ГЛАВА I

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Симметрия — одно из фундаментальных понятий физики и естествознания. В самом широком смысле слова симметрия подразумевает наличие в объектах или явлениях природы чего-то неизменного, инвариантного по отношению к некоторым преобразованиям в пространстве переменных, описывающих рассматриваемые объекты или явления. Наиболее ярко понятие симметрии проявляется в кристаллографии, симметрия является свойством кристаллов. Кристаллы при росте в термодинамически равновесных условиях приобретают правильную внешнюю форму в виде многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Углы между соответствующими гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этих кристаллов — закон постоянства углов, являющийся проявлением правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества. В таких многогранниках равнозначные грани и ребра периодически повторяются. В этом случае говорят, что кристалл обладает симметрией. Естественно, что указанный многогранник поворотом вокруг какой-либо оси, отражением в точке или в плоскости может совмещаться сам с собой всеми своими точками, при этом расстояние между любой парой точек в нем остается неизменным. Операции (поворот, отражение, смещение), в результате которых объект (кристалл, геометрическая фигура) преобразуется в себя, называются симметрическими преобразованиями. При этом предполагается, что в объекте имеют место равные (в общем случае асимметричные) и однообразно расположенные части. Следует различать два вида равенства частей фигуры или самих фигур — совместимое (конгруэнтное) и зеркальное. В первом случае фигуры (или их части) совмещаются всеми своими точками путем наложения или вложения. Во втором — совмещение возможно только после предварительного отражения одной из фигур в зеркале. Две зеркально равные фигуры называются энантиоморфными по отношению друг к другу (например, правая и левая рука, правый и левый тетраэдр). Если одна фигура принимается за левую, тогда вторая будет правой. После проведения какой-либо операции симметрии, присущей объекту, он не отличается от объекта в исходном состоянии. При любом симметрическом преобразовании каждая из конечных фигур, по крайней мере, имеет одну точку, которая остается на месте. Такая точка является особенной, т, е. не преобразующейся (инвариантной) при симметрических операциях. В этом смысле кристаллы обладают точечной симметрией в отличие от пространственной симметрии, характерной для кристаллических решеток, основной операцией симметрии которых является трансляция.

Геометрические образы (прямые линии, точки, плоскости), с помощью которых осуществляются отдельные симметрические преобразования (операции), называются элементами симметрии. Исходя из внешней, видимой симметрии геометрических фигур (конус, шар, цилиндр, различные многогранники), живых и неживых организмов в природе (растения, моллюски, минералы и др.), различают следующие основные элементы симметрии: поворотная ось симметрии (простая и зеркальная), зеркальная плоскость симметрии, центр симметрии или центр инверсии.

Простая поворотная ось симметрии — воображаемая прямая линия в фигуре, при повороте вокруг которой на элементарный угол α фигура совмещается сама с собой всеми своими точками. Величина α определяет порядок оси n, т. е. число, указывающее на то, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси $\left(n=\frac{360^\circ}{\alpha}\right)$.

В кристаллах, в отличие от геометрических фигур, встречаются оси симметрии только пяти различных наименований или порядков: первого, второго, третьего, четвертого и шестого. Оси пятого порядка, седьмого и выше в кристаллах запрещены, поскольку их существование несовместимо с представлением о кристаллической решетке. Доказательство этого положения можно найти в любом учебнике по кристаллографии. Простые поворотные оси в символике Бравэ обозначаются через L_n, где ($n=1, 2, 3, 4, 6$) указывает порядок оси. В «международной» символике (по Герману — Могену) поворотные оси обозначают цифрами, соответствующими порядку оси n: $L_1=1$, $L_2=2$, $L_3=3$, $L_4=4$, $L_6=6$.

Зеркальная плоскость симметрии соответствует простому отражению в плоскости, как в зеркале. Такая плоскость делит тело на две равные части, совпадающие друг с другом всеми своими точками при отражении в этой плоскости. Зеркальная плоскость симметрии в символике Бравэ обозначается через P, в «международной» символике — буквой m.

Центр симметрии или центр инверсии — особая точка внутри фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой, т. е. операция инверсии состоит в отражении фигуры в точке (как в зеркале), фигура после отражения получается перевернутой и обращенной. По Бравэ центр симметрии обозначают буквой c и $\bar{1}$ (по Герману — Могену).

Кроме простых поворотных осей в кристаллах различают сложные оси симметрии — зеркально-поворотные и инверсионные. При наличии в кристалле зеркальной оси операция совмещения частей кристалла достигается за счет одновременного поворота вокруг некоторой оси L_n и отражения в зеркальной плоскости (которая сама по себе может и не быть плоскостью симметрии так же, как и ось симметрии), перпендикулярной оси поворота. При инверсионной оси кристалл совмещается сам с собою при повороте вокруг некоторой оси L_n и его последующем отражении в центре тяжести кристалла как в центре симметрии. На рис. 1.1 приведен многогранник с инверсионной осью четвертого порядка. У этого многогранника нет ни простой оси 4, ни центра симметрии, но есть инверсионная ось четвертого порядка. Для того чтобы многогранник совместился сам с собой, необходимо провести операцию, включающую одновременно поворот на 90° и отражение в центре тяжести.

Операция зеркального поворота с элементарным углом α может быть заменена операцией инверсионного поворота с углом поворота $\alpha'=180°-\alpha$. По указанной причине в «международной» символике зеркально-поворотные оси не указываются, а инверсионные оси обозначают арабской цифрой, отвечающей порядку поворота n с чертой сверху: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Легко показать, что $\bar{1}\equiv c$, $\bar{2}=m$, $\bar{6}\equiv L_3P$, $\bar{3}\equiv L_3c$, где L_3P указывает на то, что инверсионная ось $\bar{6}$ есть сочетание простой поворотной оси L_3 и зеркальной плоскости симметрии P, а $\bar{3}$ — сочетание оси L_3 и центра симметрии c.

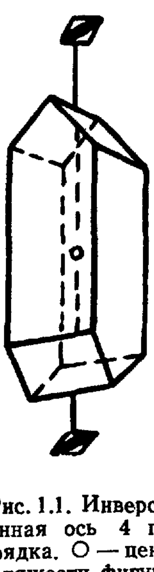

Рис. 1.1. Инверсионная ось 4 порядка. О — центр тяжести фигуры

Перечисленные выше элементы симметрии (m, 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$) исчерпывающим образом описывают внешнюю, видимую симметрию кристаллов.

Каждый элемент симметрии связан с определенным набором операций симметрии. Так, если фигура обладает осью четвертого порядка, то это означает, что она может быть совмещена сама с собой с помощью одной из следующих операций: $R_0=1$, $R_1=4^1=4$, $R_2=4^2=2$, $R_3=4^3=4^{-1}$, где R_1 — поворот на 90° вокруг оси 4, R_2 — поворот на 180° и R_3 – поворот на 270°, который эквивалентен повороту на 90° в противоположном направлении. Последовательное выполнение двух (или нескольких) операций симметрии также является операцией симметрии и представляет собой произведение операций симметрии, например, в случае оси 4 — $R_1 R_1 = R_1^2 = R_2$. При этом, если произведение есть $R_i R_j$, то $R_{ij} \neq R_{ji}$, и первым выполняется преобразование R_j, а затем R_i, поскольку результат двух последовательных операций может зависеть от порядка их проведения.

Среди приведенных операций есть операция $R_0 = 1$, которая имеет место для любой фигуры и получившая название операции отождествления (ничего не преобразующая операция) или единичной. При этой операции фигура либо остается на месте, либо поворачивается на угол 2π вокруг любой оси. Единичная операция, как мы увидим ниже, играет важную роль в формализме теории симметрии.

Совокупность операций, характеризующая симметрию любой конечной фигуры, удовлетворяет понятию математической группы. Следовательно, сочетания операций симметрии, а значит и элементов симметрии, не случайны и должны подчиняться следующим групповым аксиомам:

1. Произведение двух любых операций R_i и R_j из совокупности должно давать третью операцию R_k, принадлежащую этой же совокупности: $R_i R_j = R_k$. В общем случае $R_i R_j \neq R_j R_i$;

2. Умножение для всех операций совокупности должно подчиняться ассоциативному (сочетательному) закону: $R_i (R_j R_l) = (R_i R_j) R_l$, где $(R_j R_l)$ — произведение операций R_j и R_l, а $(R_i R_j)$ — операций R_i и R_j;

3. Совокупность операций должна включать в себя единичную операцию E, такую, что для любой операции R_i этой совокупности выполняется условие: $E R_i = R_i E = R_i$;

4. Для каждой операции R_i совокупности должна иметь место обратная определенная операция R_i^{-1}, удовлетворяющая условию: $R_i R_i^{-1} = R_i^{-1} R_i = E$.

Группа называется конечной, если она состоит из конечного числа операций; в противном случае она называется бесконечной. Число неэквивалентных операций конечной группы называется ее порядком.

Если среди операций, составляющих некоторую данную группу, можно отобрать такую совокупность операций, которая удовлетворяет групповым аксиомам, то эта меньшая совокупность называется подгруппой исходной группы.

Если между операциями двух групп можно установить взаимно-однозначное соответствие такое, что произведению двух операций одной из групп отвечает произведение соответствующих им операций другой группы, то такие группы называются изоморфными. Если же между двумя группами может быть установлено лишь одностороннее соответствие (которое не должно быть обратно-однозначным), то такие группы называются гомоморфными.

Число групп симметрии конечных фигур бесконечно. Что касается симметрии кристаллов, то в силу того, что число осей симметрии (а, следовательно, и операций симметрии) ограничено, то ограничено и число кристаллографических (точечных) групп. Основные закономерности в группах симметрии сводятся к закону «умножения», поэтому, зная правила взаимодействия (умножения) элементов (операций) симметрии, нетрудно вывести все возможные в кристаллографии сочетания элементов симметрии. Основополагающими теоремами, используемыми для вывода кристаллографических групп, являются следующие (мы приводим их без доказательства):

1. Взаимодействие двух осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом α, порождают поворотную ось симметрии с элементарным углом $\beta=2\alpha$.

2. Равнодействующей двух пересекающихся плоскостей симметрии является ось симметрии (совпадает с линией пересечения плоскостей) с элементарным углом поворота, равным удвоенному углу между плоскостями.

3. Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью всегда является центром симметрии.

Математический анализ всех возможных случаев комбинаций элементов симметрии, встречаемых в кристаллах, показал, что число таких комбинаций ограничено, и симметрия внешней формы кристаллов может быть описана 32 точечными группами симметрии. Заметим, что точечные группы симметрии описывают не только внешнюю форму кристаллов, но и их свойства.

Совокупность кристаллов, принадлежащих одной и той же группе, называют классом (видом) симметрии. Число классов симметрии столько же, сколько макроскопических групп симметрии кристаллов. Классы симметрии обозначаются теми же символами, что и группы симметрии. В кристаллографии принята (на конгрессе кристаллографов мира) международная символика обозначений (по Герману—Могену). В научной литературе иногда продолжают пользоваться обозначениями классов по Шенфлису (1891 г.), которые не являются общепризнанными. В таблице 1.1 приведен перечень 32 классов симметрии и их обозначения по Шенфлису и Герману — Могену. В международной символике в символ группы, как правило, входят не все элементы симметрии, составляющие группу, а только те из них, которыми она полностью определяется (порождающие элементы симметрии). Так, в символе группы $2/m$, где косая черта указывает на то, что ось 2 перпендикулярна зеркальной плоскости m, не указан центр симметрии c, присутствие которого в этой группе обязательно в соответствии с теоремой 3 о сочетании элементов симметрии. Другие группы имеют обозначеиия: nm — ось симметрии n-го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль оси; $n2$ — ось симметрии n-го порядка и n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n; n/mm — ось симметрии n-го порядка и плоскости симметрии, перпендикулярные и параллельные оси.

Классы симметрии по Шенфлису обозначаются начальными буквами C, D, S, T, O слов: «циклический», «диэдрический», «зеркальный», «тетраэдрический» и «октаэдрический». Циклические классы с одной единственной осью симметрии обозначаются через C_n, где n — цифровой индекс, соответствующий порядку оси, например, C_6 — здесь единственная ось L_6. Если к цифровому индексу добавляется буква i, то это будут классы S с единственной зеркальной осью. Так класс C_{4i} можио записать как S_4, вместо C_{3i} и C_i — S_6 и S_2 соответственно. Буквой D обозначают классы с побочными осями 2-го порядка, перпендикулярными главной оси. Цифровой индекс указывает порядок главной оси и число побочных двойных осей, например, D_4 $(=L_4 4 L_2)$ (главная ось четвертого порядка и четыре побочных оси второго порядка), D_3 $(=L_3 3 L_2)$, D_6 $(=L_6 6 L_2)$. В классе D_2 не две оси L_2, как это следует из индекса, а $3 L_2$, т. к. две взаимно-перпендикулярных оси второго порядка порождают третью ось L_2.

В циклических и диэдрических классах для обозначения зеркальных плоскостей к цифровому индексу добавляются дополнительные буквенные индексы: v — указывает на наличие вертикальных плоскостей, проходящих вдоль единственной поворотной оси (например, $C_{2v}=L_2 2 P$); h — указывает на наличие горизонтальной плоскости, перпендикулярной к единственной или главной оси симметрии ($D_{6h}=L_6 6 L_2 7 P, c$, здесь главная ось L_6), d — для вертикальных плоскостей, делящих углы между осями 2-го порядка пополам ($D_{2d}=S_4 2 L_2 2 P$; $D_{3d}=$ $=S_3 3 L_2 3 P, c$). Индекс s вводится для обозначения плоскостей безразличной ориентации ($C_s=P$).

Октаэдрические и тетраэдрические классы обозначаются буквами O $(=3 L_4 4 L_3 6 L_2)$ и T $(=3 L_2 4 L_3)$ соответственно. Каждый из этих классов включает несколько осей высшего порядка, таких, сочетание которых характеризует правильные многогранники. В приведенных примерах в скобках указан полный набор элементов симметрии (формула симметрии), характеризующий тот или иной класс. В формуле симметрии использованы обозначения, которые применяются до сих пор в учебной литературе: L — ось, c — центр, P — плоскость симметрии. Перед каждым символом стоит число соответствующих элементов. В классах O_h, T_h и T_d индексы h и d указывают на координатные и диагональные плоскости соответственно. Если в классе имеются оба типа плоскостей, то пишется индекс для координатных плоскостей. Так, в классе O_h $(=3 L_4 4 S_6 6 L_2 9 P, c)$ имеется три координатных плоскости и шесть диагональных, индекс у буквы O будет h.

1.2. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА КРИСТАЛЛОВ

С макроскопической точки зрения кристалл есть однородное анизотропное тело. Однородность означает, что любые физические и физико-химические свойства кристалла одинаковы во всех его точках. При этом, когда идет речь об измерении свойств, то подразумевается, что измерения проводятся над такими объемами по величине, когда не проявляется дискретное атомное строение, т. е. когда $V=L^3 \gg a^3$, где L — длина измеряемого образца, a — наибольший из периодов решетки. Практически, при всех измерениях макросвойств образцы имеют такие размеры, что $L \gg a$ всегда выполняется.

Понятие однородности чрезвычайно полезно, поскольку позволяет рассматривать кристалл как непрерывную среду, для которой справедливо феноменологическое описание физических свойств без использования представлений о дискретном атомном строении. Основная особенность кристаллического состояния заключается в трехмерной периодичности расположения материальных частиц.

С учетом дискретного атомного строения кристаллы — это вещества, в которых составляющие их частицы (атомы, молекулы) расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную кристаллическую структуру. Каждое кристаллическое вещество отличается от других кристаллических веществ по его атомной структуре. Вследствие закономерности и симметрии структуры кристаллы однородны и анизотропны. В структурной кристаллографии в понятие однородности, учитывающее дискретное строение кристалла из частиц одного или разных сортов, вкладывается определенный смысл. Кристалл называется однородным, если для любой точки, взятой внутри него, найдется точка, совершенно идентичная по свойствам первой и отстоящая от нее на некотором конечном расстоянии. Для кристаллов неорганических веществ, как это следует из экспериментов, это расстояние составляет около нескольких нанометров. Подчеркнем, что исходной может быть любая, необязательно связанная с каким-либо атомом точка.

Исходя из определения однородности и учитывая атомную дискретную структуру, можно показать, что идентичные точки (в дальнейшем мы будем именовать их узлами), связанные с первоначальной, произвольно выбранной точкой тремя некомпланарными векторами переноса, их трансляциями, образуют трехмерную периодическую решетку, охватывающую все пространство кристалла. Так решетку назвали потому, что идентичные точки кристалла можно соединить трехмерной сет-