

Качественные соображения и расчет в соответствии с опытом показывают, что металлическую связь образуют элементы с небольшим потенциалом ионизации. Ионная связь образуется, когда в соединение вступают элементы, один из которых имеет большое электронное сродство, а другой — низкий потенциал ионизации; ковалентную связь образуют элементы с достаточно большим и не слишком отличающимся друг от друга электронным сродством.

Наконец, ван-дер-ваальсовы кристаллы образуют очень прочные молекулы и атомы благородных газов. Различным типам связи соответствует также различная координация атомов и в соответствии с этим различные типы структуры кристаллов. В валентных кристаллах электроны распределены между соседними атомами на валентных связях. Число связей, которое может образовываться в кристалле, определяется правилом

$$N = 8 - \bar{n}, \quad (2.87)$$

где  $\bar{n}$  — среднее число валентных электронов на атом.

Таким образом, в то время как в металлах, ионных и ван-дер-ваальсовых кристаллах преобладают структуры, обеспечивающие большое число ближайших соседей, координационное число в валентных кристаллах должно определяться формулой (2.87). Для теллура и селена это число ( $N$ ) равно 2, для висмута и сурьмы — 3, для элементов четвертой группы и соединений типа  $A^{III}B^V$   $n = N = 4$ , что в точности соответствует структуре кристаллов этих элементов и соединений.

## 2.2. ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

### ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АСИММЕТРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Понятие о симметрии вытекает из обобщения понятия о движении твердого тела (или фигуры). Определим движение тела как такую операцию, при которой расстояния между любыми двумя точками твердого тела остаются неизменными. При таком определении движения в него входят *обычные физические перемещения*:

— повороты вокруг точки и оси;

— трансляции, т. е. поступательное перемещение, при котором все точки тела описывают одинаковые траектории;

— винтовое движение, представляющее собой комбинацию вращения вокруг оси (не обязательно проходящей внутри тела) и перемещения вдоль оси.

Можно показать, что любое перемещение твердого тела можно получить путем винтового движения, которое,

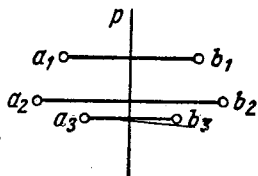


Рис. 2.3. Зеркальное отражение в плоскости P.

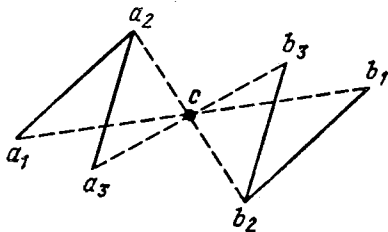


Рис. 2.4. Инверсия в точке c.

таким образом, является наиболее общим видом физического движения тела.

При данном выше определении движения в него включаются также *другие виды преобразований*:

— зеркальное отражение в плоскости, при помощи которого можно превратить правую фигуру (например, руку) в левую (рис. 2.3);

— обращение или инверсия (отражение в точке), т. е. такое преобразование, при котором все координаты данной точки относительно центра инверсии, выбранного за начало координат, меняют знак (рис. 2.4):  $x_i = -x$ ,  $y_i = -y$  и  $z_i = -z$ , т. е.  $r_i = -r^*$ ).

Наиболее общий вид движения — комбинация отражения и инверсии со всеми видами физического движения. Простейшим видом обобщенного движения является отражение; покажем, что все другие виды движения можно получить путем комбинации последовательных отражений в ряде зеркал;

— трансляция фигуры на вектор  $a$  эквивалентна двум последовательным отражениям в двух параллельных зеркалах, перпендикулярных вектору  $a$  и расположенных на расстоянии  $a/2$ ;

\*) Операция зеркального отражения эквивалентна отражению в обычном плоском зеркале, операция инверсии — действительному изображению тела, помещенного на двойном фокусном расстоянии выпуклой линзы.

— поворот на угол  $\alpha$  эквивалентен последовательному отражению в двух зеркалах, пересекающихся по оси поворота и расположенных под углом  $\alpha/2$ ;

— операция инверсии эквивалентна последовательному отражению в трех взаимно перпендикулярных зеркалах, пересекающихся в центре инверсии.

Введенных выше понятий достаточно, чтобы перейти непосредственно к теме настоящего раздела — к определению преобразования симметрии.

Преобразованиями симметрии называются такие движения твердого тела или фигуры (трансляция, повороты, отражения и инверсия), в результате которых тело (или геометрическая фигура) совмещается с самим собой.

Каждое из таких движений называется элементом симметрии данного тела. Совокупность всех элементов симметрии данного тела называется группой симметрии. Группы симметрии, содержащие операции отражения, поворота и инверсии, называются точечными, так как при них остается на месте по крайней мере одна точка тела или фигуры. Точечные группы симметрии характерны для конечных фигур атомов, молекул и многогранников и бесконечных анизотропных сплошных сред.

Группы симметрии, включающие в себя также и трансляции, называются соответственно линейными, плоскими и пространственными; эти группы характерны для периодических структур.

Как следует из сказанного выше, последовательное применение двух преобразований симметрии дает третье преобразование. Так, например, трансляция вдоль оси и поворот дают винтовое движение, два отражения в зависимости от расположения плоскостей дают поворот или трансляцию, трансляции размножают точечные элементы симметрии и т. д. Поэтому законченной группой симметрии данного тела (в дальнейшем мы будем говорить кристалла) является полная совокупность элементов симметрии, которая получается путем применения комбинации любых его элементов.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАССЫ

Все кристаллы, внешняя форма которых одинакова, т. е. которые могут быть совмещены одинаковыми поворотами, отражениями и инверсиями, образуют один кристаллический класс. Как следует из сказанного выше, эти

кристаллы должны иметь точечную симметрию одного и того же вида, т. е. входить в одну точечную группу симметрии.

Введем обозначения для элементов симметрии: плоскость симметрии обозначим буквой  $P$  или  $m$ ; ось симметрии — буквой  $Z$  или  $g$ . Например,  $Z^4$  или  $g^4$  будет означать, что кристалл обладает осью симметрии четвертого порядка, т. е. может быть совмещен с самим собой путем поворота на  $90^\circ$ .

Зеркально поворотной осью будем называть одновременный поворот вокруг оси и отражение от перпендикулярной к ней плоскости; например,  $Z_6^3$  означает ось симметрии третьего порядка и зеркально поворотную ось шестого порядка. Центр инверсии будем обозначать буквой  $c$ . На первый взгляд может показаться, что число элементов симметрии, например поворотных осей ( $Z^1, Z^2, \dots, Z^n$ ) и их комбинаций, может быть бесконечно, поэтому должно быть бесконечно и число кристаллических классов. В действительности это неверно: число точечных групп симметрии и равное ему число кристаллических классов всего 32.

Вывод всех видов симметрии был сделан Гесселем в 1836 г., но остался не замеченным в мировой литературе, и затем, независимо, русским ученым А. В. Гадолиным в 1876 г.; этот вывод приводится во всех учебниках кристаллографии, мы не будем здесь повторять его, а приведем лишь несколько положений, иллюстрирующих конечность числа групп симметрии.

1. В кристалле могут присутствовать только оси симметрии  $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4$  и  $Z^6$  (это следует из периодической структуры кристалла), плоскость можно заполнить только правильными треугольниками, четырехугольниками и шестиугольниками. Таким образом, возникает первый ряд — 5 видов симметрии, содержащих только одну ось.

2. Плоскость симметрии может быть добавлена либо перпендикулярно к оси, либо параллельно (если она будет направлена под углом, это приведет к появлению в результате отражения от нее новых осей, а мы этот случай пока отбрасываем). Плоскость, параллельная оси, дает следующий ряд видов симметрии:

$$Z^1P = P, Z^2Pc; Z^3Pc, Z^4P \text{ и } Z^6Pc *).$$

---

\*) Следует обратить внимание, что любая из этих пяти групп симметрии является замкнутой, т. е. любое последовательное применение преобразований, входящих в группу, дает одно из уже имеющихся преобразований.

3. Прибавление плоскости, перпендикулярной оси, дает еще один ряд видов (или групп) симметрии:

$$Z^1P = P, Z^22P, Z^33P, Z^44P, Z^66P$$

(в этом случае каждая плоскость размножается соответственно симметрии оси в 2, 3, 4 и 6 плоскостей).

4. Можно вносить одновременно параллельную и перпендикулярную оси плоскости — это дает ряд, содержащий пять групп.

5. Шестой ряд образует три вида кристаллов, содержащих только зеркально-поворотные оси:  $Z_2^1$ ,  $Z_4^3$  и  $Z_6^3$ .

6. Анализ случая кристаллов, содержащих более одной поворотной оси, представляет наибольшие трудности; мы здесь лишь укажем, что требование, чтобы в результате своего сочетания элементы симметрии не размножались бесконечно (и не приводили таким образом к шаровой симметрии), приводит к ограниченному числу таких групп — всего 13.

Таким образом, общее число точечных групп оказывается 32.

#### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Вывод всех пространственных групп, которые получаются путем присоединения к точечным группам еще одной группы элементов симметрии — подгруппы трансляций по трем осям — значительно сложнее; он был сделан впервые лишь в 1890 г. русским ученым Е. С. Федоровым, который получил общее число пространственных групп равным 230. 230 федоровских групп описывают симметрию скалярного поля, величина которого в каждой точке описывается одним положительным числом (например, плотностью распределения электронного заряда или массы и т. д.).

А. В. Шубников обобщил теорию Федорова на черные поля, в которых изменяющаяся величина может менять знак. Дальнейшее обобщение этих представлений приводит к цветовым полям, в которых каждая точка может иметь  $l$  цветов, что соответствует, например,  $l$ -дискретным ориентациям вектора, расположенного в данной точке. Таким образом, теория симметрии обобщается на векторные поля. Теория А. В. Шубникова привела к введению новых понятий антиравенства (т. е. равенства с точностью до знака) и антисимметрии. Советские ученые вывели все точечные

и пространственные группы с обобщением на изменение цвета. При этом наряду с 32 обычными точечными группами было получено еще 58 черно-белых групп. Общее число пространственных (цветовых) групп возросло до 1651. Классификация симметрии векторных полей находит свое применение в теории магнитных и диэлектрических структур.

#### ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА

Любую линейную периодическую структуру можно получить путем применения к исходной точке одной элементарной трансляции. Такая цепочка будет обладать, кроме трансляционной, бесконечным множеством элементов симметрии, так как ее ось является осью симметрии по отношению к повороту на любой угол, т. е. осью симметрии бесконечного порядка.

Симметрия цепочки не уменьшится, если мы в каждую из точек поместим сферу или диск, перпендикулярный оси. Если же в каждую из точек одномерной решетки поместить правильный  $n$ -угольник, перпендикулярный оси, то ось симметрии уже будет иметь порядок  $n$ . Если мы сделаем ось цепочки осью симметрии второго порядка, то наша одномерная решетка может обладать еще значительным числом элементов симметрии. Это иллюстрируется плоскими орнаментами, приведенными на рис. 2.5, которые образуют 5 точечных групп симметрии (и 7 пространственных).

Приведенные примеры иллюстрируют тот факт, что даже в простейшем случае одномерной решетки распределение вещества в ее элементарной ячейке определяет ее симметрию.

Аналогичные представления можно распространить на плоскую и объемную решетки. Плоская решетка определяется двумя элементарными трансляциями, на основе которых можно построить параллелограмм, который называется элементарной ячейкой.

Как видно из рис. 2.6, выбор элементарных трансляций не однозначен, поэтому элементарные трансляции, которые также называются базисными векторами решетки, выбираются всегда так, чтобы элементарная ячейка обладала максимальным числом элементов симметрии и таким образом представляла точечную группу симметрии всей решетки. На рис. 2.6 элементарная ячейка обведена сплошной

линией. Трехмерная решетка определяется тремя некопланарными трансляциями; как и в случае плоской решетки, они выбираются таким образом, чтобы элементарная ячейка

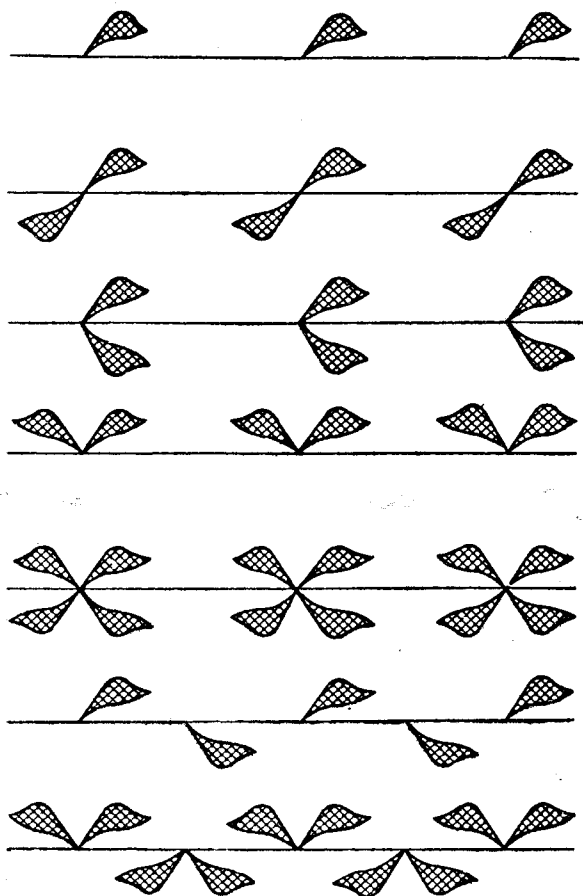


Рис. 2.5. Плоские орнаменты, иллюстрирующие 5 точечных и 7 пространственных групп линейной решетки.

обладала максимальной симметрией. В зависимости от свойств и взаимного расположения атомов решетки подразделяются на простые и сложные. Простой или примитивной называется решетка, в которой все атомы эквива-

лентны (т. е. одинаковы и одинаково расположены). На рис. 2.7, *а* представлена простая линейная решетка. На рис. 2.7, *б* и *в* представлены сложные линейные решетки.

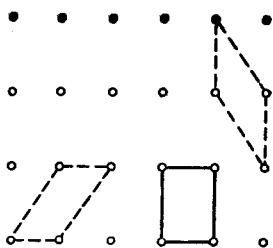


Рис. 2.6. Иллюстрация неоднозначности выбора элементарных трансляций в плоской решетке.

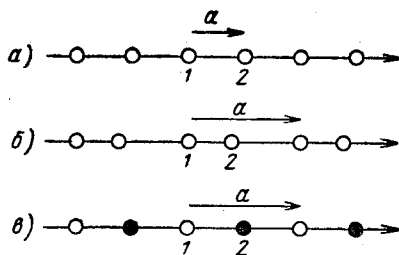


Рис. 2.7. Линейные решетки: *а* — простая; *б*, *в* — сложные.

ки — в них положение атомов 1 и 2 неэквивалентно. На рис. 2.8 представлены простая (*а*) и сложная (*б*) плоские решетки.

Из сказанного следует, что элементарная ячейка простой решетки содержит всего один атом. В приведенных

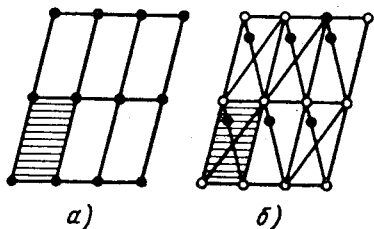


Рис. 2.8. Плоские решетки: *а* — простая; *б* — сложная (в обоих случаях заштрихована элементарная ячейка).

выше двух примерах сложной решетки элементарная ячейка содержала всего два атома. В более общем случае сложная решетка может содержать любое число атомов в элементарной ячейке и при этом она будет определяться элементарными трансляциями плюс координатами всех атомов в элементарной ячейке. Сложную решетку можно представить в виде совокупности двух или большего числа простых подрешеток, смещенных друг относительно друга, и задать при этом относительные смещения подрешеток.



Выше мы упоминали, что базисные векторы и элементарная ячейка выбираются таким образом, чтобы они отражали точечную группу симметрии кристалла; по внешнему виду (ограничению), т. е. по взаимному расположению и соотношению базисных векторов, кристаллы объединяются по сингониям.

Сингонией, таким образом, называется совокупность групп (или, что то же самое, видов) симметрии, т. е. классов кристаллов, обладающих сходными элементарными ячейками. Всего существует семь сингоний (систем), определение которых приведено ниже:\*)

- 1) кубическая  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- 2) тетрагональная  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- 3) ромбическая  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- 4) моноклиная  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ;
- 5) тригональная  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ;
- 6) триклинная (ромбоэдрическая)  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ;
- 7) гексагональная  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = 120^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ .

Согласно сказанному выше сингония определяется внешним видом (формой) кристалла или, если можно так выразиться, внешним видом элементарной ячейки, но совершенно не зависит от расположения атомов внутри элементарной ячейки. Поэтому в каждой сингонии объединяется целый ряд групп точечной симметрии. С другой стороны, так как тип сингонии никак не связан с распределением атомов по элементарной ячейке, то он не отражает полностью трансляционную симметрию кристалла. Расположением атомов внутри элементарной ячейки можно изменить трансляционную симметрию кристалла. Поэтому каждый из типов сингонии объединяет в себе также ряд кристаллов с различной трансляционной симметрией. Простейшими представителями каждой сингонии являются примитивные решетки с одним атомом в каждой элементарной ячейке.

Наряду с семью типами простых решеток, соответствующих семи сингониям, путем центрировки граней и объема элементарных ячеек можно образовать еще 7 решеток, которые также могут быть получены путем элементарных трансляций, но уже других, если пожертвовать при этом точечной симметрией.

\*) Здесь  $a, b, c$ —базисные векторы, а  $\alpha, \beta, \gamma$ —углы между ними.

Таким образом, если классифицировать решетки по подгруппам трансляционной симметрии (независимо от подгруппы вращений), то всего имеется 14 типов различных

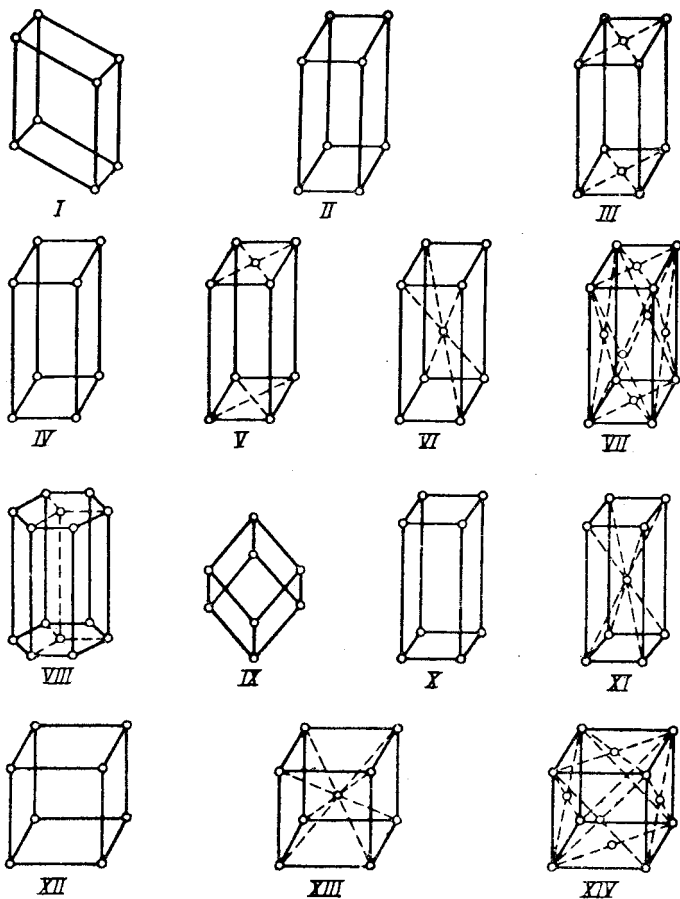


Рис. 2.9. Решетки Бравэ.

решеток (рис. 2.9), называемых решетками Бравэ (по имени кристаллографа, который вывел эти типы решеток в середине прошлого века).

Следует еще раз подчеркнуть, что классификация кристаллов по сингониям не учитывает периодической струк-

туры кристалла и в равной мере может быть отнесена к анизотропным средам. Здесь размеры элементарных трансляций имеют лишь относительное значение: все они могут быть бесконечно малыми или бесконечно большими. Их взаимное отношение и расположение характеризуют лишь анизотропию пространства, поэтому по сингониям (так же как по точечным группам) можно классифицировать либо конечные ограниченные кристаллы, либо бесконечный анизотропный континуум.

Решетки Бравэ учитывают дискретную структуру вещества, т. е. трансляционную симметрию, поэтому некоторые из сингоний (систем) разбиваются на несколько решеток в зависимости от расположения атомов в элементарной ячейке. Так, в кубическую систему помимо простой кубической решетки включается объемно-центрированная, содержащая два атома в элементарной ячейке, и грани-центрированная, содержащая в элементарной ячейке четыре атома.

Как мы уже упоминали выше, все решетки Бравэ являются формально простыми, т. е. могут быть получены путем трех элементарных трансляций и, следовательно, элементарная ячейка может быть выбрана таким образом, чтобы она содержала только один атом. Однако такой выбор элементарной ячейки будет неправильным, так как эта ячейка не будет содержать всей точечной группы симметрии кристалла.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ СИММЕТРИИ РЕШЕТКИ

В соответствии со сказанным выше основным свойством кристаллической решетки является ее трансляционная симметрия, характеризуемая тремя базисными векторами:  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ . Это значит, что при смещении всего кристалла на вектор

$$\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — любые целые числа, она совместится с собой. Это должно также относиться и к любой физической величине, определяемой однозначно расположением атомов в объеме: электростатическому потенциалу, электронной плотности и др. Следовательно, эти величины, в частности электростатический потенциал  $V$ , также должны обладать

той же трансляционной симметрией, т. е.

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = V(\mathbf{r}). \quad (2.88)$$

Это же свойство трансляционной симметрии можно выразить иначе, воспользовавшись преобразованием координат. Если мы перенесем начало координат в новую точку таким образом, что новые координаты  $\mathbf{R}$  будут связаны со старыми соотношением

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} \pm \mathbf{a}_n, \quad (2.89)$$

и подставим  $\mathbf{r}$ , выраженное через  $\mathbf{R}$  согласно (2.89), в  $V(\mathbf{r})$ , то  $V(\mathbf{R})$  должно быть тождественно с той же функцией новых переменных:

$$V(\mathbf{R}) \equiv V(\mathbf{r}). \quad (2.90)$$

Это же определение преобразованной симметрии можно распространить на группу вращений. Если в кристалле имеется ось симметрии  $n$ -го порядка, то поворот координат на угол  $\alpha_n = 2\pi/n$  должен приводить к тождественному преобразованию всех соответствующих функций, т. е.

$$V(X, Y, Z) \equiv V(x_1, y_1, z_1), \quad (2.91)$$

если  $X, Y, Z$  и  $x_1, y_1, z_1$  связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} X &= x_1 \cos \alpha_n - y_1 \sin \alpha_n, \\ Y &= x_1 \sin \alpha_n + y_1 \cos \alpha_n, \\ Z &= z_1. \end{aligned} \quad (2.92)$$

#### ОБРАТНОЕ ПРОСТРАНСТВО И ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Состояние классической частицы характеризуется тремя координатами  $x, y, z$  в обычном классическом пространстве. Состояние свободного электрона в квантовой механике, как мы уже упоминали, описывается плоской волной \*):

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \sqrt{V} \bar{V} e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \\ &= \sqrt{L_1 L_2 L_3} \exp[2\pi i (k_x x + k_y y + k_z z)], \end{aligned} \quad (2.93)$$

\*) Мы отбрасываем не интересующий нас здесь временный множитель.

где  $V = L_1 L_2 L_3$  \*) — объем прямоугольного ящика, в котором «заперт» электрон.

Нормирующий множитель перед экспонентой получается из того условия, что вероятность нахождения электрона во всем ящике должна быть равна единице:

$$\int_V \psi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) dV = 1. \quad (2.94)$$

Таким образом, состояние электрона целиком характеризуется тремя величинами:  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ , которые имеют размерность обратной длины (так как показатель степени должен быть безразмерной величиной). Следовательно, если мы построим пространство с размерностью, обратной длине, то  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$  будут определять координаты какой-то точки в этом (обратном) пространстве и координаты этой точки будут полностью определять состояние  $\psi(\mathbf{r})$  электрона, в то время как координаты его в прямом пространстве неопределенны (с точностью до объема ящика).

Так как вероятность нахождения электрона на границах ящика должна обращаться в нуль:

$$|\psi|^2 = 0 \text{ при } x=0, L_1, y=0, L_2 \text{ и } z=0, L_3,$$

то максимальная длина волны электрона составляет:  $\lambda_{\text{макс } x} = 2L_1$ ,  $\lambda_{\text{макс } y} = 2L_2$  и  $\lambda_{\text{макс } z} = 2L_3$ ; соответственно минимальные значения проекций волнового вектора будут:  $k_{x \text{ мин}} = 1/2L_1$ ,  $k_{y \text{ мин}} = 1/2L_2$ ,  $k_{z \text{ мин}} = 1/2L_3$ . Таким образом, обратное пространство мы можем разбить на ячейки размером  $1/2L_1 \cdot 1/2L_2 \cdot 1/2L_3$ , и состояние электрона — волны будет характеризоваться точкой в вершине одной из ячеек.

Все сказанное выше об электроне-волне будет относиться к любой периодической функции координат в кристалле. Например, любые колебания решетки можно разложить по трем координатным осям, причем длина волны колебаний  $\lambda$  может изменяться в пределах:

$$\begin{aligned} 2a_1 &\leq \lambda_x \leq 2L_1, \\ 2a_2 &\leq \lambda_y \leq 2L_2, \\ 2a_3 &\leq \lambda_z \leq 2L_3, \end{aligned} \quad (2.95)$$

\*) Свободным мы называем электрон в том смысле, что внутри ящика его энергия постоянна и на него не действуют никакие силы.

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  — постоянная решетки (длина базисных векторов элементарной ячейки) для этих направлений.

Следовательно, волновое число  $q$  колебаний решетки может изменяться в пределах:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2a_1} &\geq q_x \geq \frac{1}{2L_1}, \\ \frac{1}{2a_2} &\geq q_y \geq \frac{1}{2L_2}, \\ \frac{1}{2a_3} &\geq q_z \geq \frac{1}{2L_3}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Приведенные выше соотношения показывают общие черты и различие электронных и упругих волн; общим у них будет то, что максимальная длина их одинакова (и поэтому размер элементарной ячейки обратного пространства в обоих случаях может быть выбран одним и тем же). Различие — в том, что если минимальная длина волны решетки ограничена выражением (2.95), т. е. атомистической структурой кристалла, и поэтому все возможные значения волнового числа уместятся в «довольно большом», но все же ограниченном ящике обратного пространства (размером  $1/a_1 \cdot 1/a_2 \cdot 1/a_3$  \*), то размеры волнового вектора электрона на первый взгляд ничем не ограничены.

В действительности же это различие формально может быть уничтожено; как мы увидим в дальнейшем, периодический потенциал кристалла накладывает свой отпечаток и на движение электрона; это, в частности, проявляется в том, что электрон описывается волной не с постоянной, а с модулированной амплитудой:

$$\psi = A(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.97)$$

где  $A(\mathbf{r})$  имеет периодичность, равную периоду решетки (или еще более мелкую), т. е.

$$A(\mathbf{r} + n\mathbf{a}) = A(\mathbf{r}), \quad (2.98)$$

где  $\mathbf{a}$  — любой вектор решетки.

Например, если волна направлена вдоль оси  $x$ , то

$$\psi = A(x) e^{2\pi i k_x x} \quad (2.99)$$

и

$$A(x + a_1) = A(x).$$

\*) Эту часть обратного пространства мы будем называть основной (или приведенной).

Предположим теперь, что  $k_x > 1/a_1$ , т. е. выходит за пределы основной (приведенной) области. В этом случае мы можем разбить волновой вектор на две части: целую (в единицах  $1/a_1 \rightarrow n/a_1$ ) и дробную  $\rightarrow k'_x$ :

$$k_x = \frac{n}{a_1} + k'_x, \quad (2.100)$$

где  $k'_x < 1/a_1$  и, следовательно, уже уместается в основной области.

Подставляя (2.100) в (2.99), получаем

$$\psi = A(x) e^{\frac{i2\pi n}{a_1} x} e^{i2\pi k'_x x} = A'(x) e^{i2\pi k'_x x}, \quad (2.101)$$

где величина  $A'(x)$  также удовлетворяет условию (2.98), т. е. ее можно рассматривать как периодически модулированную амплитуду, а  $k'$  уже ограничено теми же условиями, что и  $q$ .

Введение обратного пространства оказывается также чрезвычайно плодотворным для анализа самого периодического потенциала решетки, распределения электронной плотности и любой другой периодической функции в прямом пространстве. Действительно, любая такая величина, (а следовательно, и периодический потенциал  $V$ ) может быть разложена в трехмерный ряд Фурье:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_{n_1 n_2 n_3} \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{n_1}{a_1} x + \frac{n_2}{a_2} y + \frac{n_3}{a_3} z \right) \right]. \quad (2.102)$$

Совокупность чисел  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  характеризует точку в обратном пространстве или вектор обратной решетки с компонентами:

$$g_x = \frac{n_1}{a_1}, \quad g_y = \frac{n_2}{a_2} \quad \text{и} \quad g_z = \frac{n_3}{a_3}, \quad (2.103)$$

и разложение (2.102) может быть представлено в виде

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V(\mathbf{g}) e^{2\pi i(\mathbf{g}\mathbf{r})}. \quad (2.104)$$

Таким образом, любая периодическая функция в прямом пространстве может быть охарактеризована совокупностью амплитуд  $V(\mathbf{g})$  трехмерного разложения ряда Фурье. Эти амплитуды характеризуют значения функции  $V$  в точках  $\mathbf{g}$  обратного пространства. Для того чтобы обобщить развитые выше представления на косоугольные системы координат и кристаллические решетки, базисные

векторы которых не ортогональны друг другу, надо базисные векторы обратной решетки определить следующим образом [9]:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{a_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{a_2[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]} \quad \text{и} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{a_3[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}. \quad (2.105)$$

Если электрон локализован в определенной области  $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$  прямого пространства, то он описывается уже не монохроматической волной, а волновым пакетом:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}+\Delta\mathbf{k}}^{\mathbf{k}-\Delta\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d k_x d k_y d k_z. \quad (2.106)$$

Как следует из теории интегралов Фурье,  $\Delta k_x$  и  $\Delta x$ ,  $\Delta k_y$  и  $\Delta y$ ,  $\Delta k_z$  и  $\Delta z$  связаны соотношениями:

$$\Delta k_x \Delta x \geq 1, \quad \Delta k_y \Delta y \geq 1, \quad \Delta k_z \Delta z \geq 1. \quad (2.107)$$

Таким образом, чем более определенной становится координата электрона в прямом пространстве, тем больше расплывается объем, определяющий его в обратном пространстве. Соотношение (2.107) непосредственно связано с принципом неопределенности. Напомним, что импульс электрона связан с его волновым числом соотношениями:

$$p_x = \hbar k_x, \quad p_y = \hbar k_y, \quad p_z = \hbar k_z. \quad (2.108)$$

Из (2.95) и (2.96) следует непосредственно соотношение неопределенности

$$\Delta \Omega \Delta v \geq \hbar^3, \quad (2.109)$$

где  $\Delta \Omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  и  $\Delta v = \Delta x \Delta y \Delta z$ .

Из (2.108) также следует, что пространство импульса эквивалентно обратному пространству с точностью до множителя  $\hbar$ .

#### МИЛЛЕРОВСКИЕ ИНДЕКСЫ

Если заданы три базисных вектора, то положение любого узла решетки характеризуется началом координат и радиусом-вектором

$$\mathbf{r}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.110)$$

определяющим положение данного узла по отношению к началу координат. Теперь мы должны найти математическое выражение для положения кристаллических плоскостей.



Кристаллической плоскостью мы будем называть любую плоскость, проходящую через какие-нибудь три узла кристалла, поэтому ее в принципе и можно бы было задать положением этих трех узлов, однако это чрезвычайно громоздко и неудобно; с другой стороны, в ряде случаев, и в первую очередь при рентгеноструктурном анализе, существенно положение не отдельной плоскости, а целого семейства плоскостей, расположенных параллельно друг другу, так как все эти плоскости принимают одинаковое участие в дифракции рентгеновских лучей.

Если за оси координат выбрать продолжения базисных векторов, образующих элементарную ячейку, то каждую плоскость можно характеризовать отрезками, отсекаемыми этой плоскостью на осях. Если нас интересует не одна определенная плоскость, а совокупность параллельных плоскостей, то мы должны брать не абсолютные значения, а отношения этих отрезков, так как они остаются постоянными для всех параллельных плоскостей. При этом остается некоторый произвол, так как эти числа всегда можно изменить на общий множитель (или общий делитель), поэтому естественно выражать его через отношение трех наименьших целых чисел. Однако принято характеризовать систему плоскостей не этим отношением, а обратными числами, называемыми миллеровскими индексами. Объясняется это двумя причинами:

а) для плоскости, параллельной одной из осей и отсекающей, например, равные отрезки на двух других, отношение отрезков было бы  $1 : 1 : \infty$ , миллеровские же индексы будут  $[1, 1, 0]$ , а с нулем всегда удобнее иметь дело, чем с бесконечностью;

б) величины, обратные отрезкам, отсекаемым на осях, в прямом пространстве определяют точку в обратном пространстве; таким образом, система плоскостей в прямом пространстве характеризуется точкой (или соответствующим вектором) в обратном пространстве; это основная и не-соизмеримо более важная причина.

## 2.3. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

### КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

До сих пор мы рассматривали кристалл, элементы которого (атомы, ионы или молекулы) построены в идеальном периодическом порядке и лишь совершают колебания