обладающие этим свойством. Тогда возможны две реакции:

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{прав}};\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{лев}}.$$

Если эти реакции отразить в зеркале, то молекулы A и B перейдут сами в себя, правый изомер AB заменится левым, а левый — правым. В результате рассматриваемые реакции перейдут в

$$1)\ A+B=(AB)_{\text{лев}};\quad 2)\ A+B=(AB)_{\text{прав}},$$

т. е. первая реакция заменится второй, а вторая — первой. Отсюда следует, что при соединении A с B образуется столько же правых стереоизомеров, сколько и левых.

§ 130. Кристаллические решетки

1. Основной особенностью кристаллов, отличающих их от жидкостей и аморфных твердых тел, является *периодичность пространственного расположения атомов, молекул или ионов,* из которых состоит кристалл. Такая периодичность получила название *дальнего порядка* *). В дальнейшем ради краткости мы будем говорить, что кристаллы построены из атомов, хотя роль атомов могут выполнять также молекулы или ионы. Совокупность таких периодически расположенных атомов образует периодическую структуру, называемую *кристаллической решеткой.* Точки, в которых расположены сами атомы (точнее, точки, относительно которых они совершают тепловые и нулевые колебания), называются *узлами кристаллической решетки.* Если нас интересует только пространственная периодичность в расположении атомов, то можно отвлечься от их внутренней структуры и рассматривать атомы как геометрические точки. В этом смысле говорят о *пространственной решетке.* Представление о пространственной решетке в кристаллографии было введено французским кристаллографом и математиком Огюстом Браве (1811—1863). Тем самым были заложены основы для систематического теоретического исследования симметрии кристаллов. Экспериментальное, хотя и несколько косвенное, доказательство указанного представления было впервые получено в 1912 г. в знаменитом опыте Лауэ (1879—1960) и его сотрудников Фридриха (1883—1968) и Книппинга (1883—1935) по дифракции рентгеновских лучей.

2. Чтобы выявить внутреннюю симметрию кристалла, мы будем предполагать, что кристаллическая решетка неограниченная. Периодичность решетки проявляется в так называемой *трансляционной симметрии.* Трансляционная симметрия означает, что сущест-

---

*) В аморфных и жидких телах упорядоченное расположение частиц может распространяться только на соседние атомы (ближний порядок).

вуют три некомпланарных вектора $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, характеризующиеся тем, что при смещении решетки на вектор

$$\boldsymbol{T}=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3, \qquad (130.1)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа (в том числе и нули), она переходит сама в себя. Такие смещения называются *трансляциями,* а вектор $\boldsymbol{T}$ — *вектором трансляции.* Если при неизменных направлениях векторов $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ выбрать их длины минимальными, чтобы трансляциями вдоль этих направлений можно было получить всю кристаллическую решетку, то векторы $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ называются *основными* или *базисными* векторами, а их совокупность — *базисом решетки.* Параллелепипед с ребрами $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ называется *основным* или *базисным параллелепипедом.* Вместе с находящимися в нем атомами он образует так называемую *элементарную ячейку* кристаллической решетки. Длины ребер a, b, c называются *основными периодами решетки.*

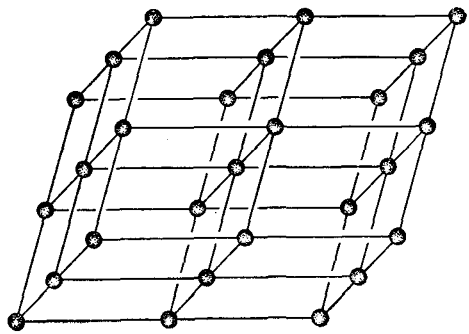

Рис. 160.

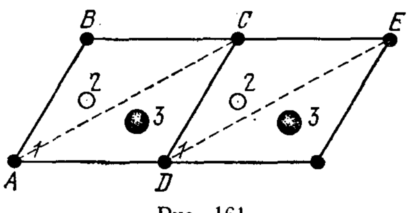

Рис. 161.

Если элементарная ячейка содержит восемь атомов в вершинах основного параллелепипеда, но не содержит ни одного атома внутри объема или на гранях этого параллелепипеда, то она называется *примитивной* (рис. 160). Все прочие ячейки называются *сложными.* Теми же терминами пользуются для названия соответствующих решеток и параллелепипедов. Поскольку к каждой вершине параллелепипеда примыкает восемь элементарных ячеек, на каждую примитивную ячейку приходится один атом. Примитивная пространственная решетка называется также *решеткой Браве.* Она может быть получена из одной точки, если подвергнуть последнюю всевозможным трансляциям параллельно ребрам основного параллелепипеда $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$. Сложную кристаллическую решетку можно рассматривать как совокупность решеток Браве, вставленных друг в друга.

3. Выбор базиса, а с ним и элементарной ячейки не однозначен. Поясним это на примере сетки, т. е. плоской решетки (рис. 161). В качестве элементарных ячеек можно выбрать, например, параллелограммы $ABCD$ и $ACED$. В обоих случаях в элементарную ячейку входит одно и то же число атомов каждого сорта (по одному атому сорта *1*, одному атому сорта *2* и одному атому сорта *3*). Вообще, за базисные векторы $\boldsymbol{a}_1'$, $\boldsymbol{a}_2'$, $\boldsymbol{a}_3'$ можно взять любые линейные некомпланарные комбинации векторов $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ типа (130.1). Важно только, чтобы при фиксированных направлениях векторов $\boldsymbol{a}_1'$, $\boldsymbol{a}_2'$, $\boldsymbol{a}_3'$ длины их были минимальны. Тогда число атомов каждого сорта в обеих элементарных ячейках будет одно и то же. Будут одинаковы и объемы всех элементарных ячеек кристаллической решетки. Это видно из того, что объем элементарной ячейки представляется выражением $v = nV/N$, где n — полное число атомов в элементарной ячейке, N — число атомов всего кристалла, а V — объем последнего. Выражение же nV/N от выбора базиса не зависит.

4. По внешнему виду пространственной решетки не всегда просто определить, является ли она примитивной или сложной. Приведем пример, важный для последующего изложения. Рассмотрим примитивную пространственную решетку, основным параллелепипедом которой является прямоугольный параллелепипед с ребрами $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ (см. рис. 164, третий ряд). Такая решетка называется простой *ромбической решеткой*. Поместим в центре каждой элементарной ячейки по одной точке — получится новая пространственная решетка, называемая *объемноцентрированной ромбической решеткой*. Если же поместить по одной точке в центрах граней элементарной ячейки, то получится решетка, называемая *ромбической гранецентрированной*. На первый взгляд кажется, что обе решетки — сложные. На самом деле это не так.

Действительно, узлы объемноцентрированной решетки могут быть представлены выражениями

$$\boldsymbol{r} = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c} \tag{130.2}$$

и

$$\boldsymbol{r} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{a} + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{b} + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)\boldsymbol{c}. \tag{130.3}$$

Перейдем к новому базису:

$$\boldsymbol{a}' = \frac{-\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{b}' = \frac{\boldsymbol{a} - \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{c}' = \frac{\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} - \boldsymbol{c}}{2}, \tag{130.4}$$

т. е. примем за базисные векторы, соединяющие вершину одного из параллелепипедов с центрами примыкающих к ней трех параллелепипедов. Тогда

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}' + \boldsymbol{c}', \quad \boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}' + \boldsymbol{a}', \quad \boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}' + \boldsymbol{b}',$$

и выражения (130.2) и (130.3) примут вид

$$\boldsymbol{r} = (n_2 + n_3)\,\boldsymbol{a}' + (n_3 + n_1)\,\boldsymbol{b}' + (n_1 + n_2)\,\boldsymbol{c}', \tag{130.2а}$$

$$\boldsymbol{r} = (n_2 + n_3 + 1)\,\boldsymbol{a}' + (n_3 + n_2 + 1)\,\boldsymbol{b}' + (n_1 + n_2 + 1)\,\boldsymbol{c}'. \tag{130.2б}$$

Но оба они содержатся в выражении $\boldsymbol{r} = m_1\boldsymbol{a}' + m_2\boldsymbol{b}' + m_3\boldsymbol{c}'$, если только m_1, m_2, m_3 принимают всевозможные целочисленные значения. Отсюда следует, что объемноцентрированная решетка является примитивной.

Аналогичное рассуждение можно провести и для гранецентрированной решетки. Надо только принять за новые базисные векторы три вектора, соединяющие какую-либо вершину параллелепипеда с центрами примыкающих к ней трех граней, например

$$\boldsymbol{a}' = \frac{\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}}{2}, \quad \boldsymbol{b}' = \frac{\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}}{2}, \quad \boldsymbol{c}' = \frac{\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}}{2}. \tag{130.5}$$

Исходный прямоугольный параллелепипед для простой ромбической решетки может быть принят за основной. Однако он не является основным для объемно- и гранецентрированных решеток. Действительно, в этих случаях путем трансляций базиса $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ нельзя получить все узлы решетки. Но трансляциями базисов (130.4) и (130.5) этого можно достигнуть. Поэтому для объемноцентрированной решетки за базисный параллелепипед можно принять параллелепипед (130.4), а для гранецентрированной — параллелепипед (130.5).

Для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток базисные параллелепипеды, вообще говоря, будут косоугольными. Действительно, рассмотрим частный случай, когда исходный прямоугольный параллелепипед вырождается в куб (см. рис. 164, первый ряд). Тогда угол α между двумя соседними базисными векторами (130.4), т. е. угол между пространственными диагоналями куба, будет определяться уравнением $\sin(\alpha/2) = 1/\sqrt{3}$, из которого получаем $\alpha = 70°\,32'$. Углы же между базисными векторами (130.5) (т. е. между диагоналями соседних граней куба) будут составлять 60°. Таким образом, решетки, получаемые из простой кубической решетки путем центрирования граней и объемов основных кубов, будут примитивными. Однако они не будут простыми кубическими решетками.

5. Из каждой примитивной решетки можно выделить параллелепипед, называемый *приведенным*. Он получается следующим образом. Рассмотрим совокупность всех векторов, соединяющих попарно узлы решетки. Из них выберем вектор минимальной длины и примем его за вектор $\boldsymbol{a}_1$. Из оставшихся векторов выберем вектор минимальной длины, не коллинеарный с $\boldsymbol{a}_1$. Его примем за вектор $\boldsymbol{a}_2$. Из всех остальных векторов выберем вектор минимальной длины $\boldsymbol{a}_3$, не компланарный с векторами $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$. Базис $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ и построенный на нем параллелепипед и называются приведенными. *Основное свойство приведенного параллелепипеда состоит в том, что этот параллелепипед — примитивный*. Для доказательства заметим прежде всего, что вершины приведенного, как и всякого основного параллелепипеда, помещаются в узлах решетки. После этого предположим, что внутри приведенного параллелепипеда имеется узел решетки M (рис. 162). Опустим из M перпендикуляр MN на ближайшую грань параллелепипеда. Из основания перпендикуляра N опустим новый перпендикуляр NP на ближайшее ребро грани, проходящей через точку N. Наконец, соединим точку P с ближайшим концом O ребра, на котором она расположится. Из построения ясно, что длины взаимно перпендикулярных отрезков MN, NP и PO не могут превосходить половину длины максимального ребра приведенного параллелепипеда $a_3/2$. Отсюда и из теоремы Пифагора следует, что $OM \leqslant \sqrt{3}a_3/2 < a_3$. Это значит, что вектор $\overrightarrow{OM}$, соединяющий узлы O и M, короче вектора $\boldsymbol{a}_3$ и не компланарен с векторами $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$. Но это противоречит предположению, что базис $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ — приведенный. Аналогичные рассуждения с линейной и плоской решетками показывают, что не может существовать внутренних узлов на ребрах и гранях приведенного параллелепипеда. Доказанная теорема позволяет в качестве основного брать приведенный параллелепипед.

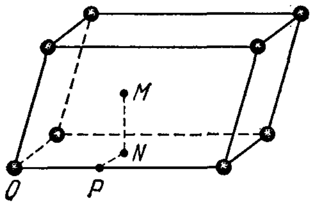

Рис. 162.

6. В математических рассуждениях часто бывает удобно, наряду с самой пространственной решеткой, вводить вспомогательную систему точек, называемую *обратной решеткой*. Базисными векторами обратной решетки являются векторы, взаимные по отношению к векторам $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, т. е.

$$\boldsymbol{a}_1^* = \frac{[\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{a}_3]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\,\boldsymbol{a}_3)}, \quad \boldsymbol{a}_2^* = \frac{[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\,\boldsymbol{a}_3)}, \quad \boldsymbol{a}_3^* = \frac{[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]}{([\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2]\,\boldsymbol{a}_3)} \tag{130.6}$$

(см. т.I, § 7, задача 9). Объемы базисных параллелепипедов исходной и обратной решеток связаны соотношением

$$VV^* = 1. \tag{130.7}$$

ЗАДАЧА

Доказать, что обратная решетка не зависит от выбора базиса.

Решение. Перейдем к новому базису:

$$\boldsymbol{a}_1' = \boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2, \quad \boldsymbol{a}_2' = \boldsymbol{a}_2, \quad \boldsymbol{a}_3' = \boldsymbol{a}_3. \tag{130.8}$$

Так как объемы базисных параллелепипедов V в обоих базисах одни и те же, то новые базисные векторы обратной решетки будут $\boldsymbol{a}_1'^* = \frac{1}{V}[\boldsymbol{a}_2'\boldsymbol{a}_3'] = \boldsymbol{a}_1^*$,

$$\boldsymbol{a}_2'^* = \frac{1}{V}[\boldsymbol{a}_3'\boldsymbol{a}_1'] = \frac{1}{V}[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_1] + \frac{n_2}{V}[\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{a}_2] = \boldsymbol{a}_2^* - n_2\boldsymbol{a}_1^*,$$

$$\boldsymbol{a}_3'^* = \frac{1}{V}[\boldsymbol{a}_1'\boldsymbol{a}_2'] = = \frac{1}{V}[\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{a}_2] = \boldsymbol{a}_3^*.$$

В обратной решетке можно перейти к новому базису

$$\boldsymbol{b}_1^* = \boldsymbol{a}_1^*, \quad \boldsymbol{b}_2^* = \boldsymbol{a}'^*_2 + n_2\boldsymbol{a}_1^* = \boldsymbol{a}_2^*, \quad \boldsymbol{b}_3^* = \boldsymbol{a}_3^*.$$

Но этот базис совпадает с базисом (130.6). Поэтому будут совпадать и соответствующие им обратные решетки. В общем случае переход к новому базису может быть выполнен путем частных преобразований типа (130.8). Поэтому заключение остается в силе и этом случае.

§ 131. Кристаллические системы

1. Помимо трансляционной симметрии кристаллическая решетка может обладать и другими элементами симметрии. Так, всякая примитивная пространственная решетка имеет центр симметрии. Центром симметрии, как легко видеть, является каждая вершина и центр примитивного параллелепипеда решетки, а также середины его ребер и центры граней. Базис однозначно определяет примитивную решетку. Обратное несправедливо — для одной и той же решетки базис может быть выбран бесконечным множеством способов. Поэтому симметрия базисного параллелепипеда, вообще говоря, не совпадает с симметрией построенной на нем решетки.

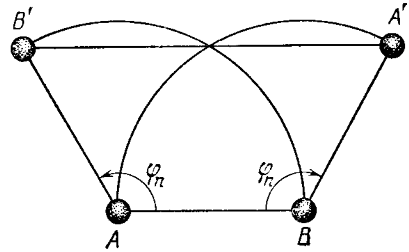

Рис. 163.

2. Тела конечных размеров, например молекулы, могут обладать поворотными и зеркально-поворотными осями симметрии любого порядка. Неограниченные кристаллические решетки, как примитивные, так и сложные, благодаря наличию у них трансляционной симметрии, ведут себя иначе. *Поворотные и зеркально-поворотные оси симметрии кристаллической решетки могут быть только осями 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. Другие оси в кристаллической решетке невозможны.* Для доказательства возьмем какие-либо два идентичные соседние узла A и B на узловой линии AB, т. е. прямой, содержащей бесконечное множество атомов решетки (рис. 163). Если через узел A проходит поворотная ось n-го порядка, то параллельная ей прямая, проходящая через узел B, будет также поворотной осью того же порядка. Закрепим эти оси неподвижно в пространстве и условимся называть их осями A и B. Повернем всю решетку вокруг оси B на угол $\varphi \equiv \varphi_n = 2\pi/n$. Атом, находившийся в точке A, перейдет в A', причем вся решетка совместится сама с собой. Место атома в точке A займет другой в точности такой же атом. Произведем теперь поворот на тот же угол φ вокруг оси A, но в противоположном направлении. Решетка опять совместится сама с собой. Атом, находившийся в точке B, перейдет в положение B'; атомы в точках B и A' заменятся другими совершенно такими же атомами. Если точки A' и B' совпадают между собой, то $\varphi = 60°$, и оси A и B будут поворотными осями шестого порядка. Если же точки A' и B' не совпадают между собой, то прямая $B'A'$