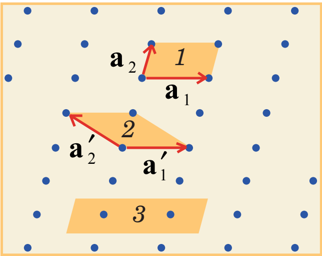
симметрия кристаллов, часть 1

Среди равновесных конфигураций $\mathbf{R}_0$, реализующих минимум эффективной потенциальной энергии $U_n(\mathbf{R})$, имеются такие, в которых положения равновесия атомов образуют упорядоченные (периодические) пространственные структуры, соответствующие кристаллическому состоянию твердого тела.



Неоднозначность выбора векторов основных трансляций и элементарной ячейки для двумерной косоугольной решетки. Элементарные ячейки *1* и *2* - примитивные, ячейка *3* - условная.

решетка Браве

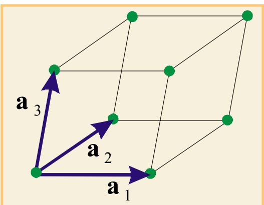
Решетка Браве - дискретная совокупность точек (узлов решетки) с радиус-векторами $\mathbf{R}_\mathbf{n}$:

$$\mathbf{R}_\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \qquad (4.1)$$

где $n_{1,2,3}$ принимают всевозможные целочисленные значения: $n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3,)$, $\mathbf{a}_{1,2,3}$ - любые три вектора, не лежащие в одной плоскости и называемые векторами основных трансляций.

примитивная элементарная ячейка

Примитивной элементарной ячейкой решетки Браве называется область пространства, которой можно заполнить все пространство без прекрытий и промежутков, если подвергнуть ее трансляциям (т. е. параллельным переносам) на все возможные векторы решетки $\mathbf{R}_\mathbf{n}$. Примитивная элементарная ячейка имеет минимальный объем и содержит один узел решетки.



Параллелепипед, определяемый тройкой векторов элементарных трансляций, является примитивной элементарной ячейкой.

условная элементарная ячейка

Условной элементарной ячейкой называется область, которая заполняет пространство без перекрытий и промежутков при трансляциях на векторы, образующие некоторое подмножество из совокупности векторов $\mathbf{R}_\mathbf{n}$.

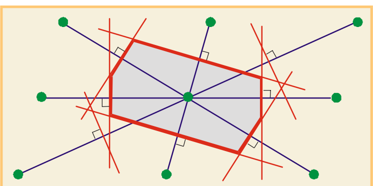
Для данной решетки Браве выбор элементарной ячейки (в т. ч. и примитивной), как и векторов основных трансляций, неоднозначен (см. рис.). В частности, примитивной элементарной ячейкой является параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ (см. рис.). При таком выборе, однако, элементарная ячейка может иметь более низкую симметрию, чем решетка в целом.

ячейка Вигнера-Зейтца

Симметрию, совпадающую с полной симметрией решетки, имеет (примитивная) элементарная ячейка Вигнера-Зейтца, определяемая как область пространства, все точки которой расположены к данному узлу решетки ближе, чем к любому другому узлу (частный случай многогранника Вороного).

Построение ячейки Вигнера-Зейтца:

1) соединяем один из узлов решетки отрезками с всеми остальными узлами решетки;
2) строим плоскости, перпендикулярные к этим отрезкам и проходящие через их середины;
3) выбираем наименьший многогранник, ограниченный построенными плоскостями и содержащий выбранный узел решетки.



Построение элементарной ячейки Вигнера-Зейтца для двумерной косоугольной решетки.

Реально задействованным в построении оказывается сравнительно небольшое число узлов, расположенных вблизи от выбранного в качестве центра ячейки узла.

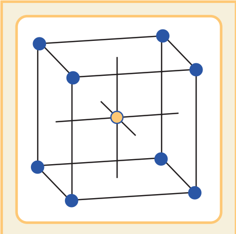
симметрия кристаллов, часть 1

кристаллическая структура

Структуру идеального бесконечного кристалла можно описать, задавая решетку Браве $\mathbf{R}_\mathbf{n}$ и базис - совокупность векторов $\mathbf{r}_s$, характеризующих расположение атомов внутри элементарной ячейки (индекс s нумерует атомы в элементарной ячейке). В случае, когда кристалл образован анизотропными молекулами, в базис, помимо радиус-векторов молекул $\mathbf{r}_s$, должны быть включены параметры, определяющие ориентацию молекул.

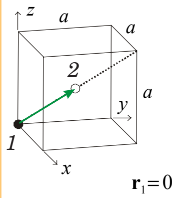
Таким образом, кристаллическая структура - это решетка Браве с базисом. Кристаллическую структуру можно также представить себе как несколько смещенных относительно друг друга решеток Браве, получающихся из исходной решетки трансляциями на все возможные векторы базиса; в узлах решетки, смещенной на вектор $\mathbf{r}_s$, расположены атомы, занумерованные индексом s.

Примеры кристаллических структур приведены на рисунках (по поводу терминов "простая кубическая решетка" и "гранецентрированная кубическая решетка" - см. ниже классификацию решеток Браве).



Структура хлорида цезия: простая кубическая решетка с двухточечным базисом из ионов цезия Cs^+ и хлора Cl^-.

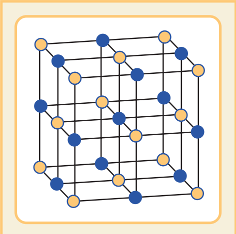
базис :



$\mathbf{r}_1 = 0$

$\mathbf{r}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$

$\mathbf{e}_{x,\,y,\,z}$ - единичные орты



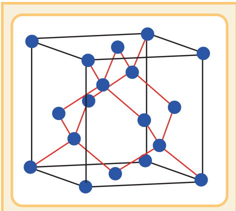
Структура хлорида натрия: гранецентрированная кубическая решетка с двухточечным базисом из ионов натрия Na^+ и хлора Cl^-.

преобразования симметрии

Преобразованиями симметрии объекта называются пространственные перемещения, совмещающие его с самим собой. Преобразованиями симметрии решетки Браве являются, в частности, трансляции (параллельные переносы) $T_\mathbf{n}$ на векторы этой решетки $\mathbf{R}_\mathbf{n}$.

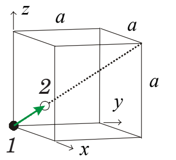
точечные преобразования симметрии

Точечными называются преобразования, оставляющие неподвижной хотя бы одну точку: поворот C_m вокруг оси на угол $\varphi = 2\pi/m$, зеркальное отражение σ в некоторой плоскости, а также их комбинации, в частности: преобразование S_m - поворот на угол $\varphi = 2\pi/m$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота, преобразование инверсии $I = S_2$. При инверсии остается неподвижной единственная точка - центр инверсии, любая другая точка $\mathbf{r}$ (в декартовой системе с началом отсчета в центре инверсии) переходит в $-\mathbf{r}$.



Структура алмаза: гранецентрированная кубическая решетка с двухточечным базисом из атомов углерода C.

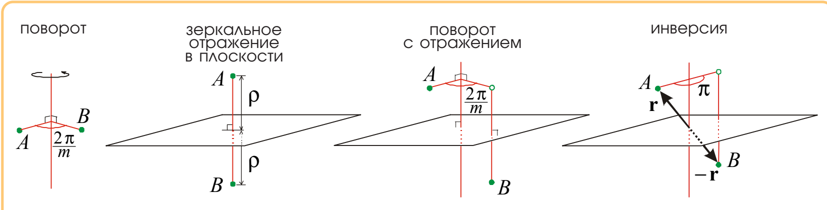
базис :



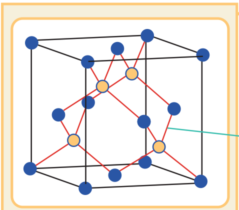
$\mathbf{r}_1 = 0$

$\mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z)$

$\mathbf{e}_{x,\,y,\,z}$ - единичные орты



$B = C_m(A)$ $\quad$ $B = \sigma(A)$ $\quad$ $B = \sigma(C_m(A)) = C_m(\sigma(A)) \equiv S_m(A)$ $\quad$ $B = S_2(A) \equiv I(A)$



Структура сульфида цинка (цинковой обманки): гранецентрированная кубическая решетка с двухточечным базисом из ионов цинка Zn^{2+} и серы S^{2-}.

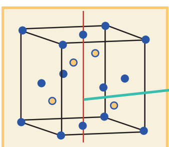
красными линиями показаны связи каждого атома (иона) со своими **четырьмя** ближайшими соседями, расположенными в вершинах правильного **тетраэдра**

Если поворот C_m является преобразованием симметрии, то говорят, что система имеет ось симметрии m-го порядка.

2, 3, 4 и 6

Решетки Браве могут иметь лишь оси симметрии 2, 3, 4 и 6 порядков.

Если преобразованием симметрии является S_m, то система имеет зеркально-поворотную ось m-го порядка. При этом поворот и отражение по отдельности могут и не быть преобразованиями симметрии; пример - зеркально-поворотная ось 4-го порядка в структурах алмаза и цинковой обманки.



группа симметрии

Преобразования симметрии образуют группу симметрии, если выполнены четыре аксиомы:

определена операция умножения

- на множестве элементов, образующем группу (в данном случае это совокупность преобразований симметрии) определена операция умножения: каждой паре элементов f и g ставится в соответствие некоторый элемент того же множества h, именуемый произведением f и g: $h = fg$ (в произведении важен порядок сомножителей, поскольку, вообще говоря, $fg \neq gf$);

умножение ассоциативно

- $f(gh) = (fg)h$ для любых элементов f, g и h (ассоциативность умножения);

$\exists$ единичный элемент

- существует единичный элемент (тождественное преобразование) e: $ef = fe = f$ для любого элемента f;

$\exists$ обратный элемент

- для любого элемента f существует принадлежащий тому же множеству обратный элемент f^{-1} такой, что $ff^{-1} = f^{-1}f = e$.

конечная и бесконечная группы, порядок группы

Группа называется конечной, если содержит конечное число элементов (это число называется порядком группы), и бесконечной - в противном случае.

абелева группа

Группа называется коммутативной, или абелевой, если операция умножения коммутативна, т. е. $fg = gf$ для любых элементов группы f и g.

Преобразования трансляции $T_{\mathbf{n}}$, порождемые, в соответствии с формулой (4.1), некоторой тройкой векторов основных трансляций $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, образуют бесконечную абелеву группу.

точечные и пространственные группы

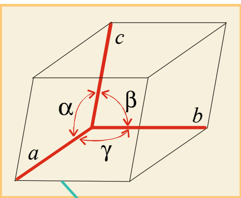
Конечные группы симметрии, включающие только точечные преобразования, называются точечными. Группы симметрии, включающие точечные преобразования и трансляции, называются пространственными.

7 и 14

Для решеток Браве имеется 7 точечных групп симметрии, которым соответствуют 7 кристаллических систем (сингоний), и 14 пространственных групп (см. ниже).

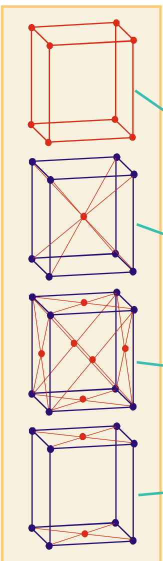
32 и 230

Для кристаллических структур (т. е. для решеток Браве с базисом произвольной симметрии) имеется 32 точечные группы, которым соответствуют 32 кристаллических класса, и 230 пространственных групп.



выбор элементарной ячейки для классификации решеток Браве

Удобно классифицировать решетки Браве, выбирая элементарную ячейку (вообще говоря, условную) в виде наименьшего параллелепипеда, который (а) подобен параллелепипеду, построенному на векторах основных трансляций и (б) обладает полной точечной симметрией решетки. Обозначим длины ребер и углы между ребрами этого параллелепипеда сответственно a, b, c и α, β, γ (см. рис.). Кристаллическая система (т. е. точечная группа симметрии) определяется соотношениями между a, b, c и между α, β, γ. При этом каждой кристаллической системе принадлежат от одного до четырех типов решеток (различающихся своими пространственными группами симметрии).



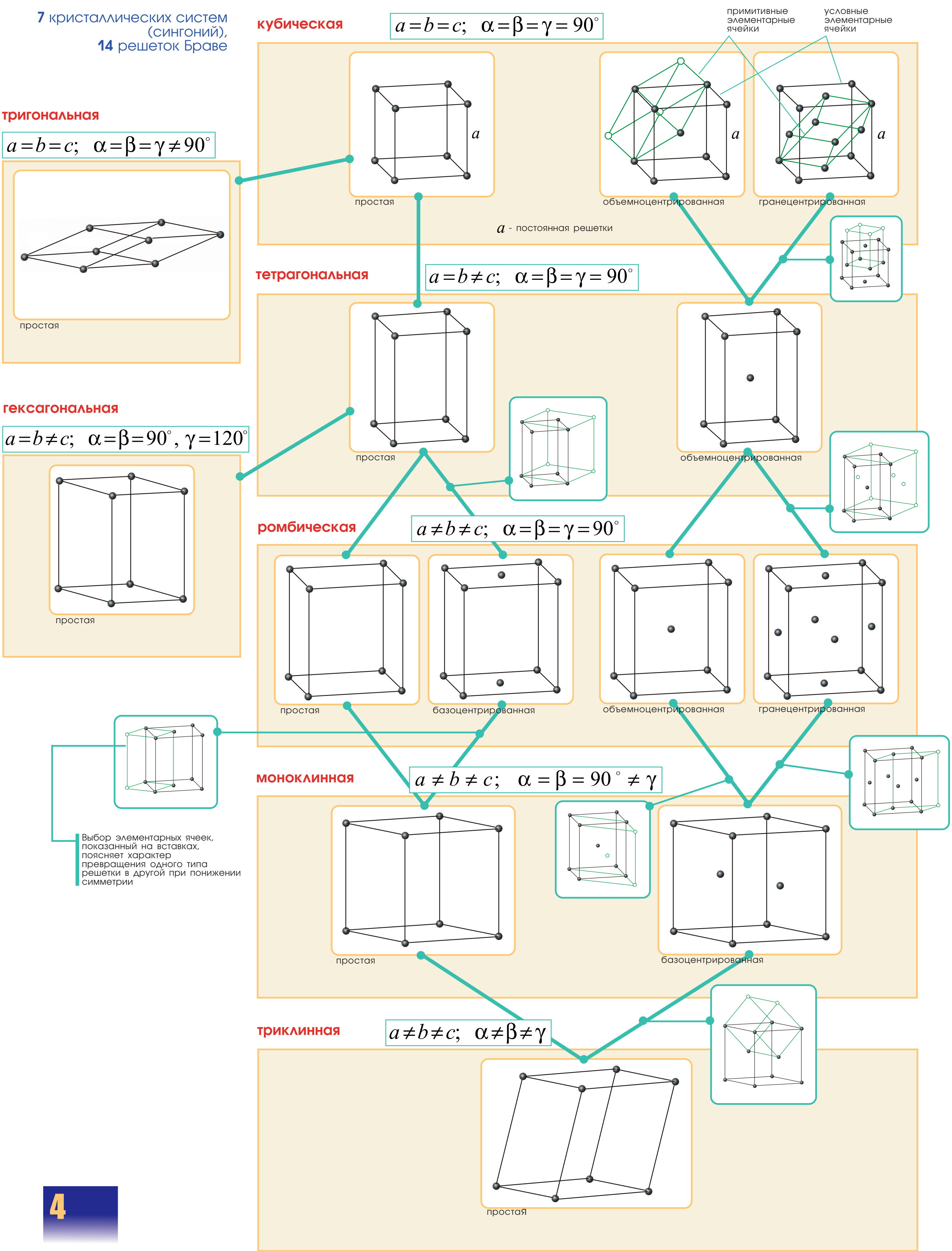
Этими типами решеток являются:

- простая решетка - узлы расположены в вершинах параллелепипеда, выбранного в качестве элементарной ячейки;
- объемноцентрированная - узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в его центре (т. е. в точке пересечения его пространственных диагоналей);
- гранецентрированная - узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах его граней (т. е. в точках пересечения диагоналей соответствующих параллелограммов);
- базоцентрированная - узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах двух его противоположных граней.

Таким образом, для объемно-, гране- и базоцентрированной решеток выбрана условная элементарная ячейка.

симметрия кристаллов, часть 1

7 кристаллических систем (сингоний),
14 решеток Браве



симметрия кристаллов, часть 1

SUMMARY 4

spelleология

Браве - *A. Bravais*
Вигнер - *E. Wigner*
Зейтц - *F. Seitz*
Вороной - *Г. Вороной*
Абель - *N. Abel*

избранные трансляции

решетка Браве = Bravais lattice
векторы основных трансляций = = primitive translation vectors
элементарная ячейка = unit cell
примитивная элементарная ячейка = primitive cell
базис = = unit of basis ions/atoms/molecules
вращение на угол φ вокруг оси z = = rotation through the angle φ about the z axis
вращение на угол φ вокруг оси z с последующим отражением в плоскости xy = = rotation through the angle φ about the z axis followed by reflection across the xy plane
обратный элемент = inverse
точечная группа = point group
простая [решетка] = primitive
объемноцентрированная = = body-centred [US: ...-centered]
гранецентрированная = = face-centred [US: ...-centered]
базоцентрированная = = base-centred [US: ...-centered]
кубическая [система] = cubic
тетрагональная = tetragonal
ромбическая = orthorombic
моноклинная = monoclinic
триклинная = triclinic
тригональная = trigonal
гексагональная = hexagonal
цинковая обманка = zinc blende

определения

решетка Браве: $\mathbf{R}_\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ — $n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, ...$

кристаллическая структура: $\mathbf{R}_\mathbf{n} + \mathbf{r}_s$ — $\mathbf{r}_s$ - базис

группа (4 аксиомы):

$h = fg$

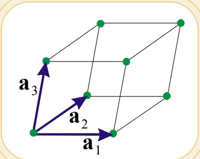
$f(gh) = (fg)h$

$ef = fe = f$

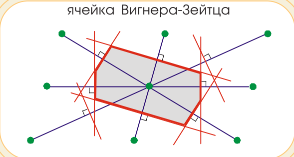
$ff^{-1} = f^{-1}f = e$

построения

два из возможных способов выбора элементарной ячейки



ячейка Вигнера-Зейтца



классификация

преобразования симметрии кристаллов

трансляции: $T_\mathbf{n}$

точечные преобразования: C_m (для решеток Браве $m = 2, 3, 4, 6$), σ, S_m, I

7 точечных групп → **7** кристаллических систем

кубическая	тетрагональная	ромбическая	моноклинная	триклинная	тригональная	гексагональная
$a=b=c$	$a=b\neq c$	$a\neq b\neq c$	$a\neq b\neq c$	$a\neq b\neq c$	$a=b=c$	$a=b\neq c$
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
п - о - г	п - о	п - о - б - г	п - б	п	п	п

п простая   о объемноцентрированная   б базоцентрированная   г гранецентрированная

14 пространственных групп → **14** решеток Браве