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

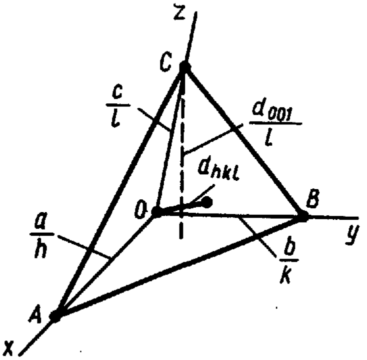

Рис. 1.29. К выводу связи между параметрами прямой и обратной решеток

на плоскость (hkl), равна межплоскостному расстоянию d_{hkl}. Высота, опущенная из вершины A на координатную плоскость (100), согласно правилам о рассечении осей элементарной ячейки последовательными параллельными узловыми плоскостями семейства, равна d_{100}/h, высота, опущенная из вершины B на координатную плоскость (010), — d_{010}/k, и высота, опущенная из вершины C на координатную плоскость (001), — d_{001}/l. Тогда из (1.10) и (1.11) следует, что

$$\vec{H}=h\frac{\vec{1}}{d_{100}}+k\frac{\vec{1}}{d_{010}}+l\frac{\vec{1}}{d_{001}}=h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*, \qquad (1.12)$$

где $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ — осевые векторы обратной решетки.

Заменив в правой части выражения (1.10) площади треугольников граней соответствующими векторными произведениями, получим:

$$\frac{3\vec{v}}{d_{hkl}}=\frac{1}{2}\left[\frac{\vec{b}}{k}\frac{\vec{c}}{l}\right]+\frac{1}{2}\left[\frac{\vec{c}}{l}\frac{\vec{a}}{h}\right]+\frac{1}{2}\left[\frac{\vec{a}}{h}\frac{\vec{b}}{k}\right]$$

$$\frac{6\vec{v}}{d_{hkl}}=\frac{[\vec{b}\,\vec{c}]}{kl}+\frac{[\vec{c}\,\vec{a}]}{lh}+\frac{[\vec{a}\,\vec{b}]}{hk}.$$

Поскольку $6\vec{v}=\vec{a}[\vec{b}\,\vec{c}]/hkl=V_{яч}/hkl$, где $V_{яч}$ — объем элементарной ячейки, построенной на векторах $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, то

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}}=h\frac{[\vec{b}\,\vec{c}]}{V_{яч}}+k\frac{[\vec{c}\,\vec{a}]}{V_{яч}}+l\frac{[\vec{a}\,\vec{b}]}{V_{яч}}. \qquad (1.13)$$

Сравнивая выражения (1.12) и (1.13), найдем, что

$$\vec{a}^*=\frac{\vec{1}}{d_{100}}=\frac{[\vec{b}\,\vec{c}]}{V_{яч}}, \quad \vec{b}^*=\frac{\vec{1}}{d_{010}}=\frac{[\vec{c}\,\vec{a}]}{V_{яч}}$$

$$\vec{c}^*=\frac{\vec{1}}{d_{001}}=\frac{[\vec{a}\,\vec{b}]}{V_{яч}} \qquad (1.14)$$

Так как $(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])=(\vec{b}[\vec{c}\vec{a}])=(\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])$, то скалярные произведения

$$(\vec{a}\vec{a}^*)=(\vec{b}\vec{b}^*)=(\vec{c}\vec{c}^*)=1,$$

$$(\vec{b}\vec{c}^*)=(\vec{b}^*\vec{c})=(\vec{c}\vec{a}^*)=(\vec{c}^*\vec{a})=(\vec{a}\vec{b}^*)=(\vec{a}^*\vec{b})=0. \qquad (1.15)$$

Шесть последних уравнений выражения (1.15) указывают правила построения обратной решетки, а именно: при построении векторы $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ перпендикулярны соответственно парам векторов $\vec{b}$ и $\vec{c}$, $\vec{c}$ и $\vec{a}$, $\vec{a}$ и $\vec{b}$ и, обратно, векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ перпендикулярны парам векторов $\vec{b}^*$ и $\vec{c}^*$, $\vec{c}^*$ и $\vec{a}^*$, $\vec{a}^*$ и $\vec{b}^*$.

Векторы прямой решетки связаны с векторами обратной решетки аналогичными формулами:

$$\vec{a}=[\vec{b}^*\vec{c}^*]/V^*, \quad \vec{b}=[\vec{c}^*\vec{a}^*]/V^*, \quad \vec{c}=[\vec{a}^*\vec{b}^*]/V^*, \qquad (1.16)$$

где V^* — объем элементарной ячейки обратной решетки.

Умножим (1.14) скалярно на $\vec{a}$. Воспользовавшись выражениями (1.14) и (1.16) и принимая во внимание соотношения (1.15), получим

$$\vec{a}\vec{a}^*=\frac{[\vec{b}^*\vec{c}^*]}{V^*}\,\frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V_{яч}}=1.$$

Поскольку

$$[\vec{b}^*\vec{c}^*][\vec{b}\vec{c}]=\begin{vmatrix} (\vec{b}^*\vec{b}) & (\vec{b}^*\vec{c}) \\ (\vec{c}^*\vec{b}) & (\vec{c}^*\vec{c}) \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}=1,$$

имеем

$$V^*=1/V_{яч}.$$

Из полученных результатов следует, что прямая и обратная решетки взаимно сопряжены. Решетка, обратная обратной, есть просто исходная прямая решетка. Каждый узел $[[hkl]]^*$ обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей (hkl) прямой решетки. Необходимо иметь в виду, что обратная решетка в кристаллографии строится по отношению к конкретной решетке Бравэ и сама является решеткой Бравэ. Так, для простой кубической ячейки Бравэ обратной решеткой является решетка, описываемая простой кубической элементарной ячейкой со стороны $1/a$, где a — параметр прямой ячейки. Обратная к гранецентрированной есть объемно-центрированная решетка, а прямой объемно-центрированной решетке соответствует обратная гранецентрированная. Вектор обратной решетки $\vec{H}=h\vec{a}^*+k\vec{b}^*+l\vec{c}^*$ перпендикулярен плоскости (hkl) и по модулю равен $1/d_{hkl}$, где d_{hkl} — межплоскостное расстояние в системе эквивалентных плоскостей $\{hkl\}$ прямой решетки. Для расчета этой величины чрезвычайно полезна формула, получаемая из (1.12):

$$\frac{1}{d^2_{hкl}}=h^2\vec{a}^{*2}+к^2\vec{b}^{*2}+l^2\vec{c}^{*2}+2hк(\vec{a}^*\vec{b}^*)+$$

$$+2hl(\vec{a}^*\vec{c}^*)+2кl(\vec{b}^*\vec{c}^*), \quad (1.17)$$

где выражения в скобках являются скалярными произведениями соответствующих векторов обратной решетки. Удобно и просто при расчете скалярных произведений пользоваться следующей записью:

$$(\vec{a}^*\vec{b}^*)=\frac{1}{V^2_{яч}}([\vec{b}\vec{c}][\vec{c}\vec{a}])=\frac{1}{V^2_{яч}}\begin{vmatrix}(\vec{b}\vec{c}) & (\vec{b}\vec{a})\\ \vec{c}^2 & (\vec{c}\vec{a})\end{vmatrix}=$$

$$=\frac{1}{V^2_{яч}}\begin{vmatrix}bc\cos\alpha & ba\cos\gamma\\ c^2 & ca\cos\beta\end{vmatrix}=\frac{abc^2}{V^2_{яч}}\begin{vmatrix}\cos\alpha & \cos\gamma\\ 1 & \cos\beta\end{vmatrix}=$$

$$=\frac{abc^2}{V^2_{яч}}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma),$$

где α, β, γ — углы между соответствующими трансляциями (a, b, c).

Для прямоугольных ячеек $a^*=1/a$; $b^*=1/b$; $c=1/c$ и $(\vec{a}^*\vec{b}^*)=$ $=(\vec{a}^*\vec{c}^*)=(\vec{b}^*\vec{c}^*)=0$, тогда

$$\frac{1}{d^2_{hкl}}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{к^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}. \quad (1.18)$$

Для кубических ячеек $a=b=c$, поэтому квадрат обратного значения межплоскостного расстояния:

$$\frac{1}{d^2_{hкl}}=\frac{h^2+к^2+l^2}{a^2}. \quad (1.19)$$

Пользуясь (1.17) можно получить выражение $1/d^2_{hкl}$ для ячеек всех сингоний. Расчет объема элементарной ячейки в общем случае производится по известным формулам аналитической геометрии:

$$V_{яч}=abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma},$$

$$V^*=\vec{a}^*\vec{b}^*\vec{c}^*\sqrt{1-\cos^2\alpha^*-\cos^2\beta^*-\cos^2\gamma^*+2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}. \quad (1.20)$$

Здесь $\alpha^*=(\widehat{\vec{b}^*\vec{c}^*})$, $\beta^*=(\widehat{\vec{c}^*\vec{a}^*})$, $\gamma^*=(\widehat{\vec{a}^*\vec{b}^*})$ — углы между векторами обратной решетки;

$$\cos\alpha^*=\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma};\quad \cos\beta^*=\frac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma};$$

$$\cos\gamma^*=\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \quad (1.21)$$

Часто в структурной кристаллографии приходится вычислять угол φ между двумя плоскостями $(h_1\kappa_1 l_1)$ и $(h_2\kappa_2 l_2)$. Поскольку вектор обратной решетки $\vec{H}$ перпендикулярен плоскости с индексами (hkl), то для нахождения угла между плоскостями достаточно найти угол между их обратными векторами:

$$\vec{H}_1 = h_1 \vec{a}^* + \kappa_1 \vec{b}^* + l_1 \vec{c}^*; \quad \vec{H}_2 = h_2 \vec{a}^* + \kappa_2 \vec{b}^{**} + l_2 \vec{c}^*.$$

Записав скалярное произведение этих векторов

$$(\vec{H}_1 \vec{H}_2) = \vec{H}_1 \vec{H}_2 \cos\varphi,$$

находим:

$$\cos\varphi = \frac{(\vec{H}_1 \vec{H}_2)}{|\vec{H}_1|\,|\vec{H}_2|} = d_{h_1\kappa_1 l_1}\, d_{h_2\kappa_2 l_2} \{h_1 h_2 a^{*2} + \kappa_1 \kappa_2 b^{*2} +$$

$$+ l_1 l_2 c^{*2} + (\kappa_2 l_1 + l_2 \kappa_1) b^* c^* \cos\alpha^* +$$
$$+ (h_2 l_1 + l_2 h_1) a^* c^* \cos\beta^* + (h_2 \kappa_1 + \kappa_2 h_1) a^* b^* \cos\gamma^*\}. \qquad (1.22)$$

Угол ψ между направлениями $\langle u_1 v_1 \omega_1 \rangle$ и $\langle u_2, v_2, \omega_2 \rangle$ в кристалле вычисляется как угол между векторами

$$\vec{R}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + \omega_1 \vec{c} \quad \text{и} \quad \vec{R}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + \omega_2 \vec{c}.$$

$$\cos\psi = \frac{(\vec{R}_1 \vec{R}_2)}{|\vec{R}_1|\,|\vec{R}_2|}. \qquad (1.23)$$

Угол χ между прямой $\vec{R}$ и плоскостью (hkl)

$$\cos\chi = \frac{(\vec{R}\vec{H})}{|\vec{R}|\,|\vec{H}|}. \qquad (1.24)$$

Здесь $\vec{H} = h\vec{a}^* + \kappa\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ — вектор обратной решетки.

1.7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов и молекул в кристаллах, находит законы этого расположения и из них выводит физико-химические свойства соответствующих химических соедииеиий.

Миогие кристаллические твердые тела построеиы либо из нейтральных атомов (атомы благородных элементов), либо из положительно и отрицательно заряженных ионов. Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией.

Если атомы или ионы представлять чрезвычайно малыми твердыми несжимаемыми шарами, между которыми действуют ные точки); центры треугольных пустот обозначены крестиками