных дробей, есть 2, 3, 3. Таким образом, индексы Миллера данной плоскости есть  $(233)$ .



Для плоскости, которая пересекает оси в точках с координатами 4, 1 и 2, обратные числа будут  $1/4$ , 1 и  $1/2$ ; следовательно, индексы Миллера для этой плоскости есть  $(142)$ . Если плоскость пересекает данную координатную ось в бесконечности, то соответствующий индекс Миллера равен нулю. Индексы Мил-

<sup>1)</sup> На первый взгляд использование индексов Миллера для описания положения плоскостей кажется малоприменимым, однако в гл. 2 удобство и элегантность этого метода становятся очевидными.

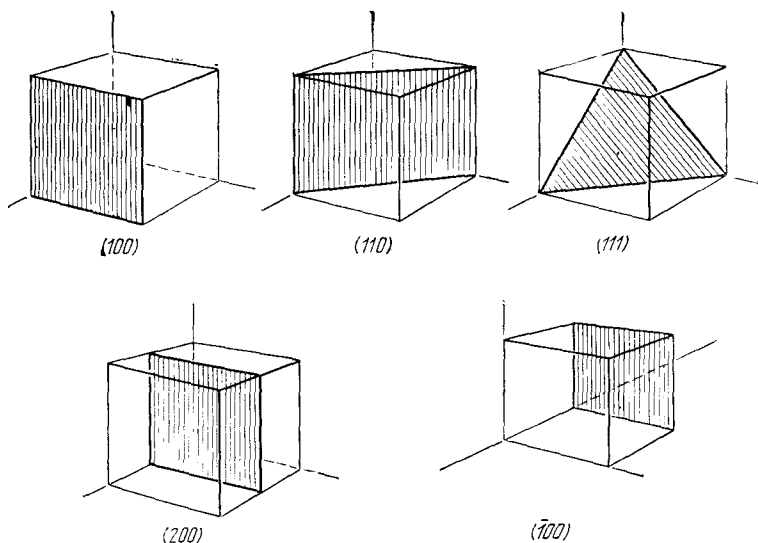


Рис. 1.21. Индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла. Плоскость  $(200)$  параллельна плоскости  $(100)$

лера для наиболее важных плоскостей в кубических кристаллах иллюстрируются рисунком 1.21.

Набор индексов  $(hkl)$  может означать отдельную плоскость или семейство параллельных плоскостей<sup>1)</sup>. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, соответствующий индекс также будет отрицательным, но знак минус в этом случае помещается не перед индексом, а над ним, — например,  $(h\bar{k}l)$ . Плоскости граней кубического кристалла имеют индексы  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$ . Плоскости, эквивалентные по характеру симметрии, обозначаются индексами, помещаемыми в фигурные скобки; например, все грани куба можно обозначить через  $\{100\}$ . Часто просто говорят — плоскости  $(100)$ . Плоскость  $(200)$  — это плоскость, параллельная плоскости  $(100)$ , но отсекающая на оси  $a$  отрезок вдвое меньший, чем плоскость  $(100)$ . На рис. 1.21а—1.21в показано образование плоскостей  $(110)$ ,  $(111)$  и  $(322)$  в кубической гранцентрированной структуре, если за исходные атомные плоскости взяты плоскости  $(100)$ .

Для обозначения направлений в кристалле применяются индексы, представляющие собой набор наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению в соответствующей системе координат. Эти целые числа в случае направлений пишутся в квадратных

<sup>1)</sup> Довольно часто вместо индексов  $h, k, l$  используют индексы  $u, v, w$ .



Рис. 1.21а. Плоскость (110) гранецентрированной кубической кристаллической структуры, построенная на базе плоскостей (100). (Эта фотография и две следующие взяты из [19].)

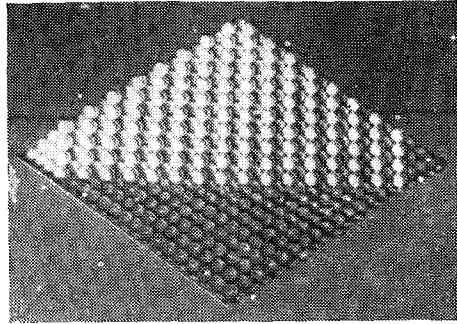


Рис. 1.21б. Плоскость (111) гранецентрированной кубической структуры, построенная на базе плоскостей (100).

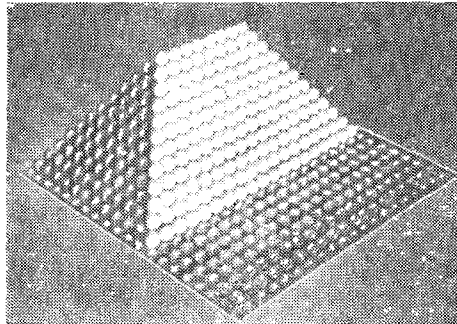
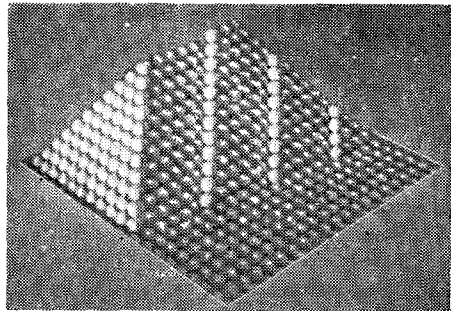


Рис. 1.21в. Плоскость (322) гранецентрированной кубической структуры, построенная на базе плоскостей (100). Концентрация атомов в плоскостях с большими значениями индексов Миллера имеет тенденцию быть ниже, чем в плоскостях с малыми значениями индексов Миллера.



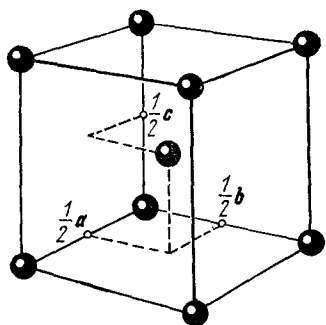


Рис. 1.22. Координаты центральной точки ячейки, выраженные в долях длин векторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , равны  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ .

скобках:  $[hkl]$ . В кубических кристаллах направление оси  $x$  запишется как  $[100]$ , отрицательное направление оси  $y$  — как  $[0\bar{1}0]$ . Часто через  $[hkl]$  обозначают и эквивалентные направления, которые просто называют  $[hkl]$ -направлениями. В кубических кристаллах направление  $[hkl]$  всегда перпендикулярно к плоскости  $(hkl)$ , имеющей те же индексы (см. задачу 1.3), однако для кристаллов других систем это, вообще говоря, не имеет места.

#### ПОЛОЖЕНИЕ УЗЛОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Положение узла элементарной ячейки задается координатами, которые выражаются в долях длин векторов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; начало координат выбирается в вершине угла элементарной ячейки. Таким образом, например, в кубической решетке центральный узел имеет координаты  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  (рис. 1.22), а узлы в центрах граней — координаты  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ;  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ . Координаты атомов в ГЦК и ОЦК решетках находятся обычно по координатам узлов соответствующей элементарной кубической ячейки. В таблицах с характеристиками кристаллических структур обычно указывается тип и размер элементарной ячейки, а затем приводятся значения координат каждого атома ячейки.

#### ПРОСТЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Ниже мы кратко опишем некоторые простые кристаллические структуры, представляющие общий интерес; к ним относятся, в частности, структуры хлористого натрия, хлористого цезия, гексагональная структура с плотной упаковкой, структура алмаза и кубическая структура сульфида цинка.

**Структура хлористого натрия.** Структура хлористого натрия,  $\text{NaCl}$ , показана на рис. 1.23 и 1.24. Решетка Браве  $\text{NaCl}$  — кубическая гранецентрированная. Базис состоит из двух атомов:

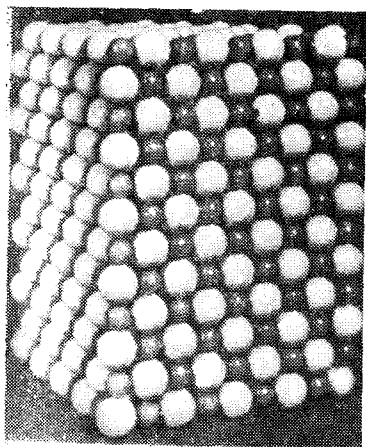


Рис. 1.23. Модель структуры хлористого натрия [20]. Ионы натрия имеют меньшие размеры, чем ионы хлора.

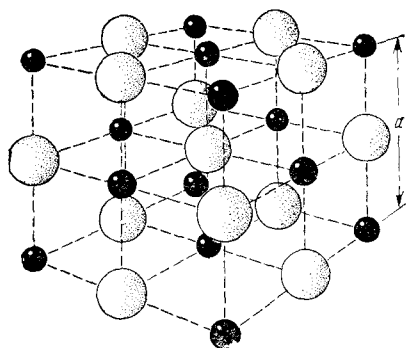


Рис. 1.24. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона  $\text{Na}^+$  с координатами 000 и иона  $\text{Cl}^-$  с координатами  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ .



Рис. 1.25. Природные кристаллы сульфида свинца  $\text{PbS}$ , имеющие структуру типа  $\text{NaCl}$ . (В. Burleson.)

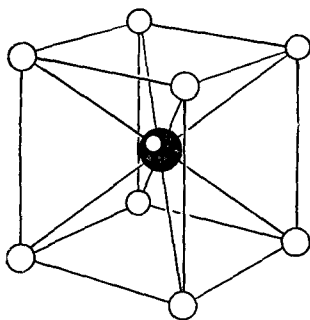


Рис. 1.26. Кристаллическая структура хлористого цезия. Пространственной решеткой является простая кубическая решетка, а базис состоит из иона  $\text{Cs}^+$  с координатами 000 и иона  $\text{Cl}^-$  с координатами  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ .

одного атома Na и одного атома Cl, находящихся один от другого на расстоянии, равном половине длины пространственной диагонали элементарного куба. Элементарный куб содержит четыре молекулы NaCl. Атомы имеют следующие координаты:

$$\text{Na: } 0 \ 0 \ 0; \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2};$$

$$\text{Cl: } \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ 0; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ 0.$$

Каждый атом имеет шесть ближайших соседей, являющихся атомами другого сорта.

Представители кристаллов, имеющих структуру типа NaCl:

| Кристалл | $a$ , Å | Кристалл | $a$ , Å |
|----------|---------|----------|---------|
| LiH      | 4,08    | AgBr     | 5,77    |
| NaCl     | 5,63    | MgO      | 4,20    |
| KCl      | 6,29    | MnO      | 4,43    |
| PbS      | 5,92    | KBr      | 6,59    |

Значения  $a$  приведены в ангстремах;  $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$ .

На рис. 1.25 приведена фотография образцов кристалла PbS, имеющих явно выраженную форму куба.

**Структура хлористого цезия.** Структура хлористого цезия CsCl показана на рис. 1.26. В структуре хлористого цезия на элементарную ячейку приходится одна молекула. Базис содержит один атом Cs с координатами 000 и один атом хлора с координатами  $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$ .

Пространственная решетка — простая кубическая<sup>1)</sup>. Каждый атом, являющийся центром куба, имеет соседями в углах этого куба атомы другого сорта, так что координационное число равно восьми.

Представители кристаллов, имеющих структуру типа CsCl:

| Кристалл           | $a$ , Å | Кристалл                | $a$ , Å |
|--------------------|---------|-------------------------|---------|
| CsCl               | 4,11    | CuZn ( $\beta$ -латунь) | 2,91    |
| TlBr               | 3,97    | AgMg                    | 3,28    |
| TlI                | 4,20    | LiHg                    | 3,29    |
| NH <sub>4</sub> Cl | 3,87    | AlNi                    | 2,88    |
| CuPd               | 2,99    | BeCu                    | 2,70    |

<sup>1)</sup> Кристаллические структуры, имеющие простую кубическую решетку Браве, вообще говоря, не редкость, однако химические элементы «предпочитают» не кристаллизоваться в такие структуры, для которых характерны отсутствие плотнейшей упаковки и направленность связей.

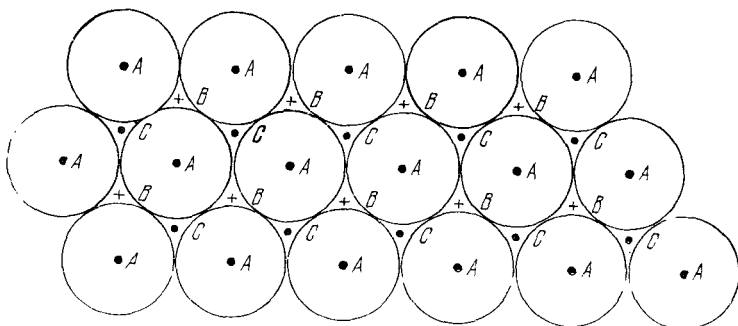


Рис. 1.27а. Плотнупакованные слои твердых шаров. Центры шаров помечены точками  $A$ . Шары второго слоя можно разместить над шарами первого слоя таким образом, что их центры займут положения  $B$  (или, что эквивалентно, положения  $C$ ). Если шары второго слоя занимают положения  $B$ , то укладку шаров третьего слоя можно осуществить двумя способами: помещая их либо над  $A$ , либо над  $C$ . В первом случае получим последовательность слоев  $ABABAB\dots$  и структура является гексагональной структурой с плотной упаковкой. Во втором случае получим последовательность слоев  $ABCABCABC\dots$  и структура является кубической структурой с плотной упаковкой. Плоскостью плотной упаковки является плоскость  $(111)$ , как показано на рис. 1.27б.

**Гексагональная структура с плотной упаковкой.** Расположить одинаковые твердые шары в пространстве так, чтобы объем, остающийся между ними, был минимален, можно двумя способами (рис. 1.27а). Один способ приводит к структуре обладающей кубической симметрией, а именно к гранцентрированной кубической структуре (кубическая структура с плотной упаковкой), другой — к структуре, обладающей гексагональной симметрией и носящей название гексагональной структуры с плотной упаковкой (рис. 1.27в). Часть общего объема, занятая твердыми шарами, составляет 0,74 как для кубической, так и для гексагональной структур с плотной упаковкой.

Шары можно уложить плотноупакованным плоским слоем так, чтобы каждый шар соприкасался с шестью другими. Этот слой может быть либо базисной плоскостью гексагональной структуры с плотной упаковкой, либо плоскостью  $(111)$  гранцентрированной кубической структуры. Второй такой слой можно уложить на первый таким образом, чтобы каждый его шар соприкасался с тремя шарами нижнего слоя, как показано на рис. 1.27а. Следующий, третий слой может быть уложен двумя способами. В случае кубической гранцентрированной структуры шары третьего слоя расположатся над теми углублениями (лунками) первого слоя, которые не заняты шарами второго слоя; в случае гексагональной структуры шары третьего слоя расположатся непосредственно над шарами первого. Чередование слоев для кубической плотной упаковки можно поэтому записать так:  $ABCABC\dots$ , а для гексагональной —  $ABABAB\dots$

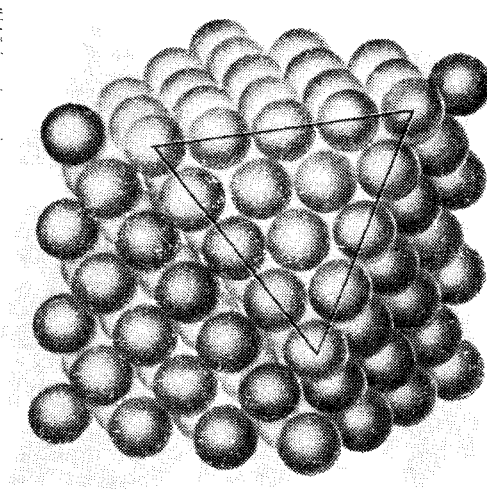


Рис. 1.27б. Гранецентрированная кубическая структура. Один угол срезан для того, чтобы показать плоскость (111). Плоскости (111) являются плотноупакованными слоями твердых шаров [21].

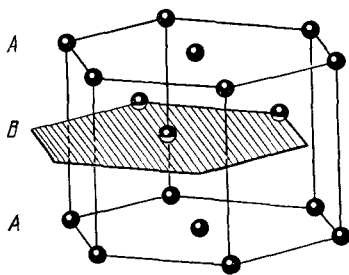


Рис. 1.27в. Гексагональная структура с плотной упаковкой. Расположение атомов в этой структуре не отвечает пространственной решетке. Пространственной решеткой является простая гексагональная решетка, базис которой состоит из двух одинаковых атомов, связанных с каждой точкой решетки.

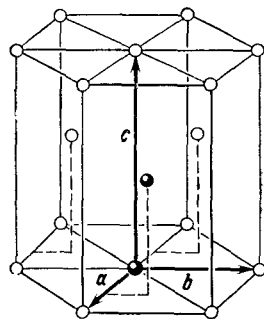


Рис. 1.27г. Для примитивной ячейки  $a = b$  и угол между  $a$  и  $b$  равен  $120^\circ$ . Ось  $c$  перпендикулярна к плоскости, в которой лежат  $a$  и  $b$ . Для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой  $c = 1,633a$ . Два атома, образующие базис, показаны на рисунке черными кружками. Один атом, расположенный в начале координат, имеет координаты 000, второй  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$  и связан с началом координат радиус-вектором  $r = \frac{2}{3} a + \frac{1}{3} b + \frac{1}{2} c$ .

Элементарная ячейка гексагональной структуры с плотной упаковкой представляет собой примитивную гексагональную ячейку; в базисе ее — два атома (см. рис. 1.27г). Примитивная ячейка, выбранная внутри гранецентрированной кубической ячейки так, как показано на рис. 1.18, содержит один атом.

Отношение  $c/a$  для гексагональной плотноупакованной структуры равно  $(8/3)^{1/2} = 1,633$ . Условились относить кристаллы к классу имеющих плотноупакованную гексагональную структуру даже в том случае, когда отношение  $c/a$  несколько отличается от теоретического значения. Так, цинк, у которого отношение  $c/a = 1,86$  ( $a = 2,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,94 \text{ \AA}$ ), должен быть отнесен к числу структур с гексагональной плотной упаковкой, хотя углы между атомными связями в его структуре значительно отличаются от тех, которые присущи идеальной гексагональной структуре с плотной упаковкой. Магний, у которого отношение  $c/a = 1,623$ , имеет почти идеальную структуру с гексагональной плотной упаковкой.

Многие металлы при определенных температурах довольно легко изменяют свою структуру с гранецентрированной кубической на структуру с гексагональной плотной упаковкой и наоборот. Заметим, что *координационное число*, определяемое как число атомов, являющихся ближайшими соседями данного атома, одинаково для обоих видов структур с плотной упаковкой. Если бы энергия связи зависела только от числа связей атома с соседями, то энергии гранецентрированной кубической структуры и структуры с гексагональной плотной упаковкой были бы одинаковы.

Примеры кристаллов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру:

| Кристалл | $c/a$ | Кристалл | $c/a$ | Кристалл | $c/a$ |
|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| He       | 1,633 | Zn       | 1,861 | Zr       | 1,594 |
| Be       | 1,581 | Cd       | 1,886 | Gd       | 1,592 |
| Mg       | 1,623 | Co       | 1,622 | Lu       | 1,586 |
| Ti       | 1,586 | Y        | 1,570 |          |       |

**Структура алмаза.** Пространственная решетка алмаза является кубической гранецентрированной. С каждым узлом решетки связан примитивный базис, состоящий из двух одинаковых атомов с координатами 000 и  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  (рис. 1.28)<sup>1)</sup>. Тетраэд-

<sup>1)</sup> Элементарная ячейка алмаза, имеющая форму куба, содержит восемь атомов; если мы будем описывать структуру алмаза посредством такой элементарной ячейки, то получим базис, содержащий восемь атомов. Однако в структуре алмаза не удается выбрать примитивную ячейку таким образом, чтобы базис состоял только из одного атома.

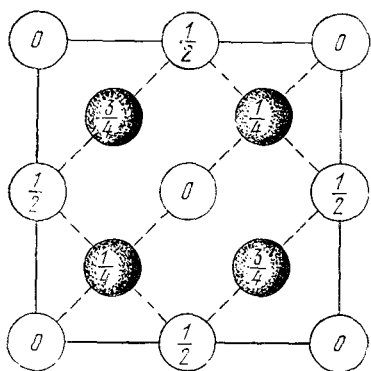


Рис. 1.28 Расположение атомов в элементарной кубической ячейке алмаза (проекция на грань куба) Значения дробей указывают высоту атомов над базисной плоскостью (за единицу длины принято ребро куба) Точки с высотой 0 и  $1/2$  составляют гранецентрированную кубическую решетку; точки с высотой  $1/4$  и  $3/4$  образуют такую же решетку, смещенную вдоль пространственной диагонали куба на четверть ее длины Базис состоит из двух одинаковых атомов, имеющих координаты  $000$  и  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ .

рическое расположение связей в структуре алмаза иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1.29. Каждый атом имеет четырех ближайших соседей и двенадцать соседей, следующих за ближайшими. Элементарный куб содержит восемь атомов. Решетка алмаза не относится к числу плотных: максимальный относительный объем, который может быть занят твердыми шарами, имитирующими атомы, составляет лишь 0,34, т. е. примерно 46% от величины коэффициента заполнения, характерной для плотной упаковки.

В структуре алмаза кристаллизуются углерод, кремний, германий и серое олово, постоянные решетки этих кристаллов равны соответственно 3,56; 5,43; 5,65 и 6,46 Å. В структуре алмаза атомы связаны между собой ковалентными связями (см. гл. 3).

**Кубическая модификация структуры сульфида цинка.** Из того, что было сказано выше о структуре алмаза, видно, что ее можно представлять себе состоящей из двух идентичных гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно

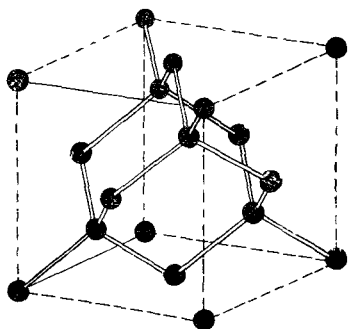


Рис. 1.29. Изображение кристаллической структуры алмаза, показывающее тетраэдрическое расположение связей

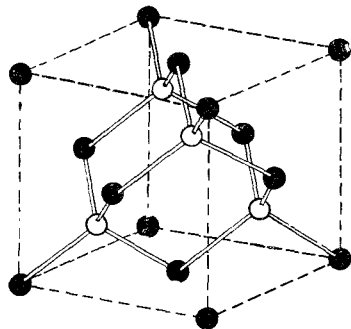


Рис. 1.30 Кубическая модификация структуры сульфида цинка.



другой в направлении пространственной диагонали куба на расстояние четверти длины этой диагонали. Кубическую модификацию структуры сульфида цинка можно получить из структуры алмаза, если атомы цинка разместить в одной из гранецентрированных кубических решеток, а атомы серы — в другой, как показано на рис. 1.30. Элементарной ячейкой является куб. Атомы цинка имеют координаты

$$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$$

а атомы серы — координаты

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}.$$

Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы ZnS. Вокруг каждого атома на разном расстоянии от него имеются четыре атома другого сорта, размещенных в углах правильного тетраэдра.

Структура алмаза обладает центром симметрии, расположенным на середине каждой прямой, соединяющей атомы, являющиеся ближайшими соседями, однако структура ZnS центра симметрии не имеет<sup>1)</sup>. Это становится очевидным из рассмотрения расположения атомов в пространственной решетке. В алмазе (рис. 1.28 и 1.29) мы имеем последовательность вида  $CC \cdot CC \cdot CC$ , где точки означают вакантные узлы. В ZnS (рис. 1.30) по тому же направлению имеем расположение  $ZnS \cdot ZnS \cdot ZnS$ , которое инвариантно по отношению к операции инверсии.

Примеры кристаллов, обладающих кубической структурой типа ZnS:

| Кристалл | $a$ , Å | Кристалл | $a$ , Å |
|----------|---------|----------|---------|
| CuF      | 4,26    | CdS      | 5,82    |
| CuCl     | 5,41    | InAs     | 6,04    |
| AgI      | 6,47    | InSb     | 6,46    |
| ZnS      | 5,41    | SiC      | 4,35    |
| ZnSe     | 5,65    | AlP      | 5,42    |

**Гексагональная модификация структуры сульфида цинка.** Гексагональная модификация структуры кристаллов алмаза была впервые найдена в составе метеоритов, а затем выращена в лабораторных условиях [22]. Эта модификация, так же как и

<sup>1)</sup> Операция инверсии переводит каждую точку из положения  $r$  в положение  $-\bar{r}$ . Заметим, что тетраэдр не имеет центра инверсии.

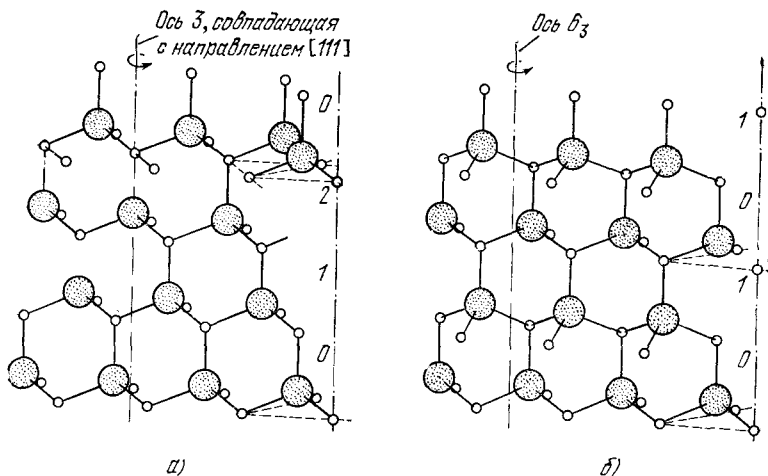


Рис. 1.31. Расположение тетраэдрических слоев в кубической (а) и гексагональной (б) модификациях структуры ZnS. Большие кружки — атомы S, маленькие — атомы Zn. Гексагональная модификация имеет вертикальную винтовую ось  $c_3$ , действие которой состоит в повороте атомов на  $60^\circ$  с последующим смещением их вдоль оси  $c$  на половину трансляции. Чередование слоев  $012012\dots$  и  $0101\dots$  аналогично последовательности слоев в кубической и гексагональной структурах с плотной упаковкой (см. рис. 1.27а) [23].

кубическая, имеет тетраэдрические ковалентные связи. Плотности обеих модификаций одинаковы. Эти две структуры связаны между собой так же, как кубическая и гексагональная модификации кристаллов ZnS<sup>1)</sup>. Две формы алмаза моделируются этими структурами, если все атомы в них заменить атомами углерода. На рис. 1.31 показаны кубическая и гексагональная модификации структуры ZnS с вертикальными тетраэдрическими связями. Кубическая модификация ZnS при нагревании до температуры выше  $1300^\circ\text{K}$  переходит в гексагональную.

Как кубическая, так и гексагональная структуры ZnS, расположенные так, как показано на рис. 1.31, состоят из двойных слоев; один слой в каждом двойном слое занимают атомы Zn, другой — атомы S. Двойные слои в обеих структурах укладываются в стопку один над другим, а последующие двойные слои смещаются горизонтально. Это смещение необходимо для сохранения тетраэдрических связей: если бы смещение отсутствовало, то последовательность атомов S — Zn — S должна была бы составлять прямую линию, что не соответствовало бы тетраэдрическому расположению связей, согласно которому угол между связями должен быть равен  $109^\circ28'$ .

<sup>1)</sup> Удачное описание этих двух структур содержится на стр. 308—313 книги Берри и Мэсона [23]. Гексагональная модификация ZnS обычно называется *вюрцитом*. Уайкофф [24] называет структуру *цинкитом*, по аналогии с ZnO.

В кубической модификации ZnS двойные слои смещаются так, что слои, обозначенные 0, 3, 6 ..., лежат строго друг над другом, без смещения в сторону. Таким образом уложенная стопкой последовательность в кубической модификации ZnS записывается как 012012012... В гексагональной модификации ZnS двойные слои смещаются так, что слои 0, 2, 4, ... лежат друг над другом. Здесь последовательность слоев записывается как 010101 ... Все связи между ближайшими соседями в обеих схемах имеют тетраэдрическое расположение. Если ограничиться рассмотрением только ближайших соседей данного атома, то нельзя определить, является ли рассматриваемая модификация кубической или гексагональной, но если рассматривать атомы, следующие за ближайшими соседями данного атома, то такое разделение можно произвести. Длины связей Zn — S ближайших соседей в обеих структурах почти равны.

Примеры кристаллов, обладающих гексагональной структурой типа ZnS:

| Кристалл | $a$ , Å | $c$ , Å | Кристалл      | $a$ , Å | $c$ , Å |
|----------|---------|---------|---------------|---------|---------|
| ZnO      | 3,25    | 5,12    | SiC           | 3,25    | 5,21    |
| ZnS      | 3,81    | 6,23    | Алмаз (гекс.) | 2,52    | 4,12    |
| ZnSe     | 3,98    | 6,53    | CdS           | 4,13    | 6,75    |
| ZnTe     | 4,27    | 6,99    | CdSe          | 4,30    | 7,02    |

## РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Классический идеальный кристалл образуется путем периодического повторения в пространстве тождественных структурных единиц. Не доказано, однако, что идеальный кристалл является состоянием с минимальной энергией атомов при абсолютном нуле<sup>1)</sup>. В природе существует много кристаллических структур, являющихся регулярными, но не строго периодическими. Необходимость существования идеального кристалла не является законом природы. Некоторые неперiodические структуры являются метастабильными, но имеют, однако, очень большое время жизни.

**Ось симметрии пятого порядка в кристаллах.** Атомы могут, причем строго закономерно, образовать кристаллическую структуру, которая не является идеальной. Например, на рис. 1.32

<sup>1)</sup> Следуя Куранту, была доказана теорема о том, что плотноупакованное расположение кружков в плоскости действительно образует решетку. Однако аналогичная теорема для сфер в пространстве доказана не была.

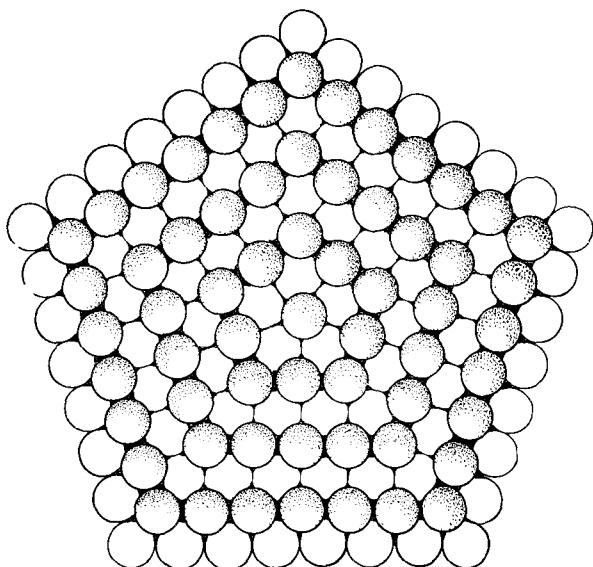


Рис 1.32 Две плоскости, состоящие из твердых шаров, образующих концентрически расположенные пентагоны. Стороны пентагонов, расположенных в нижней плоскости (вид сверху), имеют нечетное число шаров, а стороны пентагонов, расположенных в верхней плоскости, — четное число шаров. Шары, расположенные в углах пентагонов, делятся поровну между смежными сторонами [25].

показана плотная упаковка твердых шаров, имеющая одну ось симметрии пятого порядка [25]<sup>1)</sup>.

Плоскость (нижняя, вид сверху, рис. 1.32) из твердых шаров строится таким образом, что шары образуют концентрически расположенные пентагоны, стороны которых имеют нечетное число шаров. Шар, расположенный в углу пентагона, делится поровну между смежными сторонами. Шары, образующие стороны пентагона, соприкасаются, а параллельные стороны пентагонов — нет. Вторая, верхняя плоскость на рис. 1.32 составлена из твердых шаров таким образом, что они также образуют концентрические пентагоны, но их стороны содержат четное число шаров. Эта плоскость соприкасается с первой. Обе плоскости образуют двойной слой; аналогичные двойные слои могут быть уложены в стопку один на другой, и так до бесконечности, причем местоположения оси пятого порядка в этих слоях будут

<sup>1)</sup> Бэгли [25] приводит ссылки на работы, в которых описываются особенности эксперимента по выращиванию некоторых кристаллов, имеющих ось симметрии пятого порядка. К таким кристаллам относятся синтетические алмазы, медные дендриты, усы Ni, Fe, Pt, кристаллы кобальта, полученные водородным восстановлением  $\text{CoBr}_2$ .

совпадать, так что в результате получившаяся структура будет иметь одну ось пятого порядка. Коэффициент упаковки этой структуры равен 0,72357. Его величина несколько меньше коэффициента упаковки гранцентрированной кубической структуры и гексагональной структуры с плотной упаковкой, который равен 0,74048 (см. задачу 1.4).

Пентагональная структура может вырасти из подходящих зародышей. Хотя это происходит редко, однако принципиальная возможность для этого имеется. Надо, наверное, расширить перечень структур, рассматриваемых обычно в классической кристаллографии, с тем чтобы включить сюда такие структуры.

На рис. 1.33 показана экспериментально наблюдавшаяся Мильманом и др. [26] пентагональная упаковка вирусных частиц. Отдельные вирусные частицы имеют, вероятно, икосаэдрическую симметрию; как показано на рис. 1.34, ось симметрии пятого порядка в частице благоприятствует пентагональному росту. Палеонтологи используют наличие осей пятого порядка в ископаемых для доказательства их биологического (а не геологического) происхождения.

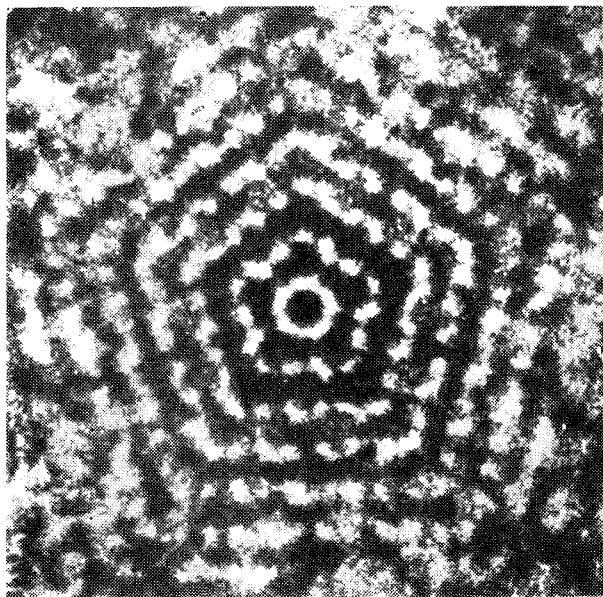


Рис. 1.33. Электроно-микроскопическая фотография пентагональной упаковки вирусных частиц (вероятно, вирус R17) [26]. Увеличение 430 000. Такая симметрия была обнаружена путем фотографической суперпозиции пяти последовательных видов, полученных вращением первоначальной фотографии на  $72^\circ$  вокруг центра пентагональной группы.

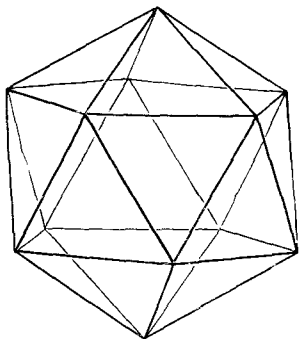


Рис. 1.34. Правильный икосаэдр, имеющий оси симметрии 5, 3 и 2 и двадцать граней. Многие вирусные частицы имеют такую форму. Каждая частица состоит из многих одинаковых субчастиц. Икосаэдрическая симметрия требует по крайней мере 60 таких субчастиц (см. работы [27, 28]).

**Произвольная упаковка атомов и политипизм.** Мы видели, что как гранецентрированная кубическая структура, так и гексагональная структура с плотной упаковкой состоят из плотноупакованных слоев атомов (рис. 1.27а) и отличаются только последовательностью укладки этих слоев: для ГЦК структуры эта последовательность имеет вид  $ABCABC \dots$ , а для гексагональной структуры с плотной упаковкой —  $ABABAB \dots$ . Известны также структуры, в которых последовательность плотноупакованных слоев произвольна<sup>1)</sup>, например  $ACBCACBAC \dots$ . Это явление носит название *произвольной упаковки*. Оно наблюдается, например, в небольших частицах кобальта. Кобальт может кристаллизоваться в двух кристаллических структурах: до  $400^\circ\text{C}$  стабильной является гексагональная структура с плотной упаковкой, а выше  $400^\circ\text{C}$  — гранецентрированная кубическая структура. Разница в энергиях этих двух структур при комнатной температуре невелика. До некоторой степени произвольную упакованную структуру можно представить как имеющую двухмерную периодичность в расположении частиц, т. е. как двухмерную кристаллическую структуру; в третьем измерении периодичность отсутствует. Отсутствие периодичности во всех трех измерениях характерно для стеклообразных структур.

*Политипизм*<sup>2)</sup>, являющийся одним из случаев полиморфизма, заключается в том, что одно и то же вещество может кристаллизоваться в нескольких модификациях, отличающихся типом упаковки. Классическим примером политипизма является существование кристаллов  $\text{SiC}$  не только в модификациях, имеющих последовательность слоев  $012012 \dots$ , как в кубической модификации  $\text{ZnS}$ , и  $010101 \dots$ , как в гексагональной мо-

<sup>1)</sup> Заметим, что последовательность типа  $ACCB\dots$  практически неосуществима: один плотноупакованный слой не может быть уложен прямо на другой без значительного увеличения энергии.

<sup>2)</sup> См. [29]. Краткое изложение политипизма  $\text{SiC}$  содержится в первом томе справочника Уайкоффа [24], стр. 113—120. Связь между политипизмом и дислокациями (гл. 20) обсуждается Верма в книге [30].

дификации ZnS, но и в 45 других модификациях, имеющих различные гексагональные упаковки.

Для политипизма характерна упаковка, при которой повторяющиеся слои значительно удалены друг от друга. Например, политип SiC, известный как 393R, имеет элементарную ячейку с  $a = 3,079 \text{ \AA}$  и  $c = 989,6 \text{ \AA}$ . Самую большую элементарную ячейку имеет модификация SiC, в которой повторение слоев наблюдается через 594 слоя. Такой дальнедействующий кристаллографический порядок обусловлен не дальнедействующими силами, а присутствием в ростовых зародышах спиральных ступенек, вызванных дислокациями (см. гл. 20).

Порядок упаковки при политипизме не случаен, так как определенный порядок неоднократно повторяется в пределах монокристалла. Хотя явление политипизма и укладывается в классическую кристаллографию, но каждый раз, когда он обнаруживается, мы вновь удивляемся.

*Магнитная упорядоченность.* Данный магнитный кристалл может иметь различные элементарные ячейки в зависимости от того, выбирается ли ячейка, исходя из периодичности плотности заряда или из периодичности плотности магнитных моментов электронов. Распределение плотности заряда можно определить с помощью дифракции рентгеновских лучей (гл. 2), а распределение плотности магнитных моментов — с помощью дифракции нейтронов (гл. 16). Периоды повторяемости этих распределений не обязательно должны быть связаны между собой как целые кратные числа: например, если спины расположены спирально, то период повторяемости вдоль оси не может быть целым кратным периоду повторяемости в химической структуре, который обуславливает периодичность плотности заряда.

**Справочники по структуре кристаллов.** Читатель, желающий найти сведения о кристаллической структуре того или иного вещества, может воспользоваться фундаментальным справочником Уайкоффа [24]. Ценными пособиями могут служить также справочники Strukturbericht и Structure Reports. Основными журналами, публикующими работы по структуре кристаллов, являются Acta Crystallographica и Zeitschrift für Kristallographie.

В табл. 1.4 приведены наиболее типичные для каждого данного элемента структуры и постоянные решетки элементов. В книге Юм-Розери [31] дана серия полезных таблиц по структуре кристаллов элементов, расположенных по группам периодической системы. Величины плотности и атомной концентрации даны в табл. 1.5.

Многие элементы могут существовать в нескольких кристаллических структурах и переходить из одной в другую при изменении температуры. Иногда такие превращения происходят при повышенном давлении. Возможно существование двух структур

## Кристаллические структуры элементов

|   |                                  |  |                                  |                                    |                          |                                  |                                  |                                   |                                  |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |                            |  |  |   |  |  |                             |
|---|----------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--|--|---|--|--|-----------------------------|
| <b>H</b> <sup>1</sup> зк<br>hcp<br>3.75<br>6.12 |                                  |  |                                  |                                    |                          |                                  |                                  |                                   |                                  |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |                            |  | <b>He</b> <sup>2</sup> зк<br>hcp<br>3.57<br>5.83 |   |  |  |                             |
| <b>Li</b> зк<br>bcc<br>3.491                    | <b>Be</b><br>hcp<br>2.27<br>3.59 |  |                                  |                                    |                          |                                  |                                  |                                   |                                  |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |                            | <b>B</b><br>rhomb<br>3.567                 | <b>C</b><br>diamond<br>5.66<br>(N <sub>2</sub> ) | <b>N</b> зк<br>cubic<br>5.66<br>(N <sub>2</sub> ) | <b>O</b><br>complex<br>(O <sub>2</sub> ) | <b>F</b>                                   | <b>Ne</b><br>fcc<br>4.46    |
| <b>Na</b> зк<br>bcc<br>4.225                    | <b>Mg</b><br>hcp<br>3.21<br>5.21 | <i>Кристаллическая структура</i><br><i>Постоянная решетки a, Å</i><br><i>Постоянная решетки c, Å</i> |                                  |                                    |                          |                                  |                                  |                                   |                                  |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |                            | <b>Al</b><br>fcc<br>4.05                   | <b>Si</b><br>diamond<br>5.430                    | <b>P</b><br>complex                               | <b>S</b><br>complex                      | <b>Cl</b><br>complex<br>(Cl <sub>2</sub> ) | <b>Ar</b> зк<br>fcc<br>5.31 |
| <b>K</b> зк<br>bcc<br>5.225                     | <b>Ca</b><br>fcc<br>5.58         | <b>Sc</b><br>hcp<br>3.31<br>5.27   | <b>Ti</b><br>hcp<br>2.95<br>4.68 | <b>V</b><br>bcc<br>3.03            | <b>Cr</b><br>bcc<br>2.88 | <b>Mn</b><br>cubic<br>complex    | <b>Fe</b><br>bcc<br>2.87         | <b>Co</b><br>hcp<br>2.51<br>4.07  | <b>Ni</b><br>fcc<br>3.52         | <b>Cu</b><br>fcc<br>3.61         | <b>Zn</b><br>hcp<br>2.66<br>4.95 | <b>Ga</b><br>complex               | <b>Ge</b><br>diamond<br>5.658    | <b>As</b><br>rhomb               | <b>Se</b><br>hex<br>chains | <b>Br</b><br>complex<br>(Br <sub>2</sub> ) | <b>Kr</b> зк<br>fcc<br>5.64                      |   |  |  |                             |
| <b>Rb</b> зк<br>bcc<br>5.585                    | <b>Sr</b><br>fcc<br>6.08         | <b>Y</b><br>hcp<br>3.65<br>5.73  | <b>Zr</b><br>hcp<br>3.23<br>5.15 | <b>Nb</b><br>bcc<br>3.30           | <b>Mo</b><br>bcc<br>3.15 | <b>Tc</b><br>hcp<br>2.74<br>4.40 | <b>Ru</b><br>hcp<br>2.71<br>4.28 | <b>Rh</b><br>fcc<br>3.80          | <b>Pd</b><br>fcc<br>3.89         | <b>Ag</b><br>fcc<br>4.09         | <b>Cd</b><br>hcp<br>2.98<br>5.62 | <b>In</b><br>tetr.<br>3.25<br>4.95 | <b>Sn</b> (α)<br>diamond<br>6.49 | <b>Sb</b><br>rhomb               | <b>Te</b><br>hex<br>chains | <b>I</b><br>complex<br>(I <sub>2</sub> )   | <b>Xe</b> зк<br>fcc<br>6.13                      |   |  |  |                             |
| <b>Cs</b> зк<br>bcc<br>6.045                    | <b>Ba</b><br>bcc<br>5.02         | <b>La</b><br>hex.<br>3.77<br>ABAC  | <b>Hf</b><br>hcp<br>3.19<br>5.05 | <b>Ta</b><br>bcc<br>3.30           | <b>W</b><br>bcc<br>3.16  | <b>Re</b><br>hcp<br>2.76<br>4.46 | <b>Os</b><br>hcp<br>2.74<br>4.32 | <b>Ir</b><br>fcc<br>3.84          | <b>Pt</b><br>fcc<br>3.92         | <b>Au</b><br>fcc<br>4.08         | <b>Hg</b><br>rhomb               | <b>Tl</b><br>hcp<br>3.46<br>5.52   | <b>Pb</b><br>fcc<br>4.95         | <b>Bi</b><br>rhomb               | <b>Po</b><br>sc<br>3.34    | <b>At</b><br>—                             | <b>Rn</b><br>—                                   |   |  |  |                             |
| <b>Fr</b><br>—                                  | <b>Ra</b><br>—                   | <b>Ac</b><br>fcc<br>5.31   |                                  |                                    |                          |                                  |                                  |                                   |                                  |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |                            |  |  |   |  |  |                             |
|   |                                  |  | <b>Ce</b><br>fcc<br>5.16         | <b>Pr</b><br>hex.<br>3.67<br>ABAC  | <b>Nd</b><br>hex<br>3.66 | <b>Pm</b><br>—                   | <b>Sm</b><br>complex             | <b>Eu</b><br>bcc<br>4.58          | <b>Gd</b><br>hcp<br>3.63<br>5.78 | <b>Tb</b><br>hcp<br>3.60<br>5.70 | <b>Dy</b><br>hcp<br>3.59<br>5.65 | <b>Ho</b><br>hcp<br>3.58<br>5.62   | <b>Er</b><br>hcp<br>3.56<br>5.59 | <b>Tm</b><br>hcp<br>3.54<br>5.56 | <b>Yb</b><br>fcc<br>5.48   | <b>Lu</b><br>hcp<br>3.50<br>5.55           |  |   |  |  |                             |
|   |                                  |  | <b>Th</b><br>fcc<br>5.08         | <b>Pa</b><br>tetr.<br>3.92<br>3.24 | <b>U</b><br>complex      | <b>Np</b><br>complex             | <b>Pu</b><br>complex             | <b>Am</b><br>hex.<br>3.64<br>ABAC | <b>Cm</b><br>—                   | <b>Bk</b><br>—                   | <b>Cf</b><br>—                   | <b>Es</b><br>—                     | <b>Fm</b><br>—                   | <b>Md</b><br>—                   | <b>No</b><br>—             | <b>Lw</b><br>—                             |  |   |  |  |                             |

Приведены наиболее типичные для данного элемента структуры при комнатной или при другой фиксированной температуре (°К). Дополнительные сведения см. в [24], т. 1, гл. 2, а также табл. А-6 в [32]. В этих работах содержится описание структур, помеченных как сложные. Через АВАС обозначена последовательность чередования плотноупакованных слоев.

Обозначения структур: бсс — ОЦК; фсс — ГЦК; hex — гексагональная; tetr — тетрагональная; hcp — гексагональная с плотной упаковкой; diamond — структура алмаза; rhomb — ромбическая; chains — цепочечная; complex — сложная; cubic — кубическая; sc — простая кубическая.



ТАБЛИЦА 1.5

## Плотность и атомная концентрация элементов

|  |                            |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  |                             |                             |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
|--|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|--|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|------|------|------|------|------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|------|------|------|------|-----|------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H <sub>4к</sub><br>0.088   |                            |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  |                             |                             |                            |                            |                                    | He <sub>2к</sub><br>0.205<br>(at 37 atm) |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Li <sub>7к</sub><br>0.542<br>4.700<br>3.023  | Be<br>1.82<br>12.1<br>2.22 |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  | B<br>2.47<br>13.0           | C<br>3.516<br>17.6<br>1.54  | N <sub>70к</sub><br>1.03   | O<br>1.03                  | F<br>1.44                          | Ne <sub>4к</sub><br>1.51<br>4.36<br>3.16 |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Na <sub>5к</sub><br>1.013<br>2.652<br>3.659  | Mg<br>1.74<br>4.30<br>3.20 |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  | Al<br>2.70<br>6.02<br>2.86  | Si<br>2.33<br>5.00<br>2.35  | P<br>2.35                  | S<br>2.03                  | Cl <sub>93к</sub><br>2.03          | Ar <sub>4к</sub><br>1.77<br>2.66<br>3.76 |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <i>Плотность, г/см<sup>3</sup> или 10<sup>3</sup>кг/м<sup>3</sup></i><br><i>Концентрация, 10<sup>22</sup>см<sup>-3</sup> (10<sup>28</sup>м<sup>-3</sup>)</i><br><i>Расстояние между ближайшими соседями, Å</i>   |                            |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  |                             |                             |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| K <sub>5к</sub><br>0.910<br>1.402<br>4.525   | Ca<br>1.53<br>2.30<br>3.95 | Sc<br>2.99<br>4.27<br>3.25  | Ti<br>4.51<br>5.66<br>2.89  | V<br>6.09<br>7.22<br>2.62   | Cr<br>7.19<br>8.33<br>2.50  | Mn<br>7.47<br>8.18<br>2.24  | Fe<br>7.87<br>8.50<br>2.48  | Co<br>8.9<br>8.97<br>2.50   | Ni<br>8.91<br>9.14<br>2.49  | Cu<br>8.93<br>8.45<br>2.56  | Zn<br>7.13<br>6.55<br>2.66                 | Ga<br>5.91<br>5.10<br>2.44  | Ge<br>5.32<br>4.42<br>2.45  | As<br>5.77<br>4.65<br>3.16 | Se<br>4.81<br>3.67<br>2.32 | Br <sub>123к</sub><br>4.05<br>2.36 | Kr <sub>4к</sub><br>3.09<br>2.17<br>4.00 |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Rb <sub>5к</sub><br>1.629<br>1.148<br>4.837  | Sr<br>2.58<br>3.02<br>4.30 | Y<br>4.48<br>3.02<br>3.55   | Zr<br>6.51<br>4.29<br>3.17  | Nb<br>8.58<br>5.56<br>2.86  | Mo<br>10.22<br>6.42<br>2.72 | Tc<br>11.50<br>7.04<br>2.71 | Ru<br>12.36<br>7.36<br>2.65 | Rh<br>12.42<br>7.26<br>2.69 | Pd<br>12.02<br>6.90<br>2.75 | Ag<br>10.50<br>5.85<br>2.89 | Cd<br>8.65<br>4.14<br>2.98                 | In<br>7.29<br>3.83<br>3.25  | Sn<br>5.76<br>3.62<br>2.81  | Sb<br>6.69<br>3.31<br>2.91 | Te<br>6.25<br>2.94<br>2.86 | I<br>4.95<br>2.36<br>3.54          | Xe <sub>4к</sub><br>3.78<br>1.64<br>4.34 |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Cs <sub>5к</sub><br>1.997<br>0.905<br>5.235  | Ba<br>3.59<br>1.60<br>4.35 | La<br>6.17<br>2.70<br>3.73  | Hf<br>13.20<br>4.52<br>3.13 | Ta<br>16.66<br>5.55<br>2.86 | W<br>19.25<br>6.30<br>2.74  | Re<br>21.03<br>6.80<br>2.74 | Os<br>22.58<br>7.14<br>2.68 | Ir<br>22.55<br>7.06<br>2.71 | Pt<br>21.47<br>6.62<br>2.77 | Au<br>19.28<br>5.90<br>2.88 | Hg <sub>227</sub><br>14.26<br>4.26<br>3.01 | Tl<br>11.87<br>3.50<br>3.46 | Pb<br>11.34<br>3.30<br>3.50 | Bi<br>9.80<br>2.82<br>3.07 | Po<br>9.31<br>2.67<br>3.34 | At<br>—                            | Rn<br>—                                  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| Fr<br>—  | Ra<br>—                    | Ac<br>10.07<br>2.66<br>3.76 | Ce<br>6.77<br>2.91<br>3.65  | Pr<br>6.78<br>2.92<br>3.63  | Nd<br>7.00<br>2.93<br>3.66  | Pm<br>—                     | Sm<br>7.54<br>3.03<br>3.59  | Eu<br>5.25<br>2.04<br>3.96  | Gd<br>7.89<br>3.02<br>3.58  | Tb<br>5.27<br>3.22<br>3.52  | Dy<br>8.53<br>3.17<br>3.51                 | Ho<br>8.80<br>3.22<br>3.49  | Er<br>9.04<br>3.26<br>3.47  | Tm<br>9.32<br>3.32<br>3.54 | Yb<br>6.97<br>3.02<br>3.88 | Lu<br>9.84<br>3.39<br>3.43         |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lw</td> </tr> <tr> <td>11.72</td><td>15.37</td><td>19.05</td><td>20.45</td><td>19.81</td><td>11.87</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td> </tr> <tr> <td>3.04</td><td>4.01</td><td>4.80</td><td>5.20</td><td>4.26</td><td>2.96</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td> </tr> <tr> <td>3.60</td><td>3.21</td><td>2.75</td><td>2.62</td><td>3.1</td><td>3.61</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td> </tr> </tbody> </table> |                            |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |  |                             |                             |                            |                            |                                    |  | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw | 11.72 | 15.37 | 19.05 | 20.45 | 19.81 | 11.87 | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.04 | 4.01 | 4.80 | 5.20 | 4.26 | 2.96 | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.60 | 3.21 | 2.75 | 2.62 | 3.1 | 3.61 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Th   | Pa                         | U                           | Np                          | Pu                          | Am                          | Cm                          | Bk                          | Cf                          | Es                          | Fm                          | Md   | No                          | Lw                          |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 11.72  | 15.37                      | 19.05                       | 20.45                       | 19.81                       | 11.87                       | —                           | —                           | —                           | —                           | —                           | —  | —                           | —                           |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 3.04   | 4.01                       | 4.80                        | 5.20                        | 4.26                        | 2.96                        | —                           | —                           | —                           | —                           | —                           | —  | —                           | —                           |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 3.60   | 3.21                       | 2.75                        | 2.62                        | 3.1                         | 3.61                        | —                           | —                           | —                           | —                           | —                           | —  | —                           | —                           |                            |                            |                                    |  |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |       |       |       |       |       |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |      |      |   |   |   |   |   |   |   |   |      |      |      |      |     |      |   |   |   |   |   |   |   |   |

Приведены значения для кристаллических модификаций элементов, указанных в табл. 1.4. Эти значения относятся либо к комнатной, либо к другой фиксированной температуре (°K).

при одной и той же температуре, хотя одна из них может быть чуть более стабильна, чем другая. Можно заключить, что разница в энергиях или свободных энергиях определенных структур может быть настолько мала, что ее невозможно рассчитать теоретически. Приведем несколько примеров превращений.

а) Натрий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При охлаждении до температуры ниже  $36^\circ\text{K}$ , а под действием деформации — ниже  $51^\circ\text{K}$  он частично переходит в структуру с гексагональной плотной упаковкой [33].

б) Литий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При температуре  $78^\circ\text{K}$  сосуществуют объемноцентрированная кубическая структура и гексагональная структура с плотной упаковкой; последняя превращается в гранецентрированную кубическую структуру посредством холодной обработки (наклепа) при низких температурах.

в) Для кобальта при комнатной температуре стабильной является гексагональная структура с плотной упаковкой, хотя в мелкозернистом порошкообразном состоянии он может иметь гранецентрированную кубическую структуру. Последняя становится стабильной при температурах выше  $400^\circ\text{K}$ .

г) Углерод существует в виде алмаза, графита, гексагонального алмаза и в аморфном состоянии, причем все эти формы в основном стабильны при комнатной температуре.

д) Железо при температурах вплоть до  $910^\circ\text{C}$  имеет объемноцентрированную кубическую структуру, в интервале температур от  $910^\circ\text{C}$  до  $1400^\circ\text{C}$  — гранецентрированную кубическую и при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$  — опять объемноцентрированную кубическую структуру.

## РЕЗЮМЕ

1. Кристаллической решеткой называется совокупность точек (узлов решетки), связанных между собой векторами трансляций

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

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  — векторы примитивных трансляций, выбранные в качестве ортов кристаллографических осей координат.

2. Для образования кристаллической структуры с каждой точкой решетки связывается одинаковый базис, состоящий из атомов, имеющих координаты

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}, \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Значения  $x, y, z$  можно подобрать таким образом, чтобы они лежали в интервале от 0 до 1.

3. Векторы примитивных трансляций  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  образуют ячейку минимального объема  $V_c = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$ . При помощи этой ячейки, векторов трансляций  $\mathbf{T}$  и базиса, связанного с каждой точкой решетки, можно образовать кристаллическую структуру.

4. Иногда бывает удобнее (особенно для кубических кристаллов) описывать кристаллическую структуру посредством ячейки, которая обычно выбирается таким образом, что ее объем кратен объему примитивной ячейки.

5. Положения плоскостей и направлений в кристалле обозначаются с помощью индексов Миллера  $hkl$ , которые заключаются в круглые скобки для плоскостей и в квадратные — для направлений.

6. Практически важными и довольно простыми структурами являются объемноцентрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, гексагональная структура с плотной упаковкой, структура алмаза, структуры типа NaCl и CsCl, кубическая и гексагональная модификации кристалла ZnS.

### ЗАДАЧИ

1.1. Структура алмаза. а) Сколько атомов содержится в примитивной ячейке алмаза?

б) Какова длина (в Å) вектора примитивной трансляции?

в) Доказать, что угол между тетраэдрическими связями в алмазе равен  $109^\circ 28'$ . Указание: На рис. 1.16 это угол между объемными диагоналями куба.

г) Сколько атомов содержится в гранецентрированной кубической элементарной ячейке?

1.2. Ось симметрии пятого порядка. Кристаллическая решетка не может иметь поворотную ось симметрии пятого порядка. Доказать это утверждение, рассматривая некоторый вектор  $\mathbf{a}$ , соответствующий наименьшей не равной нулю трансляции решетки; показать, что вектор  $\mathbf{a}'' + \mathbf{a}'$  будет по величине меньше, чем  $\mathbf{a}$ , если  $\mathbf{a}''$  и  $\mathbf{a}'$  — векторы, полученные из  $\mathbf{a}$  поворотами на угол  $\pm 2\pi/5$ .

1.3. Перпендикуляр к плоскости. Доказать, что в кубическом кристалле направление  $[hkl]$  перпендикулярно к плоскости  $(hkl)$ , имеющей те же индексы Миллера.

1.4. Коэффициент упаковки. Показать, что относительная доля объема, занимаемого твердыми шарами, моделирующими атомы, при образовании перечисленных ниже структур имеет следующие значения: для простой кубической 0,52, для объемноцентрированной кубической 0,68, для гранецентрированной кубической 0,74.

1.5. Гексагональная структура с плотной упаковкой. а) Показать, что отношение  $c/a$  для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой равно  $(8/3)^{1/2} = 1,633$ . Если  $c/a$  значительно больше этого значения, то кристаллическую структуру можно рассматривать как состоящую из плотноупакованных атомных плоскостей, уложенных одна на другую довольно рыхло, неплотно.

б) Показать, что не может существовать пространственная решетка с гексагональной плотной упаковкой с базисом, состоящим из *одного* атома на одну точку решетки. *Указание:* Показать, что нельзя найти такие векторы решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , чтобы набор векторов трансляций  $T$  [см. (1.2)] образовал бы решетку с гексагональной плотной упаковкой. Хотя можно выбрать векторы  $a$  и  $b$ , которые образуют гексагональную сетку в базисной плоскости, однако построить пространственную решетку с гексагональной плотной упаковкой при помощи вектора  $c$  нельзя.

**1.6. Кристаллические структуры.** Описать кристаллические структуры гексагонального  $ZnO$  и  $NiAs$ . Определить используемую кристаллическую решетку и базис.

**1.7. Подрешетки.** Показать, что объемноцентрированная кубическая решетка может быть разделена на две простые кубические решетки  $A$  и  $B$  так, что ни одна пара ближайших соседей исходной решетки не окажется в решетке  $A$  (и соответственно в решетке  $B$ ). Показать также, что для соблюдения этого условия простая кубическая решетка должна разделиться на две гранецентрированные решетки, а гранецентрированная, в свою очередь, — на четыре простые кубические решетки. Рассмотрение этого вопроса представляет интерес для теории антиферромагнетизма (гл. 16).

**1.8. Плотнейшая упаковка волокон.** Найти плотноупакованное расположение идентичных бесконечных прямых волокон в круглом поперечном сечении. Определить коэффициент упаковки для этой системы.

**1.9. Оси симметрии третьего порядка и кубические кристаллы.** Показать, что кристалл, имеющий четыре оси третьего порядка, образующие попарно четырехгранные углы (см. задачу 1.1) есть кристалл с кубической решеткой. (Наличие четырех осей третьего порядка является минимальным требованием к симметрии кубического кристалла)

**1.10. Структура хлористого цезия.** Выбрать за исходный ион  $Cs^+$  в позиции  $000$  в простой кубической примитивной ячейке.

а) Определить число ближайших к исходному иону соседних ионов (ионы  $Cl^-$ ), затем число ионов, следующих за ближайшими (ионы  $Cs^+$ ), и, наконец, число ионов следующего, третьего «слоя» (ионы  $Cs^+$ ). *Указание:* Порядок в расположении соседних атомов нагляднее всего выявляется в плоскости  $(110)$ . В этой плоскости находятся три главные направления, которые имеет куб: ребро куба, диагональ грани и объемная диагональ.

б) Определить координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  всех этих ионов относительно исходного иона  $Cs^+$  с координатами  $000$ .