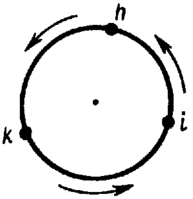


Рис. 1.17. К определению равнозначных плоскостей путем циклической перестановки

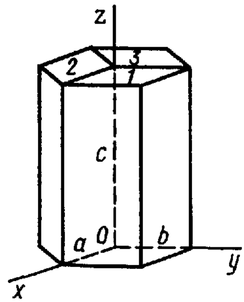


Рис. 1.18. Три гексагональные элементарные ячейки образуют гексагональную призму. Индексы плоскости основания (0001)

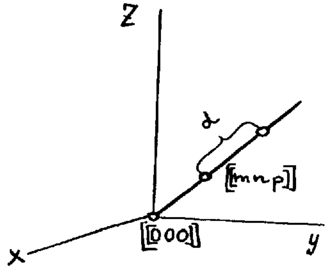


Рис. 1.19. Узловая прямая (*mnp*), характеризующая семейство параллельных узловых прямых

ные узлы. Пусть [[*m n p*]] — символ узла, ближайшего к началу. Видно, что узел [[*m n p*]] вместе с узлом [[000]] определяет направление прямой, проходящей через начало координат.

Символ узла [[*m n p*]] принимают за символ прямой и пишут в квадратных скобках [*m n p*], где целые числа *m*, *n*, *p* являются индексами прямой. Символ [*m n p*] характеризует целое семейство параллельных узловых прямых, поскольку в кристаллах все такие направления идентичны. Снова, для того, чтобы подчеркнуть, что мы имеем дело с совокупностью симметрично эквивалентных узловых прямых, вводят обозначение в виде символа $<m\,n\,p>$. Например, направления координатных осей в кубических кристаллах [100], [010], [$\bar{1}$00], [001], [0$\bar{1}$0], [00$\bar{1}$] в силу симметрии эквивалентны, поэтому такую совокупность обозначают одним символом $<100>$. Совокупность направлений нормалей к эквивалентным плоскостям семейства {111} в кубических кристаллах [111], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}$1], [$\bar{1}$1$\bar{1}$], [1$\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] обозначают символом $<111>$, указывающим, что все направления такого типа будут симметрично эквивалентны.

1.5. ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Исследование внешней симметрии кристаллов привело к установлению 32 классов (групп) симметрии. Эта симметрия находится в прямой зависимости от внутренней структуры и определяется расположением дискретных частиц в пространственной решетке. В пространственной решетке к рассмотренным выше элементам — зеркальная плоскость симметрии, простые поворотные оси симметрии, центр симметрии — добавляется новый элемент симметрии — *трансляция* T, которая действует не на какую-нибудь точку решетки, а на всю решетку в целом. При перемещении решетки на трансляцию в направлении вектора трансляции решетка совмещается сама с собой всеми своими точками. Комбинация трансляции с элементами симметрии, характерными для кристаллов как конечных фигур, дает новые виды элементов симметрии. Такими элементами являются: поворот около оси + параллельный перенос = винтовая ось; отражение в плоскости + параллельный перенос вдоль плоскости = плоскость скользящего отражения.

Различают три типа плоскостей скользящего отражения: c, $g(a, b)$, n. Буква «c» указывает, что направление скольжения параллельно вертикальной оси Z кристалла; буква «g» указывает на горизонтальное скольжение. Горизонтальное скольжение вместо общей буквы «g» обычно детализируют, заменяя ее буквой, указывающей, какой оси ячейки параллельно данное скольжение («a» или «b»). Буквой «n» обозначают плоскости с диагональным скольжением — клиноплоскости. Действие плоскости скользящего отражения сводится к отражению исходной точки в плоскости (как в зеркале) и одновременному (без задержки в том месте, куда она отразилась) переносу ее вдоль плоскости и в направлении трансляции на величину, равную половине трансляции $^1/_2T$ параллельной плоскости. Диагональное скольжение является геометрической суммой двух скольжений $\frac{1}{2}(a+b)$, $\frac{1}{2}(a+c)$ или $\frac{1}{2}(b+c)$. Различают также клиноплоскость типа d или плоскость с алмазным скольжением (наиболее часто встречается в структурах типа алмаза), которая имеет перенос исходной точки после отражения в плоскости на $^1/_4T$. При графическом изображении проекция на плоскость чертежа (см. рис. 1.20) вертикальная, зеркальная плоскость обозначается сплошной линией; проекция плоскости с вертикальным скольжением — линией в виде точек; штриховой линией — проекция плоскости с горизонтальным скольжением; проекция клиноплоскости — штрихпунктирной линией. Клиноплоскость типа d обозначается в виде конусов. По виду конусов можно судить не только о направлении скольжения в плоскости проекции чертежа, но и в пространстве. Так, левый конус на рис. 1.20 изображает скольжение слева—направо, сверху—вниз, а правый — справа—налево, снизу—вверх. Горизонтальные плоскости обозначаются уголком в верхнем правом углу чертежа. Если это плоскость скольжения, то уголок рисуется со стрелкой, указывающей направление скольжения. На рис. 1.20 приведены условные обозначения плоскостей, где кружок с цифрой 1 — это произвольная исходная точка, кружок с цифрой 2 — производная точка, которая для плоскостей m, n, c и g в результате их действия получается в разных местах. Значок

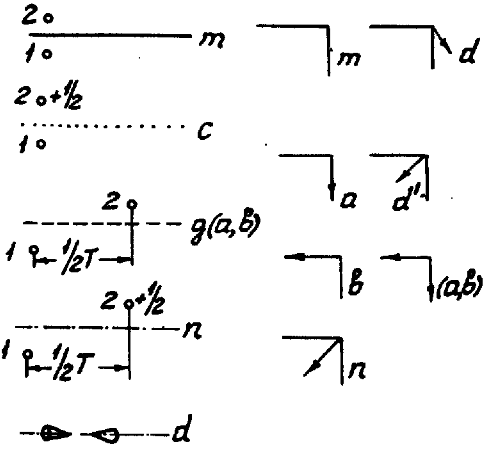


Рис. 1.20. Условные обозначения плоскостей симметрии

$+1/2$ около точки 2 указывает высоту точки 2 вдоль оси c относительно точки 1.

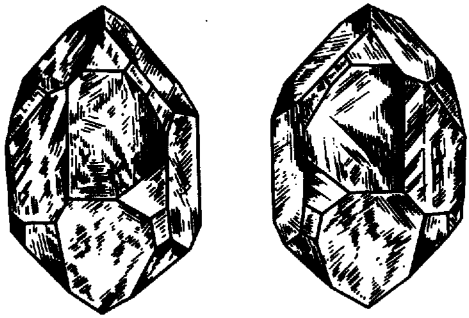
Действие винтовой оси сводится к повороту исходной точки вокруг оси на долю окружности, равную $1/n$, где n — порядок оси, и одновременному ее смещению вдоль оси на $\frac{1}{n}\times T$. Полный поворот на 360° приводит к смещению исходной точки вдоль оси на расстояние, равное трансляции T.

Винтовые оси возможны второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Винтовая ось первого порядка эквивалентна простому перемещеиию (трансляции).

В зависимости от направления вращения различают правую и левую винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение точки вдоль нее связано с вращением по часовой стрелке, в случае левой — против часовой стрелки. Невозможность отличить при микроскопическом исследовании винтовые оси от простых поворотных объясняется малостью межатомных расстояний. Присутствие винтовых осей в кристаллах, если они одного наименования (правая или левая), можно установить по физическим свойствам. Так, в природе существуют, например, правые и левые кристаллы кварца, сахара и др. (рис. 1.21). Одни вращают, при прохождении через них света, плоскость поляризации вправо, другие — влево.

На чертежах оси, так же как и плоскости, имеют определенные обозначения, которые приведены на рис. 1.22.

Заметим (см. рис. 1.22), что у винтовых осей рядом с цифрой ставится еще внизу индекс, указывающий перенос в долях



а) б)

Рис. 1.21. Кварц: *а* — правый, *б* — левый

трансляции $\left(2_1 \longrightarrow \frac{1}{2} T,\ 4_3 \longrightarrow \frac{3}{4} T\right)$. Правая ось (вращение по часовой стрелке) обозначается индексом 1, левая — соответственно индексом $n-1$, например, 4_1 — винтовая правая ось четвертого порядка, 4_3 — винтовая левая ось. Ось 4_2 означает наличие двухзаходной винтовой оси 4-го порядка (правая и левая винтовые оси) и поворотной оси 2-го порядка.

Исследование всех возможных случаев симметрии в пространственной решетке показывает, что из следующих элементов симметрии — зеркальные плоскости, простые поворотные оси, центр симметрии, плоскости скользящего отражения, винтовые оси различных наименований — можно образовать только ограниченное число пространственных групп (пространственная группа — полная совокупность элементов операций симметрии, характеризующая симметрию решетки данного кристалла). Полный анализ привел Е. С. Федорова (1890 г.) к выводу 230 пространственных групп симметрии, которые определенным образом распределяются по 32 классам точечной симметрии. Указанные на рис. 1,20 и 1.22 условные обозначения достаточны для графического изображения всех пространственных групп симметрии, за исключением кубических. Для этих последних необходимы еще обозначения наклонных к плоскости чертежа элементов симметрии, которые приведены на рис. 1.23. Для перехода от пространственной группы к классу симметрии нужно все элементы симметрии пространственной группы провести через одну точку и считать винтовые оси поворотными осями одинакового наименования, а плоскости скользящего отражения — зеркальными.

Для вывода пространственных групп симметрии к трем теоремам о сочетании элементов симметрии, используемым при рассмотрении 32 классов симметрии, необходимо добавить с учетом нового элемента симметрии — трансляции следующие теоремы:

1. Плоскость симметрии (m, n, c, g) и перпендикулярная ей трансляция величиной T порождают новые аналогичные по типу вставленные плоскости симметрии, параллельные порождающей и отстоящие от нее на $1/2T$.

2. Трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождает такую же ось симметрии, параллельную порождающей и смещенную на $1/4\,T$ в направлении трансляции.

Ниже дается общее представление о классном методе вывода пространственных групп симметрии, предложенном крупнейшим кристаллографом, основателем отечественной кристаллоструктурной школы, академиком Н. В. Беловым (Н. В. Белов. Классный метод вывода пространственных групп симметрии. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986. С. 122—176). Метод назван классным, чтобы подчеркнуть его простоту и возможность использования в классе, на практических занятиях со студентами. Вывод сам по себе математически не очень строг, но геометрически нагляден и дает основу для рациональной символики и классификации всех 230 пространственных групп. Для иллюстрации метода особенно удобен (с педагогической точки зрения) вывод ромбических групп симметрии, исходя из которых легко распространяются аналогичные соображения на вывод других групп. Сразу заметим, что трем ромбическим классам (см. табл. 1.1) соответствует 59 пространственных групп симметрии, которые получаются путем простых перестановок из четырех возможных, в этих кристаллах, плоскостей симметрии (m, n, c, g) в положениях X, Y и Z. Мы остановимся на выводе всех примитивных пространственных групп класса ромбической пирамиды ($C_{2v}=mm$) и ромбической бипирамиды ($D_{2h}=mmm$).

Обозначение класса ромбической пирамиды в международ-

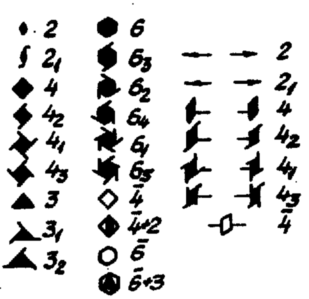


Рис. 1.22. Условные обозначения осей симметрии

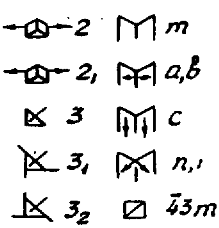


Рис. 1.23. Условные обозначения элементов симметрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа

ной символике $\overset{x}{m}\,\overset{y}{m}\,\overset{z}{2}$. При выводе ось 2 (ось z) опускаем, так как она есть обязательный результат действия двух взаимно перпендикулярных плоскостей mm (см. теорему 2 на с. 12). Первая буква в символе соответствует плоскости, перпендикулярной оси x, вторая — плоскости, перпендикулярной оси y. Кроме зеркальных плоскостей на первом и втором местах возможно появление также скользящих плоскостей (n, c, $g(a, b)$). Перебирая возможные сочетания букв на этих местах, приходим к следующим 16 случаям: Pmm, Pmc, Pma, Pmn, Pcm, Pcc, Pca, Pcn, Pbm, Pbc, Pba, Pbn, Pnm, Pnc, Pna, Pnn. В классе C_{2v} группы, отличающиеся только порядком одинаковых букв, тождественны ($Pmc \equiv Pcm$; $Pma \equiv Pbm$; $Pmn \equiv Pnm$; $Pca \equiv Pbc$; $Pcn \equiv Pnc$; $Pbn \equiv Pna$). Каждая такая пара символизирует одну группу, тогда получаем 6 групп, 4 группы Pmm, Pcc, Pba, Pnn повторяются всего лишь один раз. В итоге получаем 10 примитивных групп: Pmm, Pmc; Pma, Pmn, Pcc, Pca, Pnc, Pba, Pna, Pnn. Как известно из элементарной математики, такого рода сочетания называются «сочетаниями с повторениями». Общая формула для числа сочетаний с повторениями из κ элементов по r имеет вид:

$$C_r^{\kappa} = \frac{(\kappa + r - 1)!}{r!\,(\kappa - 1)!}. \tag{1.9}$$

В нашем случае $\kappa = 4$, $r = 2$, тогда

$$C_r^{\kappa} = \frac{(4+2-1)!}{2!\,(4-1)!} = \frac{20}{2} = 10.$$

Зная формулу группы и используя теоремы о сочетании элементов симметрии, легко получить графическое изображение группы в виде проекции на плоскость xy. Так, изображение группы $Pmm2$ (рис. 1.24) может быть по шагам получено следующим образом:

1) рисуем проекции вертикальных плоскостей mm;

2) в соответствии с теоремой 1 (см. с. 31) на $1/2\,a$ и $1/2\,b$ возникают две вставленные плоскости типа m;

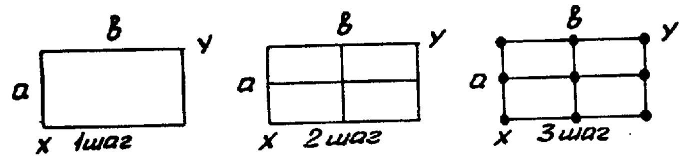


Рис. 1.24. Пространственная группа симметрии $Pmm2$

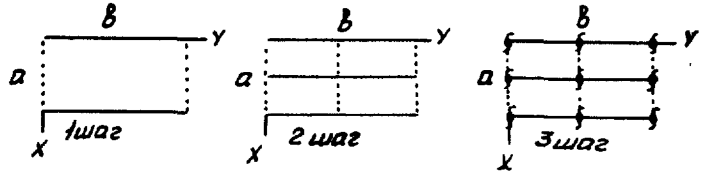


Рис. 1.25. Пространственная группа симметрии $Pmc2_1$.

3) две взаимно перпендикулярные плоскости порождают ось 2. Получаем проекцию ячейки. Начало ячейки, как это принято в группах без центра симметрии, располагаем на оси 2-го порядка.

Группа $Pmc2_1$ (рис. 1.25).

Здесь результатом действия двух взаимно перпендикулярных плоскостей m и c является двойная винтовая ось 2_1, направленная вдоль z. Начало ячейки располагаем снова на оси 2_1.

Группа $Pnc2$ (рис. 1.26).

1. Перпендикулярно оси x рисуем проекцию клиноплоскости n, а перпендикулярно оси y — проекцию плоскости с вертикальным скольжением c.

2. В соответствии с теоремой 1 получаем изображение ячейки со вставленными n и c плоскостями.

3. Шаг, касающийся характера и положения двойных осей, параллельных направлению z. Двойная ось порождается плоскостями на 1-м и 2-м местах символа группы. Если сумма полутрансляций от двух порождающих плоскостей вдоль z четная, то ось — поворотная; если она нечетная, то ось — винтовая. В нашем случае сумма полутрансляций четная: одна полутрансляции от плоскости c и другая — от n, значит, ось на пересечении этих плоскостей — поворотная. Кроме того, от клиноплоскости n имеем полутрансляцию вдоль оси y, а это означает, в соответствии с теоремой 2, что двойная ось должна быть смещена вдоль y на четверть трансляции.

4. Помещаем начало ячейки на двойной оси, в результате получаем окончательно проекцию ячейки. Здесь 1, 2, 3, 4 — последовательные шаги при графическом изображении пространственной группы.

Поступая аналогичным образом, мы легко можем графически изобразить оставшиеся семь примитивных групп данного класса.

Наиболее полное представление о классном методе вывода пространственных групп симметрии и их графическом изображении можно получить при выводе групп симметрии ромбической бипирамиды ($D_{2h}=\overset{x}{m}\,\overset{y}{m}\,\overset{z}{m}$).

Вывод всех групп данного класса производим путем перестановок букв m, n, c, $g(a, b)$ теперь уже на первом, втором и третьем местах в символе группы. С учетом топологически тождественных групп получаем общее их число 16: *Pmmm*, *Pnnn*, *Pmmn*, *Pnnm*, *Pmma*, *Pnna*, *Pmna*, *Pccm*, *Pccn*, *Pban*, *Pbam*, *Pbcn*, *Pbcm*, *Pbca*, *Pnma*, *Bcca*.

Три взаимно перпендикулярных плоскости пересекаются в одной точке (не обязательно в центре симметрии). Однако чаще всего удобно размещать начало координат в центре симметрии (ось $\bar{1}$). Его положение относительно точки пересечения трех плоскостей находим из формулы группы, подсчитывая вдоль каждой координатной оси сумму полутрансляций, заключенных в символах трех плоскостей. Если эта сумма вдоль какой-либо оси четна, то центр симметрии по отношению к тройной точке не смещается; если же сумма нечетна, то центр симметрии смещается вдоль выбранной оси на 1/4 трансляции.

Рассмотрим пример графического изображения пространственной группы D_{2h}=*Pnma*. Рассмотрение снова будем вести по шагам (рис. 1.27).

Первый шаг. Рисуем в соответствии с формулой группы проекции вертикальных плоскостей *m* и *n*, а также горизонтальной плоскости, перпендикулярной оси *z* со скольжением вдоль оси *a* ячейки, на рис. 1.27 это показано в виде уголка со стрелкой.

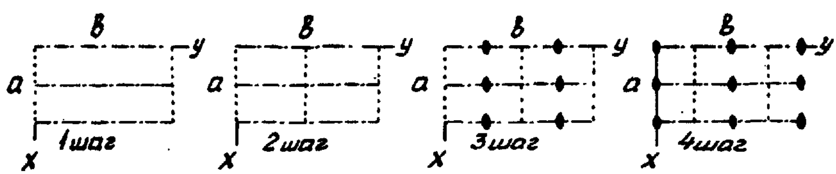


Рис. 1.26. Пространственная группа симметрии *Pnc*2

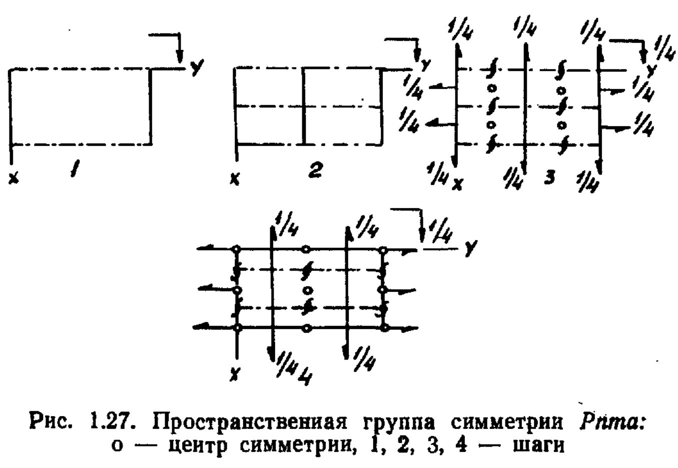


Рис. 1.27. Пространственная группа симметрии *Pnma*: о — центр симметрии, 1, 2, 3, 4 — шаги

Второй шаг. Согласно теореме 1, на $1/2a$, $1/2b$, $1/2c$ появляются вставленные плоскости n, m, a.

Третий шаг. Ищем характер и расположение двойных осей. Ось, параллельная направлению z, будет винтовой (одна полутрансляция из буквы n) и смещенной вдоль y на $1/4b$ (другая полутрансляция из буквы n). Ось, параллельная направлению x, будет винтовой (полутрансляция из букв a). Ось, параллельная оси y, будет винтовой (полутрансляция из буквы n) и смещенной от тройной точки на четверть трансляции вдоль x (полутрансляция в букве a) и вдоль z (полутрансляция из буквы n).

Четвертый шаг. Ищем расположение центра симметрии относительно тройной точки. Вдоль направления x центр смещен на $1/4a$ (полутрансляция от a). Вдоль y центр также будет смещен на $1/4b$ (полутрансляция от n вдоль y). Вдоль направления z центр симметрии относительно тройной точки будет смещен на $1/4c$ (полутрансляция в букве n). Переносим начало координат в центр симметрии, тогда мы вынуждены поставить 1/4 около уголка со стрелкой и около поворотных осей, параллельных x, а около двойных осей, параллельных направлению y, — убрать 1/4, и окончательно получаем проекцию группы на плоскость xy.

Важным понятием при рассмотрении и использовании пространственных групп для определения структуры кристаллов является понятие о правильной системе точек (ПСТ). *Правильной системой точек называется такая система, которая получается из одной точки повторением ее всеми элементами симметрии пространственной группы.* В каждой точке системы располагается материальная частица (атом или ион). Таким образом, ПСТ есть совокупность кристаллохимически тождественных материальных частиц (их центров тяжести) в кристаллохимической структуре. При рассмотрении ПСТ следует иметь в виду, что в структуре каждая плоскость и ось симметрии, а также центр симметрии создают вокруг себя области запрещенных значений координат атомов. Например, область, шириной равная радиусу атома по каждую сторону от зеркальной плоскости симметрии, является для него запрещенной. Если бы центр атома находился от этой плоскости на расстоянии меньшем, чем радиус атома, то это привело бы к перекрытию атомов, что невозможно.

Если исходная точка находилась в общем положении, то и правильная система, получающаяся из нее, будет называться общей правильной системой. Например, для группы $Pmmm$ (начало координат находится в точке пересечения трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, там же находится и центр симметрии) из произвольно взятой точки общего положения xyz путем последовательного отражения в трех пересекающихся в начале зеркальных плоскостях) получаем точки с координатами $\bar{x}yz$, $x\bar{y}z$, $xy\bar{z}$. Еще дополнительно получим четыре точки при отражении каждой точки в центре симметрии. Инверсия в центре меняет знаки инвертируемой точки на обратные, и тогда координаты всех точек запишутся $\pm xyz$; $\bar{x}yz$; $x\bar{y}z$; $xy\bar{z}$. *Число точек ПСТ, приходящихся на одну элементарную ячейку, называется кратностью.*

При наличии скользящих плоскостей в символе группы переменные члены останутся такими же, но к ним могут добавляться еще половины соответствующих осей a, b, c. К координате с минусом половинка добавляется, если соответствующая перпендикулярная к данной координате плоскость (входящая в символ группы) отстоит от начала на $^1/_4$ оси. К двум координатам с плюсом половинки добавляются при наличии полутрансляций в букве, соответствующей отражающей плоскости. Так, в группе *Pnma* размножение по этим правилам даст: xyz; $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}+z$ (к координате x половинка добавляется за счет отстояния на $^1/_4\,a$ плоскости n, половинки к y и z добавляются за счет наличия двух полутрансляций в букве n), x, $\frac{1}{2}-y$, z (половинка у y добавляется за счет отстояния от начала на $^1/_4\,b$ плоскости m, у координат x и z половинок нет ввиду отсутствия трансляций y плоскости m); $\frac{1}{2}+x$, y, $\frac{1}{2}-z$ (эти последние координаты — результат отражения в плоскости $z=a$, половинка добавлена к x за счет наличия полутрансляции вдоль a, половина, добавленная к z, определяется отстоянием плоскости $z=a$ на $1/4\,c$, половинка к y не добавлена — нет трансляций в направлении y от плоскости $z=a$). Еще по четверке точек появится в результате замены знаков у всех переменных, входящих в координату, на обратные, что отме-

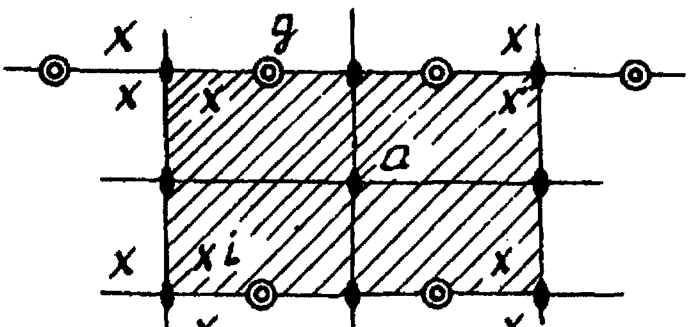


Рис. 1.28. Правильная система точек в группе симметрии *Pmm2*

чается символом «±»: $\pm xyz$; $\frac{1}{2}-x$; $\frac{1}{2}+y$; $\frac{1}{2}+z$, x, $\frac{1}{2}-y$, z; $\frac{1}{2}+x$, y, $\frac{1}{2}-z$.

Если исходная точка находилась в частном положении по отношению к элементам симметрии группы (например, располагалась в плоскости симметрии), то и правильная система будет частной. Кратность ее точек будет меньше, чем кратность точек общего положения. Так, если кратность точки i (рис. 1.28), находящейся в общем положении, равна 4, то кратность точки g на плоскости равна 2 (каждая точка принадлежит заштрихованной ячейке только на половину), а точки a, находящейся на оси, — 1.

1.6. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

В физике твердого тела при анализе многих явлений (дифракция, движение электронов в периодическом потенциальном поле, рассеяние фононов), связанных с периодическим положением дискретных частиц, чрезвычайно важную и полезную роль играет обратная решетка. *Обратная решетка не является решеткой в том обычном смысле, который мы вкладываем при определении пространственной решетки кристалла (см. 1.2). Обратной решетки не существует в кристалле, она представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически довольно просто и точно описывать условия, в которых протекает то или иное явление в твердом кристаллическом теле.*

Между параметрами обычной прямой решетки, построенной на векторах трансляций $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, и параметрами обратной решетки существует вполне определенная связь. Для установления этой связи проведем плоскость (hkl), ближайшую к началу координат xyz (рис. 1.29), которая, как нам теперь известно, отсекает по осям x, y и z отрезки a/h, b/k и c/l соответственно (здесь a, b, c — параметры элементарной ячейки).

Плоскость (hkl) совместно с тремя координатными плоскостями (100), (010) и (001) образует тетраэдр $AOBC$. Если площадь треугольных граней тетраэдра представить соответствующими векторами $\vec{S}$, то согласно теореме векторного исчисления, утверждающей, что вектор замкнутой поверхности всегда равен нулю, мы можем записать:

$$\vec{S}\Delta(hkl)=\vec{S}\Delta(100)+\vec{S}\Delta(010)+\vec{S}\Delta(001). \qquad (1.10)$$

Площади можно вычислить из формулы для объема тетраэдра $\vec{v}$: $\vec{v}={}^1/_3\,\vec{S}\vec{H}$, откуда

$$\vec{S}=3\vec{v}/\vec{H}, \qquad (1.11)$$

где H — высота тетраэдра. Высота, опущенная из вершины 0