

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Трудового Красного Знамени

ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

им. А. В. ШУБНИКОВА



Современная кристаллография

В ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ

Том 1. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ.

МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Том 2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Том 3. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Том 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Редакционная коллегия

академик

Б. К. Вайнштейн

(главный редактор)

доктор физико-математических наук

А. А. Чернов

доктор физико-математических наук

Л. А. Шувалов

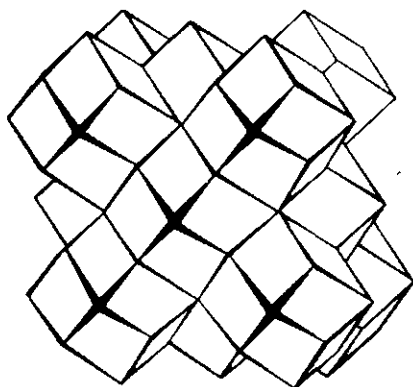
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1979

Современная кристаллография

ТОМ ПЕРВЫЙ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ.
МЕТОДЫ СТРУКТУРНОЙ
КРИСТАЛЛОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1979

Современная кристаллография (в четырех томах).

Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии.
Б. К. Байнштейн. М., «Наука», 1979. 384 с.

Настоящий том посвящен учению о симметрии кристаллов, которое является теоретической основой кристаллографии, и изложению методов анализа атомной структуры кристаллов.

Вначале вводятся основные понятия кристаллографии, рассматриваются общие характеристики кристаллического состояния вещества — макроскопические и микроскопические (определяемые решетчатым строением). Учение о симметрии излагается на основе теории групп. Анализируются точечные группы симметрии, группы стержней и слоев, пространственные группы. Рассматриваются обобщения симметрии: антисимметрия и цветная симметрия. Дается геометрическая теория описания конечного кристалла и кристаллической решетки.

Изложены физические принципы и основы математического аппарата структурного анализа кристаллов. Описаны методы изучения атомного строения кристаллического вещества: рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография, электронная микроскопия.

Книга рассчитана на научных сотрудников, специалистов-практиков и производителей: кристаллографов, физиков, химиков, минералогов, инженеров, использующих методы и аппарат кристаллографии, а также студентов старших курсов и аспирантов.

Ил. 276. Табл. 19. Библиогр. 261 назв.

Ответственный редактор первого тома

доктор физико-математических наук

Л. А. ФЕЙГИН

ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТЫРЕХТОМУ ИЗДАНИЮ «СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ»

Содержание науки о кристаллах — кристаллографии — по мере ее развития претерпевало ряд изменений. Хотя кристаллы интересовали человека с глубокой древности, кристаллография как самостоятельная ветвь науки начала оформляться в XVII—XVIII вв., когда были найдены основные законы огранения кристаллов и открыто двупреломление в них света. Возникновение кристаллографии и ее развитие долгое время были тесно связаны с минералогией, наиболее совершенными объектами исследований которой были именно кристаллы. Позже началось сближение с химией, поскольку обнаружилась непосредственная зависимость внешней формы кристаллов от их состава и становилось ясным, что объяснить эту форму можно только на основе атомно-молекулярных представлений. Сближалась кристаллография и с физикой, которая находила в кристаллах все больше новых явлений. Начали проникать в кристаллографию математические методы: это теория симметрии, которая в конце XIX в. получила классическое завершение в создании теории пространственных групп, и аппарат тензорной кристаллофизики.

В начале XX в. была открыта дифракция рентгеновских лучей в кристаллах, что революционизировало кристаллографию и вообще всю науку об атомном строении вещества. Стала развиваться физика твердого тела. Кристаллографические методы, и в первую очередь рентгенография, начали проникать во многие другие отрасли науки — физическое материаловедение, изучение неорганических и органических молекул, полимеров, биологических структур и т. п. В дальнейшем важными методами стали структурная электронография и нейтронография, которые не только дополняют данные рентгеноструктурного анализа, но и приносят ряд новых сведений об атомном и реальном строении кристаллов. Существенные результаты дает применение электронной микроскопии, а также других современных методов исследования вещества — оптических, резонансных и т. п.

Интенсивное развитие получила кристаллофизика — в кристаллах были открыты многие замечательные явления, которые затем находили разнообразные технические применения.

Другими важными факторами, повлиявшими на развитие кристаллографии, были появление теории образования кристаллов, что сблизило кристаллографию с термодинамикой и физической химией, и определяемое практическими потребностями развитие методов синтеза искусственных кристаллов.

Синтетические кристаллы становились все более необходимыми для физических исследований и начали бурно вторгаться в технику. Создание и производство синтетических кристаллов имели большое значение для традиционных отраслей — прецизионного приборостроения, ювелирной промышленности, а позже во многом определили развитие таких важнейших областей техники, как радиоэлектроника, полупроводниковая и квантовая электроника, техническая оптика и акустика. Поиск кристаллов с ценными для практики физическими свойствами, изучение их структуры, развитие новых методов их синтеза являются одной из основных проблем современной науки, важным фактором научно-технического прогресса.

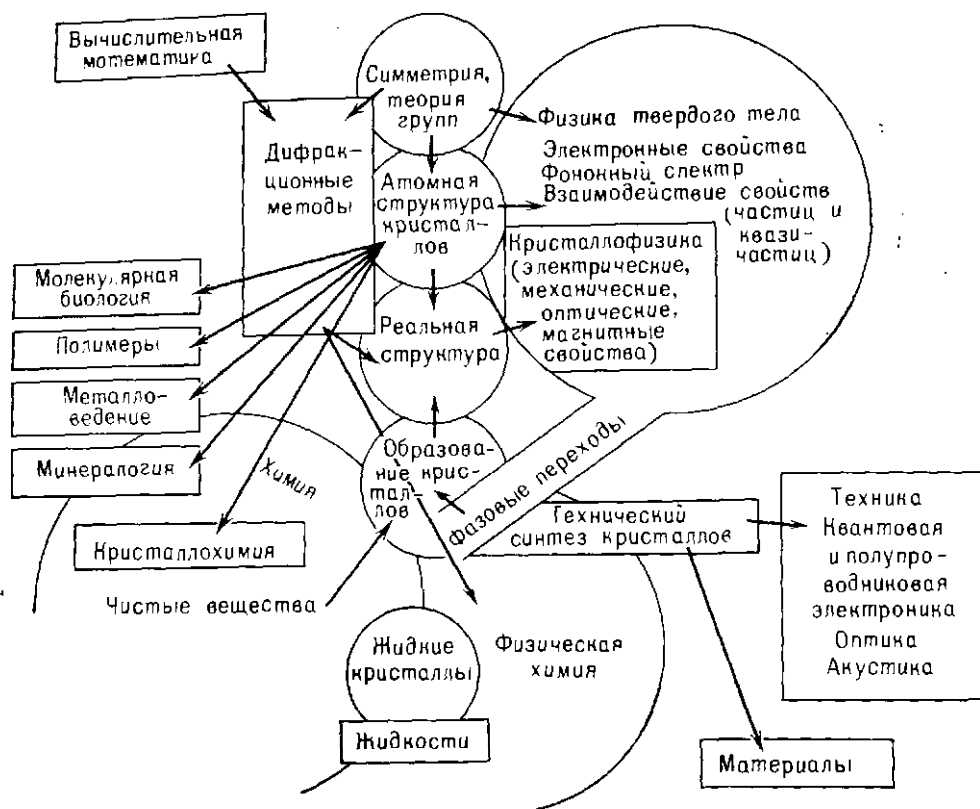
Изучении кристаллов наиболее плодотворен путь, когда их строение, образование и свойства рассматриваются как единая комплексная проблема. Эти три неразрывно связанные стороны современной кристаллографии дополняют друг друга. Изучение не только идеальной, но и реальной структуры кристаллов со всеми ее дефектами дает возможность вести целенаправленный поиск новых кристаллов с ценными свойствами и совершенствовать процессы их синтеза, используя различные приемы управления их составом и реальной структурой. Теория реального кристалла и кристаллофизика конкретных кристаллов основаны на данных по их атомной структуре, на теории и экспериментальных исследованиях элементарных и макроскопических процессов роста кристаллов. Именно такой подход к проблеме структура — свойства кристаллов, имеющей громадное количество аспектов, определяет особенности кристаллографии в настоящее время.

Разделы кристаллографии и ее взаимосвязь со смежными науками можно условно изобразить приведенной на рисунке схемой. Резких границ между разделами нет, это система взаимопроникающих и влияющих друг на друга областей. Стрелками (разумеется, проведение их в какой-то мере условно) показаны преимущественные направления воздействия: какая область какую обеспечивает своей деятельностью, хотя, как правило, такое воздействие и влияние обоюдны.

Собственно кристаллография занимает центральную область схемы. К ней относятся теория симметрии, изучение структуры кристаллов вместе с дифракционными методами и кристаллохимией, изучение реальной структуры, образование кристаллов и их синтез, кристаллофизика.

Теоретической основой кристаллографии является учение о симметрии, получившее в последнее время интенсивное развитие.

Изучение атомной структуры распространилось в настоящее время на чрезвычайно сложные кристаллы, содержащие сотни и тысячи атомов в элементарной ячейке. Все более важную роль приобретает и изучение реальной структуры кристаллов с различного рода нарушениями идеального строения. Вместе с тем в связи с общностью подхода к атомному строению вещества и близостью дифракционных методик кристаллография становится дисципли-



Разделы кристаллографии и ее взаимосвязь с другими науками

ной, ведающей не только структурой самих кристаллов, но и конденсированного состояния вообще.

Конкретные применения кристаллографических теорий и методов дают выход структурной кристаллографии в металловедение, минералогию, органическую химию и химию полимеров, молекулярную биологию, в изучение жидкостей и газов.

Теория и практика синтеза кристаллов поддерживаются достижениями химии и физической химии. В последнее время — и это характерно для развития науки вообще — во всех областях кристаллографии, и особенно в структурном анализе, широко применяются самые разнообразные ЭВМ.

Кристаллофизика рассматривает главным образом электрические, оптические, механические свойства кристаллов и их симметричные закономерности и непосредственно примыкает к физике твердого тела, которая сосредоточивает свое внимание больше на анализе общих закономерностей физических свойств и энергетического спектра решетки.

Основные перечисленные выше разделы современной кристаллографии и найдут свое отражение в этом четырехтомнике.

Первые два тома посвящены строению кристаллов, два других тома — образованию кристаллов и их физическим свойствам. Авторы стремились построить изложение таким образом, чтобы читатель мог найти основные сведения по всем важнейшим вопросам кристаллографии. При этом ввиду ограниченности объема изложение ряда разделов является концентрированным, в противном случае многие главы должны были бы превратиться в отдельные книги. Такие книги по ряду вопросов кристаллографии уже имеются.

Задача настоящего издания состоит в изложении всех разделов кристаллографии в их взаимной связи, в представлении кристаллографии как единой науки, в выяснении физического смысла единства и разнообразия кристаллических структур, в конкретном кристаллографическом подходе к описанию физико-химических процессов и явлений, происходящих при образовании кристаллов и в самих кристаллах, в выяснении связи свойств кристаллов с их структурой и условиями роста.

Четырехтомник предназначен для научных сотрудников, работающих в области кристаллографии, физики, химии, минералогии, для специалистов, изучающих строение, свойства и образование различного рода материалов, для инженеров и производственников, занимающихся синтезом кристаллов и созданием из них различного рода технических устройств, а также для студентов и аспирантов университетов и вузов, готовящих специалистов по кристаллографии, физике твердого тела и смежным дисциплинам.

«Современная кристаллография» написана большим коллективом авторов. При этом они опирались на помощь и советы многочисленных коллег как из Института кристаллографии АН СССР, так и из других учреждений.

Б. К. Вайнштейн

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ТОМУ

В настоящем томе дается общая характеристика кристаллического состояния вещества, рассматривается симметрия кристаллов и излагаются методы исследования структуры кристаллов.

Глава I является вводной, в ней рассматриваются основные понятия кристаллографии и характеристики кристаллического состояния вещества. Разбираются макроскопические признаки кристаллического вещества — однородность, анизотропия, симметрия свойств, рассматривается огранка кристаллов, описываются основные закономерности микроскопической атомной структуры кристаллов и отличия этой структуры от таковой у других конденсированных сред.

Глава II, занимающая почти половину объема тома, посвящена систематическому изложению вопросов теории симметрии кристаллов. Теория симметрии пронизывает всю кристаллографию, и без владения ею нельзя ни изучать, ни понять как структуру, так и свойства кристаллов. Излагается аксиоматика теории симметрии — основы теории групп как ее фундамента, дается геометрическая трактовка основных понятий. Последовательно рассматриваются точечные группы, одномерные (спиральные), плоские и пространственные группы, а также различные обобщения симметрии — антисимметрия и цветная симметрия.

В главе III излагаются теория геометрического описания внешней формы (огранки) кристаллов и геометрическая теория кристаллической решетки.

Следующая, IV, глава посвящена экспериментальным методам изучения атомной структуры кристаллов. Основное внимание в соответствии с реальным значением метода уделено рентгеноструктурному анализу, остающемуся главным инструментом изучения структуры и сегодня, хотя возник он более 60 лет назад. Рассматриваются общая теория дифракции, экспериментальная техника рентгенографии кристаллов, основы теории и методов определения атомной структуры кристаллов дифракционными методами.

Описываются и два других родственных метода — электронография и нейтронография, их специфика, возможности и ограничения. Кратко изложены новые методы анализа структуры вещества — мессбауэрография и методы каналирования частиц в кристаллах. Заключительный параграф посвящен электронной микроскопии.

Весь основной материал тома написан Б. К. Вайнштейном, глава III — при участии М. О. Кляя, § 3 главы IV написан З. Г. Пинскером и Б. К. Вайн-

штейном, а § 5, 6 главы IV — Д. М. Хейкером. Много существенных предложений при обсуждении материала главы II было сделано В. А. Копчиком, который участвовал в написании § 9 и п. 6.6. Ряд ценных замечаний и уточнений внес Р. В. Галиулин. Им и многим другим, помогавшим в работе над рукописью, в подборе литературы и изготовлении рисунков, автор приносит искреннюю благодарность.

Литература по кристаллографии огромна. В этом и последующих томах литературные ссылки делятся на две категории. Одна из них — это основные монографии, обзоры и важнейшие оригинальные статьи, касающиеся тематики данного тома. Вторая — публикации по отдельным специальным вопросам, затрагиваемым в тексте, а также работы, из которых заимствованы иллюстрации. Данные в списке литературы работы (обеих категорий) не обязательно прямо цитируются в тексте, но пользование ссылками облегчается тем, что всегда дается полное название статьи. Мы также приводим список основных журналов и периодических изданий по кристаллографии. Некоторые оригинальные фотографии были предоставлены специально для данного издания. Авторы их указаны в подписях, всем им выражается искренняя благодарность.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Макроскопические характеристики кристаллов

1.1. Кристаллы, кристаллическое вещество. Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой и имеющие вследствие этого при определенных условиях образования форму многогранников. Таковы природные кристаллы минералов, возникшие в результате процессов, происходивших в земной коре (рис. 1), или синтетические кристаллы, выращиваемые в лабораториях (рис. 2, 3).

Кристаллическое состояние есть термодинамически равновесное состояние твердого тела. Каждой твердой фазе фиксированного химического состава при данных термодинамических условиях соответствует одна определенная кристаллическая структура. Наличие естественных плоских граней у кристалла является наиболее выразительным внешним признаком кристалличности вещества. Однако этот внешний признак — лишь одно из макроскопических проявлений его специфической атомной структуры. Кристалл может и не иметь формы многогранника (рис. 2, кристаллы 9—14), но он, так же как и обломок любого кристалла, обладает рядом макроскопических физических свойств, которые позволяют отличить его от аморфного твердого тела.

В то же время множество природных и синтетических твердых веществ — минералы, разнообразные химические соединения, металлы и сплавы и т. п. — являются поликристаллическими, т. е. представляют собой агрегаты хаотически ориентированных мелких кристалликов разного размера и неправильной формы, которые нередко называют кристаллитами или кристаллическими зернами (рис. 4). Иногда кристаллиты имеют ту или иную преимущественную ориентацию, и тогда говорят о наличии текстуры. Ясно, что свойства поликристаллов и текстур определяются свойствами кристалликов, из которых они образованы, величиной, взаимным расположением и силами взаимодействия этих кристалликов. Чтобы подчеркнуть отличие от поликристаллов, отдельные крупные кристаллы обычно называют монокристаллами.

Основные макроскопические признаки кристаллического вещества (вещества в кристаллическом состоянии) в конечном счете являются следствием трехмерно-периодического атомного строения кристаллов. Такими наиболее общими макроскопическими свойствами являются однородность, анизотропия и симметрия кристаллического вещества. Рассматривая эти общие и конкретные макроскопические физические свойства кристалла, мы отвлекаемся от его микроскопической неоднородности, от трехмерной периодичности атомной структуры и ее микродефектов (рис. 5), что позволяет рассматривать кристалл как континуум, т. е. однородную сплошную среду.

Макроскопическое выражение находят и кинетические свойства атомов вещества в кристаллическом состоянии. В кристалле имеют место тепловые

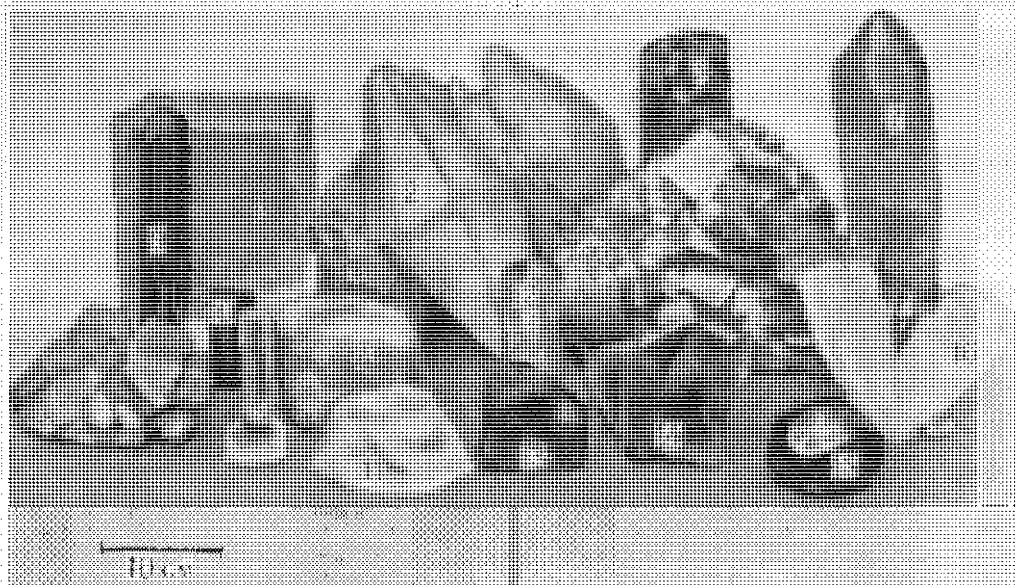
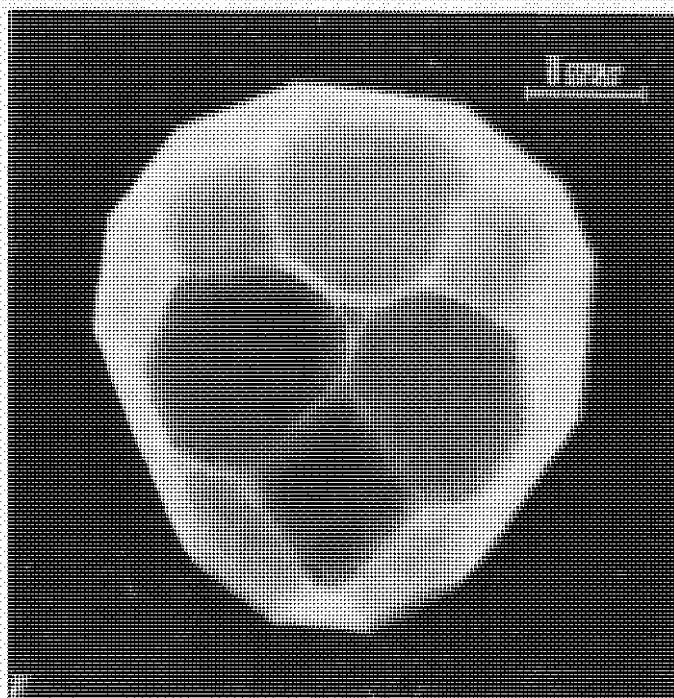


Рис. 1

Коллекция природных кристаллов

- 1 — галит NaCl ;
- 2 — кальцит CaCO_3 ;
- 3 — берил $\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$;
- 4 — перошевит, разновидность берилла розового цвета;
- 5 — изумруд, разновидность берилла ярко-зеленого цвета;
- 6 — пирит FeS_2 ;
- 7 — кварц SiO_2 ;
- 8 — амзонит $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
- 9 — антимонит Sb_2S_3 ;
- 10 — рубеллит $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{Al}_2\text{P}_2(\text{O}, \text{OH})_{20}$;
- 11 — топаз $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F}, \text{OH})_2$;
- 12 — топаз бразильский;
- 13 — цинцен $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
- 14 — флюорит CaF_2 ;
- 15 — гематит Fe_2O_3 ;
- 16 — целестит SrSO_4 .



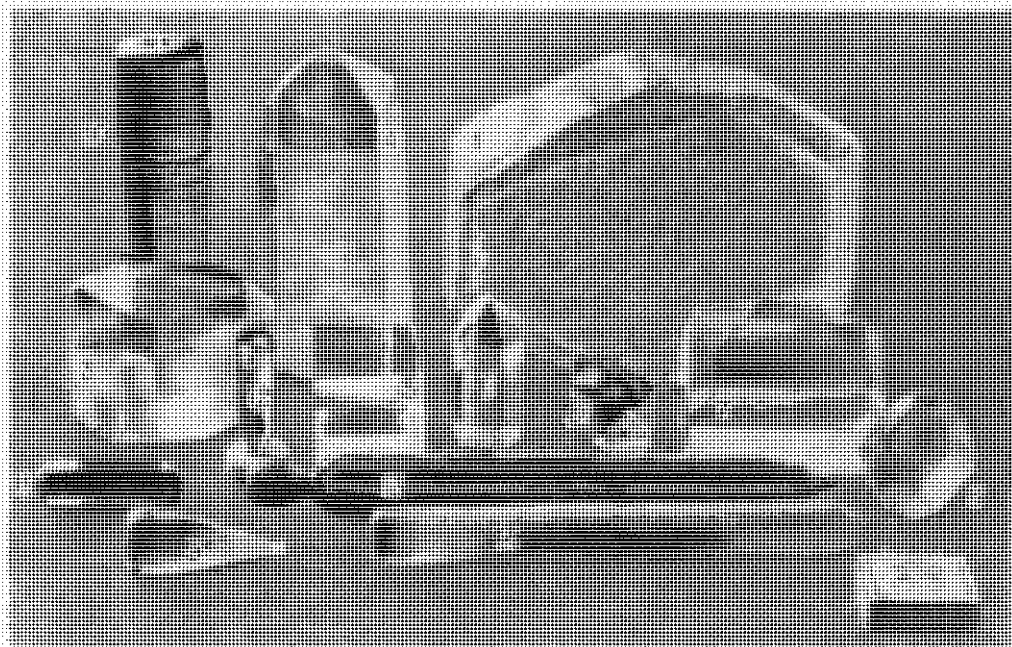
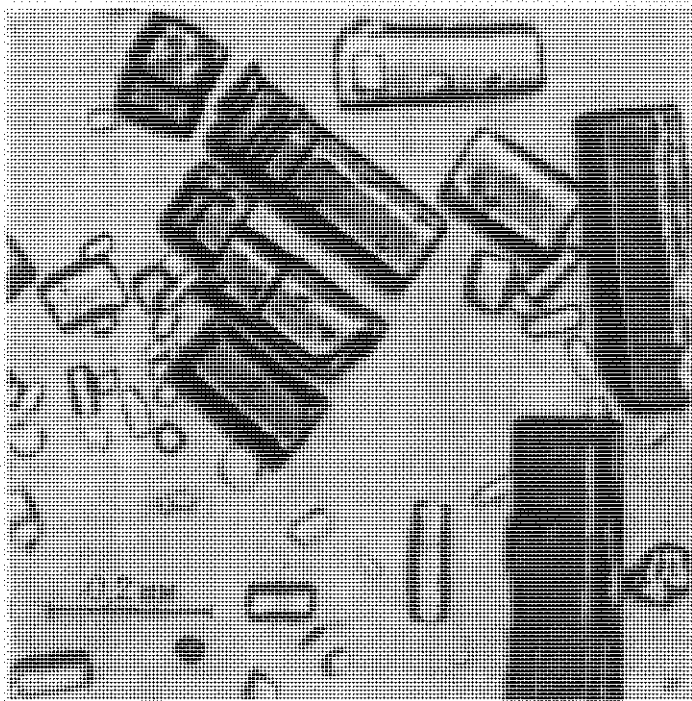


Рис. 2
Коллекция синтетических
монокристаллов

- 1, 2 — кварц SiO_2 ;
- 3 — триглицидсульфат
 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$;
- 4 — динитрофосфат калия
 $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
- 5 — фтористый литий LiF ;
- 6 — монокристалл LiIO_3 ;
- 7 — α -модифицированная кислота
 $\alpha\text{-HIO}_3$;
- 8 — алюмокалиевые квасцы
 $\text{KAUSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- 9 — рубин Al_2O_3 +
+ 0,05% Cr, выращенный
или часовой промышлен-
ности в виде «буши»;
- 10 — лазерный рубин
 Al_2O_3 + 0,05% Cr;
- 11 — гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$;
- 12 — нитрат лития LiNO_3 ;
- 13 — кремний Si;
- 14 — лейкосапфир Al_2O_3 .

Рис. 3
Микромонокристаллы
а — германий (Е. И. Гипар-
тицев);
б — берилл (Вадим-
штейн и др., 1967)



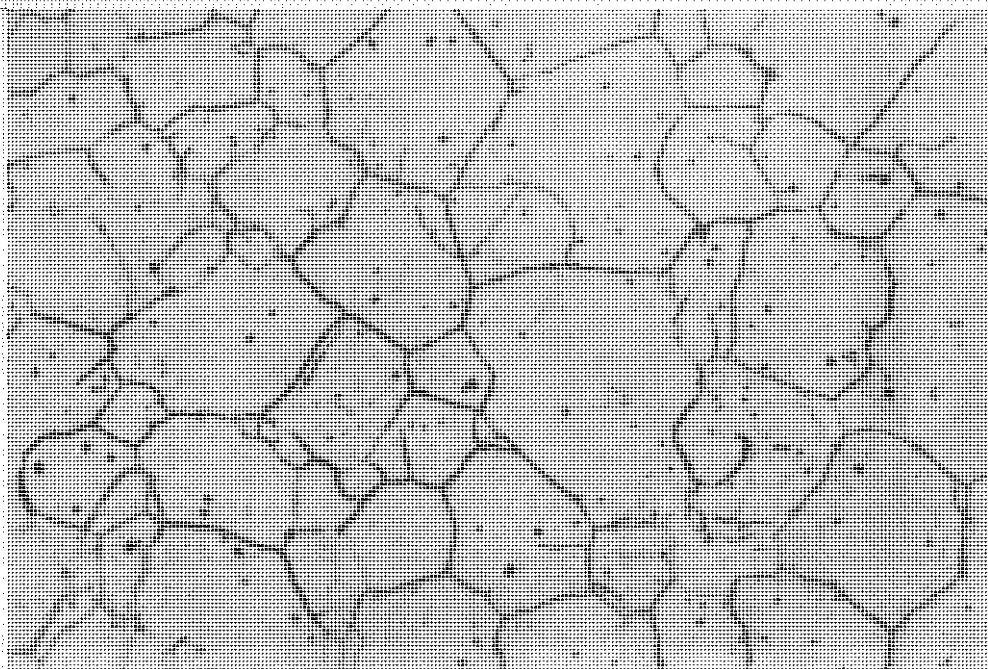


Рис. 4
Шлиф поликристалла аустенита ($\times 200$)

колебания атомов, которые усиливаются с возрастанием температуры, что существенным образом сказывается на физических свойствах кристаллов. При некоторых температурах тепловые колебания становятся настолько велики, что приводят к фазовым переходам в твердом состоянии или к плавлению. Фазовое состояние зависит, разумеется, и от внешнего давления. Свойства кристалла определяются и его электронами, т. е. электронным энергетическим спектром, взаимодействием электронов с фононами и т. д.

В кристалле, даже в условиях идеального термодинамического равновесия, имеются различные несовершенства строения — точечные дефекты, дислокации, блоки, домены (рис. 5, б, в). В реальных условиях образования, роста и «жизни» кристаллов всегда наблюдаются и локальные отклонения состава и структуры от идеальных, различного рода неравновесные субмикроскопические дефекты, включения и т. п. Анализируя понятия макроскопической однородности, анизотропии и симметрии кристалла, мы будем отвлекаться от кинетических явлений и дефектов строения и рассматривать усредненную во времени пространственную структуру кристалла.

Некоторые свойства кристаллов оказываются малочувствительными к дефектам структуры кристаллов, и их можно рассматривать в основном с позиций «идеальной» или «идеализированной» модели кристалла. Но многие свойства в большей или меньшей степени зависят от дефектов структуры, и тогда рассмотрение физических свойств будет требовать учета именно этих несовершенств, т. е. реального строения кристалла.

Отметим, что само существование поверхности кристалла влияет на его свойства, особенно если кристалл мал. Некоторые свойства массивного

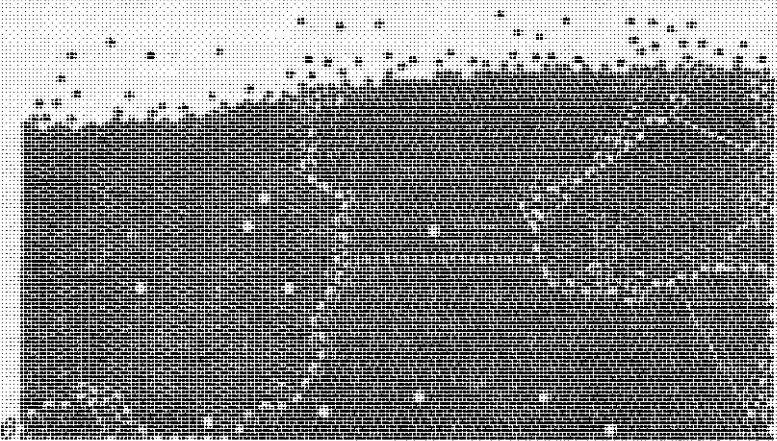
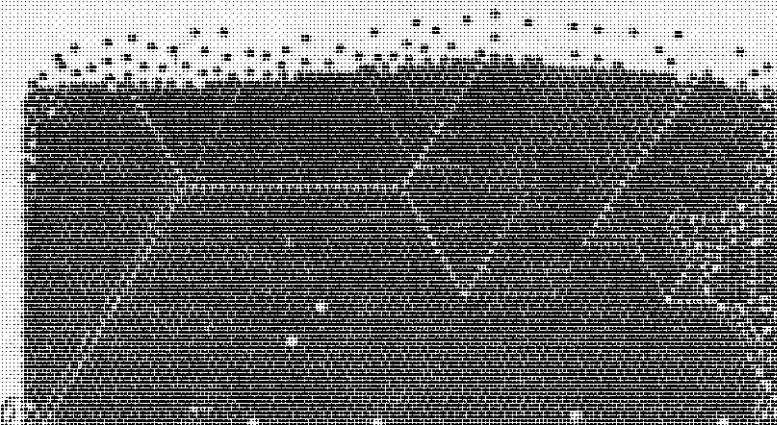


Рис. 5
 Шариковая двумерная модель кристалла
 а — совершенная решетка; б — решетка с точечными и линейными дефектами; в — зерна в поликристалле

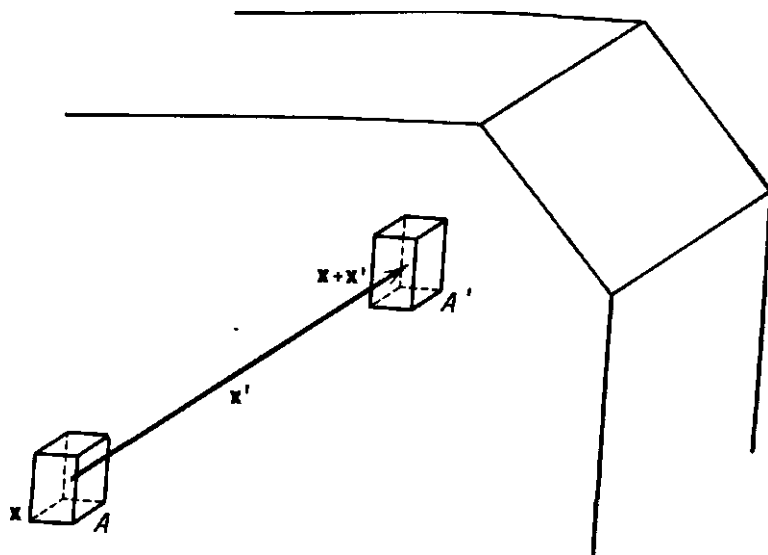


Рис. 6
Идентичность свойств
в объемах A и A'

монокристалла на поверхности и вблизи нее существенно отличны от свойств внутри кристалла. Поэтому при описании некоторых признаков кристаллического вещества отвлекаются от наличия границ и полагают его бесконечно протяженным. В других же случаях именно границы кристаллического вещества, хотя их особенности и происходят из-за его «внутренних» свойств, находятся в центре внимания.

1.2. Однородность кристаллического вещества. Понятие макроскопической однородности означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны. В каком бы месте монокристалла мы ни вырезали одинаково ориентированный образец некоторой формы и размеров (рис. 6), любые его свойства — физические (оптические, механические, тепловые и т. п.), физико-химические (растворимость поверхности, адсорбция на ней тех или иных веществ) и другие — будут одинаковы.

Интересующее нас свойство кристалла F может быть скалярным (например, теплоемкость, удельный вес), векторным (например, поляризация) или в общем случае тензорным (например, упругость).

Само понятие макроскопического измерения свойства подразумевает, что эксперимент ведется над такими длинами L , поверхностями S и объемами V кристалла, когда перестают проявляться дискретное атомное строение и микропериодичность этого строения, т. е. когда $L \gg a$, $S \gg a^2$, $V \gg a^3$, где a — наибольший из периодов решетки кристалла. Для большинства кристаллов $a \approx 10 \text{ \AA}$. Практически при всех измерениях макросвойств образцы имеют такие размеры L , что требование $L \gg a$ заведомо выполняется.

Из условия однородности кристаллического вещества следует постоянство по объему его химического состава и фазового состояния. Из какого бы микроучастка идеального кристалла (но объемом не менее V) мы ни взяли пробу, она даст тот же одинаковый результат при химическом анализе. Говоря об измерении любого свойства кристалла F — скалярного, векторного или тензорного, мы имеем в виду, что оно производится при фиксированных термодинамических условиях: давлении p , температуре T и, в общем случае, при определенных внешних воздействиях. Таким образом, понятие кристаллической однородности означает независимость любого свойства F при перехо-

де от измерения в точке $x(x_1, x_2, x_3)$ к любой другой точке $x + x'(x_1 + x'_1, x_2 + x'_2, x_3 + x'_3)$:

$$F(x) = F(x + x'), \quad (1)$$

причем подразумевается выполнение сформулированного выше условия $L \gg a$. Другими словами, однородность есть инвариантность свойств относительно произвольного переноса начала координат в кристаллическом веществе. Исключение, как мы уже говорили, представляют поверхность и прилегающий к ней слой.

Понятие макроскопической однородности позволяет рассматривать кристаллическое вещество как *непрерывное*, как однородную непрерывную среду. Такой подход чрезвычайно важен в кристаллографии, так как позволяет давать феноменологическое описание многих физических свойств кристаллов без использования представлений об их дискретном атомном строении.

Это понятие можно расширить и использовать применительно к реальному кристаллу. Тогда следует рассматривать большие, чем в идеальном кристалле, длины $L \gg b$, площади $S \gg b^2$ и объемы $V \gg b^3$, где b — среднее расстояние между дефектами того или иного рода. Это позволяет усреднить влияние дефектов. Такой подход в ряде случаев имеет смысл для объяснения и описания свойств реального кристалла.

Понятие однородности реальных кристаллов в настоящее время применяется не только в теории кристаллографии, но и имеет важное практическое содержание. Однородность почти всегда является основным критерием качества синтетических кристаллов — будь то оптические, полупроводниковые, сегнетоэлектрические или иные кристаллы. При этом в зависимости от технического назначения кристалла принимаются во внимание конкретные показатели требуемой однородности, например по примесям, блочности, дислокациям.

Отметим, что современная кристаллография обладает богатым арсеналом методов локального микроанализа состава и дефектов строения с разрешением до нескольких ангстрем, т. е. можно перейти от усредненного описания однородности при условии $L \gg b$ к локальному описанию неоднородностей на длинах $L < b$.

Понятие макроскопической однородности в том виде, как оно было изложено выше, применимо не только к кристаллам, но также и к жидкостям, аморфным телам и газам. Специфичность кристаллического вещества и отличие его от других состояний проявляются, если рассматривать его анизотропию.

1.3. Анизотропия кристаллического вещества. Мы уже отметили, что некоторые свойства кристаллов скалярны, т. е. не зависят от направления. В то же время многие свойства, например теплопроводность, диэлектрическая и магнитная восприимчивости, показатель преломления света и др., существенно зависят от направления, по отношению к которому они определены. Если воздействие на кристалл векторное и измеряемая реакция также векторная, как, например, напряженность электрического поля или индукция, то свойство, описывающее связь их (в нашем примере — диэлектрическая проницаемость), является тензорным. Этим термином означают и вектор-тензорные, и тензор-тензорные свойства.

Если свойство вещества не изменяется в зависимости от направления, или, другими словами, описание этого свойства не зависит от ориентации системы координат, то говорят, что вещество изотропно в отношении этого свойства. Так, жидкости и газы изотропны относительно всех свойств, а кристаллы изотропны в отношении лишь некоторых свойств. Если же имеется зависимость свойств от направления, то описание их зависит от ориентации системы координат.

Рис. 7

Картини распространения деформации (выявленная травлением) по плоскости (100) кристалла PbS от удара алмазным индентором ($\times 400$) (Урусовская и др., 1963)

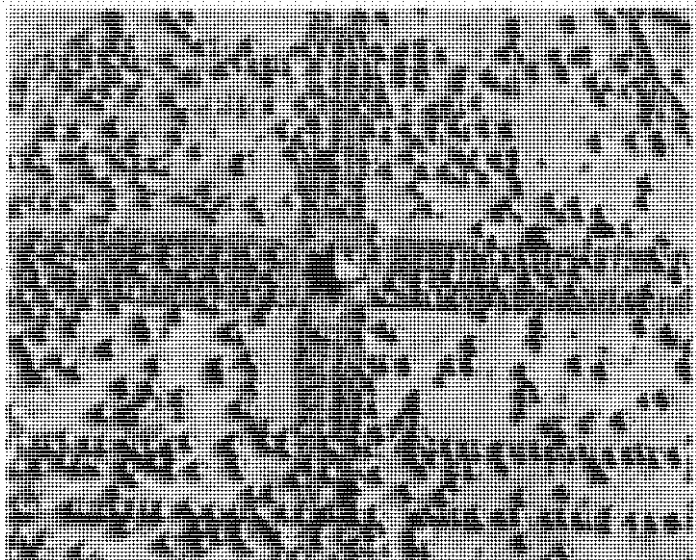
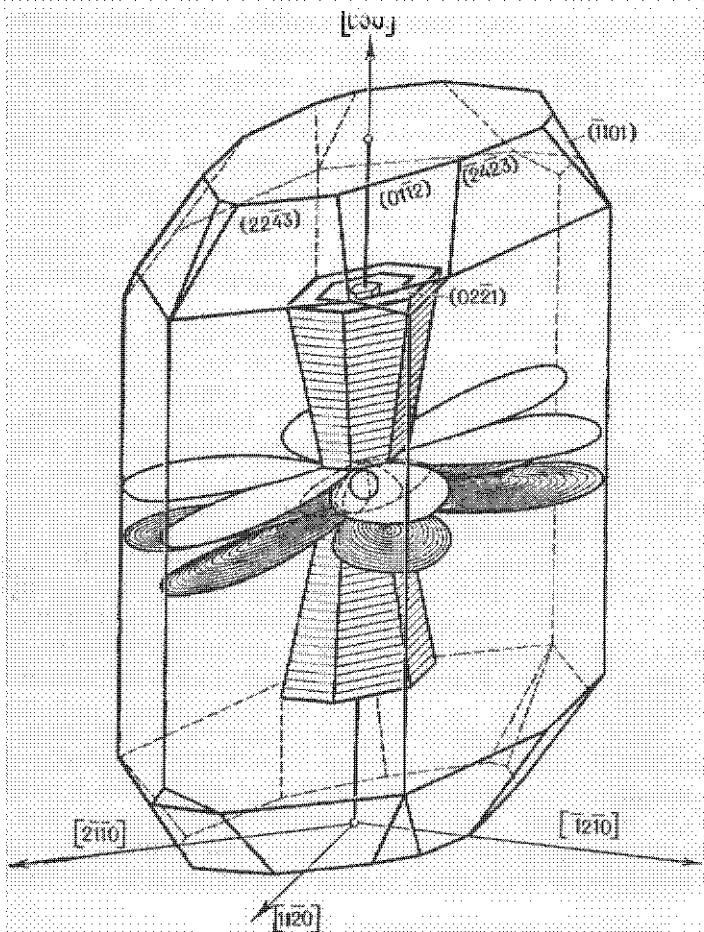
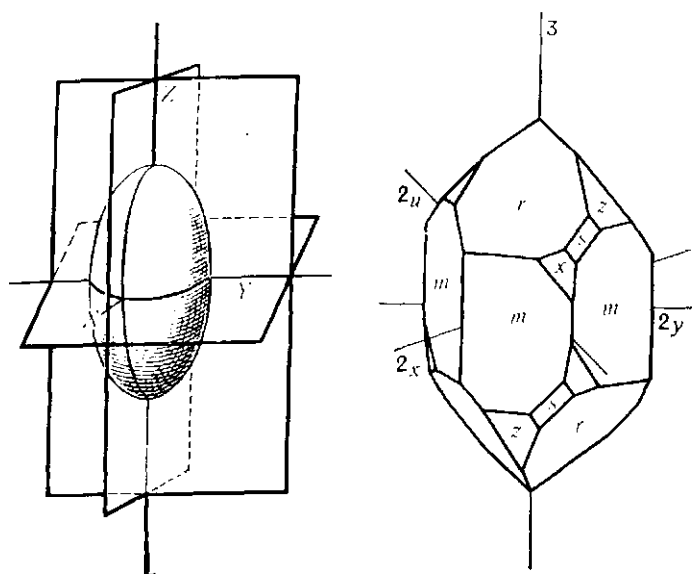


Рис. 8

Конфигурация пространственной дислокационной решетки, возникающей от локального источника напряжения в объеме кристалла юнита $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1600°C (Говернов и др., 1972)





Р и с. 9
Эллипсоид Френеля общего
вида

Р и с. 10
Идеальная форма кристалла
кварца и его оси симметрии

нат, и такая зависимость называется *анизотропией*. Все кристаллы в отношении хотя бы некоторых своих свойств обязательно анизотропны.

Анизотропия проявляется уже во внешней форме многих кристаллов, например в их удлиненности или пластинчатости. Она наглядно выявляется в механических свойствах, например в спайности — способности некоторых кристаллов легко раскалываться вдоль определенных плоскостей. Деформация кристаллов также существенно зависит от направления (рис. 7, 8).

В соответствии с принципом макроскопической однородности (1) мы можем отнести свойство F к произвольной точке. Выбрав теперь некоторое (любое) начало координат, анизотропию в простейшем случае можно описать как ориентационную зависимость свойства F , т. е. зависимость его от направления n , вдоль которого определяется свойство:

$$F(n_1) \neq F(n_2). \quad (2)$$

Обычным приемом при изучении анизотропии свойств кристаллов является вырезание из них различно ориентированных образцов, скажем брусков, параллельных изучаемому направлению n , или пластинок, перпендикулярных ему, и измерение свойств вдоль этого направления.

Наглядное описание анизотропии некоторых свойств дает построение указательных поверхностей (рис. 8, 9), величина радиус-вектора которых соответствует значению измеряемого свойства F . Изменение F в зависимости от скалярных, например термодинамических, параметров при этом может быть представлено семейством таких поверхностей для разных значений этих параметров. Можно исследовать анизотропию свойств при различного рода внешних воздействиях, например при растягивающем напряжении, наложении электрического поля, выяснить зависимость от воздействий таких свойств, как деформация, поляризация и т. п.

Отметим, что анизотропия свойственна не только кристаллам. Она сохраняется в кристаллических текстурах, присуща жидким кристаллам, природным и синтетическим полимерным веществам. Анизотропия этих веществ,

как и кристаллов, в основном определяется их атомным строением и не обязательно требует различия всех свойств во всех направлениях. Наоборот, допустимо закономерное равенство F для некоторых разных, непрерывно меняющихся или дискретных направлений. Такое равенство есть не что иное, как проявление симметрии кристаллов. Перейдем к рассмотрению этого важнейшего понятия.

1.4 Симметрия. Понятие о симметрии — одно из наиболее обобщающих фундаментальных понятий физики и естествознания в целом — пронизывает всю кристаллографию и лежит в ее основе. Симметрия — это наиболее общая закономерность, присущая строению и свойствам кристаллического вещества: она, как иногда говорят, является свойством свойств кристаллов.

Для выяснения понятия симметрии рассмотрим некоторые примеры. На рис. 10 изображена идеальная форма кристалла кварца. Его внешняя форма такова, что некоторым движением — поворотом на 120° вокруг вертикальной оси 3 — он может быть совмещен сам с собой. При этом такое движение, несмотря на то что оно произошло, фактически ничего не меняет. Суть симметрии и заключается в возможности произвести преобразование объекта, совмещающее его с собой в новом положении. Иначе это же можно сформулировать как возможность произвести преобразование системы координат объекта (в данном случае соответствующее повороту на 120°) так, что относительно новой системы он описывается точно так же, как относительно исходной.

Форму кристаллов, их структуру и свойства можно описывать функциями, зависящими от координат и (или) направлений. На рис. 9 изображен эллипсоид Френеля для двухосного кристалла. Такой эллипсоид совмещается с собой при отражении в любой из координатных плоскостей. В каждом октанте функция F , описывающая скорость распространения света в кристалле, имеет непрерывно изменяющиеся значения. Однако значения ее в определенных точках поверхности в каждом из октантов, а именно в точках, отличающихся переменной знака любой координаты, равны друг другу: $F(x, y, z) = F(\bar{x}, y, z) = \dots = F(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$.

Таким образом, конечный симметричный объект в трехмерном пространстве — это такой объект, который может быть совмещен с собой поворотами и (или) отражениями.

Из приведенных примеров мы видим, и это справедливо для понятия симметрии в самом широком смысле, что существенны не конкретные значения переменных (аргументов), для которых (симметрически) равны значения функции F , описывающей тот или иной объект, то или иное его свойство, а наличие закономерных соотношений между аргументами, определенного закона их преобразования, к которому инвариантна рассматриваемая функция. В общем виде это можно сформулировать следующим образом. Функция F симметрична, если она инвариантна к преобразованию всех или части своих переменных. Пусть $x(x_1, \dots, x_m)$ — аргументы функции F , а $x'(x'_1, \dots, x'_m), \dots, x^{(n)}(x_1^{(n)}, \dots, x_m^{(n)})$ — преобразованные аргументы этой функции. Тогда соотношения

$$F(x) = F(x') = \dots = F(x^{(n)}) \quad (3)$$

есть условия симметрии (инвариантности) функции F .

Объект (описывающая его функция) может характеризоваться несколькими разными преобразованиями или, как еще говорят, операциями симметрии. Например, кристалл кварца (рис. 10) совмещается с собой не только при повороте на 120° вокруг вертикальной оси 3 , но и при повороте на 180° вокруг трех горизонтальных осей $2_x, 2_y, 2_z$. Совокупность преобразований

симметрии любого объекта с математической точки зрения является *группой*. Преобразования симметрии могут быть и такие, при которых аргументы меняются бесконечно мало: тогда группа содержит бесконечное число операций.

Изучая симметрию объекта, мы должны иметь в виду, какую именно симметрию — каких свойств, по каким признакам (которые описываются соответствующими переменными), мы рассматриваем. Относительно различных свойств и на разном уровне рассмотрения — макроскопическом или микроскопическом, чисто геометрическом или физическом, в статике или динамике — объект может иметь различную симметрию и описываться различными группами симметрии. При этом имеется определенная соподчиненность, иерархия соответствующих групп симметрии.

С точки зрения симметрии можно сформулировать понятие кристаллической однородности и анизотропии. Однородность — независимость свойств кристаллического вещества от выбора точки измерения — с позиций симметрии является инвариантностью по отношению к произвольному, параллельному себе его перемещению. Анизотропия же кристаллов — зависимость свойств от направлений — сама проявляется в рамках симметрии: функции, описывающие свойства, сами являются симметричными.

Таким образом, кристаллическое вещество по своим макроскопическим признакам можно определить как однородную анизотропную симметричную среду.

1.5 Ограничение кристаллов. Кроме «внутренних» свойств однородности и анизотропии кристаллическое вещество обладает еще одним наиболее наглядным макроскопическим свойством: кристаллы в процессе роста при равновесных условиях приобретают естественную форму многогранников с плоскими

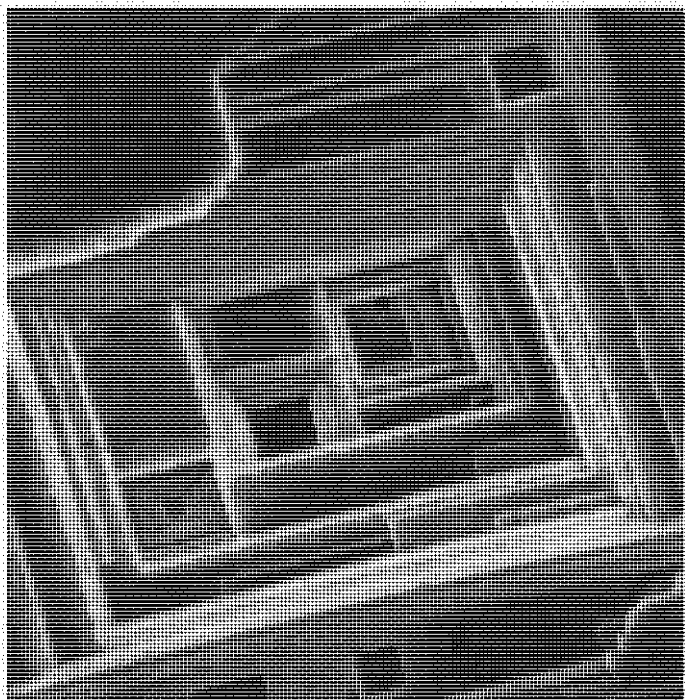


Рис. 11
Фигуры искажения на поверхности сдвига. Куте (х 1900)
(Kutina et al., 1972)

гранями (см. рис. 1 — 3). Подобные же правильно ограниченные поверхности возникают и в процессах, обратных росту, — при растворении или испарении кристаллов (рис. 11).

Рассматривая это макроскопическое свойство, мы совершаем переход от кристаллического вещества как непрерывной среды к кристаллическому индивидууму — конечному телу, построенному из такого вещества. Здесь существенную роль играет взаимодействие поверхности кристалла с внешней средой, из которой он образовался или в которую был перенесен.

Нужно отметить, что ограничение кристаллического индивидуума происходит в рамках выполнения принципов однородности, анизотропии и симметрии, но не есть их следствие. Как и эти принципы, ограничение представляет собой проявление правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества.

Первый закон ограничения кристаллов — закон постоянства углов. Он гласит: углы между соответственными гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этих кристаллов. Этот закон был впервые сформулирован датским ученым Н. Стеноном в 1669 г. на примере кристаллов двух веществ — кварца и гематита. Справедливость его для кристаллов всех веществ была установлена значительно позднее — в 1783 г. французским ученым Ж. Б. Ромэ де Лилем.

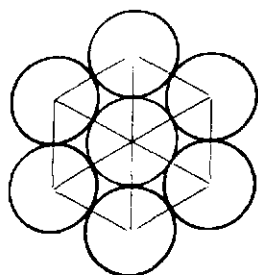
В 1784 г. французский кристаллограф аббат Р. Ж. Гаюи нашел второй основной закон ограничения кристаллов — закон рациональных параметров. В качестве трех координатных осей кристалла можно выбрать по определенным правилам некоторые его ребра. Как показали измерения, взаимные наклоны граней таковы, что отрезки, отсекаемые гранями на осях кристалла, относятся как целые числа, т. е. эти отрезки могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц. Но наличие осевых единиц в трех направлениях непосредственно приводит к выводу о трехмерной микропериодичности строения кристаллов, наличия у них решетки, что определяет ограничение и другие макроскопические свойства кристаллов.

Мы рассмотрели общие макроскопические характеристики кристаллического вещества. Замечательным историческим фактом является то, что совокупность этих характеристик привела кристаллографов еще до появления методов изучения атомного строения к заключению о том, что для микроструктуры кристаллов характерна трехмерная пространственная периодичность укладки образующих их микрочастиц.

2. Микроструктура кристаллического вещества

2.1. Пространственная решетка. Высказывания, намечающие идеи о том, что форма кристаллов может быть объяснена регулярной укладкой мельчайших частиц, имеющих форму шариков или эллипсоидов, встречаются уже у В. Г. Волластона, Р. Гука, Х. Гюйгенса, М. В. Ломоносова.

М. В. Ломоносов занимался явлениями растворения и кристаллизации солей, изучал и классифицировал кристаллы минералов. В диссертации «О рождении и природе селитры» (1749) он дает схему расположения начальных частиц вещества — корпускул (рис. 12) и пишет: «Если мы предположим, что так составленные частицы селитры имеют сферическую форму, к каковой но большей части стремятся мельчайшие природные тела, собирающиеся в кучу, то будет очень легко объяснить, почему селитра вырастает в шестигранные кристаллы».

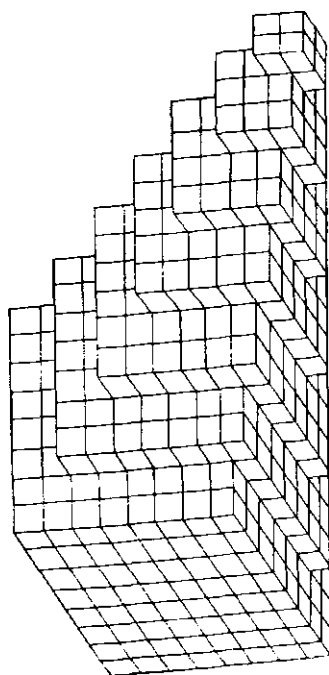


Р и с. 12
Строение кристаллов селитры
по М. В. Ломоносову

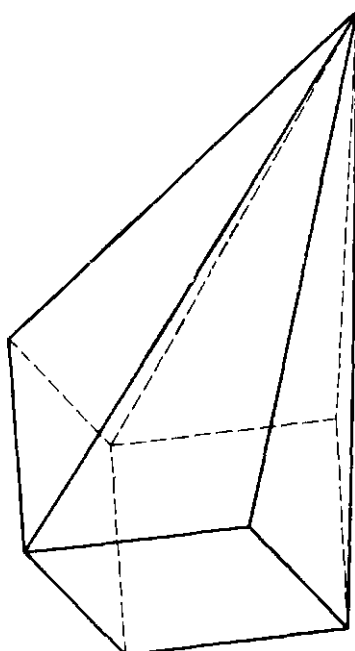
Объяснение наличия разнообразных граней на кристаллах дал Р. Ж. Гаюи, исходя из закона рациональности параметров. Согласно этому закону микроструктура кристаллов периодична и характеризуется осевыми единицами периодичности a , b , c . Отношение этих единиц можно пайти из измерений межграных углов. На осевых единицах — единичных ребрах — можно построить элементарный параллелепипед. Гаюи предположил, что такую форму и имеют «молекулы» кристалла. Физический довод к существованию таких микропараллелепипедов он видел в явлении спайности. Например, кальцит хорошо раскалывается по координатным ромбоэдрическим граням. Дробя кальцит на все более мелкие ромбоэдры, рассуждал Гаюи, можно дойти до мельчайших элементарных фигур этой формы. Ими, как нетрудно понять, можно заполнить пространство без промежутков и построить кристалл, ограниченный координатными гранями. В то же время из ступенек с разным числом в них молекул можно получить и все другие грани (рис. 13). «Микрошероховатость» некоординатных граней при этом не имеет значения, поскольку она не может наблюдаться макроскопически.

Правильным в этой теории явилось фундаментальное представление о трехмерной пространственной периодичности укладки частиц в кристалле.

a



b



Р и с. 13
Сложение кристалла из «параллелепипедальных молекул» (а) и образование некоординатных граней (б) по Гаюи

Рис. 14
Пространственная решетка

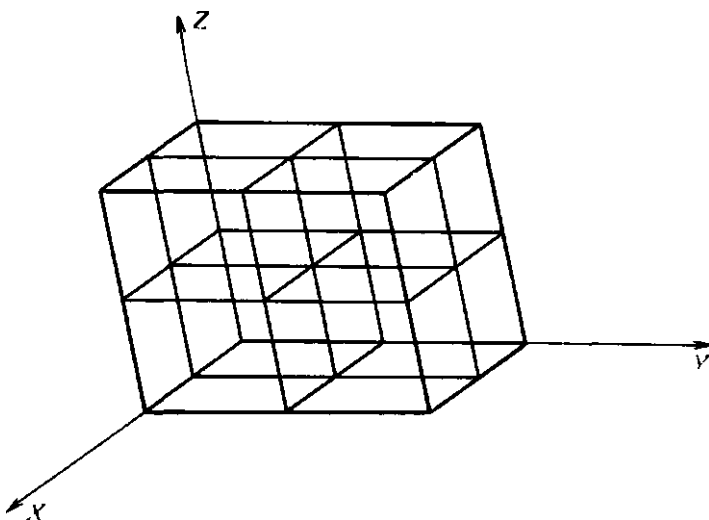
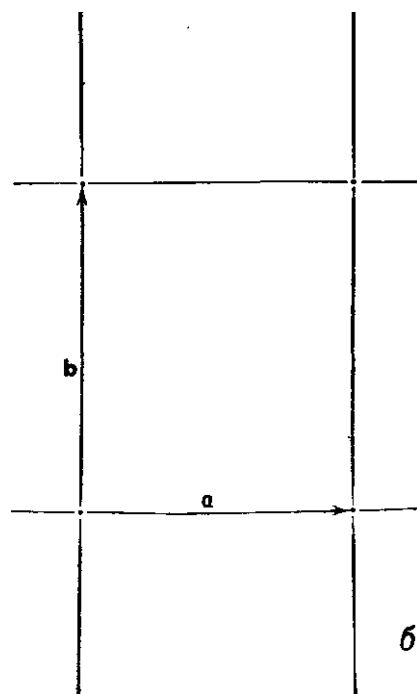
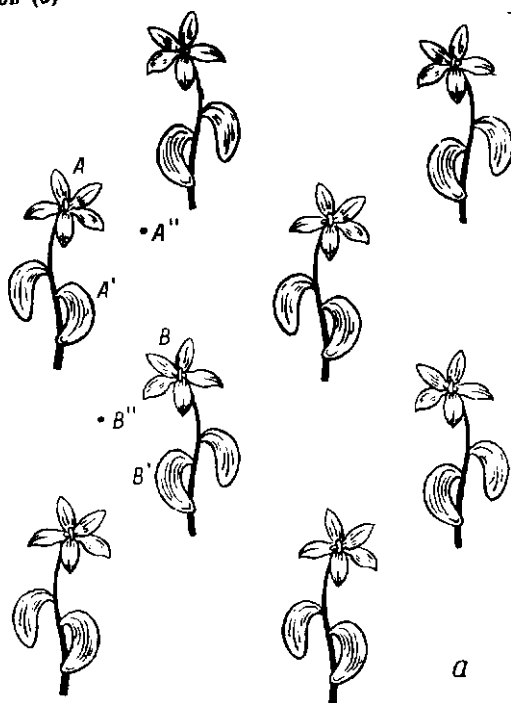


Рис. 15
Двумерный периодический узор (а) и соответствующая ему двумерная решетка — система параллельных переносов (б)



Вывод о наличии многогранников, выполняющих пространство без промежутков, по физическому содержанию был ошибочным. Однако он положил начало развитию некоторых важных формально-геометрических представлений в кристаллографии.

Действительно, многогранная или любая другая «форма» микрочастиц, образующих кристалл, несущественна для объяснения законов геометрической кристаллографии. Существенно лишь то, что расположение любых таких частиц подчиняется закону трехмерной пространственной периодичности. Таким образом, возникло представление о трехмерной пространственной решетке кристаллов, простейшим геометрическим образом которой является трех-

мерно-периодическая система точек (рис. 14). Элементарный параллелепипед (элементарная ячейка), трехмерным повторением которого и образуется вся кристаллическая структура, может содержать различное количество атомов — от одного до миллионов, причем расположение атомов в ячейке само может характеризоваться той или иной симметрией.

Следует подчеркнуть, что пространственная решетка не есть просто система точек — «узлов», в которых, скажем, расположены те или иные атомы или молекулы. Она является геометрическим образом симметрических операций дискретных переносов — трансляций. Поясним это на примере двумерной картины обоев (рис. 15, а) и соответствующей ей решетки с периодами a и b (рис. 15, б). На рис. 15, а нет никаких избранных точек, но если наложить в параллельном себе положении решетку на любую из них, скажем на центр цветка A , или краешек листа A' , или точку A'' в пустом месте между цветками, во всех случаях она покроет одинаковые, равные физически и геометрически, в смысле окружения, точки.

Точно так же и трехмерная периодическая пространственная система точек при «наложении» ее на кристаллическую структуру «вырежет» из последней симметрически равные точки — будь это центры атомов одного сорта, центры атомов другого сорта, любая точка между любыми атомами и т. п. Поэтому иногда говорят, что кристалл «находится в состоянии решетки».

Разумеется, симметрия кристаллического вещества не исчерпывается только трансляционной симметрией и бывает намного богаче. На рис. 15, а есть другие цветки B , симметричные первым A (любой точке A есть симметрично равная точка B), но A и B не связаны трансляциями, показанными на рис. 15, б, и в то же время все B (так же как и все A) связаны этими трансляциями друг с другом.

Нужно остановиться на широко используемом в литературе по кристаллографии, физике твердого тела и по другим дисциплинам термине «решетка». В строгом смысле термин «кристаллическая решетка» фактически совпадает с термином «пространственная решетка» и означает трехмерную периодичность, присущую атомному строению кристаллов вообще. Так в основном будем его использовать и мы. Между тем во множестве книг и статей этот термин употребляют в более широком смысле — им определяют кристаллическую структуру вообще. Например, говорят об энергии решетки, динамике решетки, о решетке как о конкретной структуре того или иного химического соединения: «кристаллическая решетка алмаза, ..., каменной соли». Нужно помнить об отличии этих толкований. Для описания атомного строения конкретных соединений и их модификаций мы будем использовать термин «кристаллическая структура».

2.2. Экспериментальные свидетельства существования кристаллической решетки. Закон рациональных параметров и развитие представлений об атомизме не оставляли сомнений в том, что кристаллы представляют трехмерно-периодическую укладку атомов. Возможные группы симметрии атомной структуры кристаллов — 230 пространственных групп — были теоретически выведены Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом в 1890 г. Однако первым прямым доказательством существования пространственной решетки стало явление дифракции рентгеновских лучей, открытое М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом в 1912 г.

Природа этих лучей в то время не была известна. Лауэ предположил, что рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами с длиной волны, во много раз меньшей длины волны видимого света. С другой стороны, из химических данных, данных о молярных объемах и т. п. было ясно, что

Рис. 16

Одна из первых рентгенограмм Лауэ, Фридриха и Книппинга (цинковая обманка) (Friedrich с. п., 1913)

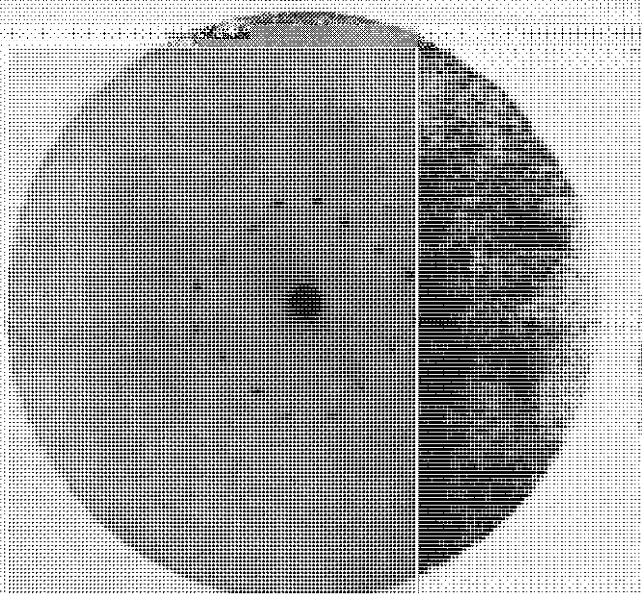
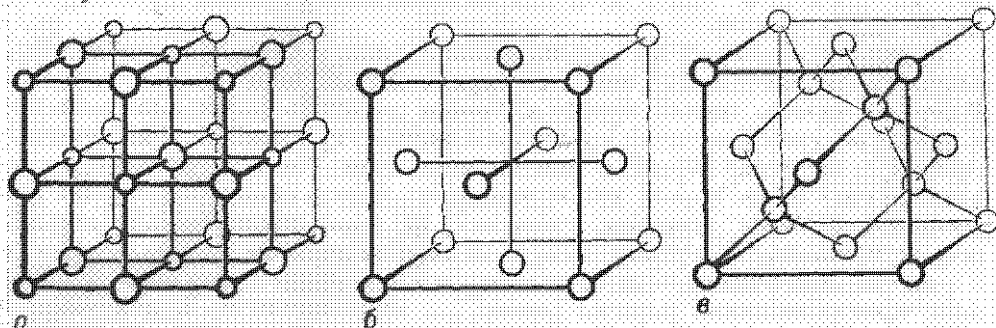


Рис. 17.

Структуры каменной соли (а), меди (б), алмаза (в)



расстояния между атомами в конденсированных системах составляют несколько ангстрем и, возможно, это величины того же порядка, что и длина волны рентгеновских лучей. Если кристалл является трехмерной периодической структурой, то он, подобно оптической дифракционной решетке, должен представлять собой естественную трехмерную дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Опыт блестяще подтвердил это предположение. На рис. 16 приведен результат одного из первых экспериментов Лауэ, Фридриха и Книппинга. Вскоре В. Г. Брэгг в Англии и независимо от него Г. В. Вульф в России вывели основную формулу отражения рентгеновских лучей от кристаллов. В 1913—1914 гг. В. Г. и В. Л. Брэгги на основании рентгеновских экспериментальных данных, используя предложенные в то время У. Барлоу модели укладки атомов в простейших соединениях, произвели первые структурные расшифровки — NaCl, Cu, алмаза и др. (рис. 17).

К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа, а также с помощью других дифракционных методов — электронографии и нейтроно-

графии — определено атомное строение нескольких десятков тысяч неорганических и органических соединений.

Электронная микроскопия позволяет получать изображения объектов с разрешением до нескольких ангстрем и непосредственно наблюдать картину расположения крупных молекул или группировок атомов в кристаллических структурах, укладку крупных частиц в разных гранях кристалла (рис. 18).

Отдельные атомы в некоторых простейших кристаллических структурах металлов непосредственно визуализируются методом электронной или ионной проекции. К поверхности монокристалла, которому придана форма острия, прикладывают высокое напряжение. Атомы при этом становятся центрами электронной или ионной эмиссии; геометрия испускаемых пучков такова, что они проектируют на экран непосредственно расположение атомов. На картинах такого рода (рис. 19) видна укладка атомов в разных гранях и микроступенчатость граней.

Таким образом, гипотеза о трехмерной периодичности укладки атомов в кристаллах теперь стала привычным фактом физического знания, который служит фундаментальной основой всех представлений о кристаллах, исходной предпосылкой теории твердого тела.

2.3. Обоснования принципа микропериодичности. В чем же заключаются физические причины того, что строение твердого тела в кристаллическом состоянии всегда характеризуется трехмерной периодичностью?

Отметим прежде всего, что кристаллы, как и жидкости, являются конденсированными системами, атомы в них «касаются» друг друга. Такие системы образуются вследствие того, что силы взаимодействия между атомами на расстояниях более 3—4 Å есть силы притяжения. Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$ между атомами для всех видов химической связи описывается кривой, форма которой приведена на рис. 20, ее минимум находится в интервале расстояний между атомами 1,5—3,5 Å. На расстояниях 1—2 Å притяжение заменяется резким отталкиванием.

С другой стороны, атомы в кристалле находятся в состоянии тепловых колебаний. Кинетическая энергия колебания частиц с массой m равна $p^2/2m$ (p — импульс). Если эта энергия превысит $U(r)$, то силы связи будут преодолены. Таким образом, условие существования конденсированной системы и, в частности, кристалла может быть записано как

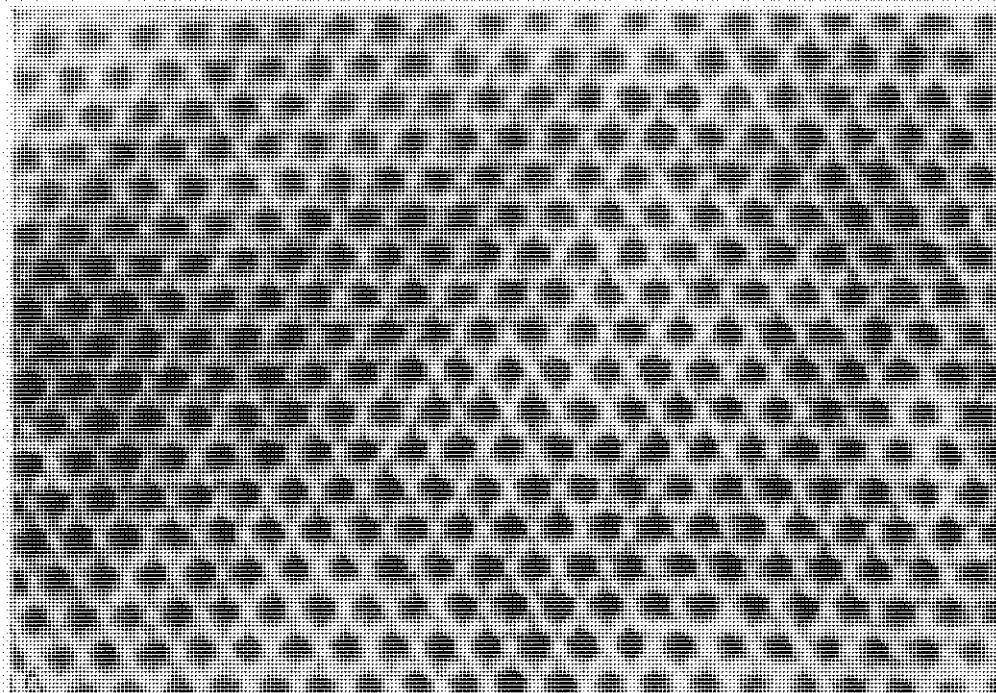
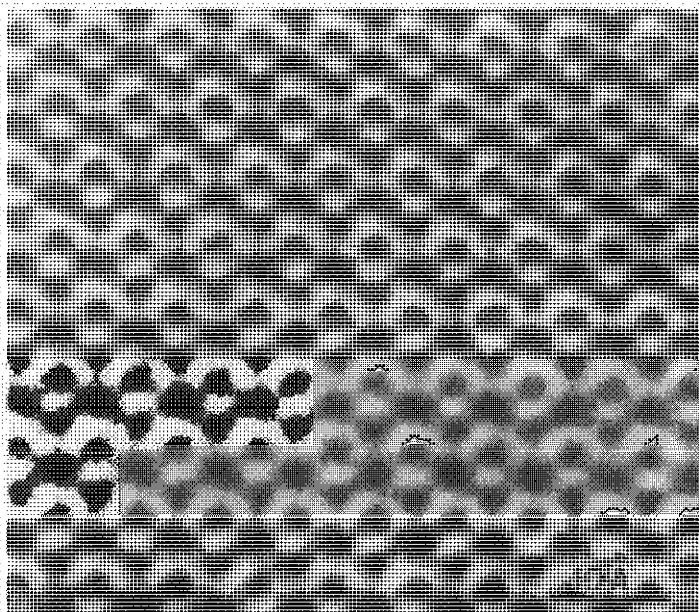
$$p^2/2m < U(r). \quad (4)$$

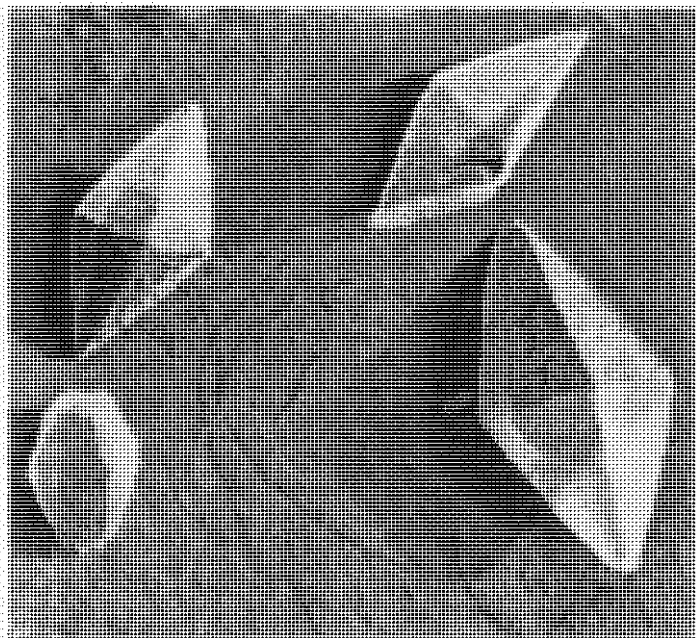
Условие (4) справедливо и для жидкости. Однако характер упорядоченности атомов при переходе от кристалла к жидкости резко меняется, и это связано с тем, что с возрастанием импульсов средние расстояния между атомами растут, они все чаще оказываются на дальнем крае минимума кривой $U(r)$. В жидкости статистически образуются некоторые преимущественные взаимные конфигурации атомов, однако они все время разрушаются тепловым движением, и упорядоченность тем ниже, чем выше температура. При абсолютном нуле, когда существуют лишь нулевые колебания атомов, все фазы являются кристаллическими, исключение представляет лишь квантовая жидкость — гелий. Понятно, что в твердом теле амплитуда колебаний атомов меньше межатомных расстояний, иначе они перевесили бы процессы свободного перераспределения — миграции атомов, которые являются определяющими в жидком состоянии, но как флуктуации, вообще говоря, могут быть и в кристаллах.

Нужно отметить, что при наличии внешнего давления фазовые состояния сдвигаются в сторону конденсации и кристаллизации, и могут быть закристал-

Рис. 18
Электронно-микроскопиче-
ские фотографии некоторых
кристаллов

- а — изображение структуры
кристалла алюмо-нитри-
дного граната в проек-
ции на плоскость (111)
(Романский, Захаров,
1977);
- б — белок каталаза (видна
узловатая монокри-
сталлическая решетка,
 $\times 5 \cdot 10^4$) (Найтингейл и
Др., 1967);
- в — отдельные кристаллы ми-
кроорганизмов *Bacillus*
thuringiensis ($\times 70000$)
(Happay, Filz-James,
1955)

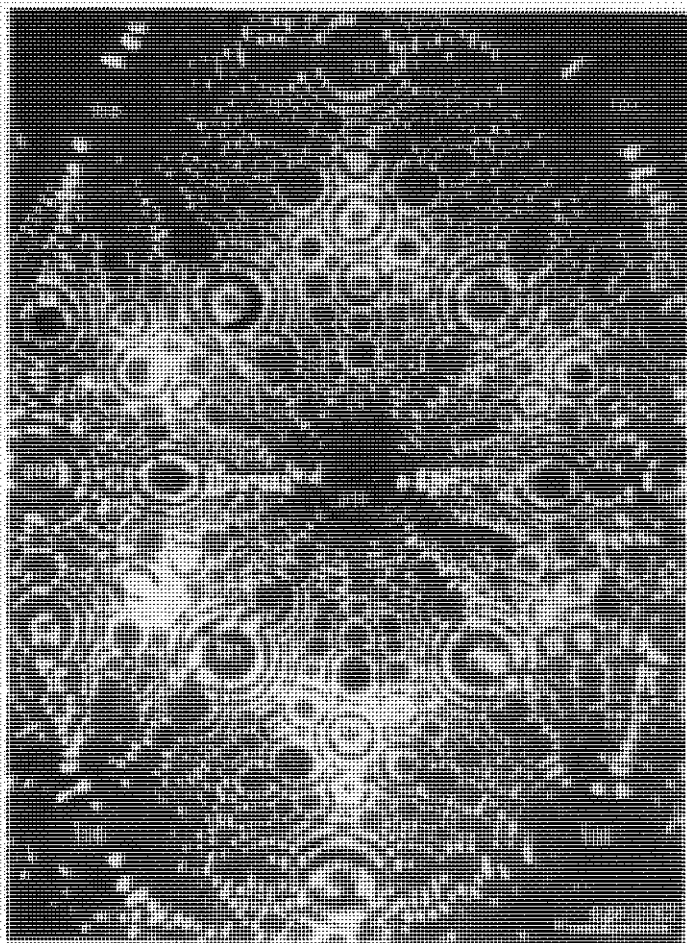




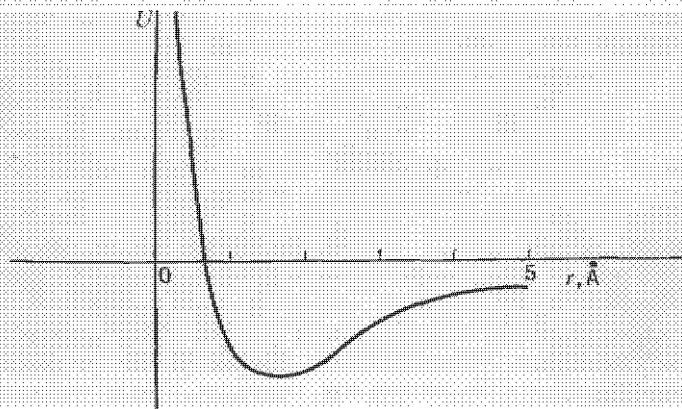
лизованы вещества, взаимодействие между атомами которых описывается $U(r)$ без минимума. Действие давления аналогично увеличению сил притяжения и противоположно действию температуры.

Простейший подход к объяснению периодичности атомной структуры кристаллов заключается в рассмотрении плотных упаковок частиц. Наличие «сильного отталкивания на малых расстояниях» можно интерпретировать как «взаимонепроницаемость» атомов, что позволяет моделировать их шариками, а силы притяжения заменить обобщающим воздействием, например в поле силы тяжести. Двумерные модели такого рода (см. рис. 5, а) дают правильную, дважды периодическую структуру — плотную упаковку шариков. Следовательно, минимум потенциальной энергии в простом случае одинаковых притягивающихся шариков эквивалентен геометрическому условию их наиболее плотной упаковки, а такая упаковка в двумерном случае обладает двумерной периодичностью.

Трехмерная плотная упаковка получится, если накладывать друг на друга двумерные плотноупакованные слои так, чтобы шарики следующего слоя ложились на промежутки между шариками предыдущего слоя. Возможно множество вариантов структуры совокупности таких слоев. Один из них периодичен в третьем направлении, т. е. действительно моделирует трехмерно-периодическую структуру, но другие такой периодичности не имеют. Таким образом, сам по себе принцип плотнейшей упаковки одинаковых шариков не обязательно ведет к трехмерной периодичности, хотя и допускает таковую. Можно рассматривать упаковку шариков неодинакового размера, а также укладку более сложных фигур, например эллипсоидов или вообще выпуклых фигур произвольной формы. И здесь мы придем лишь к качественным или полуквантитативным выводам, поддерживающим концепцию трехмерной периодичности, но не доказывающим ее.



Р и с. 19
Изображение расположения
атомов полония на по-
верхности кристаллического
острия, полученное методом
электронной проекции (Nishikawa,
Muller, 1964)



Р и с. 20
Вид кривой потенциальной
энергии межатомного взаи-
модействия

В общем виде задача нахождения равновесной конфигурации большого числа частиц n (для кристалла $n \rightarrow \infty$) является предметом термодинамики и статистической механики.

Свободная энергия F системы частиц определяется ее внутренней энергией U и энтропийной частью TS (T — абсолютная температура, S — энтропия)

$$F = U - TS. \quad (5)$$

Минимум F соответствует наиболее устойчивому состоянию системы и определяет ее конфигурацию. Система из n частиц характеризуется $6n$ параметрами (координатами и импульсами) и потенциалами взаимодействия, которые определяют внутреннюю энергию U . В низшем энергетическом состоянии, при абсолютном нуле, $F = U$ и состояние определяется минимумом внутренней энергии, зависящим только от координат.

Многообразие типов сил, действующих между атомами, громадное разнообразие конкретных кристаллических структур, многие из которых состоят из нескольких сортов атомов в сложных количественных соотношениях, позволяют заключить, что трехмерная периодичность в твердом состоянии должна предопределяться самыми общими факторами, а ее возникновение есть закон природы.

Для объяснения этого можно исходить из следующего обстоятельства: минимум энергии системы в целом соответствует минимуму энергии ее отдельных частей с учетом взаимодействия этих частей друг с другом. При этом состояние системы при $T = 0$ должно быть единственным.

Рассмотрим находящуюся в равновесном состоянии равномерно перемешанную совокупность очень большого («бесконечно большого») числа атомов, химический состав которой соответствует некоторому соединению. Выберем из всего объема этой совокупности некоторый конечный малый объем A , и такой, чтобы в нем были представлены в соответствующих отношениях все атомы нашей системы. Ввиду того что межатомные силы в основном короткодействующие, конфигурация, соответствующая минимуму энергии, будет достигаться в объеме A , сравнимом с общим объемом атомов одной или нескольких «формульных единиц» данного вещества.

Если выбрать объем A' согласно тем же условиям в другом, произвольном месте, то и в A' должно достигаться такое же расположение атомов, поскольку именно оно отвечает минимуму энергии. Расположение атомов в A' должно быть во всех отношениях тождественно расположению в A , причем не только по отношению к атомам самих этих объемов, но и по отношению ко всей системе в целом и, в частности, атомов объема A' к атомам объема A и наоборот. В сущности достаточно сказать, что в объеме A' имеется точка, во всех отношениях одинаковая некоторой точке объема A , и поскольку A' можно выбирать в разных местах, то таких точек будет сколько угодно.

Мы видим теперь, что есть геометрический эквивалент физического требования минимума энергии системы. Он заключается в том, что система должна быть однородной и симметричной; некоторые минимальные группировки атомов должны все переводиться друг в друга операциями симметрии, они же, эти операции, должны преобразовывать всю систему в себя. Поскольку общее число атомов в системе бесконечно, то это возможно только при наличии операций симметрии бесконечного порядка, т. е. таких, которые бесконечно размножают некоторую минимальную группировку атомов.

Одна из операций симметрии бесконечного порядка — это бесконечно малые смещения или повороты. Однако атомы или их группировки конечны по своим размерам, и поэтому указанные операции к ним неприменимы. Дру-

гими словами, геометрическое условие симметрического равенства в системе из бесконечного числа частиц должно включать понятие дискретности, атомизма вещества вообще и кристаллического в частности, поскольку не все точки вещества одинаковы — конечны и различны разные атомы, центр и периферия данного атома и т. п.

Операцией симметрии бесконечного порядка, обеспечивающей дискретность, является операция дискретных, бесконечно повторяющихся переносов — трансляций. Поскольку рассматриваемая нами конденсированная система протяженна во всех трех измерениях, она будет трехмерно-периодической, т. е. будет кристаллической.

Наинизшее энергетическое состояние при $T = 0$, которое и есть решетка, является единственным. Действительно, согласно третьему принципу термодинамики энтропия $S = 0$ при $T = 0$, причем, поскольку $S = \ln n$, состояние при $T = 0$ единственно.

Таким образом, термодинамический принцип минимума энергии системы из бесконечного числа дискретных частиц может быть реализован только в рамках принципа симметрии и конкретно в рамках трехмерно-периодической трансляционной симметрии. При $T > 0$ в выражение (5) начинает давать вклад член TS и число состояний возрастает. Однако принцип трансляционной симметрии обеспечивает до некоторых температур минимум выражения (5), поскольку атомы колеблются около положений равновесия. При этом тепловые движения их взаимозависимы, их колебания реализуются в форме плоских волн, которые с квантовомеханической точки зрения являются квазичастицами возбуждения — фононами. Кристалл характеризуется энергетическим спектром элементарных возбуждений. При повышении температуры уровень возбуждений кристалла определяется числом квазичастиц, находящихся в определенном энергетическом состоянии. Соответственно энергетический спектр имеет фононную, электронную и другие ветви.

Следовательно, концепция ансамбля притягивающих частиц, несмотря на наличие теплового движения, позволяет понять возникновение трехмерной периодичности, которая в то же время придает самому тепловому движению специфический характер «решеточных» колебаний.

При повышении температуры тепловое движение все более расстраивает данную решетку, результатом чего может являться фазовый переход в иную структуру или плавление вблизи границ, даваемых условием (4).

Таким образом, принцип микрооднородности кристаллического вещества содержит как принцип симметрии — в кристаллическом веществе бесконечное число симметрично равных точек, так и принцип дискретности — не все точки кристаллического вещества одинаковы. Эти принципы осуществляются одновременно только в рамках трехмерной трансляционной симметрии (см. гл. II, § 4, 8).

Отсюда следует и принцип макроскопической однородности. Действительно, макроскопические явления и измерения, например оптические, когда длина волны во много раз превышает периоды решетки, или механические, когда результат определяется взаимодействием большого числа атомов в образце, захватывают объем кристалла, содержащий громадное количество элементарных ячеек; причем в той или иной форме происходит усреднение, в результате которого и оказывается возможным рассматривать кристаллическое вещество как однородную непрерывную среду.

Из неравноценности направлений в пространственной решетке вытекает макроскопический принцип анизотропии. Наконец, микросимметрия па-

ходит свое макроскопическое выражение в симметрии внешней формы кристаллов и их свойств.

Отметим, наконец, что энергетическая выгодность возникновения трехмерной периодичности настолько велика, что решетка «терпит» в себе самые разнообразные точечные, линейные и другие дефекты (см. рис. 5, 6) вплоть до макровключений. Интересно, что в ряде случаев многие дефекты сами стремятся к некоторому упорядоченному периодическому расположению с большими периодами, как бы «модулирующими» кристаллическую решетку. По-видимому, и здесь проявляется энергетическая выгодность периодичности, выявляющаяся уже не на «атомном», а на субмикроскопическом уровне.

Стремление к конденсации и кристаллизации обнаруживается и на более глубоком уровне организации вещества. Упорядочено расположение нуклонов в ядрах. Не исключено, что в сверхплотных состояниях вещества, например в нейтронных звездах, имеется кристаллическая упорядоченность. Разумеется, здесь необходимо квантовомеханическое рассмотрение так же, как, впрочем, и для некоторых атомных кристаллов, например «квантовых» кристаллов твердого гелия, существующих вблизи $T = 0^\circ\text{K}$ и при давлениях более 30 бар.

Кристаллическая решетка содержит теоретически бесконечное, а практически очень большое число атомов. Вместе с тем при зарождении кристаллов сначала происходит соединение небольшого числа атомов. Возникает вопрос, являются ли взаимные конфигурации, образующиеся при соединении малого числа атомов, идентичными тем, в которых эти же атомы находятся в решетке при тех же условиях (термодинамических и взаимодействия со средой). По-видимому, в общем случае это не обязательно. Энергетические расчеты и некоторые экспериментальные данные показывают, что равновесные конфигурации для ансамбля из небольшого числа атомов могут быть иными, чем в кристалле, в частности они могут обладать икосаэдрической симметрией, запрещенной в решетке. Кроме того, расстояния между ближайшими парами атомов в молекулах и ансамблях из малого числа атомов, как правило, меньше, чем в решетке. Все это означает, что кристалл становится таковым лишь при наличии некоторого минимального числа, по-видимому, около нескольких десятков, атомов (молекул) данного вещества.

3. Структурные характеристики конденсированных фаз

Рассмотрим теперь основные принципы строения конденсированных фаз вообще, некоторые из которых, как, например, аморфные твердые тела и многие полимерные вещества, не обладают пространственной решеткой. Действительно, если мы утверждаем, что равновесное состояние твердого тела есть кристаллическое состояние, как же тогда объяснить существование аморфных и стеклообразных тел? ¹

Ответ на этот вопрос достаточно прост: аморфное состояние не есть равновесное, оно возникает в результате кинетических факторов и со структурной точки зрения эквивалентно жидкому состоянию. Но это — переохлажденная жидкость с громадной вязкостью, так что времена релаксации —

¹ Термины «аморфные» и «стеклообразные» тела со структурной точки зрения равноценны, хотя термин «стекла» в исторически сложившемся понимании применяется к аморфным телам высокой твердости. Существует точка зрения, что стекла являются поликристаллическими телами из очень малых кристалликов, возможно, разных сосуществующих фаз.

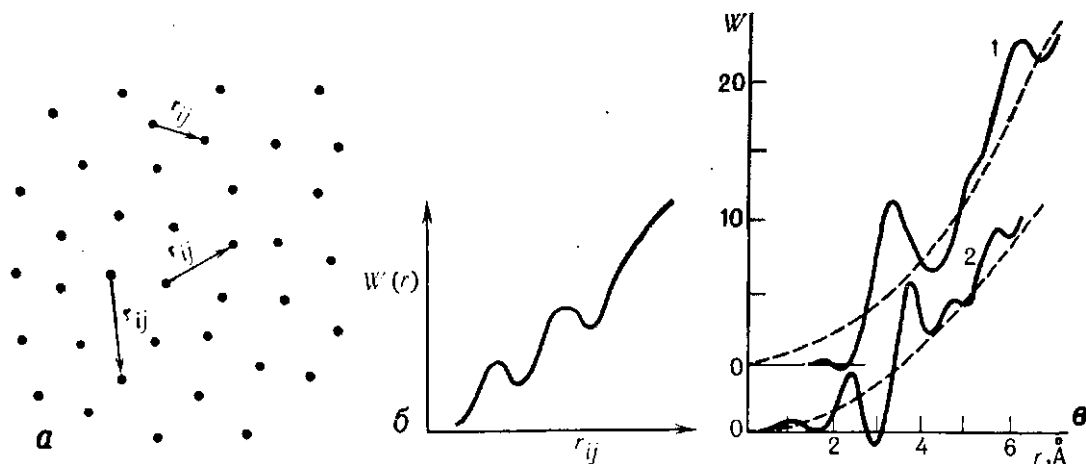


Рис. 21

К анализу функции радиального распределения

a — двумерная схема расположения атомов; *б* — частота появления определенных межатомных расстояний; *в* — экспериментальные кривые $W(r)$ для жидкого олова (1) и аморфного селена (2). Штриховая линия — распределение средней атомной плотности, т. е. функция $W(r)$ в отсутствие ближнего порядка (Скрышевский, 1971)

перестройки в равновесную кристаллическую структуру за счет диффузионных тепловых смещений атомов — очень велики и часто практически бесконечны. Иногда процессы перехода можно наблюдать, например явление «расстекловывания», т. е. кристаллизации некоторых стекол.

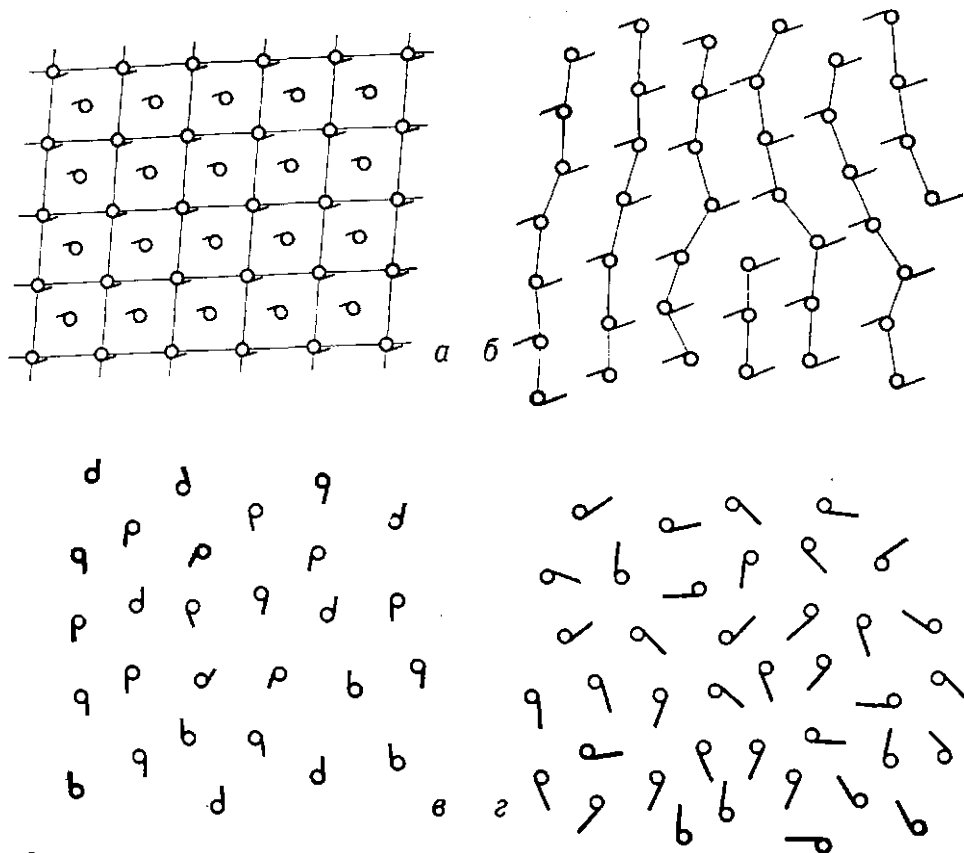
Кристаллические структуры часто определяют как системы с «дальним порядком». Действительно, зная строение элементарной ячейки кристалла, мы в силу трехмерной периодичности (см. рис. 14) тем самым знаем укладку атомов в любой другой ячейке и взаимное расположение атомов всей структуры в целом — каждого ее атома относительно любого другого, расположенного сколь угодно далеко.

Жидкости и аморфные тела не имеют дальнего порядка. В то же время им присущ статистический ближний порядок (рис. 21, *a*). Если мы возьмем любой из атомов такой системы, то расположение атомов вокруг него можно охарактеризовать функцией радиального распределения $W(r)$ (рис. 21, *б*). Эта функция определяет вероятность встретить атом того или иного сорта, находящийся на расстоянии r от данного, в частности число ближайших соседей и расстояние до них. Статистически число ближайших и следующих соседей не обязательно должно быть целым; расстояния между атомами не фиксированы строго, но максимумы функций распределения указывают наиболее часто встречающиеся расстояния (рис. 21, *в*). Это не противоречит тому обстоятельству, что в статистических рамках ближнего порядка взаимные конфигурации атомов в жидкости могут быть в какой-то мере постоянными и в некоторых случаях близкими к таковым в кристаллической структуре.

В аморфных твердых телах статистика ближнего порядка есть статистика по пространству аморфной структуры — по всем ее атомам, в жидкости эта статистика есть статистика и по пространству, и по времени, так как в ней непрерывно происходят передвижения атомов на расстояния, большие, чем межатомные. Разумеется, и в аморфных телах атомы испытывают тепловое движение, которое происходит в основном, как и в кристалле, вокруг фиксированных положений.

Отметим, что статистически (с макроскопической точки зрения) аморфные тела и жидкости являются телами изотропными.

Существуют вещества, промежуточные по своей структуре между кристаллическими и аморфными. Это — полимерные вещества, состоящие из длинных цепных молекул, и жидкие кристаллы. Молекулы полимерных веществ построены из устойчивых атомных группировок — мономерных звеньев, соединенных в цепочку прочными ковалентными связями. Если все звенья идентичны, то молекула обладает строгой периодичностью в одном направлении. При неравноценности звеньев, например за счет присоединения к ним



Р и с. 22

Основные типы конденсированных систем

- а — кристалл. Атомы или асимметричные атомные группировки, молекулы, расположены трехмерно-периодически, в пределах элементарной ячейки атомы или атомные группировки связаны операциями нетрансляционной кристаллографической симметрии. Система обладает дальним порядком во всех направлениях;
- б — полимер. Вдоль цепи атомные группировки (молекулы) расположены точно или приблизительно периодически и могут быть связаны и другими операциями симметрии. Вдоль цепи имеется одномерный дальний порядок. В расположении мономеров соседних цепей наблюдается лишь ближний порядок той или иной степени;
- в — жидкий кристалл. В расположении центров молекул существует лишь ближний порядок — анизотропный, длинные оси молекул ориентированы приблизительно параллельно. Система статистически цилиндрически симметрична;
- г — жидкость и аморфные тела. В расположении центров молекул (атомов) существует лишь изотропный ближний порядок, молекулы ориентированы хаотично. В этом случае статистически имеет место сферическая симметрия

различных сортов боковых радикалов, одномерная периодичность является приблизительной. Естественно, что при взаимной упаковке цепных молекул в полимерных веществах молекулы стремятся располагаться параллельно друг другу. Большая длина молекул полимеров, возможность их спутывания, скручивания и т. п. затрудняют упорядочение и кристаллизацию полимерных веществ. Поэтому наряду с равновесными кристаллическими структурами в полимерных веществах наблюдаются разнообразные типы упорядоченности, называемые иногда паракристаллическими. Упорядоченность в этом случае ниже, чем идеальная в кристаллах, но более высокая, чем упорядоченность в жидкостях. В отличие от аморфных тел и жидкостей полимеры вследствие параллельности упаковки молекул могут быть анизотропны.

Замечательным классом веществ, строго удовлетворяющих термодинамическому понятию фазы и имеющих упорядоченность, промежуточную между кристаллической и жидкостной (что и отражается в их названии), являются *жидкие кристаллы*, или мезоморфные фазы. Жидкие кристаллы текучи, как и обычные жидкости, но анизотропны. Они имеют определенный температурный интервал существования, выше которого «плавятся» в изотропную жидкость и ниже которого кристаллизуются. Свойства и структура жидких кристаллов во многом определяются тем, что молекулы веществ, образующие их, имеют удлинненную форму. Известны два основных типа структуры жидких кристаллов: нематические и смектические. В первых характерным признаком упорядочения является параллельное расположение молекул, во вторых, кроме того, молекулы группируются в слои.

Структуру жидких кристаллов можно описывать с помощью понятия статистической трансляционной симметрии.

Таким образом, в природе реализуются, кроме главных двух типов конденсированного состояния — твердого (кристаллического) и жидкого, различные состояния с промежуточным характером упорядочения атомов. На рис. 22 дано схематическое представление строения основных типов конденсированных систем.

Градации в многообразии физических свойств конденсированных систем соответствуют степени их внутренней упорядоченности, наивысшая из которых — пространственная решетка — предопределяет все замечательные особенности кристаллического состояния.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ

1. Понятие симметрии

1.1. Определение симметрии. Кристаллы, кристаллическое вещество — это объекты в трехмерном пространстве. Поэтому классическая теория симметрии кристаллов — это теория симметрических преобразований в себя трехмерного пространства при наличии определенных ограничений, накладываемых существованием кристаллической решетки.

В то же время теория симметрии имеет более широкое значение и применение. Симметричны атомы и молекулы, растения, животные и сам человек, предметы, машины, создаваемые им, и многие произведения искусства. Симметрией в определенном смысле обладают многие законы природы.

Отметим, что при столь разнообразных, широких проявлениях симметрии в природе, ее универсальности теория симметрии в основном развивалась и получила логическую завершенность в кристаллографии. Вместе с тем развитие физики XX в. углубило понятие симметрии и раздвинуло области ее применения. В самой кристаллографии возникли новые идеи о расширении понятия симметрии; в связи с рассмотрением некоторых классов объектов, в частности биологических, развитие и применение получила теория некристаллографической симметрии.

Имея в виду сказанное выше, мы будем рассматривать теорию симметрии с позиций несколько более широких, чем классические кристаллографические, уделяя при этом основное внимание кристаллографической симметрии. Отдельные проблемы кристаллографии и физики твердого тела, например теория дифракции, приводят к необходимости вводить функции, определенные не в реальном пространстве, а зависящие от переменных другого рода, для которых, однако, можно формально ввести свое пространство того или иного числа измерений. В квантовомеханических задачах, при рассмотрении тензоров и в ряде других случаев некоторые переменные могут изменяться не непрерывно, а принимать два или большее число дискретных значений. Для этих пространств и функций в них также выполняются определенные симметричные закономерности.

Мы уже останавливались на понятии симметрии. Любой объект — геометрическая фигура, кристалл, какая-нибудь функция — может быть подвергнут как целое некоторым преобразованиям в пространстве описывающих его переменных. Например, геометрический объект в трехмерном пространстве может быть повернут, смещен, отражен, при этом расстояния между любой парой точек в нем остаются неизменными. Если в результате такого преобразования объект совместится сам с собой, преобразуется в себя, т. е. если он инвариантен к этому преобразованию, то он является *симметричным*, а это преобразование — *симметрическим преобразованием*. Чтобы подчеркнуть, что преобразование переводит объект в себя, а структура пространст-

ва при этом не меняется, такое преобразование иногда называют автоморфизмом. Преобразование объекта в себя подразумевает, что его части, находящиеся в одном месте, совместятся после преобразования с частями, находящимися в другом месте. А это означает, что в объекте есть (его можно разделить на) равные части. Отсюда происходит само слово симметрия, означающее по-гречески соразмерность.

Здесь мы видим другую возможность подхода к определению понятия симметрии, а именно путем выделения в объекте равных друг другу частей¹, которые сами в общем случае несимметричны, или, как говорят, асимметричны. При этом равные части должны быть расположены друг относительно друга не произвольно, а закономерно, так, чтобы они переводились друг в друга некоторым преобразованием. В сущности оба подхода эквивалентны.

Нужно отметить, что само понятие равенства свойств, частей, структуры требует определения, в каком отношении, по каким признакам, на каком уровне рассматривается равенство. Например, может быть геометрическое равенство частей объекта и отличие их по какому-нибудь физическому свойству и т. п. Этому в рамках теории симметрии можно найти адекватное математическое описание.

Таким образом, кратко можно сказать, что симметрия — это инвариантность объектов при некоторых их преобразованиях в пространстве описывающих их переменных.

Разумеется, это не единственное определение симметрии, хотя, пожалуй, наиболее общее. Е. С. Федоров (1901) давал такую формулировку: «Симметрия есть свойство геометрических фигур повторять свои части, или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением». Здесь есть и упоминание о повторении, т. е. равенстве, частей, вторая же часть формулировки по сути дела выражает главную мысль об инвариантности объекта при преобразовании.

Рассмотрим подробнее симметрические преобразования, сколько их может быть, как они связаны между собою.

1.2. Операции симметрии. Как уже говорилось, при рассмотрении симметрии в геометрическом смысле имеют в виду преобразования координат пространства объекта. В широком смысле слова рассматривают симметрию и по любым иным переменным, описывающим данный объект. Если всего переменных m , то можно рассматривать область их изменения как пространство m измерений с координатами точки в нем $x_1, \dots, x_i, \dots, x_m$.

Совокупность координат обозначим через x . Они могут иметь как одинаковый смысл (например, три декартовы координаты), так и разный (например, одни — расстояния, другие — углы, третьи — те или иные физические параметры).

Пусть операция g осуществляет некоторое преобразование координат x пространства

$$g[x_1, x_2, \dots, x_m] = x'_1, x'_2, \dots, x'_m; \quad g[x] = x'. \quad (1)$$

Назовем F симметричным объектом (функцией, фигурой), а g — операцией или преобразованием симметрии, если F не меняется при действии g на

¹ Понятие равенства в теории симметрии удовлетворяет общему математическому определению равенства, т. е. включает условия: 1) тождественности: $a = a$; 2) рефлексивности: если $a = b$, то и $b = a$; 3) транзитивности: если $a = b$ и $b = c$, то $a = c$.

исходные переменные:

$$\begin{aligned} F(x_1, \dots, x_m) &= F(g[x_1, \dots, x_m]) = F(x'_1, \dots, x'_m), \\ F(x) &= F[g(x)] = F(x'). \end{aligned} \quad (2)$$

В записи (1) подразумевается, что задан конкретный способ, как получить каждую переменную x'_i из совокупности переменных x_i . При этом преобразование g может действовать на все переменные x_i , от которых зависит данная функция, или только на некоторые из них.

Отметим, что для каждого преобразования симметрии g (1), переводящего точки x в x' , имеется обратное преобразование g^{-1} , переводящее точки x' в x :

$$g^{-1}[x'] = x, \quad (3)$$

которое согласно (2) также есть преобразование симметрии.

Тождественное (единичное) преобразование $g = e$, оставляющее все переменные без изменения: $x_i = x'_i$, согласно (2) есть операция симметрии.

Объекту могут быть присущи несколько операций симметрии g_i . Две или любое число последовательно проведенных одинаковых или разных операций симметрии есть согласно (1), (2) также операция симметрии. Между операциями g_i можно установить связи безотносительно к их конкретному геометрическому или иному содержанию. Мы увидим ниже, что совокупность операций симметрии данного объекта с математической точки зрения есть *группа*.

Теория симметрии рассматривает обе стороны вопроса — и конкретное содержание операций, и общие, групповые, отношения между ними.

Нужно сказать, что преобразования симметрии (1), (2) могут быть истолкованы двояким, но совершенно эквивалентным образом: как изменение системы координат при неподвижном объекте или, наоборот, изменение положения точек объекта в фиксированной системе координат. Запись (1) соответствует изменению положения точек объекта, координаты x_i и x'_i отсчитываются в системе неподвижных осей X ($X_1, \dots, X_m$). Первому же случаю соответствует преобразование координатной системы X в X' , а объект остается неподвижным. Нетрудно понять, что операция преобразования координатной системы есть $g^{-1}[X] = X'$, т. е. она обратна операции преобразования точек объекта $g[x] = x'$ (1). (Разумеется, можно считать исходной операцией преобразование осей, тогда обратной операцией будет преобразование координат точек.)

В описании и восприятии симметрии также можно различать два указанных аспекта. В одном случае объект воспринимается как статический и самоуравновешенный тем или иным способом. Наблюдатель прикладывает к нему некоторую мерку (систему координат) в разных положениях, и объект оказывается одинаковым относительно этих прикладываний. Физический смысл симметрии и заключается в этой внутренней уравновешенности. В другом случае наблюдатель имеет неподвижную мерку, но он может преобразовать объект и привести его в совмещение с самим собою. При таком подходе операции симметрии более наглядны, поскольку их можно связать с представлениями о перемещениях или вообще каких-то процессах, происшедших с объектом в результате симметрического преобразования. Кристаллографы часто этим пользуются, вертя в руках всякого рода модели. Конечно, при этом следует иметь в виду, что сам «процесс преобразования» хотя и нагляден, но несуществен в понимании симметрии, а важно, что было «до» и стало «после» преобразования, т. е. важен конечный результат.

В связи с этим нужно отметить еще один существенный аспект описания симметрии. В результате преобразования симметричный объект неотличим сам от себя. Как же тогда мы устанавливаем возможность такого преобразования? Очевидно, здесь и нужна упомянутая «внешняя мерка». Объект должен рассматриваться по отношению к внешним для него, для его системы координат, физическим или геометрическим условиям, относительно которых для внутренних равных частей объекта можно установить их различие. Кристаллограф с моделью в руках сначала отметил мысленно какую-то ее часть относительно себя и, совместив модель саму с собой в новом положении, удостоверился, что другая часть равна первой.

Но при этом главным остается внутреннее, физическое, содержание симметрии как саморавенства по тем или иным признакам и свойствам.

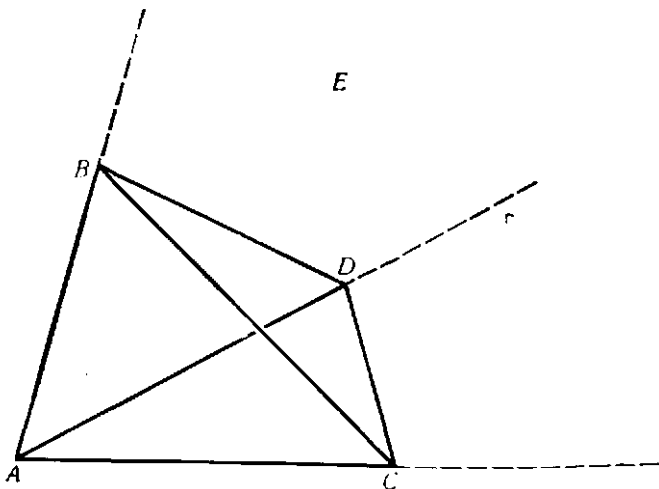
Обратимся теперь к геометрическим свойствам операций симметрии.

2. Преобразования пространства

2.1. Пространство, объект в нем, точки пространства. Операции симметрии действуют на все координаты x_i пространства, часть этого пространства может быть конечным объектом, объект может быть и бесконечным, занимающим все пространство. Тогда удобно говорить о симметрическом преобразовании всего пространства в себя, при этом конечный или бесконечный объект в этом пространстве, описываемый функцией F , преобразуется сам в себя.

Точки x и x' , переходящие друг в друга при симметрическом преобразовании $g[x]$ (1), будем называть симметрично равными точками. Назовем фигурами любые множества точек: дискретную конечную или бесконечную их совокупность, непрерывные многообразия — прямые или кривые линии, отрезки, разнотипные замкнутые или незамкнутые плоскости, поверхности, объемы. Фигуры будем называть симметрично равными, если все соответствующие точки этих многообразий переводятся друг в друга по единому правилу $g[x] = x'$ (а значит, и $g^{-1}[x'] = x$).

Симметрические преобразования, сохраняющие неизменным метрические свойства пространства, называются изометрическими. При этих преобразованиях пространство не растягивается, не скручивается, т. е. является недеформируемым целым, так что расстояния между любой парой точек после преобразования сохраняются.



Р и с. 23

Асимметричный тетраэдр как метка точки A и координатный репер любой точки E

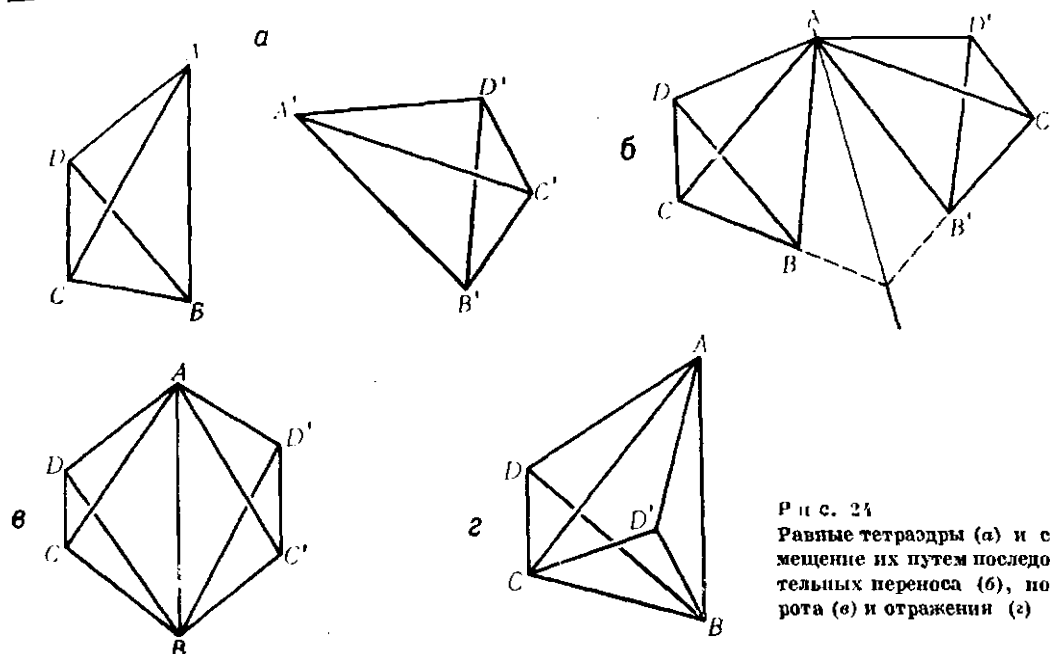


Рис. 23
Равные тетраэдры (а) и совмещение их путем последовательных переноса (б), поворота (в) и отражения (г)

Любое преобразование «пустого» пространства является преобразованием симметрии. Но такое «пустое» пространство не имеет признаков, по которым можно судить, произведено ли в нем преобразование. Поэтому, говоря о преобразованиях пространства, мы подразумеваем, что в нем имеются некоторые метки, которые позволяют судить, что при том или ином преобразовании пространство «совместилось само с собой». При изучении конкретных объектов, в частности кристаллов, физическими «метками» являются сами эти объекты или любые их характеристики F : внешняя форма (ограничение), свойства, изображаемые той или иной функцией, атомная структура и т. п., к которым можно привязать ту или иную систему координат.

Одна точка, прямая или плоскость (и любое количество точек, лежащих на них) не могут служить метками, так как они могут остаться на месте при некоторых преобразованиях симметрии. Жестко связанной с трехмерным пространством меткой могут служить четыре некомпланарные точки A, B, C, D (рис. 23), расстояния между которыми различны, или образуемая соединением этих точек фигура асимметричного (т. е. не имеющего никакой симметрии) тетраэдра. Три (любые) ребра этого тетраэдра, исходящие из общей вершины, могут рассматриваться как координатные оси (с соответствующими осевыми единицами). Следовательно, любая точка пространства E имеет определенные координаты относительно этих осей и пространство в целом однозначно связано с таким тетраэдром.

2.2. Основные изометрические преобразования пространства. Покажем, что любое преобразование пространства, сохраняющее его метрику, может быть сведено к параллельному переносу, иначе называемому трансляцией, повороту, отражению¹ или к некоторым комбинациям этих преобразований.

Для доказательства этого достаточно совместить с собой асимметричную метку пространства — тетраэдр. Пусть есть два таких тетраэдра: $ABCD$ и $A'B'C'D'$, равные друг другу, что означает соответственное равенство длин

¹ Содержание этих элементарных операций ясно, в п. 2.3 будет дано их точное определение.

всех их шести ребер $AB = A'B'$ и т. д., и пусть эти тетраэдры расположены где и как угодно (рис. 24, а). Каждую точку пространства можно совместить с любой другой переносом. Пользуясь этим, совместим точки A' и A , и тетраэдр $A'B'C'D'$ переместится параллельно себе (рис. 24, б). Теперь, поворачивая точку B' вокруг A , совместим ее с B (рис. 24, в), и, поворачивая затем C' вокруг AB , совместим ее с C (рис. 24, г). Совмещение B' с B и C' с C можно было бы получить и одновременно, поворачивая тетраэдр вокруг прямой, являющейся пересечением плоскостей треугольников $A'B'C'$ и ABC (рис. 24, б). Теперь треугольники $A'B'C'$ и ABC совмещены движениями. Расстояния AD , BD и CD , $A'D'$, $B'D'$ и $C'D'$ соответственно равны, следовательно, при фиксации точек A , B , C для точки D' возможны лишь два положения: совпадение с точкой D или зеркально равное ей относительно плоскости ABC положение (рис. 24, г). В первом случае результат уже получен, и, очевидно, что преобразование тетраэдра и жестко связанного с ним пространства свелось к движению. Во втором случае результат, т. е. совмещения тетраэдров (и пространства), достигается путем дополнительной операции отражения точки D' в плоскости ABC .

Эти две возможности соответствуют двум случаям равенства исходных асимметричных тетраэдров между собой — совместимому, или, как говорят, *конгруэнтному*, равенству и *зеркальному* равенству. Преобразование же пространства в обоих случаях удовлетворяет определению преобразования симметрии. Таким образом, понятие симметрического равенства фигур включает понятие совместимого или (и) зеркального их равенства. Преобразования переноса и поворота и их комбинации называются собственно *движениями*, или преобразованиями *первого* рода; преобразования, содержащие отражения, — преобразованиями *второго* рода, иногда *движениями второго* рода.

При совмещении с собой пространства или объекта, в нем заключенного, совмещаются и симметрично равные точки. Здесь следует остановиться на понятии точки в кристаллографии и теории симметрии, которое не совпадает с математическим понятием точки. Мы видели, что точка может служить меткой пространства, указывающей его ориентацию, если она рассматривается вместе со своим окружением, а минимальной меткой такого окружения являются три соседние точки, образующие вместе с ней асимметричный тетраэдр. Такую точку называют «кристаллографической». В отличие от этого математическая точка x , y , z не имеет признаков ориентации, она сама имеет максимальную симметрию — ее можно поворачивать вокруг любой оси или отражать в любой плоскости, проходящих через рассматриваемую точку, и она останется той же точкой. Кристаллографические же точки могут быть — и мы будем иногда их так называть — параллельными, повернутыми, отраженными.

Симметрическое равенство точек в любом объекте может быть пояснено следующим образом. Выберем любую точку в таком объекте и «посмотрим» из этой точки на объект в целом и на все его части; далее «посмотрим» на объект из любой симметрично равной ей точки. В силу условия инвариантности (2) при преобразовании (1) картины будут неотличимы. Это подчеркивает то обстоятельство, что равные точки и их совокупности — части симметричных объектов — равны не только в том, что операциями симметрии их можно совмещать друг с другом, но и в том, что каждая из этих точек или частей расположена геометрически одинаково относительно совокупности всех остальных, т. е. относительно объекта в целом. Однако при таких наблюдениях из разных симметрично равных точек наблюдателю придется или

сместаться, или поворачиваться, может быть, и вверх ногами, или даже «отражаться».

Вернемся теперь к преобразованиям пространства и покажем следующее: любое преобразование первого рода является либо переносом, либо простым или винтовым поворотом пространства вокруг некоторой оси.

Докажем сначала, что всякое движение плоскости, совмещающее ее с собой, является либо поворотом вокруг какой-либо ее точки, либо переносом (теорема Шаля). Рассмотрим две точки A и A' вместе с их двумерными асимметричными метками — треугольниками ABC и $A'B'C'$ (рис. 25). Очевидно, перевести A' в A можно поворотом вокруг любой точки, лежащей на перпендикуляре, восстановленном из середины AA' . Выберем такую точку O , угол поворота α вокруг которой равен углу между прямыми AB и $A'B'$. Это и есть искомая точка — центр Шаля. Если $AB \parallel A'B'$, то O лежит в бесконечности, и треугольники совмещаются переносом.

Рассмотрим теперь в трехмерном пространстве два конгруэнтных тетраэдра $ABCD$ и $A'B'C'D'$, расположенные как угодно (рис. 26). Как видно из рис. 26, совмещения их можно достичь переносом второго на вектор $A'A$ и поворотом вокруг некоторой оси q . Такое движение, состоящее из переноса и поворота, называется *винтовым поворотом*. Проведем на рис. 26 через A' плоскость p , перпендикулярную оси q , их пересечение даст точку A'' . На плоскости p найдется центр Шаля O , который переведет A' в A'' ; проходящая через него прямая, параллельная q , есть ось винтового поворота N_α с трансляционной компонентой $t_s = AA''$ и угловой компонентой α_s . Если $\alpha_s = 0$, то движение сводится к переносу, а если $t_s = 0$ — то к простому повороту. Таким образом, винтовой поворот (спиральное движение) является наиболее общим преобразованием первого рода, переносы же и повороты можно рассматривать как его частные случаи. С другой стороны, винтовое движение можно разложить на поворот и перенос.

Покажем теперь, что любая операция второго рода может быть представлена как операция зеркального поворота. При рассмотрении рис. 24 мы видели, что зеркально равные тетраэдры могут быть совмещены переносом, поворотом и отражением, причем оси переноса и поворота и плоскость отражения были ориентированы произвольно друг относительно друга. Покажем, что эта совокупность операций может быть заменена поворотом вокруг некоторой определенной оси N_α и отражением в плоскости m , перпендикулярной этой оси (рис. 27). Эта операция и есть *зеркальный поворот*.

Расположение зеркально равных тетраэдров T и T' относительно N_α и m таково: m пересекает N_α в такой точке O , что расстояния любых соответствующих точек (A и A' и т. д.) до m равны. Отразив T' в m , получим тетраэдр T'' , конгруэнтно равный T и расположенный на той же высоте, причем проекции T' и T'' на m совпадают и равны проекции T . Если повернуть T'' вокруг N_α на угол α , то совместится T'' с T , что в итоге и означает зеркальный поворот T' в T . Специальными частными случаями зеркального поворота являются просто отражение в плоскости m ($\alpha = 0$) (рис. 28, а) и скользящее отражение a , когда N_α находится в бесконечности и поворот на α превращается в параллельный перенос вдоль некоторой прямой, параллельной m , на трансляцию t (рис. 28, б).

¹ Условимся обозначать операции симметрии и соответствующие им геометрические образы — элементы симметрии, т. е. оси, плоскости и т. п., одинаковыми символами: например N_α есть и поворот и ось поворота, m — и отражение и плоскость, в которой происходит отражение. В случае необходимости различать операции и элементы симметрии мы будем это оговаривать.

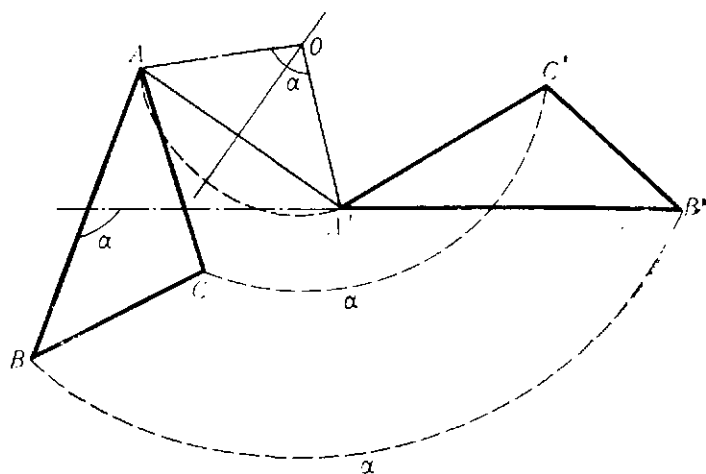


Рис. 25
К выводу теоремы Шалля

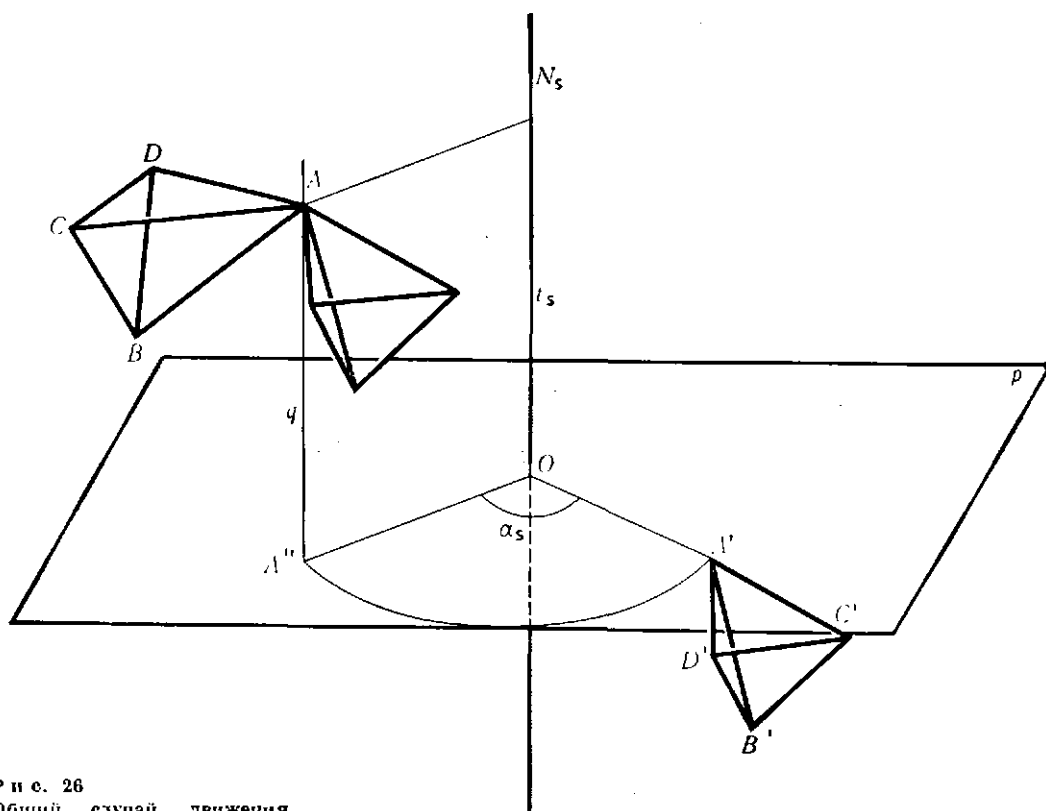


Рис. 26
Общий случай движения
(операции первого рода) —
винтовое движение вокруг
оси N_s (оно совмещает про-
извольно расположенные те-
траэдры $A'B'C'D'$ и $ABCD$)

При $\alpha = \pi$ возникает другой специальный случай зеркального поворота — *инверсия* (обозначаемая $\bar{I}$), или преобразование относительно центра симметрии (рис. 28, в). Это преобразование характеризуется тем, что все прямые, проходящие через центр симметрии O , преобразуются в себя, но «меняют» свои концы (векторы r преобразуются в $-r$), а все другие прямые или плоскости преобразуются в параллельные себе и находящиеся на том же расстоянии от O , но ориентированные (если на них поставить асимметричные метки) противоположно, т. е. становятся антипараллельными.

Возвращаясь к общему случаю зеркального поворота, нужно подчеркнуть, что аналогично тому, как при операции винтового смещения для двух произвольно расположенных конгруэнтно равных тетраэдров ось винтового поворота N_s может быть выбрана единственным способом, так и для произвольно расположенных зеркально равных тетраэдров ось зеркального поворота $\bar{N}_\alpha$ вместе с перпендикулярной ей плоскостью m также является единственной. Исключением является инверсия $\bar{I}$: любой выбор оси $\bar{N}_\pi$ и перпендикулярной ей плоскости m , проходящих через центр симметрии, дает одно и то же преобразование.

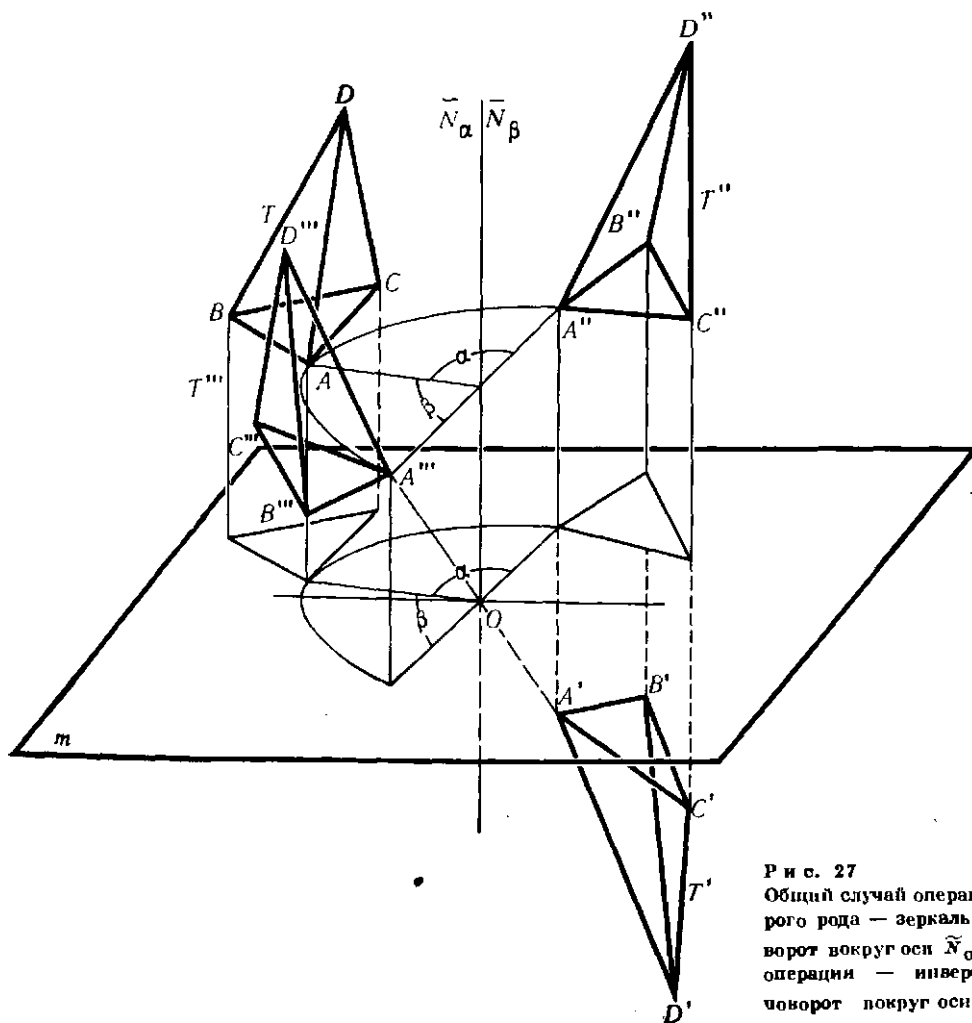


Рис. 27

Общий случай операции второго рода — зеркальный поворот вокруг оси $\bar{N}_\alpha$ (эта же операция — инверсионный поворот вокруг оси $\bar{N}_\beta$)

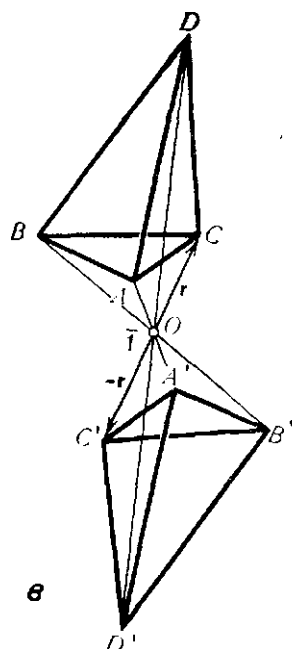
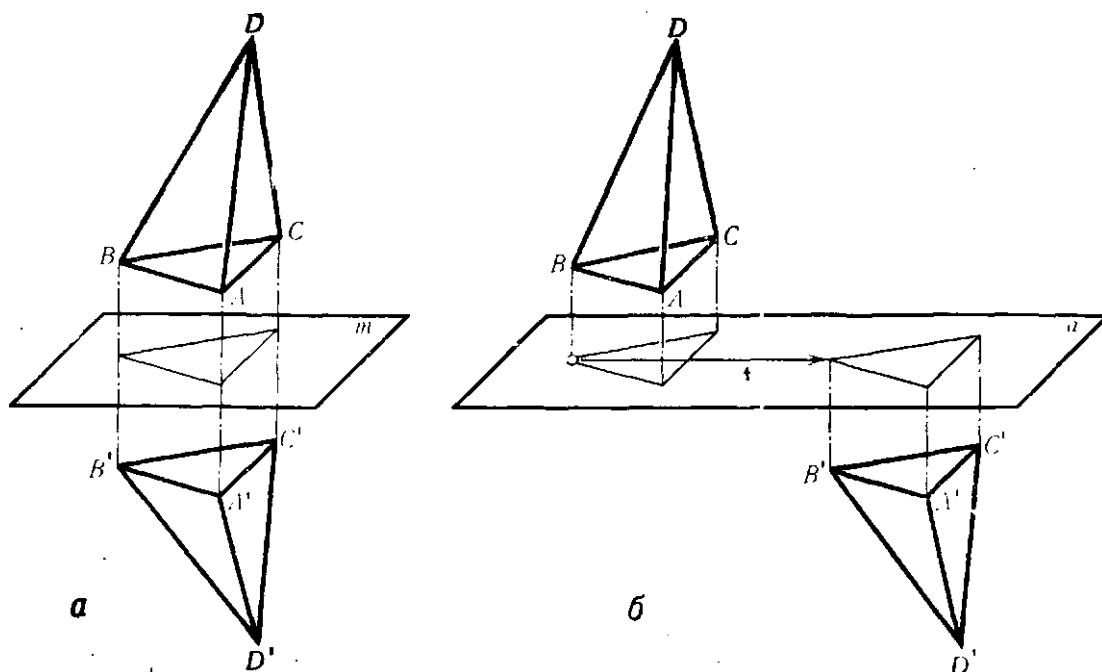


Рис. 28

Частные случаи операции второго рода

а — отражение; б — скользящее отражение; в — инверсия

Единственное положение $\bar{N}_\alpha$ и m в общем случае может быть найдено построением рис. 29, аналогичным построению рис. 26 для N_s (ср. рис. 27). Сначала следует получить из T' инверсионно равный ему тетраэдр T''' , конгруэнтно равный T , совмещенный с T какой-нибудь соответственной точкой, скажем C . Это дает возможность построить ось q . Далее построим плоскость m , перпендикулярную q и равноотстоящую от соответственных точек тетраэдров T и T' . По проекциям T и T' на m найдем центр Шалля O на этой плоскости и восстановим из него параллельно q искомую ось $\bar{N}_\alpha$.

Операции зеркальных поворотов можно заменить эквивалентными им операциями инверсионных поворотов $\bar{N}_\beta$ (рис. 27). Произведем инверсию $\bar{i} = \bar{N}_\pi$ тетраэдра T' в точке O , что даст тетраэдр T''' . Эта операция отличается от зеркального поворота $\bar{N}_\alpha$ углом $\beta = \alpha - \pi$. Повернем T''' до T на этот угол. Таким образом получится операция инверсионного поворота $\bar{N}_\beta$, которая эквивалентна зеркальному повороту $\bar{N}_\alpha = \bar{N}_{\alpha-\pi}$. В теории симметрии пользуются и теми и другими операциями.

Итак, наиболее общая операция первого рода — винтовой поворот, ее частные случаи — поворот и перенос. Наиболее общая операция второго рода — зеркальный (или инверсионный) поворот, ее частные случаи — отражение, инверсия и скользящее отражение.

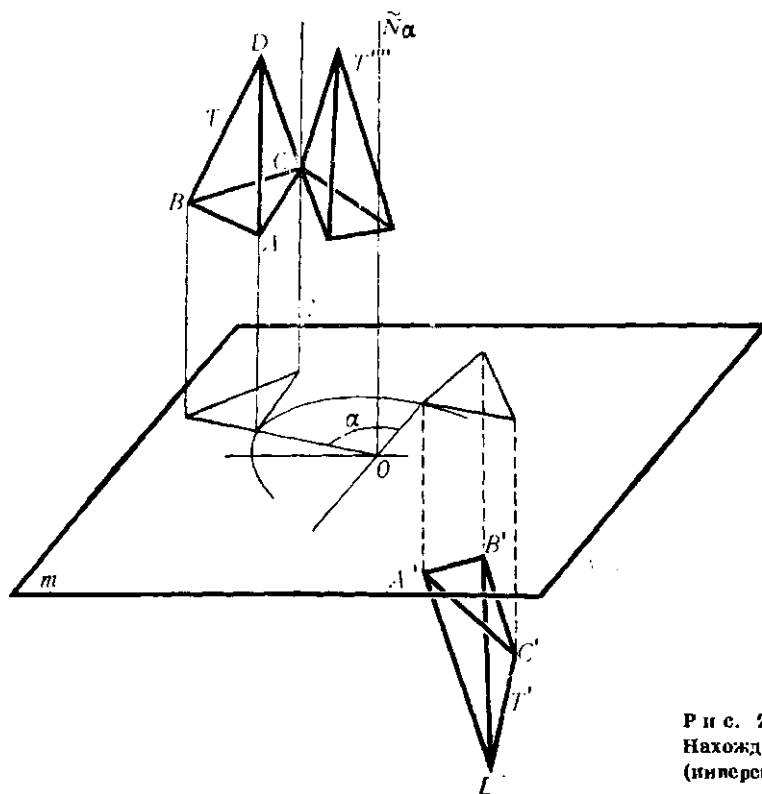


Рис. 29
Нахождение оси зеркального
(инверсионного) поворота

Эти преобразования, как мы увидим ниже, являются операциями симметрии лишь при определенных значениях их угловых компонент α (а именно, когда $\alpha = 2\pi/n$, n — целое).

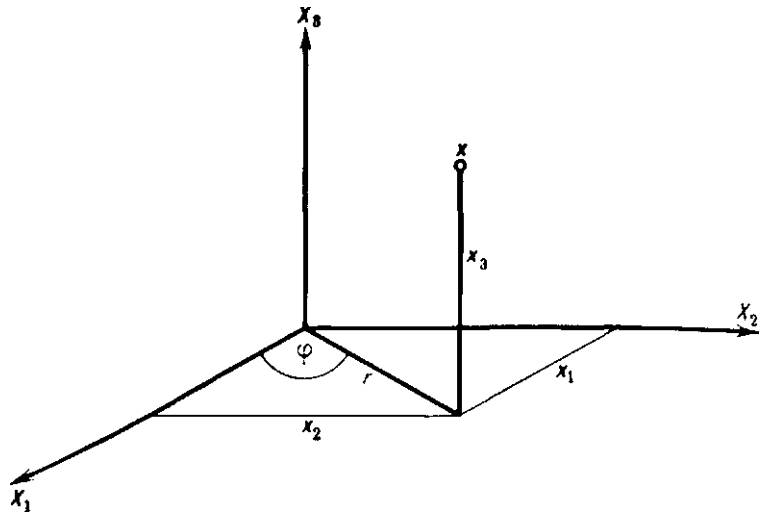
Операции простых поворотов и зеркальных поворотов (и частные случаи последних — отражение и инверсия) оставляют при преобразовании по крайней мере одну точку пространства на месте — через нее и проходит ось N или $\tilde{N}$. Эта точка называется особой, а эти операции — операциями *точечной* симметрии.

Если через особую точку проходит несколько различно ориентированных поворотных осей, то совокупность поворотов пространства вокруг них, сохраняющих эту точку, будем называть вращениями, а совокупность операций точечной симметрии второго рода — несобственными вращениями.

Операции переносов, винтовых поворотов, скользящих отражений содержат трансляционную компоненту, они смещают все точки пространства и особых точек в этом случае нет.

2.3. Аналитическая запись преобразования симметрии. Выберем в пространстве декартову систему координат X_1, X_2, X_3 — правую, т. е. такую, в которой, если смотреть с конца оси X_3 , поворот от X_1 к X_2 будет поворотом против часовой стрелки (рис. 30). Преобразования симметрии $g[x]$ трехмерного пространства описываются линейными уравнениями:

$$\begin{aligned} x' &= g[x], \\ x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_1, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_2, \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_3, \end{aligned} \tag{4}$$



Р и с. 30
Правая система декартовых
и цилиндрических координат

которые в краткой матричной форме записываются так:

$$x'_i = (a_{ij}) x_j + a_i \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (5)$$

где

$$(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = D, \quad (6)$$

или в операторной форме

$$x' = Dx + t. \quad (7)$$

Матрица D описывает преобразования точечной симметрии, т. е. простые или зеркальные повороты, а t — трансляция, которая задается компонентами a_i .

Мы знаем, что преобразование симметрии можно рассматривать и как преобразование системы координат X_i в X'_i , причем преобразование координат точек и преобразование осей взаимно-обратны. Поэтому матрица преобразования осей (a_{ij}) будет транспонированной относительно (6), т. е. будет матрицей (a_{ji}) , а величины a_{ij} являются косинусами углов между преобразованными X'_j и начальными X_i осями. Из девяти этих величин независимы шесть, и они удовлетворяют соотношениям ортогональности:

$$\sum_{j=1,2,3} a_{ij} a_{kj} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \quad (8)$$

Условие изометричности, т. е. неизменности расстояния между точками при преобразованиях симметрии, имеет вид

$$|x - y| = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_3 - y_3)^2} = |x' - y'|, \quad (9)$$

оно обеспечивает и сохранение углов между преобразованными прямыми или плоскостями. Если изометрическое преобразование является точечным, т. е. не содержит переносов, то оно называется ортогональным. Из (9) следует, что детерминант матрицы D (6) всегда равен $+1$ или -1 , т. е.

$$|D| = |a_{ij}| = \pm 1. \quad (10)$$

Рассмотрим теперь конкретный вид соотношений (4), (7) для основных преобразований пространства.

Параллельный перенос означает смещение всех точек x пространства в одном направлении на одинаковый вектор t :

$$x' = x + t, \quad a_{ii} = 1, a_{ij} = 0 \text{ при } i \neq j, \text{ хотя бы одно из } a_i \neq 0. \quad (11)$$

Поворот пространства есть одинаковое угловое перемещение его точек относительно оси поворота. Если в качестве таковой выбрать ось X_3 и, глядя с ее конца на начало координат, отсчитывать углы против часовой стрелки (рис. 30), то при повороте на угол α в цилиндрических координатах r, φ, x_3

$$r' = r, \quad x'_3 = x_3, \quad \varphi' = \varphi + \alpha \quad (12)$$

и в декартовых координатах

$$x'_1 = r \cos \alpha, \quad x'_2 = r \sin \alpha, \quad \varphi' = \varphi + \alpha, \quad (13)$$

так что матрица (6) имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Зеркальное отражение в плоскости m переводит каждую точку x в точку, лежащую по другую сторону от этой плоскости, равноотстоящую от нее и лежащую на едином к ней перпендикуляре. Если плоскостью m является плоскость X_1X_2 , то

$$a_{11} = 1, \quad a_{22} = 1, \quad a_{33} = -1, \quad a_{ij} = 0 \text{ при } i \neq j. \quad (15)$$

Для любого зеркального поворота вокруг X_3 матрица будет такой же, как (14), но $a_{33} = -1$. При инверсии все $a_{ii} = -1$, $a_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Операции первого рода — движения будем обозначать символом g^I , второго рода — символом g^{II} .

2.4. Связь и различие операций первого и второго рода. Матрицы операций первого рода g^I имеют определитель (10), равный $+1$:

$$|a_{ij}|_{g^I} = +1. \quad (16)$$

Последовательное проведение (произведение) любого числа q таких операций $g^I_1 g^I_2 \dots g^I_q = g_r$ имеет определитель

$$|a_{ij}|_{g_r} = (+1)^q = +1. \quad (17)$$

Следовательно, произведение любого числа операций первого рода всегда есть операция первого рода: $g_r = g_r^I$, т. е. произведение движений всегда есть движение.

Для операций g^{II} второго рода определитель (10) всегда равен -1 :

$$|a_{ij}|_{g^{II}} = -1. \quad (18)$$

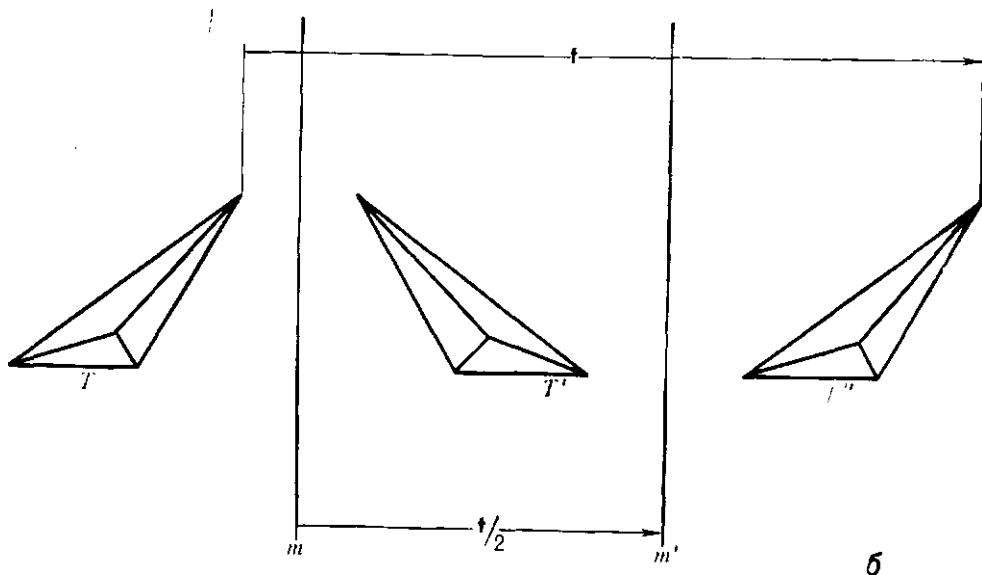
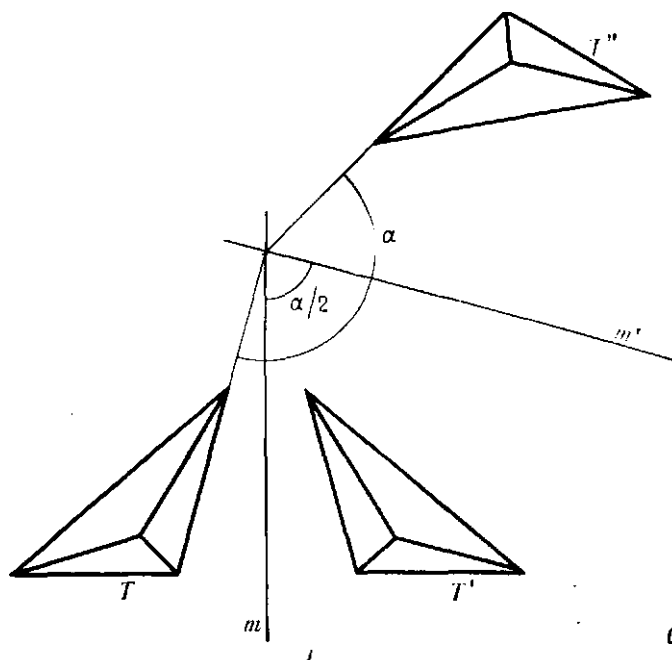
Сравнивая (17) и (18), видим, что никакая операция второго рода g^{II} не может быть получена какой-либо комбинацией движений g^I . Действительно, перемещая асимметричную фигуру — тетраэдр, можно совместить его лишь с конгруэнтно равным тетраэдром, но не с зеркально равным — для этого нужна операция второго рода.

Р и с. 31

Операция движения как результат последовательных отражений в двух плоскостях m и m'

a — поворот (плоскости m и m' пересекаются, прямая пересечения — ось поворота);

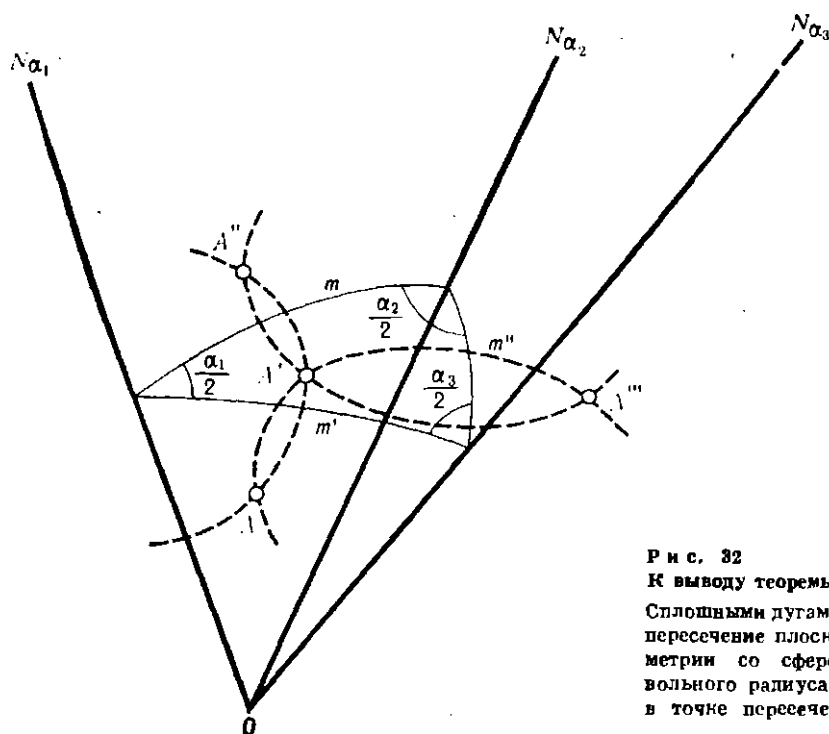
b — трансляция (плоскости m и m' параллельны)



Последовательность из q операций второго рода $g_1^{\text{II}} g_2^{\text{II}} \dots g_q^{\text{II}} = g_r$ имеет определитель

$$\{a_{ij}\}_{g_r} = (-1)^q = \begin{cases} +1 & \text{при } q = 2n: g_r^{\text{чет}} = g^{\text{I}}, \\ -1 & \text{при } q = 2n + 1: g_r^{\text{нечет}} = g^{\text{II}}. \end{cases} \quad (19)$$

Следовательно, произведение четного числа операций второго рода g^{II} (19) есть операция первого рода g^{I} . Нечетное же число таких операций g^{II} (20) является операцией второго рода g^{II} , к движениям несводимой.



Р и с. 32

К выводу теоремы Эйлера

Сплошными дугами показано пересечение плоскостей симметрии со сферой произвольного радиуса с центром в точке пересечения осей

Операция движения g^I всегда остается таковой, но в то же время результат ее действия может быть представлен и как результат одновременного действия четного числа операций g^{II} (19). Имеют место следующие простые теоремы, конкретизирующие указанные выводы.

Т е о р е м а I. Прямая пересечения двух плоскостей m и m' под углом $\alpha/2$ является поворотной осью N_α . Действительно, мы видим из рис. 31, а, взяв эту ось перпендикулярно чертежу, что отражение в m переводит фигуру T в ее зеркальное отражение T' , а отражение в m' даст фигуру T'' , конгруэнтную T и повернутую на угол α .

Т е о р е м а II. Трансляция t может быть получена двумя отражениями в параллельных друг другу и перпендикулярных оси переноса плоскостях m , отстоящих на $t/2$ (рис. 31, б).

Т е о р е м а III. Поворот вокруг двух пересекающихся осей N_{α_1} и N_{α_2} эквивалентен повороту вокруг третьей, равнодействующей им оси N_{α_3} (теорема Эйлера) (рис. 32). Проведем через оси N_{α_1} и N_{α_2} плоскость m . По теореме I заменим действие N_{α_1} действием плоскостей m и m' , угол между которыми равен $\alpha_1/2$. Аналогично через ось N_{α_2} проведем плоскость m'' под углом $\alpha_2/2$ к m . Последовательные отражения здесь таковы: A в m' дает A' , A' в m дает A'' (это эквивалентно повороту N_{α_1}), A'' снова в m дает опять A' , A' в m'' дает A''' (это эквивалентно N_{α_2}). A''' конгруэнтна A и повернута вокруг N_{α_3} , которая является пересечением плоскостей m' и m'' . Угол поворота α_3 есть удвоенный угол между m' и m'' . (Отметим, что в общем случае может получиться несколько равнодействующих осей.)

Таким образом, как мы видели, операции первого рода можно свести к четному числу операций второго рода. Но, разумеется, они существуют и могут вводиться независимо от операций второго рода. В то же время из изло-

женного следует, что любую операцию симметрии можно представить как результат одного или нескольких зеркальных отражений.

Существование двух типов симметрического равенства — совместимого и зеркального — является фундаментальным свойством нашего пространства и всех физических объектов и играет важную роль в кристаллографии.

Перейдем теперь к вопросу о возможных сочетаниях операций симметрии, их взаимодействиях, т. е. к вопросу о группах операций симметрии.

3. Основы теории групп

3.1 Взаимодействие операций. Рассмотрим точечную симметрию кристалла кварца, идеальная форма которого изображена на рис. 10. Фигура совмещается с собой при следующих операциях симметрии:

$$g_0 = e, \quad g_1 = 3, \quad g_2 = 3^2, \quad g_3 = 2_x, \quad g_4 = 2_y, \quad g_5 = 2_u, \quad (21)$$

где g_1 — поворот на угол $2\pi/3$ против часовой стрелки вокруг оси, обозначенной на рис. 10 символом 3; g_2 — поворот на угол $2 \cdot 2\pi/3$ против часовой стрелки вокруг оси 3 (или, что то же самое, на $2\pi/3$ по часовой стрелке); g_3, g_4, g_5 — повороты на π вокруг осей, обозначенных символами $2_x, 2_y, 2_u$ на рис. 10, перпендикулярных оси 3 и расположенных под углом $2\pi/3$ друг к другу.

Последовательное выполнение двух (или нескольких) операций симметрии также является операцией симметрии, поскольку по условиям (1), (2) после первой (и каждой следующей) операции фигура не изменяется. Так, в нашем примере дважды проведенная операция g_1 эквивалентна операции g_2 , что записывают как $g_1 g_1 = g_1^2 = g_2$. Аналогично $g_1 g_4 = g_3$ и т. д. (Подразумевается, что при последовательном проведении операций $g_i g_j$ первой производится операция g_j .) Операции g_1 и g_2 взаимно-обратны: $g_1 = g_2^{-1}$, операции g_3, g_4, g_5 обратны сами себе: $g_3 = g_3^{-1}$.

Среди операций симметрии есть и ничего не преобразовывающая операция «отождествления», или *единичная* операция $g_0 = e = 1$. Геометрически она соответствует неподвижности или повороту на 2π вокруг любой оси и присуща любому, в том числе асимметричному, объекту. Несмотря на кажущуюся на первый взгляд бесполезность операции e , она играет важную роль в формализме теории симметрии. Нетрудно понять, что проведение любой операции, а потом ей обратной эквивалентно единичной операции: $g g^{-1} = e$. К единичной операции может свестись и результат нескольких операций. В нашем примере $g_1 g_2 = e, g_1^3 = e, g_4^2 = e$ и т. д. Этот и любой другой пример, так же как и рассматривавшиеся выше общие свойства симметрии, показывают, как мы сейчас увидим, что с математической точки зрения совокупность операций симметрии удовлетворяет понятию группы.

3.2. Групповые аксиомы. В математической теории множеств совокупности различного рода элементов рассматриваются исключительно с точки зрения их отношений друг к другу. Если в множестве элементов $\{g_1, g_2, \dots\}$ выполняются четыре определенных правила (групповые аксиомы), то оно называется группой G . Групповые аксиомы формулируются так:

1) в группе G определено «групповое действие» — «умножение», так что произведение любой пары элементов $g_i \in G$ и $g_j \in G$ есть элемент g_k , также содержащийся в G :

$$g_i g_j = g_k \in G; \quad (22)$$

2) для любых элементов группы умножение ассоциативно:

$$g_i(g_j g_l) = (g_i g_j) g_l; \quad (23)$$

3) существует единичный элемент $e \in G$, такой, что для любого $g_i \in G$ $eg_i = g_i$; (24)

4) для любого $g_i \in G$ существует обратный элемент g_i^{-1} , так что

$$g_i g_i^{-1} = e. \quad (25)$$

Из совокупности аксиом следует, что единичный элемент — единственный и $eg_i = g_i e$, а также что и обратный элемент единственный и $g_i^{-1} g_i = g_i g_i^{-1}$.

Из рассмотренных выше свойств преобразований симметрии (1), (2) и примеров следует, что их множество удовлетворяет групповым аксиомам, т. е. совокупность операций симметрии образует группу¹. Произведение элементов группы $g_i g_j$ всегда является элементом группы, однако результат, вообще говоря, зависит от порядка умножения элементов «справа» или «слева»

$$g_i g_j \neq g_j g_i. \quad (26)$$

Применительно к операциям симметрии это означает, что если поменять порядок их выполнения, то результирующие операции могут оказаться различными. В так называемых коммутативных (или абелевых) группах результат не зависит от порядка проведения операций

$$g_i g_j = g_j g_i. \quad (27)$$

Таким образом, теория симметрии является по существу теорией групп симметрии, она широко использует математический аппарат абстрактной теории групп, но придает им конкретное геометрическое или физическое содержание.

Кристаллографические группы имеют определенные обозначения, с которыми мы подробнее ознакомимся далее. Так, группа симметрии внешней формы кварца (рис. 10) обозначается 32 (читается «три — два») или D_3 .

3.3. Основные свойства групп. Кроме групп симметрии существуют и различные другие группы с иным конкретным смыслом элементов и операций (например, совокупность действительных чисел с групповым действием сложением, совокупности перестановок и др.). Если не указан конкретный геометрический, арифметический, физический и т. п. смысл элементов группы, то группа G называется абстрактной.

Группа может содержать один, несколько или бесконечное число различных друг от друга элементов. Порядок группы n — это число таких элементов. Группа называется конечной, если n конечно. Так, группа $D_3 = \{g_0 = e, g_1, g_2, g_3, g_4, g_5\}$, порядок ее $n = 6$.

Очень важное понятие в теории групп — *изоморфизм*. Если между элементами двух групп можно установить взаимно-однозначное соответствие, причем такое, что произведению любых двух элементов одной из групп отвечает произведение соответствующих им элементов другой группы, то эти

¹ Исторически сложившаяся терминология такова, что операции симметрии g_i являются в математическом смысле «элементами группы». В то же время в кристаллографии широко пользуются понятием об «элементах симметрии» — осях, плоскостях и т. п. — инвариантных геометрических образах, связанных с соответствующими операциями. Нужно заботиться о различении и правильном употреблении этих терминов.

группы называются изоморфными. Значит, группы $G = \{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ и $H = \{h_1, h_2, \dots, h_n\}$ изоморфны:

$$G \leftrightarrow H, \text{ если } g_i \leftrightarrow h_i, \quad g_j \leftrightarrow h_j, \quad g_i g_j \leftrightarrow h_i h_j. \quad (28)$$

Порядок изоморфных групп одинаков. Например, группам поворотов пространства на углы $2\pi/N$ изоморфна группа из n комплексных чисел $\exp(2\pi i n/N)$ ($0 \leq n \leq N$), в которой групповой операцией является умножение этих комплексных чисел. Изоморфные друг другу конкретные группы являются с точки зрения теории групп реализациями одной и той же абстрактной группы. Поэтому закономерности, устанавливаемые в абстрактных группах, справедливы для всех изоморфных им конкретных групп, и именно в этом заключается обобщающее значение теории групп.

Поскольку все закономерности сводятся к закону «умножения» элементов, свойства абстрактной группы G полностью определяются ее таблицей умножения, называемой также квадратом Кели. Для конечной группы эта таблица имеет вид

	g_1	g_2	$\dots$	g_n	
g_1	g_1^2	$g_1 g_2$	$\dots$	$g_1 g_n$	
g_2	$g_2 g_1$	g_2^2	$\dots$	$g_2 g_n$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	
g_n	$g_n g_1$	$g_n g_2$		g_n^2	

(29)

Поскольку $g_i g_j = g_l$, то таблица (29) будет задана, если будет указано, какому из элементов g_l равен каждый из n^2 элементов $g_i g_j$. Например, для группы 32 (24) таблица умножения такова (вначале выполняется операция, указанная в первом столбце):

	e	3	3^2	2_x	2_y	2_u
e	e	3	3^2	2_x	2_y	2_u
3	3	3^2	e	2_y	2_u	2_x
3^2	3^2	e	3	2_u	2_x	2_y
2_x	2_x	2_u	2_y	e	3^2	3
2_y	2_y	2_x	2_u	3	e	3^2
2_u	2_u	2_y	2_x	3^2	3	e

(30)

В группах симметрии их элементы — операции имеют конкретный геометрический смысл. Как мы увидим ниже, некоторые различные группы симметрии, т. е. отличающиеся геометрически (например, у одной g_1 — отражение, а у другой — поворот на π), могут иметь одинаковую таблицу умножения, т. е. быть изоморфными.

Между двумя группами G и H может быть одностороннее соответствие, называемое гомоморфизмом, не столь полное, как изоморфизм (28):

$$\begin{array}{ccc}
 g_{i1} & \xrightarrow{\quad} & g_{j1} \\
 \searrow & & \searrow \\
 G \rightarrow H, & g_{i2} \rightarrow h_i, & g_{j2} \rightarrow h_j, \quad g_{i_s} g_{j_t} \rightarrow h_i h_j \quad (s, t = 1, \dots, k). \\
 \nearrow & & \nearrow \\
 g_{ik} & & g_{jk}
 \end{array} \quad (31)$$

Группа G по порядку больше, чем H . Одному и тому же элементу h_i сопоставляется несколько элементов $g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{ik}$, однако групповая операция сохраняется. Например, гомоморфным является такое отображение группы 32 (21) на группу чисел $\{1, -1\}$: $g_0, g_1, g_2 \rightarrow 1, g_3, g_4, g_5 \rightarrow -1$ с групповой операцией умножения этих чисел.

Рассмотрим кратко еще некоторые понятия теории групп.

3.4. Циклические группы, генераторы. Если в группе G имеется такой элемент g , что его степени g^l исчерпывают все элементы группы, т. е.

$$G = \{g, g^2, \dots, g^l, \dots, g^n = e\}, \quad (32)$$

то такая группа называется циклической и порядок ее равен n . Таковы все группы симметрии поворотов на $2\pi/n$, обозначаемые C_n . Такой элемент g_i , степенями которого являются другие элементы группы, называется порождающим элементом, или генератором. Если группа не является циклической, то в ней можно выделить несколько элементов, степени и произведения которых дают все n элементов группы G .

Задание группы таблицей умножения (29) наглядно, но избыточно. Пользуясь порождающими элементами и задав определяющие соотношения между ними, мы также получим полное описание группы. Для группы 32 (21) генераторами могут служить g_1 и любой из g_3, g_4, g_5 , определяющие соотношения таковы (ср. с (30)):

$$g_1^3 = g_3^2 = (g_1 g_3)^2 = e. \quad (33)$$

3.5. Подгруппа. Если среди элементов g_i ($i = 1, \dots, n$) группы G можно выбрать некоторое подмножество элементов g_k ($k = 1, \dots, n_k, n_k \leq n$), которое само образует группу G' , т. е. удовлетворяет всем групповым аксиомам (22)–(25), то такое подмножество называют подгруппой группы G , что записывают как $G' \subset G$.

Например, в группе $32 = D_3$ (21), (30) можно выделить подгруппу 3, состоящую из трех элементов: g_0, g_1, g_2 , являющуюся группой поворотов вокруг вертикальной оси на $2\pi/3$. В группе есть и другая подгруппа — поворотов 2 вокруг горизонтальной оси на π : g_0, g_3 (или g_4 , или g_5).

Некоторые группы не имеют подгрупп, кроме тривиальных: группы $e \subset G$ (порядка 1) и самой себя: $G \subset G$.

Порядок подгруппы n_k является делителем порядка конечной группы n :

$$n : n_k = p, \quad (34)$$

p называют индексом подгруппы.

О группе $G \supset G'$ можно сказать, что она является надгруппой G' или что G является расширением группы G' .

3.6. Классы, разложение по подгруппе. Пусть G' — подгруппа G , $G' \subset G$. Все произведения фиксированных элементов группы g_i , не входящих в подгруппу, на элементы подгруппы $g_j \in G'$ образуют смежные классы относительно G' : правый $G'g_i$ или левый g_iG' . Например, в группе 32 (21) можно взять $G' = \{g_0, g_1, g_2\}$, и тогда левый смежный класс g_3G' составят согласно таблице умножения (30) элементы $\{g_3, g_4, g_5\}$.

Группу G можно разложить по подгруппе G' , представив ее в виде объединения (знак $\cup$) смежных классов

$$G = g_0G' \cup g_1G' \cup \dots \cup g_pG'. \quad (35)$$

Эту формулу можно рассматривать и как запись *расширения* группы G' до G . Заметим, что при заданных G и G' системы представителей смежных классов $\{g_0, g_1, \dots, g_p\}$ могут быть выбраны, вообще говоря, разным способом.

Элемент группы g_i называется сопряженным элементу g_k , если в G есть такой элемент g_j , что

$$g_k = g_j^{-1} g_i g_j. \quad (36)$$

Так, в группе 32 элементы g_3 и g_4 являются сопряженными: $g_2^{-1} g_3 g_2 = g_4$. Все элементы данной группы могут быть распределены по классам сопряженных элементов. В группе 32 имеется три класса: $\{g_0\}$, $\{g_1, g_2\}$, $\{g_3, g_4, g_5\}$.

Подгруппа H группы G называется *нормальной* (нормальным делителем), если элемент $h_k = g_i^{-1} h_j g_i \in H$ для любых $g_i \in G$ и $h_j, h_k \in H$, т. е. H образует класс сопряженных элементов в G :

$$H = g_i^{-1} H g_i. \quad (37)$$

В группе 32 подгруппа $\{e, g_1, g_2\}$ нормальная, а $\{e, g_3\}$ нет.

С помощью нормального делителя H группы G вводится понятие фактор-группы. Образует смежные классы $g_i H (= H g_i)$ в силу (37). Фактор-группа обозначается

$$G/H \quad (38)$$

и является группой, элементами которой служат сами смежные классы вместе с $H = g_0 H$. Таблица умножения для фактор-группы с учетом правила перемножения классов

$$(g_i H)(g_j H) = g_i g_j H \quad (39)$$

выглядит так:

	$g_0 H$	$\dots$	$g_p H$
$g_0 H$	$g_0^2 H$	$\dots$	$g_0 g_p H$
$\vdots$			
$g_p H$	$g_p g_0 H$	$\dots$	$g_p^2 H$

(40)

Порядок фактор-группы равен индексу H в G . Понятие фактор-группы используется при анализе связи пространственных и точечных групп симметрии и в ряде других случаев.

3.7. Произведения групп. Из двух групп H и K , все элементы которых, кроме единичного $h_0 = e = k_0$, разные, можно образовывать новые группы G .

Группа $G = H \otimes K$ называется *внешним прямым произведением* H и K , если каждый элемент $g \in G$ может быть записан в виде произведения $g = hk$. Закон умножения

$$h_i g_j \otimes h_k g_l = h_i h_k g_j g_l. \quad (41)$$

Обе исходные группы являются инвариантными подгруппами, т. е. нормальными делителями возникшей группы G .

Группа $G = H \oslash K$ называется *полупрямым произведением* групп H и K , если все g могут быть выражены как $g = hk$, $kH = Hk$.

Закон умножения

$$h_i g_j \circ h_k g_l = h_i (g_j h_k g_j^{-1}) g_j g_l. \quad (42)$$

В этом случае инвариантной подгруппой — нормальным делителем G является только подгруппа H (ее нет в полупрямом произведении первой).

Новые группы симметрии можно получать, используя прямые или полупрямые произведения и рассматривая также подгруппы этих произведений. Разберем следующий пример. Возьмем на плоскости группу одномерных трансляций T_1 . Эта группа — бесконечная, но может быть задана своим базисом $\{0, t\}$, где t — трансляция, повторение которой задает остальные элементы группы: $2t, 3t, \dots$ (рис. 33, а). Образует ее полупрямое произведение с точечной группой отражения $M = \{e, m\}$, так чтобы линия отражения была параллельна оси трансляции (рис. 33, б). Это произведение таково:

$$G = T_1 M = \{0, t, 2t, \dots\} \circ \{e, m\} = \{0e, te, 2te, \dots, 0m, tm, 2tm, \dots\}. \quad (43)$$

Каждую из исходных групп T_1 и M можно назвать тривиальными подгруппами (делителями) новой группы. В новой группе $T_1 \circ M$ (рис. 33, в) есть новый элемент $tm = a$ — операция скользящего отражения. Оказывается, что в этой группе можно теперь выделить подгруппу, которая не совпадает с ее тривиальными подгруппами T_1 и M . Эта подгруппа такова: $A = \{0e, 2te, \dots, 0a, 2ta, \dots\}$ (рис. 33, г). Таким образом, новые операции симметрии вида $a = tm$, полученные комбинированием различных геометрических операций — элементов групп сомножителей T и M , — могут существовать самостоятельно в рамках новой группы, нетривиальной подгруппы $A \subset T_1 \circ M$ произведения двух групп. В кристаллографии группы вида $T_1 \circ M$, получаемые как произведения групп, называют симморфными, а их нетривиальные подгруппы вида A — несимморфными группами.

3.8. Представления групп. Каждая группа G характеризуется таблицей умножения своих элементов g_i . Если элементы представлены какими-то числами, символами, функциями и т. п., имеющими такую же таблицу умножения, то это есть точное (изоморфное) представление группы G . При гомоморфном отображении $G \rightarrow H$ порядок группы представления H меньше порядка G и является его делителем. В теории групп вообще и групп симметрии в частности основную роль играют представления Γ группы G квадратными матрицами $M(G)$:

$$M(G) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} = (a_{ij}), \quad (44)$$

где a_{ij} — действительные или комплексные числа. Умножению элементов G соответствует умножение матриц, выполняемое по правилам умножения матриц:

$$\sum_j a_{ij} a_{jk} = c_{ik}. \quad (45)$$

Умножение матриц подчиняется групповым аксиомам. В единичной матрице $a_{ij} = 0$, $a_{ii} = 1$. Тривиальным представлением любой группы может служить представление всех ее элементов единицей, т. е. матрицей первого

порядка $M = a_{11} = 1$. Возможны гомоморфные отображения $G \rightarrow H$, когда порядок группы H , представленной Γ , меньше порядка группы G , наконец, возможно точное представление, когда $G \leftrightarrow H$.

Так, точечную группу можно представить совокупностью трехмерных матриц $D_k = (a_{ij})_k$ (6) преобразований координат на базисе (X_1, X_2, X_3) ; каждая из матриц D_k соответствует определенной операции g_k этой группы (так называемое векторное представление, размерности три):

$$g_k \leftrightarrow (a_{ij})_k, \quad G = \{g_1, g_2, \dots\} \leftrightarrow \{D_1, D_2, \dots\} = D. \quad (46)$$

Таблица умножения этих матриц по правилам матричного умножения соответствует таблице умножения элементов g_k . Можно получать разные представления той же группы G , выбрав некоторую матрицу S и образуя с исходным представлением произведения SDS^{-1} . При этом если для двух представлений $\Gamma_a (D_1, D_2, \dots)$ и $\Gamma_b (D'_1, D'_2, \dots)$ оказывается, что

$$SD_k S^{-1} = D'_k, \quad (47)$$

то два этих представления называются эквивалентными, а S в этом случае определяет линейное преобразование базиса.

Любую квадратную матрицу можно представить в виде

$$\begin{array}{c|c} A_1 & B_2 \\ \hline B_1 & A_2 \end{array} \quad (48)$$

где A_1 и A_2 — квадратные матрицы. В результате преобразования S могут получиться такие матрицы, в которых $B_1, B_2 = 0$, а блок-диагональные матрицы A_1 и A_2 имеют меньшую размерность. Такое представление называется приводимым.

Если никаким преобразованием S этого добиться нельзя, т. е. $B_1 \neq 0$ или $B_2 \neq 0$, то представление называется неприводимым.

Если можно свести таким путем трехмерные матрицы к матрицам, составленным из дву- или одномерных неприводимых блоков A , то группа будет представлена более экономно. Так, например, для группы 32 (21), (30) имеется следующее точное двумерное неприводимое унитарное представление:

$$\begin{array}{cccccc} g_0 & & g_1 & & g_2 & & g_3 \\ \left\| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right\| & \left\| \begin{array}{cc} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{array} \right\| & \left\| \begin{array}{cc} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{array} \right\| & \left\| \begin{array}{cc} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{array} \right\| & \left\| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{array} \right\| & \\ g_4 & & g_5 & & & \\ \left\| \begin{array}{cc} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{array} \right\| & \left\| \begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{array} \right\|, & & & & \end{array} \quad (49)$$

и одномерное, но уже неточное (гомоморфный образ группы)

$$\begin{array}{cccccc} g_0 & g_1 & g_2 & g_3 & g_4 & g_5 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{array} \quad (50)$$

Сумма диагональных элементов (шпур, или след) матрицы представления

$$\sum a_{ii} = \chi(g) \quad (51)$$

называется характером представления элемента группы. Нетрудно видеть, что $\chi(g_0)$ определяет размерность представления. Характеры всех эквивалентных представлений одинаковы. Одна и та же группа может иметь

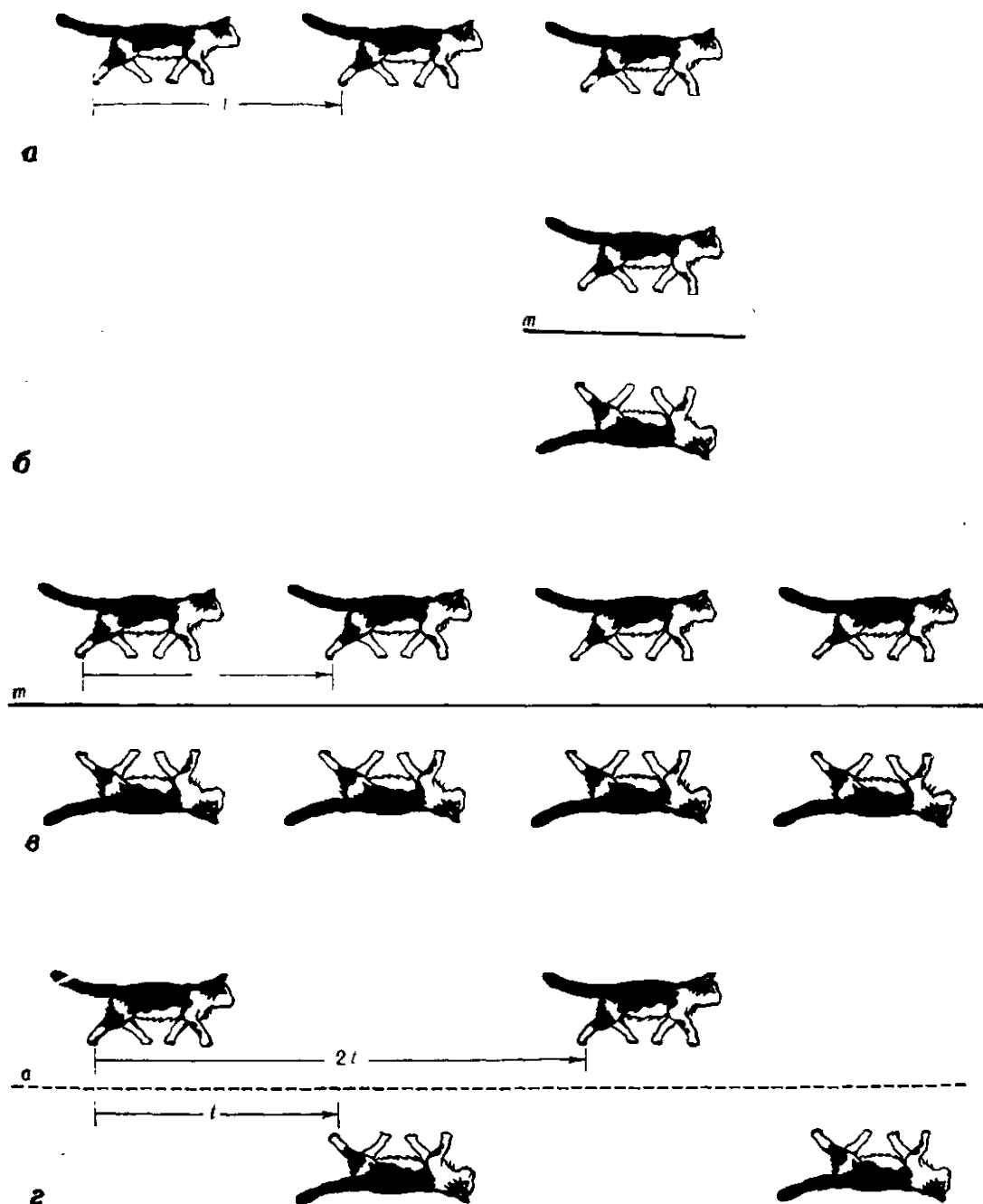


Рис. 33

Образование произведения групп и выделение из него нетривиальной подгруппы

а — группа трансляций произвольной фигуры; **б** — группа отражения; **в** — их произведение (симметричная группа); **г** — нетривиальная подгруппа произведения — группа скользящего отражения (несимметричная)

несколько неприводимых представлений, для конечных групп их число равно числу классов сопряженных элементов в группе.

Анализ представлений групп симметрии позволяет делать ряд заключений об их связи между собой. Одновременно он дает возможность вскрыть и более глубокий смысл и закономерности самого понятия симметрии. Так, группа преобразований (1), подчиняющаяся групповым аксиомам (22) — (25), была введена нами применительно к условию симметрии (2) совпадения функции с собой после преобразования. Однако можно подвергнуть групповым преобразованиям любые, в общем случае асимметричные объекты и функции и проанализировать, какие симметрические свойства в них содержатся (мы вернемся к этому в § 9).

Поскольку представления групп содержат в компактном виде всю информацию об их свойствах, они служат важным инструментом исследования свойств симметричных физических систем: атомов, молекул, кристаллов, и пространств физических величин как при классическом, так и при квантовомеханическом рассмотрении. При этом оказывается возможным анализировать не только «статическую» симметрию этих систем или пространств, но и исследовать возможные их изменения в динамике или при наложении внешних воздействий. В § 6 мы специально рассмотрим представления точечных групп симметрии.

4. Типы групп симметрии и некоторые их свойства

4.1. Однородность, неоднородность и дискретность пространства. Группы симметрии пространства можно разбить на типы, которые определяются по признаку однородности или неоднородности пространства и его подпространств меньшей размерности, т. е. плоскостей или прямых в трехмерном пространстве.

Понятие однородности пространства может быть сформулировано для двух случаев — бесконечного непрерывного пространства и бесконечного дискретного пространства. Примерами первого могут служить пустое евклидово пространство, анизотропное кристаллическое вещество, рассматриваемое с макроскопической точки зрения как однородная сплошная среда. Примером второго является кристаллическое вещество, рассматриваемое на микроскопическом уровне, — его атомистичность и выражается геометрическим условием дискретности.

В обоих случаях в пространстве имеется бесконечное число симметрично равных друг другу точек. Но непрерывное пространство есть континуум только таких точек: все его точки симметрично равны. В дискретном же пространстве не все точки симметрично равны.

Геометрический постулат микрооднородности («дискретной однородности») может быть сформулирован следующим образом:

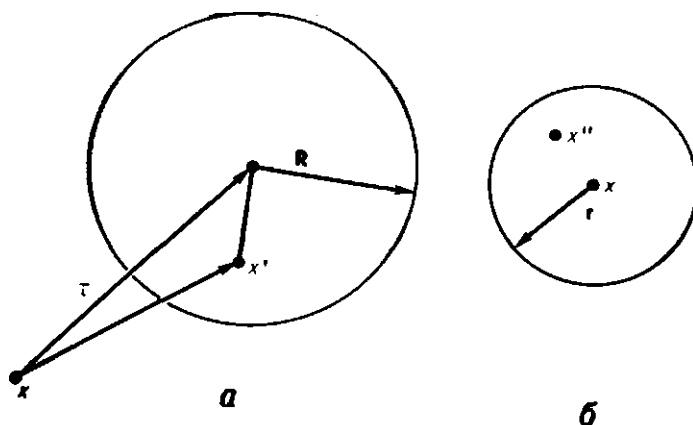
а) существует шар такого постоянного радиуса R , что, где бы его ни брать, внутри него найдется точка x' , симметрично равная любой, наперед заданной точке пространства x (однородность);

б) в пространстве есть такие точки (по крайней мере одна точка x), что вокруг них в шаре радиуса r нет ни одной симметрично равной им точки (дискретность).

Требование «а» означает, что есть операция $g[x] = x'$, удовлетворяющая условию симметрии $F(x) = F(x')$ (1), (2), причем

$$|x - (x' - x)| < R,$$

(52)



Р и с. 34
Шар однородности (а)
и пар дискретности (б)

где r — произвольный вектор (рис. 34, а): он может быть равным нулю или бесконечно малым, или сколь угодно большим и как угодно направленным. Поскольку симметрично равных точек бесконечное множество, то и операций g бесконечное множество, и поэтому $G \ni g$ есть группа бесконечного порядка. При этом согласно общему определению симметрии (1), (2) каждая операция g , переводящая конкретную точку x в x' , переводит и любую другую точку пространства в ей симметричную, т. е. преобразует все пространство в себя.

Требование «б» записывается как

$$|x - x''| < r, \quad (53)$$

где x — некоторая точка, а x'' не выводится из x никакой операцией $g \in G$ (рис. 34, б).

Оба требования вместе могут быть переформулированы и по-иному — как требование конечности фундаментальной (независимой) области. Такая область определяется как состоящая из симметрично не равных друг другу точек (см. § 5). Тогда ее конечность — она не бесконечно мала — обеспечивает выполнение условия «б». С другой стороны, она не бесконечно велика, и, значит, вне ее есть точки, симметрично равные точкам, находящимся внутри области (условие «а»).

Поскольку внутри шара r с центром в точке x нет симметрично равных ей точек, то всегда

$$R > r/2. \quad (54)$$

Если взять любую точку, то в шаре R , касающемся этой точки, есть равная ей точка, и поэтому расстояние d между ближайшими равными точками

$$d < 2R. \quad (55)$$

Следовательно, любые равные точки можно соединить ломаной линией с вершинами в равных точках, звенья которой меньше $2R$.

Мы рассмотрели (r, R) -условия (52), (53) и их следствия (54), (55) в пространстве с симметрично равными точками, описываемом, следовательно, какой-нибудь группой G бесконечного порядка.

Нужно отметить, что могут существовать системы точек, удовлетворяющие (r, R) -условиям, но не описываемые никакой группой¹. Рассмотрим,

¹ К таким системам может оказаться применимым описание с помощью группы перестановок — см. ниже п. 5. 6.

например, систему точек—центров молекул жидкости. Это есть дискретно-однородная (r, R) -система, кстати, приблизительно с такими же r и R , что и в кристалле. Газ — также однородная система, но R в ней больше, чем в жидкости. Однако группа симметрии в этих системах не может быть задана, и, зная положение одной точки, мы не можем указать положения других. Для (r, R) -систем с группой мы определяли понятие симметрического равенства их точек. В (r, R) -системах, не описываемых группой симметрии, также нужно указывать, в каком смысле точки равны. Можно говорить о геометрических точках, как в примере с центрами молекул жидкости. А в жидком кристалле можно говорить уже об «ориентированных» точках, удовлетворяющих (r, R) -условию, так как в нем молекулы (приблизительно) параллельны друг другу.

4.2. Типы групп симметрии и периодичность в них. Однородное дискретное симметричное пространство описывается (r, R) -условием (52), (53) и группой G . Однако мы пока не выяснили, какие именно операции $g_i \in G$ здесь возможны и какие из них обязательны.

Ясно, что наличие трансляций совместимо с (r, R) -условием. Достаточно, чтобы наибольшая трансляция a_i была меньше $2R$ (55). Однако, как мы увидим ниже, обязательно и обратное: в группе G при (r, R) -условии всегда содержится подгруппа переносов T :

$$G_{(r,R)} \supset T \quad (56)$$

— это так называемая теорема Шенфлиса.

В непрерывном однородном пространстве условия (52), (53) переходят в

$$R \rightarrow 0, \quad r \rightarrow 0 \quad (57)$$

— фундаментальная область стягивается в точку. Подгруппа дискретных параллельных переносов (56) превращается в непрерывную группу бесконечно малых переносов T_τ ($\tau \rightarrow 0$), т. е. все точки непрерывного однородного пространства трансляционно равны друг другу. Как и в случае дискретного пространства, группа $G \supset T_\tau$ может содержать и иные операции симметрии, в том числе в пространстве $m \geq 2$ измерений — бесконечно малые повороты.

Однородное пространство имеет дискретные или бесконечно малые переносы во всех своих m измерениях. Возможны случаи, когда пространство неоднородно, но в подпространстве $n (< m)$ его измерений условие однородности выполняется (при $n = 2$ или 1 шары, упоминаемые в постулате микрооднородности (52), (53), заменяются соответственно на круги и отрезки). Если пространство не имеет однородных подпространств ($n = 0$), то оно полностью неоднородно.

Соответствующие этим случаям типы групп симметрии будем обозначать G_n^m , $m \geq n$, и понимать под этим, если это специально не оговорено, дискретные группы, т. е. периодичные в n измерениях. Таким образом, в трехмерном пространстве G_3^3 — это пространственные группы симметрии, G_2^3 — так называемые группы слоев, G_1^3 — группы стержней и G_0^3 — точечные группы. Конечные (во всех измерениях) фигуры в трехмерном пространстве, т. е. фигуры, занимающие только часть пространства, тем самым несовместимы с условием однородности и, следовательно, описываются группами¹ G_0^3 .

¹ Разумеется, при рассмотрении атомной структуры кристаллов мы отвлекаемся от ограниченности в пространстве куска кристаллического вещества и полагаем его бесконечно протяженным.

Аналогично группы G_1^1 пригодны для описания фигур, бесконечно протяженных в одном и конечных в двух направлениях, а G_2^1 — для фигур, бесконечно протяженных в двух и конечных в одном направлении. Как мы увидим ниже, в группах G_2^1 остается инвариантной, переходит в себя при всех преобразованиях симметрии, по меньшей мере одна особая плоскость: в G_1^1 — одна особая прямая, в G_0^1 — одна особая точка. В двумерном пространстве возможны группы G_2^2 , G_1^2 , G_0^2 , в одномерном — G_1^1 и G_0^1 .

Для дальнейшего рассмотрения нам нужно остановиться на следующих положениях.

Если группа движений обладает операциями второго рода, то она называется группой второго рода G^{II} ; если группа содержит только операции первого рода, то она называется группой первого рода G^I .

Справедливо следующее: каждая группа G обязательно содержит подгруппу всех своих движений, в том числе G^{II} — подгруппу G^I :

$$G^I \supset G^I, \quad G^{II} \supset G^I, \quad G \supset G^I. \quad (58)$$

Действительно, G^I состоит только из движений. Всякая группа G^{II} содержит и операции первого рода g^I (по меньшей мере $e = g^I$, но могут быть и другие g^I). Тогда, составляя таблицу умножения для $G^{II} = \{\dots g_i^I \dots, \dots g_k^{II} \dots\}$ с учетом (17), (19), (20), получаем

	g_i^I	g_k^{II}
g_i^I	g_j^I	g_l^{II}
g_k^{II}	g_j^{II}	g_h^I

(59)

Мы видим, что все g_i^I образуют группу G^I , в левом верхнем квадрате остаются только результаты их взаимодействия между собой: $\{\dots g_j^I \dots\}$. Элементы g_k^{II} не образуют группы, так как их произведения $g_k^{II} g_{k'}^{II} = \{\dots g_h^I \dots\} \in G^I$.

G^I — подгруппа G^{II} индекса 2, так как каждой операции $g_j^I \in G$ отвечает операция $g_l^{II} = g_i^I g_k^{II}$.

Таким образом, из (58) следует, что, для того чтобы определить, обладает ли та или иная группа подгруппой переносов, достаточно выяснить, что ее подгруппа движений содержит подгруппу переносов:

$$G \supset G^I \supset T_n \{t_1, \dots, t_n\}. \quad (60)$$

Другое положение заключается в следующем. Операции g_i групп G , описывающих однородное пространство, могут быть либо сами вращениями (обоего рода, т. е. простыми или инверсионными), либо могут содержать поворотные компоненты обоого рода (винтовые оси, скользящие отражения), но могут и не содержать их (трансляции). При произведениях операций $g_i g_k$, обладающих вращениями или вращательными компонентами, эти компоненты действуют только друг на друга, хотя при этом, если есть и трансляционные компоненты, действуют и последние, но они дают только параллельные перемещения точек пространства. Таким образом, вращения (компоненты вращений) обоого рода групп G однородного пространства сами

составляют группу

$$G_{\text{вращ}} = K. \quad (61)$$

Рассмотрим теперь группы пространств разной размерности.

4.3. Одномерные группы G^1 . Если одномерное пространство (а это — прямая) неоднородно, то оно имеет особую точку и соответствующие группы — G_0^1 . Единственная, кроме единичной $g_0 = e$, операция симметрии здесь — инверсия $\bar{1}$ (она же отражение m в точке), и групп G_0^1 всего две: 1 и $\bar{1}$.

В одномерном однородном пространстве любой точке A в прилегающем к ней отрезке длиной $2R$ по (52) найдется равная ей по группе G^1 (54) точка A' (рис. 35, а). Но это означает параллельность, т. е. трансляционное равенство A' и A , т. е. наличие операции переноса t вдоль прямой. Повторение этой операции и даст бесконечный периодический ряд точек (рис. 35, б). Соответствующая группа бесконечная, циклическая:

$$T_1 = \{\dots t^{-i}, \dots, t^{-1}, t^0, t^1, \dots, t^i, \dots\}, i = 0, 1, \dots, \infty.$$

Кроме группы $T_1 = G^1$ в одномерном однородном пространстве есть и одна группа G^{11} , помимо t она содержит элементы $\bar{1}$.

Группа T_1 — рассматриваемая как абстрактная группа, единственная. Но метрически, если принять во внимание величину периода $t = a$, у нее бесконечное множество реализаций, и каждая может быть получена из любой другой однородной аффинной деформацией — растяжением или сжатием прямой. Кроме того, каждая группа $T_1 \ni t$ содержит подгруппу трансляций pt , p — любое целое число: $T_t \supset T_{pt}$. Абстрактно они изоморфны $T_t \leftrightarrow T_{pt}$. Если не учитывать требований дискретности (53), то прямая является континуумом, на ней возможны и бесконечно малые переносы $\tau \rightarrow 0$, которым соответствует предельная группа T_τ . Ее подгруппой метрически является любая группа $T_\tau \supset T_t \supset T_{pt}$.

Одномерное пространство либо неоднородно, либо однородно, и, значит, кроме групп G_0^1 и G_1^1 , в нем никаких других групп нет.

4.4. Двумерные группы G^2 . Если двумерное пространство неоднородно, то группы его преобразования G_0^2 . Выберем теперь в этом пространстве некоторое направление и зададим вдоль него операцию (а значит, и группу) одномерного переноса t (рис. 36, а). Следовательно, существуют группы типа G_1^2 . При этом вдоль любого другого направления периодичности нет. Вдоль особого направления t выполняются (одномерные) условия микрооднородности (52), (53). Пример такого пространства дан на рис. 36, б.

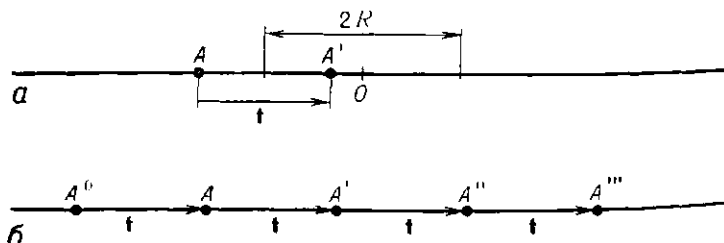
Зададим теперь в пространстве $m = 2$ две неколлинеарные трансляции t_1 и t_2 . Так мы получим группу T_2 типа G_2^2 , которая размножит любую точку в дважды периодическую систему точек — плоскую сетку, двумерную решетку (рис. 37, а). Это пространство — однородное и дискретное.

Р и с. 35

Одномерное пространство

а — точка A' , симметрично равная A ;

б — образование трансляционной группы



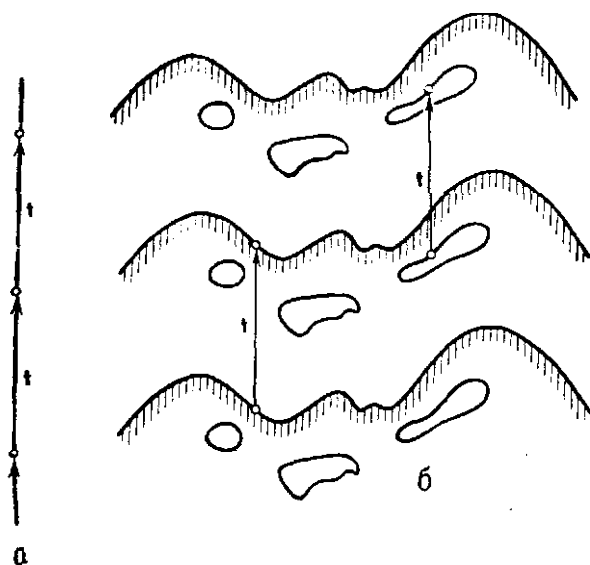


Рис. 36

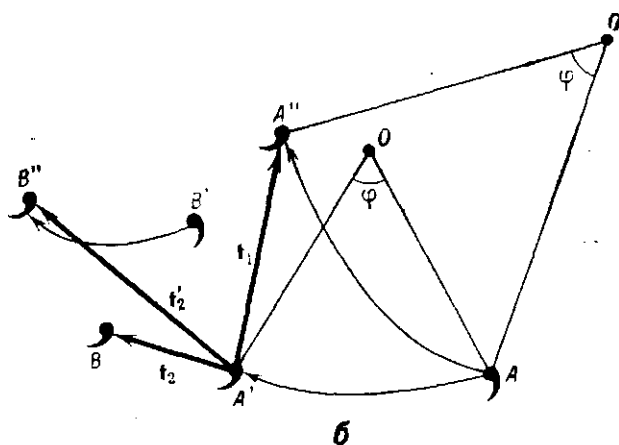
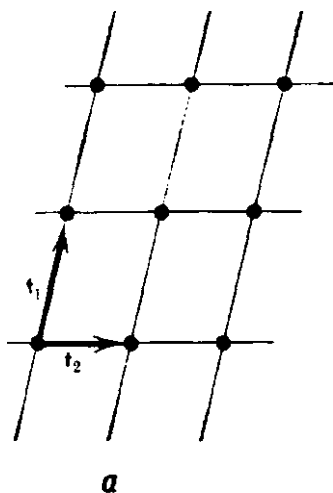
Двумерное пространство

- а — группа одномерного переноса в нем;
 б — пример такого пространства с одномерной периодичностью

Рис. 37

Дважды периодическое двумерное пространство

- а — сетка трансляций;
 б — доказательство обязательности наличия двух неколлинеарных трансляций в однородной плоскости



Однако, может быть, имеются, кроме $G_2^2 \supset T_2$, какие-то другие группы симметрии G^2 , не содержащие T_2 и преобразующие однородную плоскость в себя? Докажем, что это не так. По (58) достаточно убедиться, что таких групп нет среди групп движений G^1 . Такими группами, не обладающими переносами, по теореме Шаля (см. рис. 25) могли бы быть (если они есть) группы, содержащие только повороты.

Рассмотрим две любые симметрично равные, «повернутые» на какой-то угол φ точки A и A' двумерного пространства и найдем их центр Шаля O (рис. 37, б). Возьмем какой-нибудь симметрично равный O другой центр Шаля O' и осуществим вокруг него поворот на тот же угол φ . При этом A перейдет в точку A'' . Точки A' и A'' повернуты относительно A на одинаковый угол φ , следовательно, они параллельны, и есть трансляция t_1 между ними, а значит, есть и бесконечный ряд таких точек. Возьмем теперь какую-либо точку, симметрично равную A' , в стороне от ряда $A', A'', \dots$. Если она

параллельна A' как, например, B , то есть трансляция t_2 , неколлинеарная t_1 , и теорема доказана. Если же выбранная точка, например B' , повернута относительно A' , то всегда найдется центр Шаля, при повороте вокруг которого точка B' переходит в точку B'' , параллельную A' . Таким образом, и в этом случае есть трансляция t_2' , т. е. она есть во всех случаях.

Следовательно, группы преобразования в себя однородного двумерного пространства есть группы $G_2^2 \supset T_2$, т. е. они всегда содержат двумерную подгруппу переносов T_2 с базисом $\{t_1, t_2\}$. Это и есть теорема Шенфлиса для двумерного пространства, согласно которой всякая (r, R) -система, точки которой эквивалентны по какой-то группе, обладает подгруппой параллельных переносов.

Это можно доказать и другим способом, который будет полезен при рассмотрении более сложного трехмерного случая.

Из (r, R) -условия (52), (53) следует, что углы поворотов конечны. Действительно, взяв на плоскости ось (точку) N (рис. 38), в касающемся ее круге радиуса R по (52) найдем точку N' , симметрично равную N . Другая точка N'' , получаемая из N' поворотом вокруг N , должна по (53) лежать вне круга r вокруг N' . Это дает для угла поворота условие

$$\varphi > r/2R \quad (62)$$

и порядок оси

$$N < 4\pi R/r. \quad (63)$$

Таким образом, действием оси N можно получить из любой точки A конечный набор повернутых, симметрично равных ей точек, а действием такой же оси, лежащей в другом месте, другой набор точек, повернутых на те же углы. Следовательно, точки этих наборов попарно параллельны и, значит, есть трансляция.

Рассмотрим однородные недискретные (непрерывные) группы G^2 . Здесь возможны бесконечно малые переносы в одном или двух направлениях, т. е. полунепрерывные группы $T_{t_1 t_2}$ и непрерывные $T_{t_1 t_2}$. Двумерное пространство с группой $G_2^2 \supset T_{t_1 t_2}$ может обладать точками (осями) поворота бесконечного порядка, т. е. возможна группа $T_{t_1 t_2} \infty$. Если к ней добавить отражения, то получится предельная группа $T_{t_1 t_2} \frac{\infty}{m}$, которая описывает «пустое» двумерное пространство, ее подгруппами являются любые группы G^2 .

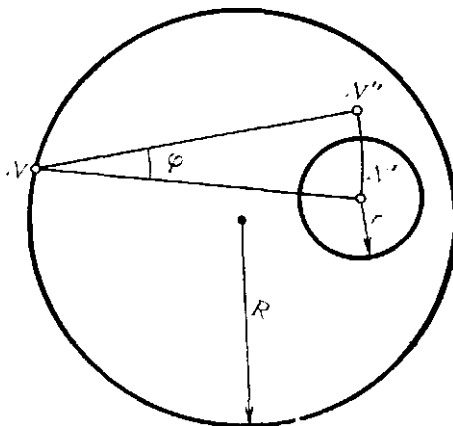


Рис. 38

К доказательству конечности
угла поворота вокруг точки
 (r, R) -системы

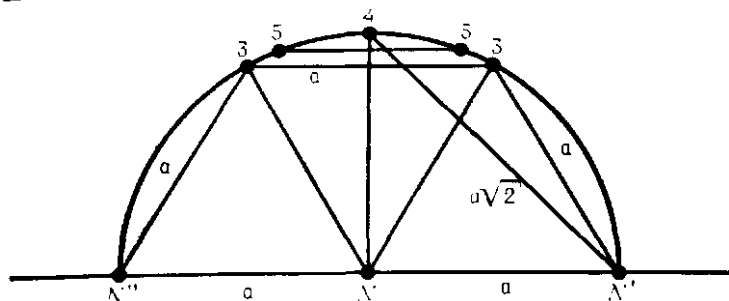


Рис. 39
Доказательство существования в двумерной решетке только кристаллографических поворотов 1, 2, 3, 4, 6

Любая группа преобразований однородной плоскости $G^2 \supset T_2$, а все двумерные группы исчерпываются типами G_0^2 , G_1^2 , G_2^2 .

4.5. Кристаллографические группы. Углы поворотов φ (62) в двумерном дискретном пространстве конечны и порядок осей $N < 4\pi R/r$ (63).

Однако наличие в таком пространстве сетчатой структуры, связанной с трансляционной группой $T_2 \subset G_2^2$, приводит к более сильному ограничению, которое является одним из важнейших положений кристаллографии — возможности существования в кристаллах операций поворотной симметрии (простых, винтовых или зеркальных) лишь 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Докажем это.

Рассмотрим плоскую сетку и возможные повороты плоскости, совмещающие сетку с собой. Поворотные точки (оси), если они есть, сами являются точками этой плоскости. Операции переноса t_1 , t_2 совмещают между собой все трансляционно равные точки, в том числе и поворотные точки (оси), следовательно, эти точки образуют сетку. Выберем в сетке ряд таких точек, для которого расстояние a между ними — кратчайшее, и рассмотрим действие какой-то поворотной точки N из этого ряда на две ближайшие точки N' и N'' (рис. 39). Если $N=2$, то N переведет N' в N'' и обратно, т. е. существование оси 2 возможно. Если $N=3$ (или 6), то под ее действием из N' и N'' возникнут точки 3; кратчайшее расстояние между ближайшими точками во всей этой совокупности такое же — равно a . Таким образом, и существование осей 3 и 6 возможно. Если $N=4$, то возникает точка 4 с диагональным расстоянием $a\sqrt{2}$, большим a , т. е. существование оси 4 не противоречит принятому условию. Но если $N=5$, то расстояние между возникшими из N' и N'' точками 5—5 меньше a . Это противоречит исходному допущению, и ось 5 невозможна. То же самое будет для любого $N \geq 7$. Следовательно, группы $G_2^2 \supset T$ могут содержать операции поворота 1, 2, 3, 4, 6 порядков.

Это доказательство проведено для двумерных групп, но оно справедливо и для трехмерного случая. Дело в том, что дискретные группы $G_3^3 \equiv \Phi$, называемые федоровскими группами и описывающие трехмерное кристаллическое пространство, всегда содержат трехмерную подгруппу конечных переносов T_3 , а поскольку $T_3 \supset T_2$, то $\Phi \supset T_3 \supset T_2$. Трехмерная группа T_3 выводит из любой точки пространственную решетку, а решетка содержит в себе двумерные сетки, описываемые группой T_2 . Если в решетке есть поворотные оси N , то они обязательно расположены перпендикулярно к какой-нибудь плоской сетке решетки, так что при повороте вокруг оси сетка совмещается с собой: если бы этого совмещения не было, ось не являлась бы осью симметрии.

То же относится к осям $\bar{N}$ или N_α . Проектируясь на сетку, любые оси дают поворотные точки и, следовательно, порядок их может быть также лишь

1, 2, 3, 4, 6 — только такие оси возможны в кристаллах. Кристаллографическими среди групп симметрии и называют группы, содержащие лишь какие-либо из осей этих порядков — простые, винтовые или инверсионные, и сами такие оси называют кристаллографическими. Отметим, что дискретные группы $G_2^2, G_3^3 \equiv \Phi$, а также G_6^6 — кристаллографические по своим внутренним свойствам, поскольку они содержат подгруппу T_2 , т. е. среди них нет некристаллографических групп. Однако другие типы групп могут содержать и кристаллографические и некристаллографические группы. Так, число точечных групп G_0^3 бесконечно, но кристаллографических K среди них — тридцать две. Они совпадают с группами вращений или компонент вращений (обоих рода) однородного трехмерного пространства $G_{\text{вращ}}$ (61).

4.6. Трехмерные группы G^3 . Аналогично проведенному выше рассмотрению легко заключить, что кроме групп G_0^3 (точечных) в неоднородном трехмерном пространстве существуют группы G_1^3 с одним особым направлением — одномерно-периодические и группы G_2^3 с одной особой плоскостью — дважды периодические. Действительно, прибавив к группам G_2^2 третье измерение, но не делая его периодическим, мы получим группы G_2^3 . Если же вдоль некоторого направления, некомпланарного особой плоскости, задать трансляцию, получатся группы $G_3^3 \equiv \Phi$ — федоровские группы. Параллельно особому направлению в G_1^3 выполняется условие одномерной однородности, а параллельно особой плоскости в G_2^3 — условие двумерной однородности.

Возникает снова вопрос, обязательно ли всякая группа G^3 содержит группу переносов, т. е. исчерпывают ли группы G^3 все группы преобразования в себя однородного дискретного трехмерного пространства? Это доказывается в теореме Шенфлиса для трехмерного случая. Мы не будем полностью приводить ее доказательство, но укажем его основные этапы.

Нужно выяснить, могут ли существовать при (r, R) -условии (52), (53) группы движений $G_3^{(1)}$ без трансляций, т. е. состоящие только из простых и (или) винтовых поворотов.

Для простых поворотов, точно так же как это мы разбирали для двумерного случая (рис. 38), но теперь, прикладывая к поворотной оси не круг, а шар $2R$, можно прийти к условию (62) $\varphi > r/2R$.

Более сложен случай винтового движения, так как оно имеет трансляционную компоненту, смещающую любую точку A вдоль оси этого движения, что не позволяет непосредственно использовать r -условие (53), как в (62). Поэтому рассматривается комбинация винтовых движений.

Если винтовые оси параллельны, то по (55) расстояние d между ближайшими из них меньше $2R$. Рассмотрим винтовое движение $\tilde{y}$ вдоль одной и обратное движение $\tilde{y}^{-1}$ вдоль другой. Это вернет любую точку в плоскость, перпендикулярную этим осям. Если угловые компоненты φ_u и φ_{u-1} сложатся, то получится простой поворот на $2\varphi_u$, и тогда на основе (62)

$$\varphi_u > r/4R. \quad (64)$$

Если они компенсируются, то уже это даст параллельный перенос в указанной плоскости.

Самый сложный случай, когда оси винтовых движений непараллельны. Этот случай анализируется Шенфлисом и другими авторами (Делоне, Птигория, 1974) путем рассмотрения перемещений некоторой точки A при действии на нее сложной операции («коммутатора») $w = uv'u'^{-1}v''^{-1}$, составленной из винтовых поворотов. Оказывается, что и в этом случае выполняется условие (62).

т. е. во всех случаях простых или винтовых поворотов по (63), (64) $\varphi > \pi/4R$. Отсюда вытекает, что группа вращений (компонент вращений) $G_{\text{вращ}}$ трехмерной группы G_3^3 конечна. Тогда, получив на точки A набор симметрично равных ей точек с конечным числом разных ориентаций, мы и в другом месте будем иметь такой же набор, с теми же ориентациями. Но это означает параллельность точек этих наборов, т. е. наличие трансляций.

Рассуждение, аналогичное тому, которое мы проводили для двумерного случая, приводит к заключению, что есть три некопланарные трансляции. Тем самым доказывается трехмерная теорема Шенфлиса

$$G_3^3 \equiv \Phi \supset T_3 \{t_1, t_2, t_3\}. \quad (65)$$

Таким образом, все группы симметрии трехмерного однородного дискретного пространства — федоровские группы — трижды периодические. Группа T_3 размножает любую точку в трехмерно-периодическую систему точек — пространственную решетку.

Конкретные метрические значения трансляций t_i (периоды повторяемости) обозначают как a, b, c или a_1, a_2, a_3 . Параллелепипед, построенный на a, b, c , называют параллелепипедом повторяемости, или элементарной ячейкой.

При наличии бесконечно малых переносов τ в одном или двух направлениях получим трехмерные дискретно-непрерывные группы T_3 : T_{t_1, t_2, t_3} , $T_{t_1, \tau, \tau}$, и при наличии переносов τ во всех трех направлениях непрерывную группу $T_{\tau, \tau, \tau}$. В группах $G_3^3 \supset T_{t_1, t_2, t_3}$ возможны оси ∞ , перпендикулярные τ_2, τ_3 . В $G_3^3 \supset T_{\tau, \tau, \tau}$ возможны оси ∞ с любой ориентацией. Соответствующая группа $T_{\tau, \tau, \tau} \infty/\infty$. Если в нее ввести еще любую операцию второго рода (например, m), то получим группу максимально высокой симметрии трехмерного континуума — сплошной изотропной среды (и, в частности, пустого евклидова пространства) $T_{\tau, \tau, \tau} \infty/m \infty$. Ее подгруппами являются все группы G_3^3 , а значит, и G^2 и G^1 . Выводы суммированы в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Типы групп симметрии

m	Пространство			Предельная группа
	неоднородное	неоднородное с однородным подпространством	однородное	
1	G_0^1	—	$G_1^1 \supset T_1$	IT_{τ_1}
2	G_0^2	$G_1^2 \supset T_1$	$G_2^2 \supset T_2$	$T_{\tau_1, \tau_2} \frac{\infty}{m}$
3	G_0^3	$G_1^3 \supset T_1, G_2^3 \supset T_2$	$G_3^3 \supset T_3$	$T_{\tau_1, \tau_2, \tau_3} \frac{\infty}{m} \infty$

Таблица 2. Число кристаллографических групп G_n^m

m	n			
	3	2	1	0
3	230	80	75	32
2	—	17	7	10
1	—	—	2	2

Отметим, что при понижении размерности пространства $m' < m$ и сохранении $n(< m)$ соответствующие группы являются подгруппами пространства более высокой размерности:

$$G_n^{m'} \subset G_n^m \quad (m' < m). \quad (66)$$

Ниже мы будем рассматривать каждый G_n^m тип групп в отдельности и остановимся при этом и на других возможностях классификации групп, например по наличию или отсутствию операций второго рода или вообще тех или иных операций, а также по некоторым другим признакам.

5. Геометрические свойства групп симметрии

5.1. Элементы симметрии. Операции симметрии можно связывать с наличием в пространстве некоторых *точек, прямых или плоскостей*, относительно которых эти операции производятся.

Каждая из операций симметрии $g_i \in G$ (кроме единичной) осуществляет преобразование $g_i[x] = x_i$; можно сказать, что она переводит точку x в точку x_i . При этом точки пространства, вообще говоря, меняют свое положение, но некоторые из них своего положения не меняют.

Условие

$$g_i[x] \equiv x_i = x \quad (67)$$

является уравнением, определяющим геометрическое место таких точек. Точки, прямые или плоскости, остающиеся неподвижными при операции симметрии, т. е. удовлетворяющие условию (67), являются элементами симметрии, соответствующими этой операции.

Для группы симметрии $G \ni g_i$ порядка n можно написать n уравнений (67). Если группа циклическая, то все они определяют один и тот же элемент симметрии. То же относится к каждой циклической подгруппе данной группы — каждая из них определяет один элемент симметрии.

Для операций поворота элементом симметрии является прямая — ось, вокруг которой происходит этот поворот (рис. 40). Это следует из самого определения, но может быть выведено формально по уравнению (67) с учетом матрицы поворота (14). Для операции отражения (15) элементом симметрии является плоскость зеркального отражения (рис. 28, а). Для инверсии элемент симметрии — точка, центр симметрии (рис. 28, в).

Для зеркальных (инверсионных) поворотов решением (67) является одна точка, для винтовых поворотов и скользящих отражений уравнение (67) решений не имеет. Однако при действии этих операций симметрии имеются такие прямые или плоскости, назовем их инвариантными, которые после преобразования совмещаются с собой как целое, т. е. их точки x хотя и меняют свое положение, переходя в x_i , но остаются на инвариантной прямой или плоскости. Таким образом, элементом симметрии, соответствующим данной операции симметрии, называется плоскость, прямая или точка, остающаяся неподвижной при данной операции, а если таковых нет, то инвариантная прямая или плоскость, совмещающаяся сама с собой при данной операции.

Так, для операций зеркальных (инверсионных) поворотов (рис. 27) любая точка (кроме $x = 0$) меняет свое положение. Но ось такого поворота как целое после этого симметрического преобразования совместилась, перевернувшись своими «концами» с собой — каждая ее точка перешла в точку этой же прямой. Кроме того, зеркальные оси четного порядка содержат в себе

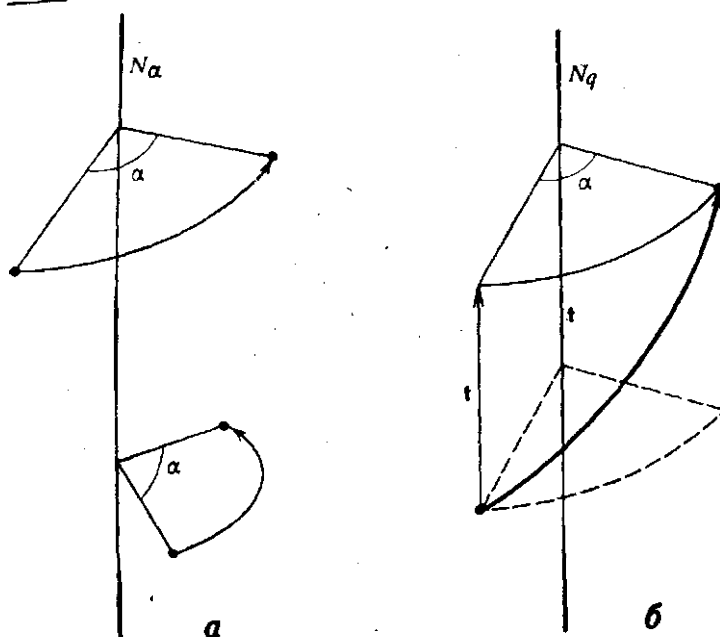


Рис. 40
Поворотная (а) и винтовая
(б) оси симметрии

и простую поворотную ось — неподвижный элемент симметрии. При зеркальном повороте совмещается с собой и плоскость, перпендикулярная оси и проходящая через начало координат, однако для описания этой операции достаточно указывать в качестве элемента симметрии только ось, что и принято делать.

Инвариантными являются и элементы симметрии для операций, содержащих трансляции, — эти элементы смещаются вдоль самих себя. Так, винтовым поворотам соответствуют прямые — винтовые оси симметрии, они смещаются сами в себе согласно трансляционной компоненте этой операции (рис. 40, б). Скользящим отражениям соответствуют плоскости скользящего отражения, которые также смещаются сами в себе в направлении действия трансляционной компоненты (рис. 28, б).

Группа симметрии может содержать одну или несколько циклических подгрупп, и тогда ей соответствует один или несколько одинаковых или различных по наименованию элементов симметрии.

Взаимное расположение набора элементов симметрии данной группы закономерно и однозначно ее характеризует. Все точки пространства x подчиняются операциям $g_i \in G$ данной группы, а сами элементы симметрии есть инвариантные многообразия точек. Тогда любая операция симметрии, совмещая соответствующий ей элемент симметрии с собой, одновременно совмещает остальные элементы симметрии одинакового типа друг с другом. Короче, можно сказать, что элементы симметрии данной группы симметричны относительно друг друга и самих себя.

Мы рассмотрели элементы симметрии для всех операций трехмерного пространства, кроме трансляций. Геометрическим образом этих операций, как мы знаем, может служить бесконечная решетка точек, выводимая из данной точки трансляциями t_1, t_2, t_3 . При этом, будучи смещенной параллельно самой себе любым переносом, решетка вырезает из пространства трансляционно равные точки (см. рис. 14).

5.2. Сводка и номенклатура элементов симметрии. В этой книге мы будем пользоваться в основном международной номенклатурой, закрепленной в Интернациональных таблицах по кристаллографии, которая была предложена К. Германом и Ш. Могеном, внося, однако, в нее некоторые уточнения. К ней близка номенклатура А. В. Шубникова. Мы иногда будем использовать и распространенные обозначения А. Шенфлиса и приведем употреблявшиеся в отечественной литературе для точечных групп обозначения, в которых перечисляются все элементы симметрии данной группы.

Мы рассмотрим последовательно все элементы симметрии, соответствующие различным операциям в трехмерном пространстве. Будем обозначать элементы симметрии теми же символами, что и соответствующие порождающие операции симметрии, например m , n , $6, \bar{3}$ и т. п. Символ одной или нескольких порождающих операций означает и соответствующую группу. Другие непорождающие операции группы (если они есть) будем обозначать степенями порождающих, например 3^2 , 4^3 и т. п. Рассмотрим все кристаллографические элементы симметрии.

Поворотные оси. При повороте на угол $\alpha = 2\pi/N$ величина N указывает порядок оси. Эти оси и обозначают цифрой, соответствующей их порядку; кристаллографические оси таковы: 1, 2, 3, 4, 6 (рис. 41, а). Общее обозначение осей — N , этот же символ означает и соответствующую группу, содержащую всю совокупность операций поворотов вокруг такой оси. Операция 1 соответствует «повороту» на 2π , т. е. является единичной операцией e . Поворотные оси так и называют: поворотная ось (или просто ось) первого порядка, второго и т. п., или, короче, двойная ось, тройная, четверная, шестерная¹.

Плоскость зеркального отражения, или просто **плоскость симметрии** (рис. 28, а, 41, б), и соответствующую операцию обозначают буквой m (от слова «mirror» — зеркало) или символом $\bar{2}$, так как эта операция есть и инверсионный поворот второго порядка.

Инверсионно-поворотные оси являются в то же время **зеркально-поворотными осями** (см. рис. 27), но с элементарным углом поворота, отличающимся на π .

Инверсионно-поворотные оси с поворотной компонентой $\alpha = 2\pi/N$ (и соответствующие операции и группы) обозначают цифрой, отвечающей порядку поворота, с чертой сверху: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ (рис. 41, б)². Эти оси так и называют: например, инверсионная ось четвертого порядка или четверная инверсионная ось. Важнейший частный случай — **центр симметрии** $\bar{1}$, называемый также **центром инверсии** (рис. 28, в, $\bar{1}$ на рис. 41, б). Зеркально-поворотные оси так и называют, их (и соответствующие операции и группы) обозначают цифрой, отвечающей порядку, со знаком тильды ($\sim$) наверху: $\tilde{1}$, $\tilde{2}$, $\tilde{3}$, $\tilde{4}$, $\tilde{6}$.

Инверсионные и зеркальные повороты связаны так: $N_{\alpha} = \bar{N}_{\alpha-\pi}$ (рис. 27). Отсюда следует для осей $\bar{1} = \tilde{2}$, $\bar{2} = \tilde{1} = m$, $\bar{3} = \tilde{6}$, $\bar{4} = \tilde{4}$, $\bar{6} = \tilde{3}$ (рис. 41, б) и для операций $\bar{3} = \tilde{6}^{-1}$, $\bar{4} = \tilde{4}^{-1}$, $\bar{6} = \tilde{6}^{-1}$.

¹ По международной терминологии поворотные оси предложено кратко называть: 1 — монада, 2 — диада, 3 — триада и т. п., но эти названия у нас не используются. Малоупотребительны и термины, предложенные и применявшиеся ранее в отечественной литературе, — производные от слова «гипра» (ось): дипра, тригира и т. п.]

² Ранее в отечественной литературе $\bar{N}$ означало зеркально-поворотную ось, а инверсионные оси вообще не использовались.

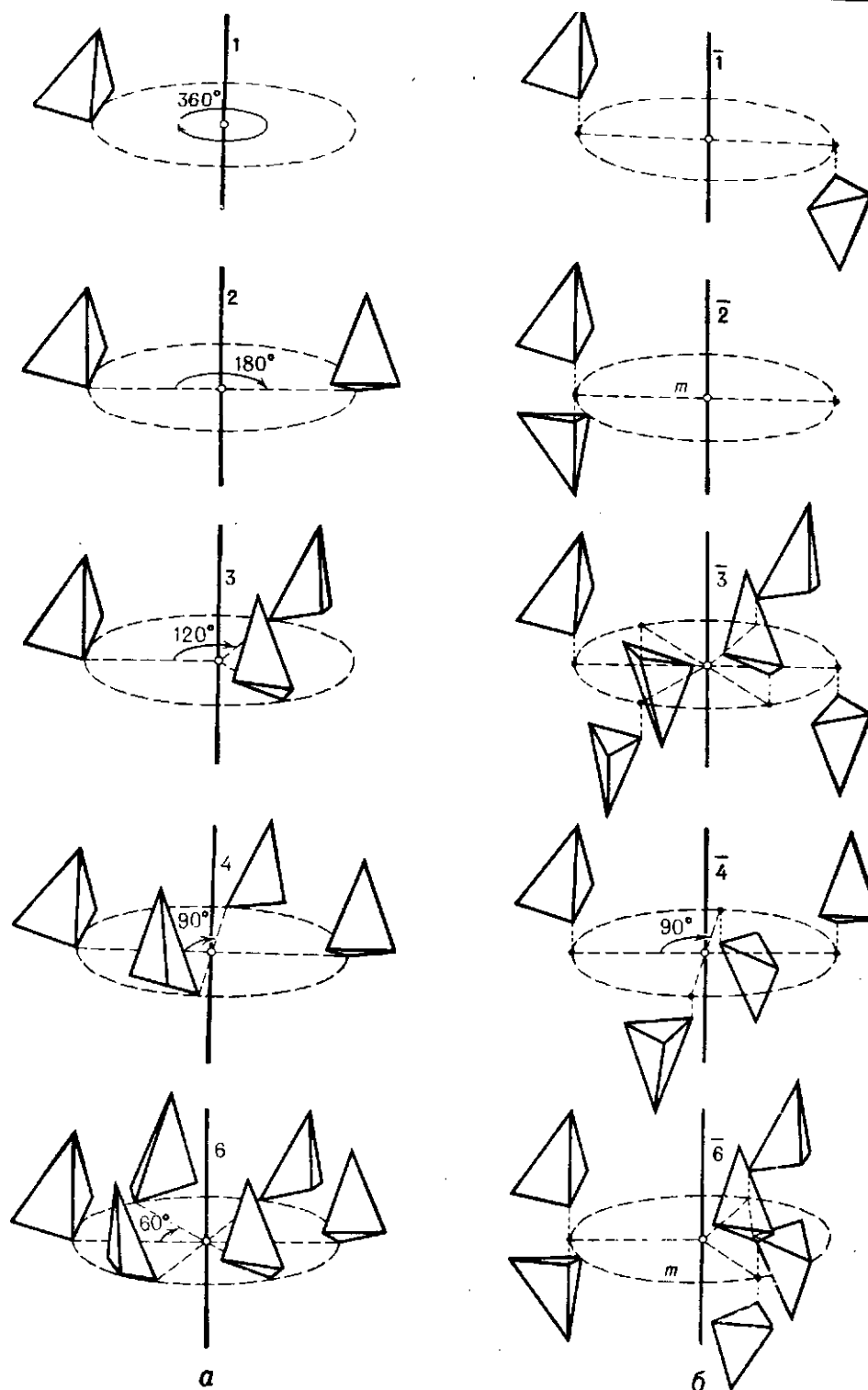
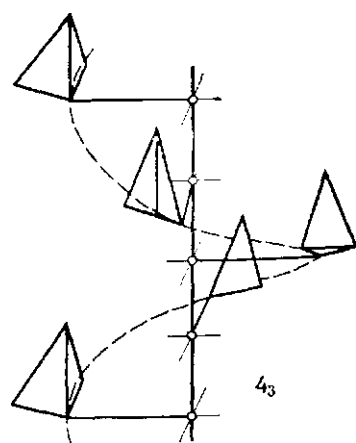
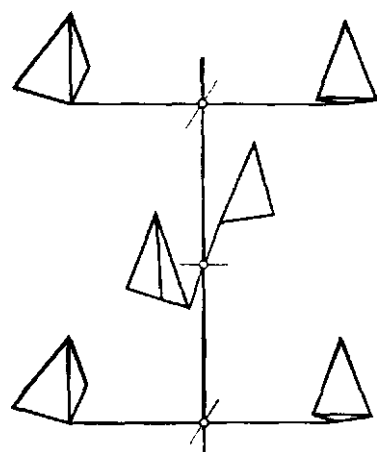
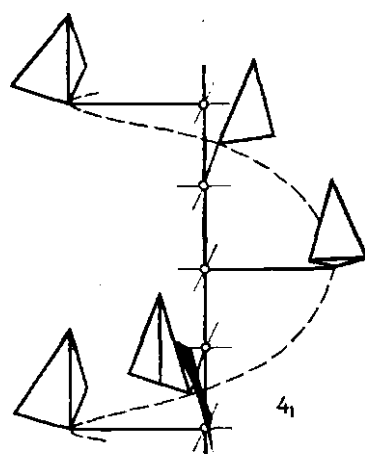
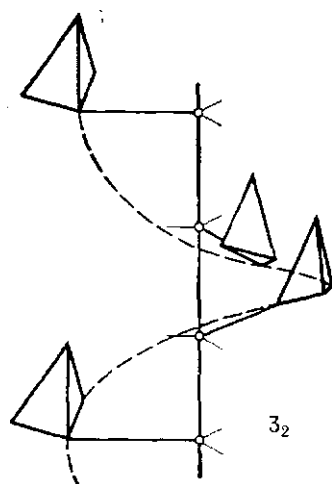
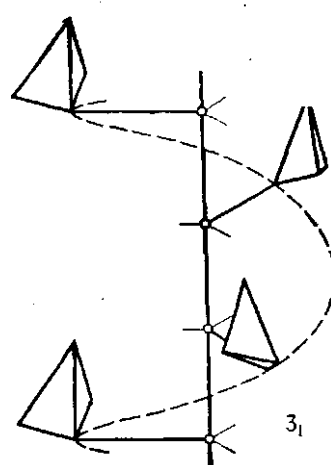
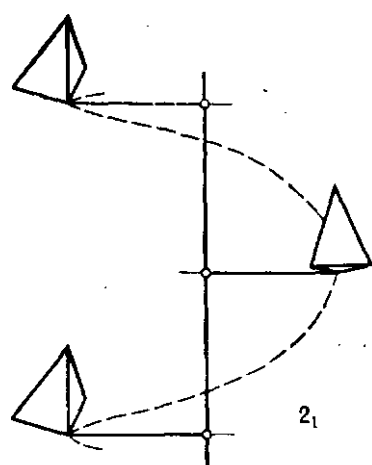
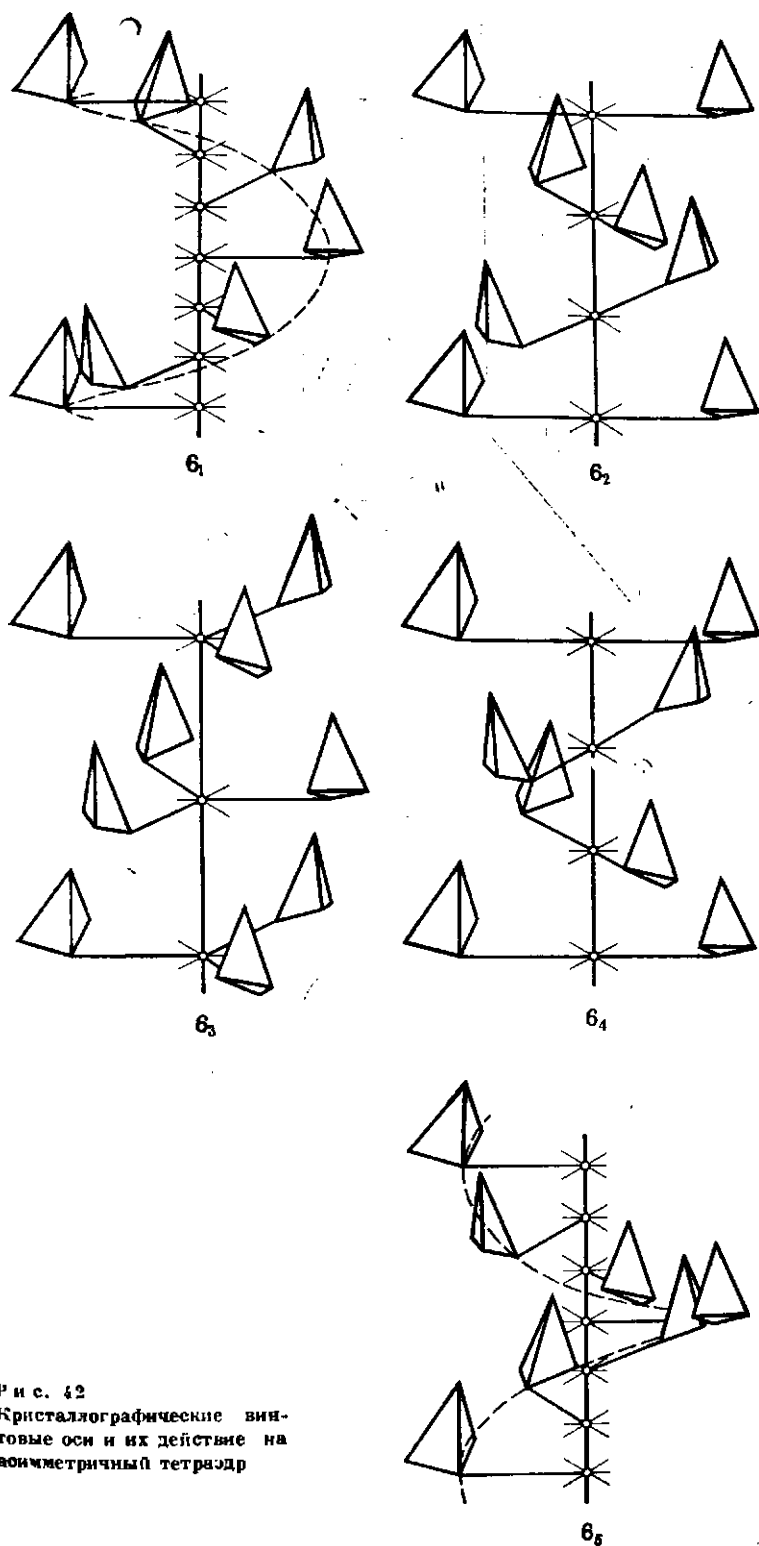


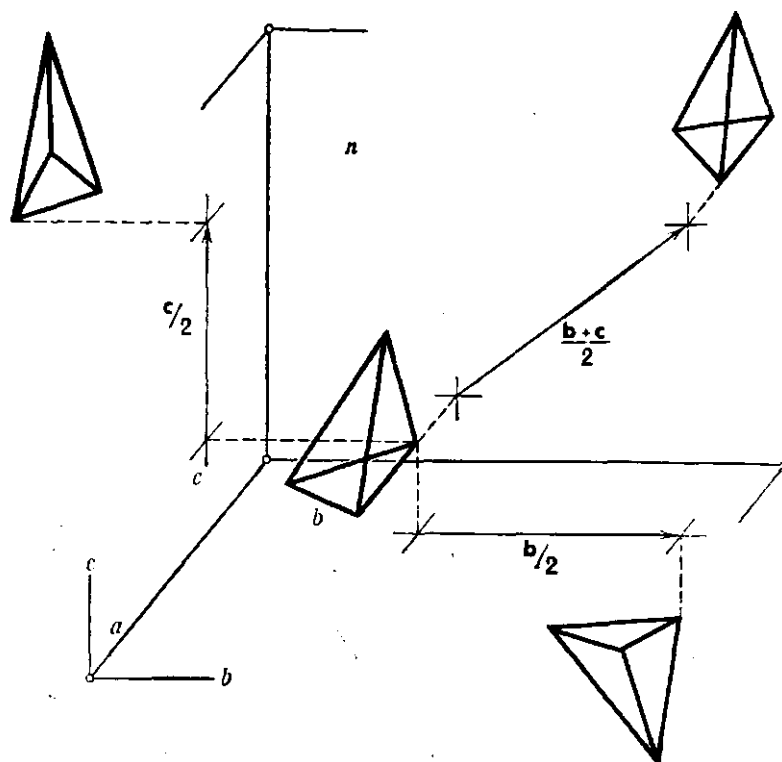
Рис. 41

Кристаллографические поворотные (а) и инверсионно-поворотные (б) оси симметрии и их действие на асимметричную фигуру — тетраэдр





Р и с. 42
Кристаллографические вин-
товые оси и их действие на
асимметричный тетраэдр



Р и с. 43

Операция скользящего отражения c , b , n

Зеркальные повороты четного порядка $2\bar{N}'$ содержат простые повороты N' , поэтому элемент симметрии — ось $\bar{4} = \bar{4}$ является одновременно поворотной осью 2; $\bar{6} = \bar{3}$ — осью 3.

Все перечисленные элементы симметрии присущи как точечным, так и пространственным группам. В последних есть еще элементы симметрии с трансляционной компонентой. Рассмотрим их.

Винтовые оси, или, точнее, оси винтовых поворотов, имеют угловую α_s и трансляционную t_s компоненты:

$$\alpha_s = 2\pi/N, \quad N = 2, 3, 4, 6, \quad (68)$$

$$t_s = \frac{q}{N} t, \quad q = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (69)$$

Эта связь определяется тем, что $N^N = 1$ и $t_s^{N/q} = (N/q)t_s = t$, т. е. вдоль винтовой оси в решетке есть операция трансляции t . Выражение (69) показывает, что частное от деления индекса винтового поворота q на порядок оси N определяет величину t_s . Общий символ винтовых осей N_q . Они изображены на рис. 42.

При $q < N/2$ винтовые оси правые, при $q > N/2$ — левые, при $q = N/2$ $\alpha_s = \pi$, поворот по часовой стрелке и против нее равноценны, и эти оси являются и правыми, и левыми, или, что то же, не правыми и не левыми. Простейшая винтовая ось 2_1 . При правом винтовом движении вдоль оси, перпендикулярной чертежу (от него к наблюдателю и с поворотом против часовой стрелки), имеем оси $3_1, 4_1, 6_1$ ($q = 1$). Можно производить винтовое движение и по левому винту. Для левой оси 3_1^n левый поворот $\alpha_s = -2\pi/3$ можно заменить на правый поворот $\alpha_s = 2 \cdot 2\pi/3$, левая ось 3_1^n обозначается как

правая 3_2 . Аналогично левые оси 4_1^{π} соответственно обозначаются как правые 4_3 и левые 6_1^{π} как правые 6_4 .

Оси 6_2 — правая содержит оси 3_2 и 2 и $6_2^{\pi} = 6_4$ — левая соответственно 3_1 и 2. Оси 2_1 , 4_2 , 6_3 , как мы говорили, нейтральны в смысле правизны — левизны. Ось 4_2 содержит ось 2, ось 6_3 — оси 3 и 2_1 . Оси 4_3 и 4_1 содержат ось 2_1 , ось 6_1 — 3_1 , ось 6_5 — 3_2 .

Плоскости скользящего отражения. При повторении операции скользящего отражения (ср. рис. 33, г) ее трансляционная компонента t' удваивается и получающийся перенос $2t'$ должен совпадать с одним из периодов решетки. Такие операции (и плоскости) обозначают a , b или c соответственно наименованию той оси элементарной ячейки, вдоль которой происходит скольжение (рис. 43). Так, для операции a трансляционная компонента a_1 равна $a/2$, где a — период решетки. Возможны и операции скользящего отражения с компонентой t' вдоль диагоналей граней ячейки: $t' = (a + b)/2$, или $(a + c)/2$, или $(b + c)/2$. Им отвечают диагональные плоскости скользящего отражения или клиноплоскости, обозначаемые n . Наконец, операции скользящего отражения с t' вдоль диагоналей

$$t' = (a \pm b)/4, \quad t' = (b \pm c)/4, \quad t' = (c \pm a)/4, \quad t' = (a \pm b \pm c)/4$$

в тетрагональной и кубической решетках соответствует алмазная плоскость скольжения d . Графические обозначения всех элементов симметрии, употребляемые в изображениях групп симметрии, даны на рис. 44.

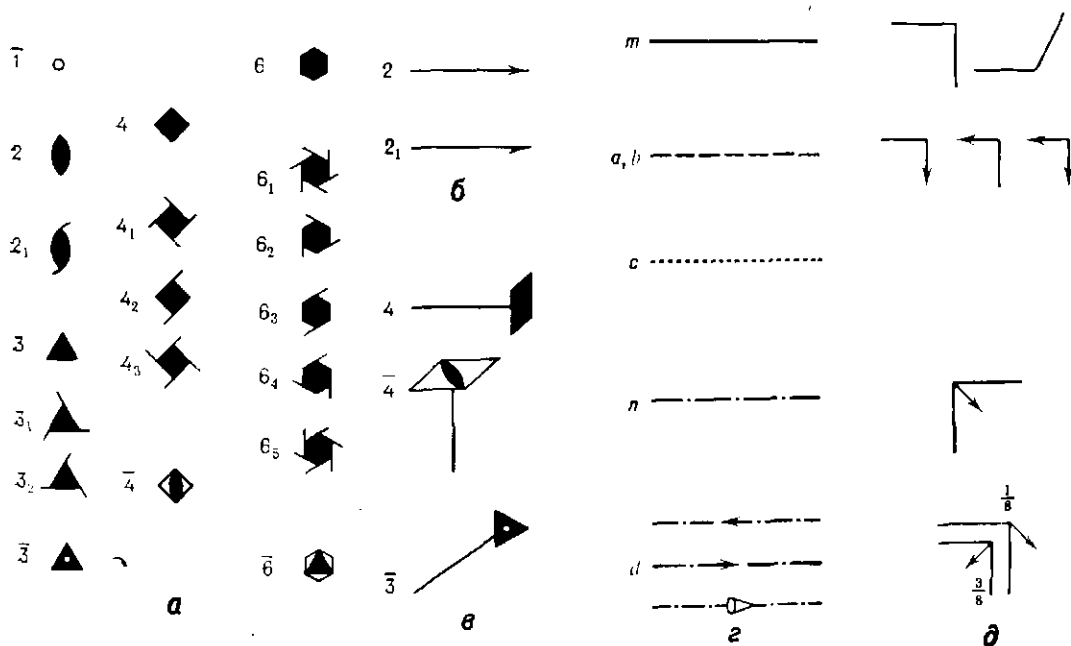


Рис. 44

Графические обозначения элементов симметрии

a_1 — ось симметрии, перпендикулярные плоскости чертежа;

b — оси 2 и 2_1 , параллельные плоскости чертежа;

a — изображения осей симметрии, параллельных или косо расположенных к плоскости чертежа (на прямую накладывается символ вида a в перспективном искажении);

e — плоскости симметрии, перпендикулярные плоскости чертежа;

d — плоскости симметрии, параллельные плоскости чертежа

Мы знаем, как преобразуют пространство операции, соответствующие всем перечисленным элементам симметрии. Отметим здесь, что любая плоскость, перпендикулярная поворотной оси, поворачиваясь, совмещается с собой; плоскость, перпендикулярная зеркальной или винтовой оси, поворачиваясь, переносится в параллельное себе положение. Любая прямая, перпендикулярная плоскости отражения, переворачивается и совмещается при отражении с собой, а при скользящем отражении переходит, будучи перевернутой, в параллельное себе положение. В двумерном пространстве элементами симметрии являются поворотные точки N и линии отражения: m — зеркального, a , b и n — скользящего, графически обозначаемые так же, как в трехмерном случае.

5.3. Полярность. Это понятие является одной из важных характеристик направлений в кристаллах. Вдоль любой прямой можно идти в противоположные стороны. Если эти два направления равноценны, то прямая неполярна и преобразуется в себя какой-либо операцией, меняющей местами (совмещающей) ее противоположные «концы». Так в трехмерном пространстве действует ось 2_1 или плоскость m_1 , перпендикулярные этой прямой, или лежащий на ней центр симметрии 1 .

Если указанных операций нет, то следование точек прямой в противоположных направлениях, вообще говоря, различно, и прямая (и лежащий в ней вектор) называется полярной. «Концы» такой прямой, например точки ее выхода с разных сторон кристаллического многогранника, различны. Но полярная прямая может быть симметричной «вдоль себя», будучи, например, осью симметрии (незеркальной), или лежа в плоскости симметрии. С учетом пространственной симметрии полярная прямая может быть сама себе равна и трансляционно. Так как оси симметрии являются прямыми, они могут быть полярными или неполярными. Так, инверсионные оси всегда неполярны, поворотные оси полярны, если они не пересекаются с элементами симметрии 1 , m , 2 . Полярность направлений в кристаллах соответствует полярность физических свойств.

5.4. Правильные системы точек. Рассмотрим некоторую группу G . Каждая из операций симметрии $g_i \in G$ осуществляет преобразование $g_i[x] = x_i$. Выберем некоторую конкретную точку $x(x, y, z)$ и применим к ней по очереди все операции g_i . Каждая из этих операций даст одну новую точку x_i , и в результате мы получим в общем случае n точек (рис. 45).

Совокупность точек, выводимых из любой исходной точки x всеми операциями g_i группы G :

$$x, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, \quad (70)$$

называется *правильной системой точек* (ПСТ)¹. Эти точки симметрично равны друг другу. ПСТ записывается как совокупность координат каждой из точек, причем координаты размноженных точек x_i, y_i, z_i выражают через координаты исходной точки x, y, z (см. рис. 103). В общем случае, когда точка не расположена на элементе симметрии, ее называют точкой общего положения. Исходная точка x может быть выбрана где угодно. В результате размножения из нее получается n точек (70), составляющих вместе ПСТ общего положения. Как мы уже говорили, кристаллографическая точка асимметрична, и, значит, каждая точка ПСТ общего положения асимметрична. Иначе будет, если точка лежит на элементе симметрии, удовлетворяющем условию (67), т. е. на простой оси симметрии, плоскости симметрии или не-

¹ Упомянуты также термины «точечная орбита» группы G .

подвижной точке инверсионной оси. По мере приближения совокупности ПСТ общего положения к такому элементу симметрии эти точки сближаются, пока не сольются на нем при значении $x = x'$ (рис. 46). Если элемент симметрии порожден циклической подгруппой порядка n_k , то на нем сольются n_k точек, точка станет n_k -кратной. Такие точки называют точками частного положения. Можно говорить о симметрии такой (слившейся из n_k асимметричных точек) точки и естественно приписать ей симметрию того элемента симметрии, на котором она расположена, — симметрию положения. Так, все точки, лежащие на плоскости m , имеют эту симметрию — сами себе зеркально равны; и этот элемент симметрии состоит из таких точек. Точки, лежащие на оси N и образующие ее, «поворотом» себе равны.

Таким образом, кроме ПСТ общего положения, в группах симметрии могут быть ПСТ частных положений, содержащие n/n_k точек. Если в группе есть существенно разные подгруппы, то есть столько же существенно разных правильных систем точек с кратностью n_k и числом точек n/n_k . На пересечении элементов симметрии (если таковое имеет место) сливаются точки, возникающие в результате действия циклических подгрупп, симметрия таких точек — это общая симметрия пересекающихся элементов.

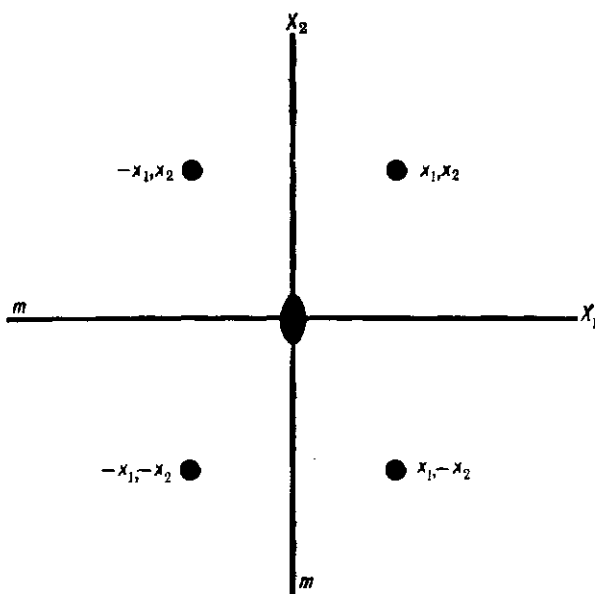
В особой (неподвижной) точке точечных групп пересекаются все элементы симметрии, эта точка обладает симметрией данной точечной группы. В этом случае ПСТ состоит из одной точки, кратность ее равна порядку группы n . Соединив прямыми соседние точки общего положения, выводимые точечной группой, получим выпуклый многогранник с равными вершинами, называемый изогоном.

Все группы, содержащие операции переносов, — бесконечного порядка. Однако точки ПСТ размножаются в таких группах не только операциями переносов, но и другими операциями данной группы. Внутри элементарной ячейки имеются при этом конечный набор операций симметрии и конечное число n точек общего положения, а операциями переносов каждая из них размножается в бесконечное число элементарных ячеек. Поэтому, когда говорят о порядке групп симметрии с трансляциями и о их ПСТ, имеют в виду число точек n и расположение их внутри одной элементарной ячейки. В каждой правильной системе точек указывают: а) их точечную симметрию, б) порядок этой симметрии, в) кратность, г) их координаты (см. рис. 103).

Любая ПСТ однозначно характеризует группу G , если точки ПСТ кристаллографически «маркированы», т. е. им приписана симметрия положений, которые они занимают. Например, точки общего положения асимметричны, точки частных положений симметричны с соответствующей симметрией. Таким образом, зная кристаллографически маркированную ПСТ, можно определить группу G , и, наоборот, зная G , можно вывести все ее ПСТ.

Однако если точкам некоторой ПСТ приписана симметрия более высокая, чем симметрия занимаемых ими положений, то может происходить кажущееся завышение симметрии ПСТ, выводимых группой G (рис. 47). Так, геометрическая точка, обозначаемая только своими координатами x, y, z , имеет (в отличие от кристаллографической асимметричной точки с симметрией 1) предельно высокую сферическую симметрию. Поэтому при изображении групп симметрии точку общего положения снабжают какими-то признаками асимметрии (асимметрии окружающего ее пространства). Мы использовали асимметричные метки — тетраэдры, употребляются «запятые», точки со знаками плюс или минус и т. п. (см. рис. 103).

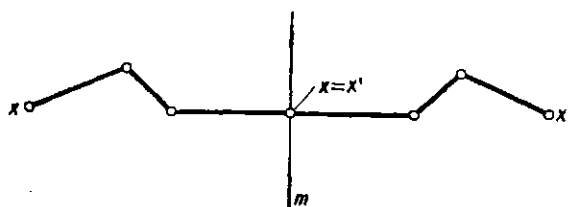
Понятие правильных систем точек, соответствующих данной группе симметрии, находит наибольшее применение в теории пространственных групп



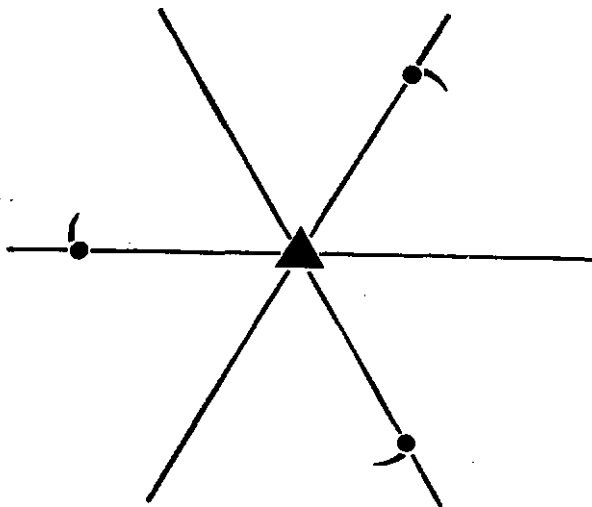
Р и с. 45
Правильная система точек
группы mm

и в описании структуры кристаллов, однако его можно использовать и при изучении любых других групп симметрии. Совершенно аналогично понятию правильных систем точек понятие правильных систем фигур, выводимых из данной операциями $g_i \in G$.

5.5. Независимая область. Это понятие определяет важные геометрические свойства симметричного пространства. Возьмем точку общего положения x в пространстве с симметрией G_0^2 (рис. 48) и начнем «раздувать» совершенно произвольным образом окружающую ее область пространства. Точно так же поступим с областями вокруг остальных точек этой ПСТ, применив к ним тот же закон «раздувания». Будем производить это «раздувание» до тех пор, пока области не соприкоснутся друг с другом и не заполнят всего пространства. Ясно, что геометрические места таких соприкосновений определяются условием (67), но других ограничений формы полученных таким способом областей не возникает. Это значит, что поворотные оси симметрии в трехмерном пространстве лежат на поверхности асимметричной области и являются общими прямыми соприкосновения этих областей, а на плоскости общими точками являются поворотные точки (см. рис. 48). Центр симметрии $\bar{1}$ также лежит на границе такой области. Плоскости зеркальной симметрии в трехмерном пространстве (линии симметрии в двумерном) всегда будут границами таких областей (см. рис. 48, а). В остальном же их границы являются совершенно произвольными. Назовем такие области в трехмерном случае *стереонами*. Легко видеть, что стереоны равны по форме друг другу, ибо любой точке любого из них (в том числе и граничной) будут однозначно



Р и с. 46
Слияние асимметричных точек общего положения x и x' в симметричную точку частного положения



Р и с . 47

Совокупность трех точек, преобразуемых друг в друга операцией 3

Если точки симметричны, то совокупность имеет кажущуюся симметрию $3m$, но если они асимметричны (с хвостиками), то плоскостей симметрии не возникает

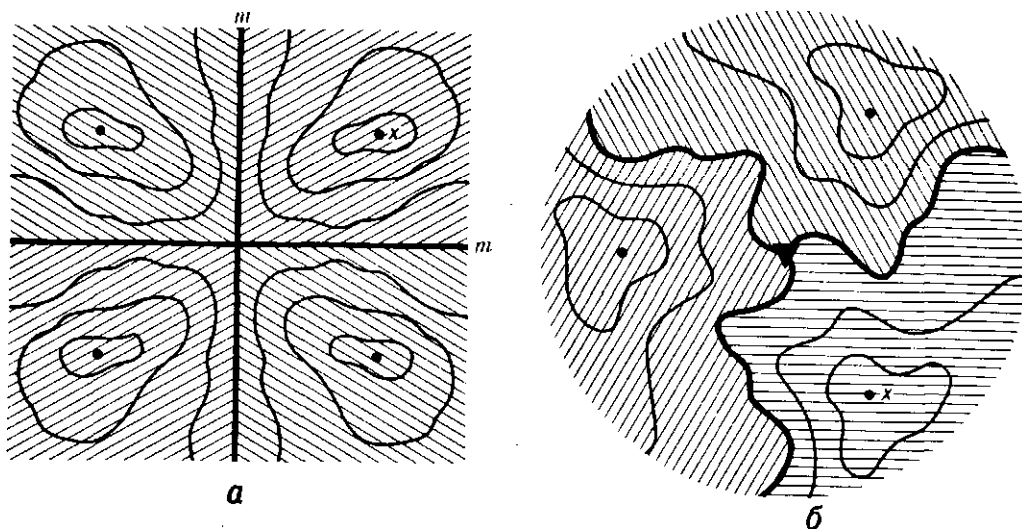
соответствовать согласно операциям $g_i \in G$ симметрично равные точки в каждом другом стереоне. Число стереонов равно числу точек в ПСТ общего положения, т. е. порядку группы n . Следовательно, симметричный объект (функция, фигура), подчиняющийся группе симметрии порядка n , состоит из n равных частей — стереонов, объем каждой части равен V/n , где V — объем всего объекта. Таким образом, из понятия инвариантности (2) при преобразовании симметрии (1) вытекает обязательное наличие в объекте равных частей.

Стереон есть не что иное, как независимая (или фундаментальная) область данной группы, ибо в такой области можно задать совершенно произвольную функцию f переменных $x_1, \dots, x_m$, а операции симметрии $g_i \in G$ автоматически построят из этой функции f функцию F , определенную во всем объеме.

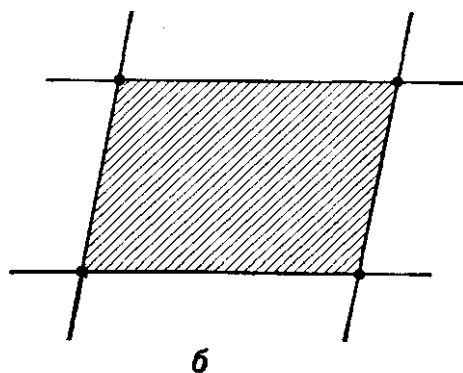
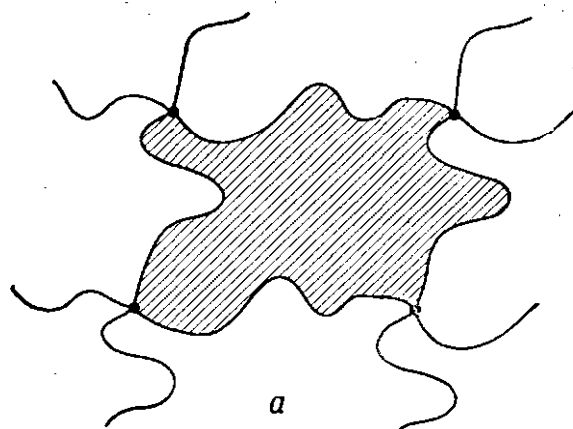
Отметим, что независимая область, взятая сама по себе, асимметрична, т. е. не обладает никакой симметрией, поскольку по определению точки внутри нее не преобразуются друг в друга операциями симметрии. Впрочем, используя произвол в проведении границ независимых областей, можно искусственно придать некоторую симметрию внешней форме независимой области (рис. 49), если рассматривать ее лишь как «коробку» для пустого пространства или сплошной однородной среды. Однако, пользуясь правом задать в этой области любую функцию, мы сразу увидим, что точки независимой области симметрично не равны, т. е. что она асимметрична по содержанию.

Складываясь друг с другом, стереоны заполняют пространство без промежутков. Для точечных групп стереоны бесконечны, но, сужаясь, они сходятся в особой точке. Описать их форму можно выходами границ на поверхность сферы. Для периодических дискретных групп стереоны конечны.

Интуиция подсказывает, и это действительно так, что каждая группа симметрии — точечная, пространственная или любая другая — может быть задана с помощью специфичной для нее формы фигуры асимметричного стереона, строение участков поверхности которой таково, что определяет однозначное соединение ее с соответствующими участками других таких же фигур. Такие участки можно назвать комплементарными (взаимодополняющими). Выбор формы данного стереона, кроме условий окаймления его поворотными осями, плоскостями симметрии, центрами инверсии, произволен, но при этом произвольном выборе соединение стереонов однозначно и, следовательно,



Р и с . 48
Образование асимметричных
независимых областей на
примере двумерных групп
 m (а) и 3 (б)



Р и с . 49
Асимметричная (а) и искус-
ственно симметризованная
(б) независимые области
в двумерной трансляционной
группе G_2^2

однозначно определит данную группу. Если стереоны имеют плоские грани, то нужно указать способ соединения таких плоских участков соседних стереонов. Взаимное расположение таких фигур, заполнивших пространство, и определит группу симметрии. Это будет правильная система фигур общего положения. Понятие асимметричной независимой области широко используется при расшифровке и описании структуры кристаллов, так как задание размещения в ней атомов или молекул в рамках данной пространственной группы определяет всю пространственную структуру.

В случае однородного пространства независимые области конечны. Проиллюстрируем некоторые их свойства на примере двумерных групп G_2^2 . Двумерные независимые области назовем *планионами*. Планионы разных групп могут иметь или криволинейные, или прямые границы (рис. 50, см. также рис. 79).

Фигуры с прямыми границами — многоугольники, заполняющие плоскость, называют планионами (рис. 51). Планигон может быть планионом (т. е. одной асимметричной областью) или симметричным соединением нескольких таких областей. Всего известно 46 сортов разбиения плоскости на планионы. Если ребра планигона параллельны друг другу и сами планионы расположены параллельно, то они называются параллелогонами.

Другой тип многоугольников, выполняющих плоскость без промежутков, — это плоские изогоны. В противоположность планионам, которые содержат точки правильной системы внутри себя, изогоны получаются соединением прямыми точек правильной системы. Аналогичную задачу заполнения трехмерного пространства мы рассмотрим отдельно ниже (см. § 8).

5.6. Описание симметричного объекта группами перестановок равных частей. Мы уже говорили о том, что в построении теории симметрии можно исходить из условий инвариантности (2) при преобразовании (1), но можно определять симметрию и постулируя условие наличия в объекте равных частей. Равные части — асимметричные независимые области при изометрических преобразованиях — у нас получились в конечном счете из условий (1), (2). Покажем теперь, что можно идти и обратным путем.

Пусть объект состоит из n равных частей, каждая из которых расположена одинаково по отношению ко всем остальным (значит, и по отношению к ближайшим), и эти n частей исчерпывают все содержание объекта — в нем больше ничего нет. Наблюдая такой симметричный объект извне, мы можем обозначить как-нибудь эти равные части, например перенумеровать (рис. 52, *о*). Равные части можно менять местами и описывать такие замены в форме перестановки соответствующих номеров:

$$s = \begin{pmatrix} 1, & 2, & \dots, & i, & \dots, & n \\ b_1, & b_2, & \dots, & b_i, & \dots, & b_n \end{pmatrix}. \quad (71)$$

В выражении (71) верхняя строка обозначает нумерацию мест i ; числа b_i в нижней строке указывают, на какое место перешла данная часть после перестановки. Так, в нашем примере на рис. 52, *б*, *в* перестановки

$$s_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 2 & 3 & 1 & 5 \end{pmatrix}, \quad s_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 5 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \quad (72)$$

означают, что в первом случае часть 1 стала на место 4, а 4 на место 1 — они поменялись местами, а другие части остались на месте; во втором случае произошла замена трех частей $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 1$. В общем случае могут меняться местами все n частей (рис. 52, *г*). Можно произвести последовательно две или несколько перестановок и окончательный результат выразить

Рис. 50

Заполнение плоскости двумерными асимметричными фигурами (рисунок Эшера).
Плоская группа pg (Mac-Gillavry, 1965)

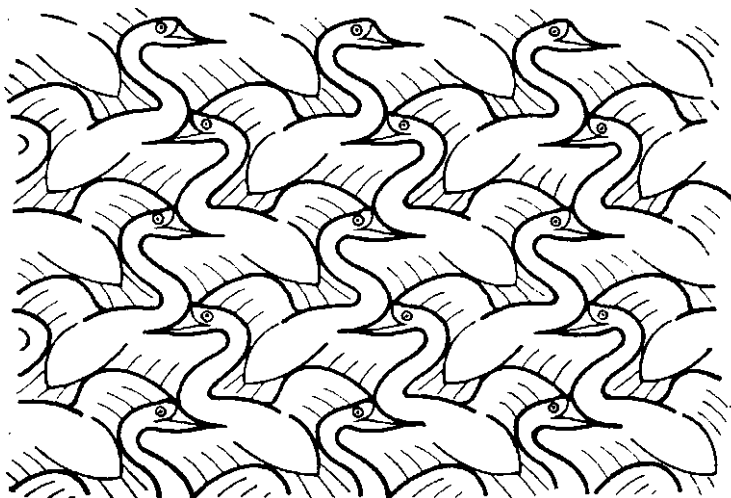
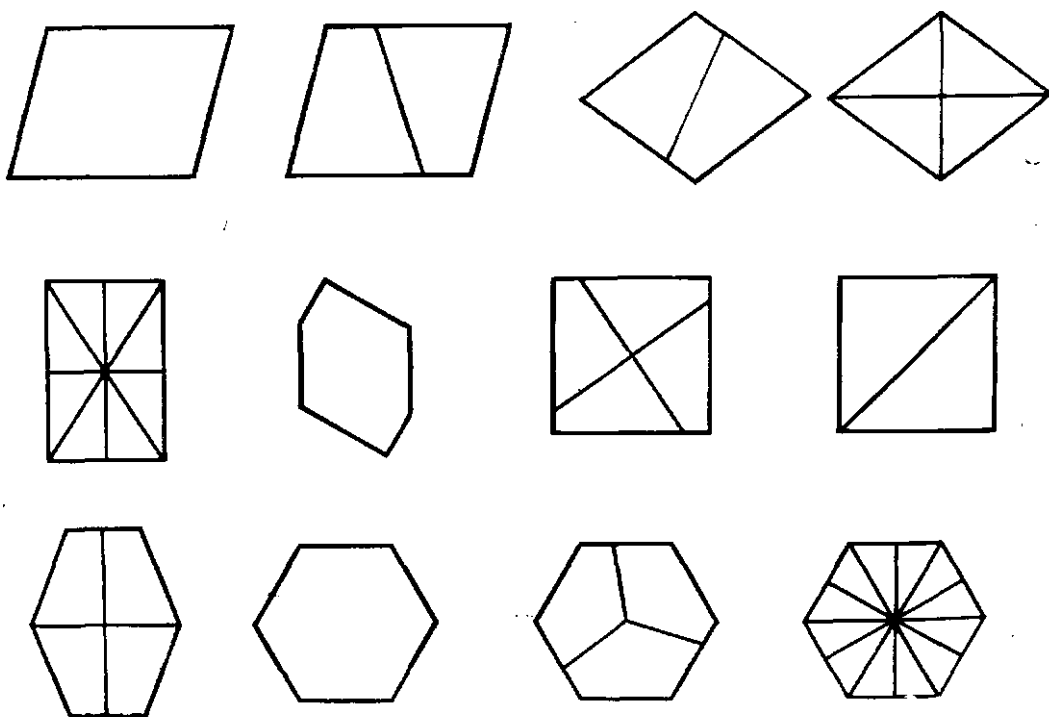


Рис. 51

Примеры плаггионов и параллелограммов



как одну перестановку. Такие действия называются умножением перестановок.

Рассмотрим теперь перестановки, при которых все части меняются местами друг с другом (или все остаются на месте — «единичная» перестановка), а среди них отберем лишь те, при которых и взаимное расположение (соседство) частей объекта в целом неизменно. Например, из двух перестановок рис. 52, *а* и 52, *б*

$$s_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 4 & 5 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \quad (73)$$

$$s_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 3 & 4 & 5 & 1 \end{pmatrix} \quad (74)$$

этому условию удовлетворяет вторая — в ней замена частей происходит по циклическому закону.

Нетрудно видеть, что такого рода перестановки данных n частей образуют группу и изоморфны некоторой группе симметрии (в нашем примере — группе поворотов $2\pi/5$). Далее мы можем ввести систему координат и перейти к геометрическому рассмотрению свойств этих групп. Таким образом, в построении теории симметрии можно исходить и из определения симметрии на основе равенства и равного расположения частей.

Более интересно, что с точки зрения теории перестановок понятие симметрии становится шире. Операции симметрии (кроме единичной) преобразуют все пространство как целое и каждую независимую область в какую-то другую. При рассмотрении же в объекте равных и одинаково расположенных друг относительно друга частей можно производить в нем операции перестановок, которые меняют местами («перемешивают») лишь некоторые части (72) или которые меняют местами все части, но без сохранения их взаимного расположения (73), и в то же время объект в целом остается неизменным. Можно показать, что совокупность любых перестановок n частей типа (73) является группой (количество перестановок равно $n!$ — 120 в нашем примере), а их подгруппой — группа вида перестановок (74), изоморфная группе операций симметрии.

5.7. Энантиоморфизм. Мы установили, что любой симметричный объект можно представить в виде объединения равных асимметричных частей (стереоносов). Пусть этот объект описывается точечной, пространственной или любой иной группой симметрии G^1 , содержащей лишь операции первого рода — движения и, следовательно, не содержащей отражений или инверсий. В таком случае все эти части совместимо (конгруэнтно) равны друг другу, а зеркаль-

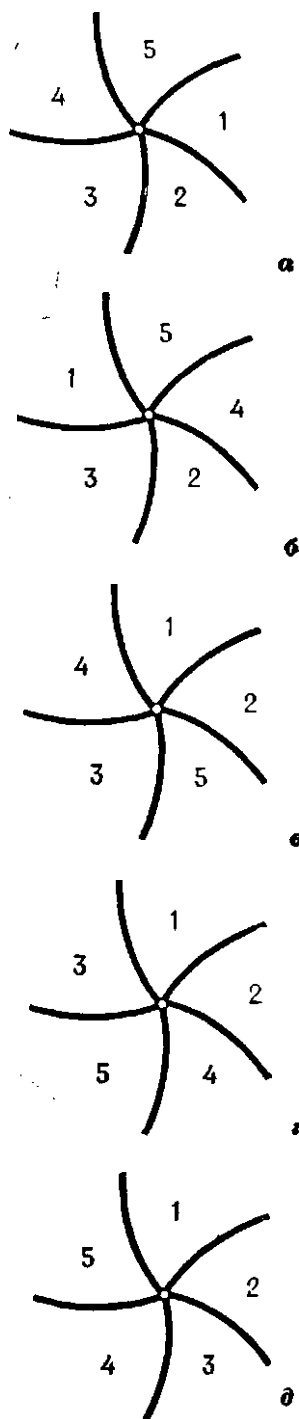


Рис. 52
Симметричная фигура из пяти равных частей и некоторые перестановки этих частей

но равных им частей в объекте нет. (Частным случаем такого объекта является асимметричный объект, описываемый точечной группой 1.) Построим объект, зеркально равный описанному, отразив его в лежащей где угодно плоскости m (рис. 53, $a, б$). Он будет состоять из такого же количества совместно равных друг другу асимметричных частей, а эти части будут зеркально равны частям первого объекта.

Два объекта, описываемые группой симметрии, содержащей операции только первого рода, и зеркально равные друг другу, называются энантиоморфными. Один из таких объектов, безразлично какой, принято называть правым, а другой — левым (по аналогии с правой и левой рукой). Также называют правыми и левыми и зеркально равные друг другу их части (независимые области) — рис. 53, $в, г$. Для описания принадлежности объектов к правой или левой энантиоморфной разновидности пользуются также термином «хиральность» (от греческого $\chi\iota\rho\alpha$ — рука) — «ручность». Энантиоморфные формы молекул и кристаллов широко распространены (рис. 54).

Рассмотрим теперь любой объект, который описывается группами второго рода G^{II} . Эти группы содержат одновременно операции и первого, и второго рода $G^{II} \ni g^I, g^k$. При этом совокупность операций $g^I \in G$ образует подгруппу индекса 2 движений исходной группы второго рода $G^{II} \supset \supset G^I \ni g^I$, т. е. группы G^{II} являются всегда группами четного порядка. Отсюда истекают некоторые следствия.

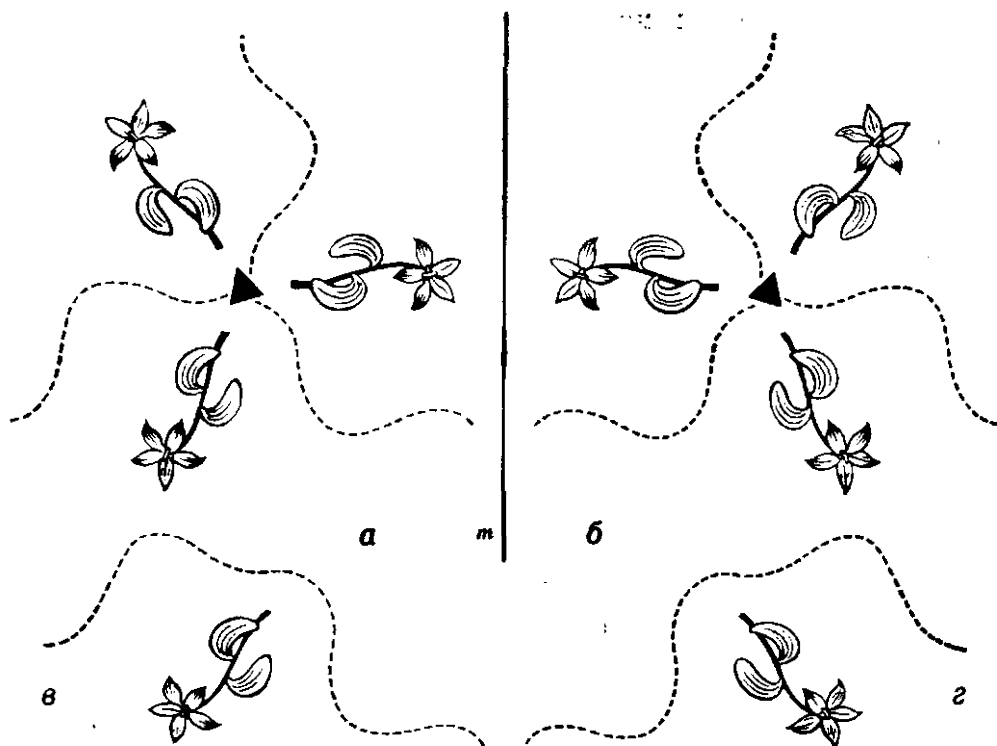
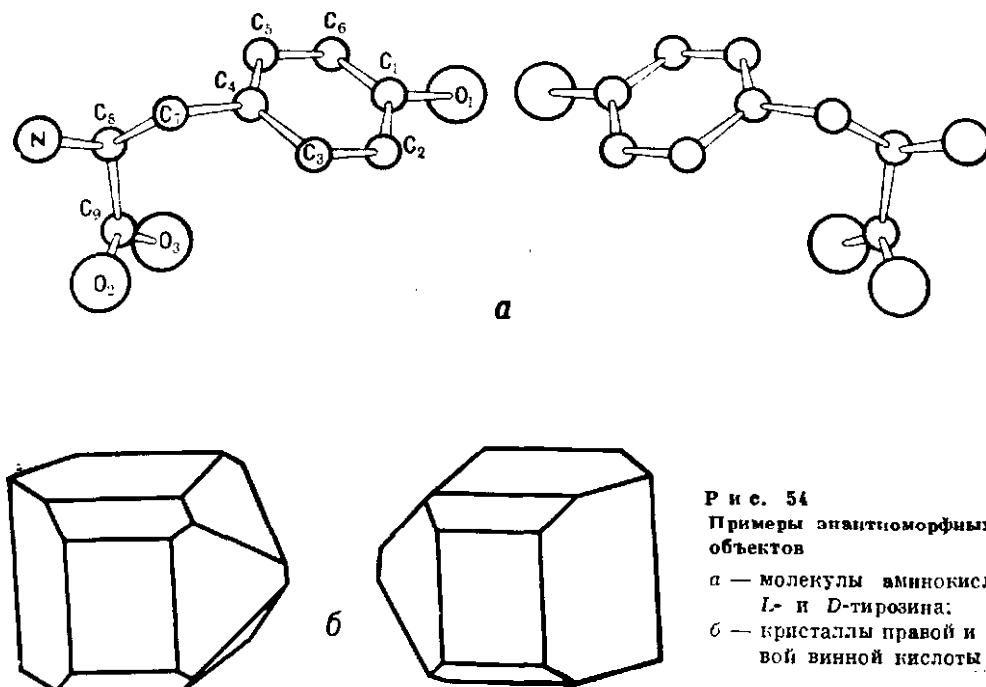


Рис. 53

Энантиоморфные фигуры

a — симметричный объект, части которого преобразуются друг в друга операциями первого рода; $б$ — энантиоморфный ему (зеркально равный) объект; $в, г$ — энантиоморфные друг другу независимые области этих двух объектов



Р и с. 54
Примеры энантиоморфных объектов

а — молекулы аминокислот
L- и D-тирозина;
б — кристаллы правой и ле-
вой винной кислоты

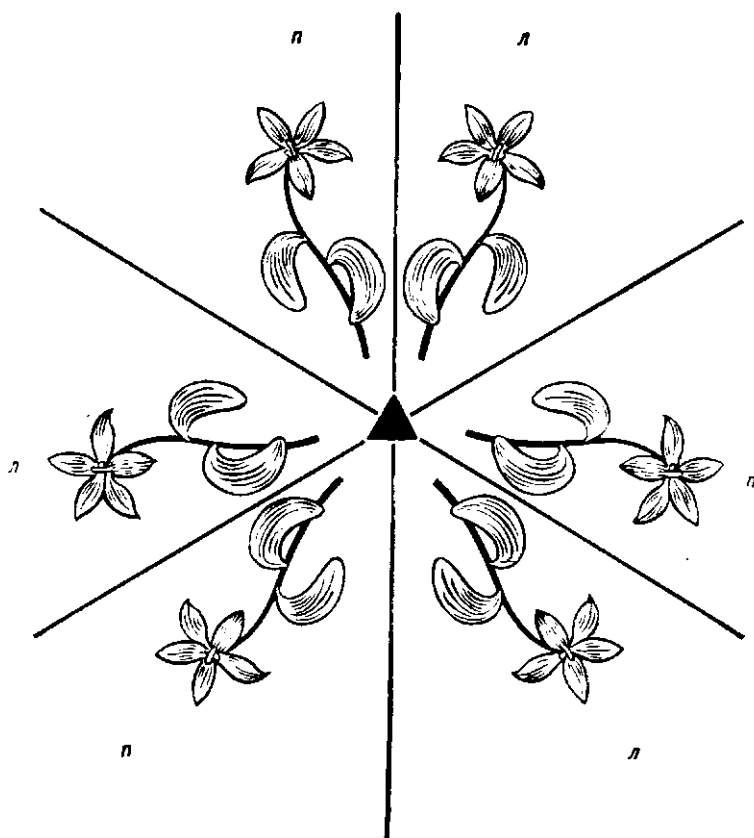
Среди равных друг другу асимметричных независимых областей такого объекта есть области двух видов: правые и левые, взаимно зеркально равные, число их равно друг другу и равно порядку n подгруппы G^I , а общее их число — порядку $2n$ группы G^{II} . Любая из операций второго рода g_k^{II} преобразует друг в друга только части разной хиральности (правые в левые), а первого рода g_i^I — только одинаковой хиральности (правые в правые, левые в левые).

Объекты, описываемые группами G^{II} , можно назвать самоэнантиоморфными, из них могут быть выделены совокупности «правых» и «левых» частей (рис. 55); эти совокупности, рассматриваемые как отдельные объекты, энантиоморфны (рис. 53, в, г).

Каждая из этих двух энантиоморфных совокупностей преобразуется в себя группой G^I — одной и той же для обеих. Отметим, что точечная группа $G_0^{3,1}$ энантиоморфных объектов всегда одна и та же. Это же справедливо и для большинства пространственных групп Φ^1 .

Проблема энантиоморфизма — одна из наиболее интересных в кристаллографии и физике. Особенное значение она имеет в биологии. Поскольку энергетически любые правые и левые постройки из атомов совершенно равноценны — ведь они симметрично равны друг другу, они должны встречаться приблизительно в одинаковых количествах, что в действительности почти

² Некоторые трехмерно-периодические энантиоморфные объекты описываются не одной, а двумя энантиоморфными пространственными группами. Дело в том, что имеются винтовые оси N_q разного знака вращения, например 3_1 и 3_2 (см. рис. 42), и соответственно пространственные группы, содержащие такие оси лишь одного знака вращения. Кристаллические структуры, описываемые такими группами, энантиоморфны. Примером может служить структура правого и левого кварца, точечная группа которых одна и та же — 32. Абстрактно соответствующие пространственные группы изоморфны.



Р и с. 55
Объект, описываемый группой симметрии второго рода. В нем можно выделить совокупность правых (*п*) и левых (*л*) частей. Каждая совокупность описывается группой первого рода 3

всегда наблюдается в неживой природе. Замечательное исключение представляет собой молекулярная организация живых систем, построенных, как правило, лишь из одной («левой») разновидности биологических молекул. Макроскопическое строение живых организмов не имеет такого ограничения, и симметрия их весьма разнообразна. Среди них есть зеркально-симметричные — таково большинство животных и сам человек по внешней форме своего тела. Имеются животные и растительные организмы с высокой аксиальной симметрией второго рода, а также и организмы, описываемые точечными группами симметрии первого рода, и среди них асимметричные и энантиоморфные формы.

Вопросы энантиоморфизма, симметрии и асимметрии являются фундаментальными в анализе основ материи — при рассмотрении строения элементарных частиц и их взаимодействий, — они играют большую роль и в космологических теориях.

Мы выяснили общие геометрические свойства групп симметрии. Перейдем теперь к рассмотрению каждого конкретного типа групп.

6. Точечные группы симметрии

6.1. Описание и изображение точечных групп. Операции симметрии точечных групп оставляют по меньшей мере одну точку пространства неподвижной. Мы выведем все возможные точечные группы G_0^3 и обратим особое внимание на 32 кристаллографические точечные группы. Будем обозначать их *K*.

Эти группы описывают симметрию внешней формы и минимальную симметрию макроскопических свойств кристаллов.

Совокупность кристаллов, описываемых данной точечной группой, называют классом, иногда этот термин («класс кристаллов») отождествляют с понятием кристаллографической точечной группы. Распространен также равноценный двум упомянутым термин «вид симметрии». 32 кристаллографические точечные группы K были впервые найдены И. Гесселем в 1830 г. и независимо от него А. В. Гадолиным в 1867 г.

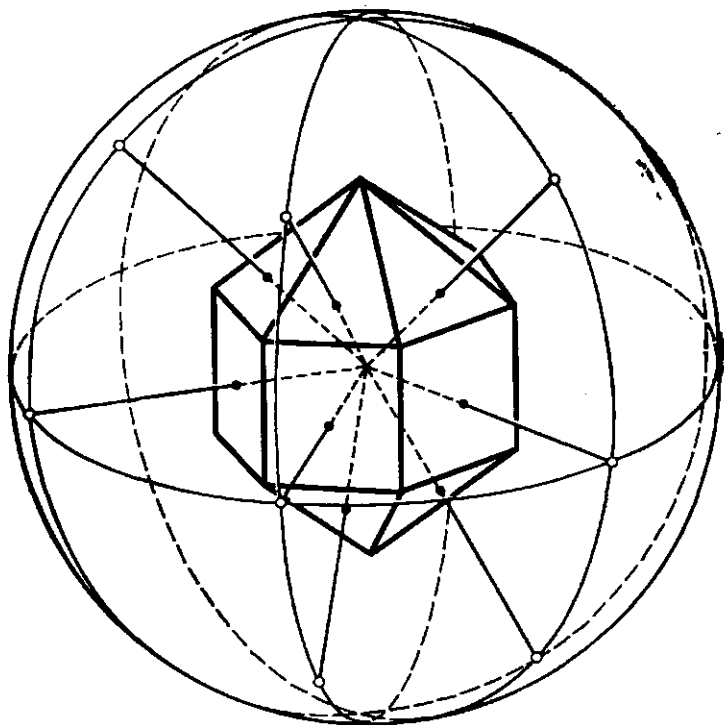
Изображать точечные группы на плоскости можно с помощью аксонометрического чертежа элементов симметрии и соответствующих им правильных систем точек или правильных систем фигур. При этом широко используется стереографическая проекция.

Рассмотрим одну особенность ПСТ общего положения в группах G_0^3 . Эти точки симметрично равны друг другу, следовательно, равны друг другу и векторы, проведенные в них из особой, неподвижной точки. Это означает, что точки общего положения любой точечной группы располагаются на поверхности сферы. Поэтому любые преобразования точечной симметрии можно рассматривать как вращения (собственные и несобственные) сферы, переводящие ее точки в симметрично равные. Другими словами, группы G_0^3 изоморфны группам вращения (обоого рода) сферы. Оси и плоскости симметрии проходят через центр сферы, их выходы на ее поверхность — точки и дуги больших кругов представляют собой сферическую проекцию этих элементов симметрии (рис. 56).

Сферическая проекция весьма наглядна, но сложна для изображения, и поэтому нужно перейти от нее к плоскому чертежу, что достигается стереографической проекцией (рис. 57, а). Это такая же проекция, с помощью которой поверхность земного шара изображается на географической карте двумя плоскими «полушариями» с сеткой параллелей и меридианов. Экватор стереографической проекции соответствует экваториальному сечению сферической проекции, а полюсы — выходам нормалей к этому сечению. Все центральные сечения сферы, а значит и плоскости симметрии точечных групп, отображаются на стереографической проекции как дуги больших кругов (в частном случае как прямые), проходящие через диаметрально противоположные точки (рис. 57, б). Отметим, что обычно достаточно изобразить выходы элементов симметрии на одном («верхнем») полушарии этой проекции. Если нужно различить точки «верхнего» и «нижнего» полушарий, то их можно изобразить соответственно пустыми кружками и крестиками (рис. 57, б). На рис. 58 даны перспективное изображение совокупности элементов симметрии одной из точечных групп и соответствующая стереографическая проекция.

6.2. О выводе точечных трехмерных групп G_0^3 . Существуют различные способы вывода групп симметрии. Почти все эти способы основаны на переборе допустимых сочетаний генераторов (порождающих элементов) групп, теоретико-групповом или геометрическом анализе этих сочетаний и доказательстве того, что этот перебор исчерпывающий. Имеются алгоритмы вывода групп симметрии, основанные на изоморфизме их операций с другими алгебраическими классами элементов, например подстановками. Мы будем использовать метод перебора на основе геометрических соображений, поскольку он дает наиболее нужное для кристаллографии пространственное представление о симметрии.

Операции симметрии точечных групп, как мы знаем, это простые N и зеркальные $\bar{N}$ (или инверсионные $\bar{N}$) повороты. Циклические группы



Р и с. 56
Сферическая проекция кри-
сталла

характеризуются наличием одного элемента симметрии. Но через особую точку могут проходить несколько различных и по-разному ориентированных элементов симметрии. Каждый из них, как мы знаем, под действием «своей» операции $g_i \in G_0^3$ переходит сам в себя и переводит все остальные элементы в эквивалентные. Задача вывода групп G_0^3 и состоит в том, чтобы найти замкнутые совокупности операций g_i и соответствующие им геометрические комбинации элементов симметрии.

Действительно, ось N размножит любую наклонную к ней ось в N осей, любую не перпендикулярную ей плоскость в N плоскостей. Любая плоскость удвоит число пересекающихся с ней плоскостей или осей, если только они не совпадают с ней или не перпендикулярны ей. Поэтому «косо» расположенные элементы симметрии будут выводить новые, а новые будут порождать следующие и т. д. Ясно, что конечную точечную группу можно получить, если комбинируемые элементы будут расположены так, что их взаимно размножающее действие сразу или через конечное число операций приведет к совпадению возникающих элементов с уже имеющимися.

Для рассмотрения взаимодействия операций воспользуемся теоремами I и III п. 2.4, устанавливающими, что действие любой оси может быть заменено действием двух проходящих через нее плоскостей (см. рис. 31, а), а действие двух пересекающихся осей эквивалентно, т. е. вызывает появление третьей оси (см. рис. 32).

Одна поворотная ось N всегда возможна. Если есть две оси N_1 и N_2 , то есть и третья ось N_3 . Соединим на сферической проекции их выходы дугами большого круга, что даст сферический треугольник, а вся сфера разобьется на такие треугольники (рис. 59). Углы при вершинах этих треугольников α_i являются половиной элементарного угла поворота соответ-

ствующей оси. Сумма углов сферического треугольника больше π , поэтому

$$\frac{2\pi}{2N_1} + \frac{2\pi}{2N_2} + \frac{2\pi}{2N_3} > \pi, \text{ т. е. } \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} > 1. \quad (75)$$

Возникают следующие возможности. Первая: N_3 — любое, $N_1 = 2$, $N_2 = 2$. Это так называемый случай одной главной оси. Остальные случаи таковы (пишем прямо наименования осей): 332, 432, 532 — это так называемые группы вращений. Таким образом, при кажущемся на первый взгляд многообразии возможностей сочетаний различных осей число сочетаний конечного их числа оказывается весьма ограниченным. Это рассмотрение разбиения поверхности сферы на сферические треугольники, ограничивающее сочетание осей, в какой-то мере напоминает рассмотрение плоскости с группой T_2 (см. рис. 39), ограничивающее порядок кристаллографических осей $N = 1, 2, 3, 4, 6$. Если точечная группа второго рода, то $G_0^{3,II} \supset G_0^{3,I}$ по (58), т. е. она содержит подгруппу всех своих вращений и, значит, в ней возможны только те же комбинации осей.

Число точечных групп бесконечно. Поэтому, следуя А. В. Шубникову, мы разобьем их на семейства. Семейство характеризуется определенными генераторами группы и видом связи между ними, а также своей предельной группой, так что все группы данного семейства являются ее подгруппами. Среди данного семейства находятся и кристаллографические группы K . Символ семейства будем давать в интернациональных и шенфлисовских

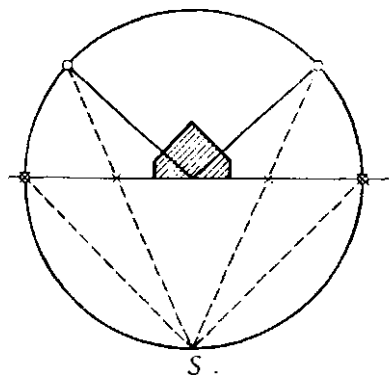
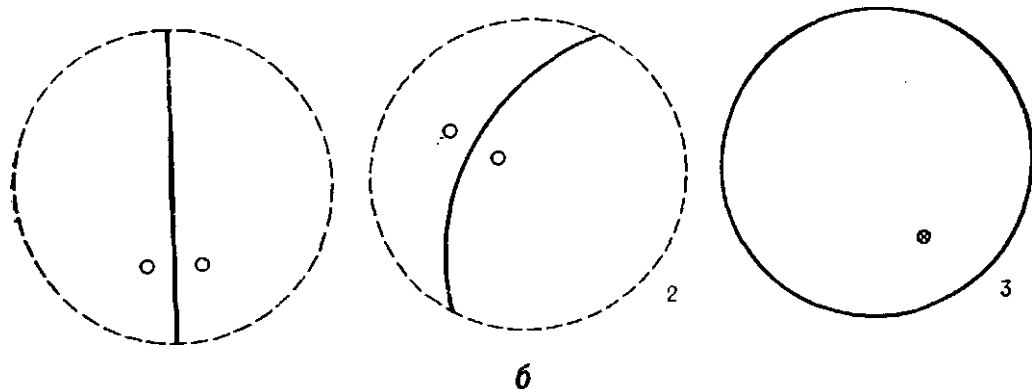


Рис. 57

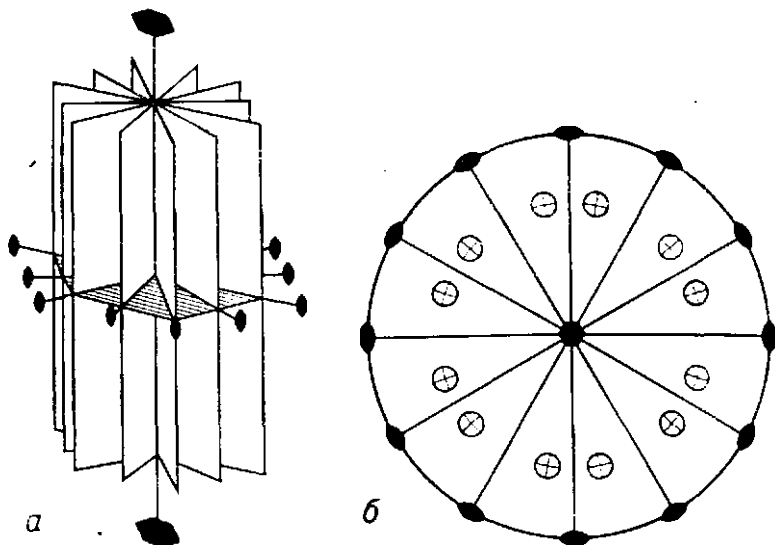
Стереографическая проекция

- а — принцип построения стереографической проекции;
б — изображение плоскости симметрии, перпендикулярной чертежу (1), наклонной к нему (2) и параллельной ему (3). Зеркально-равные точки изображаются кружками (если они на верхней полусфере) и крестиками (если они на нижней полусфере)



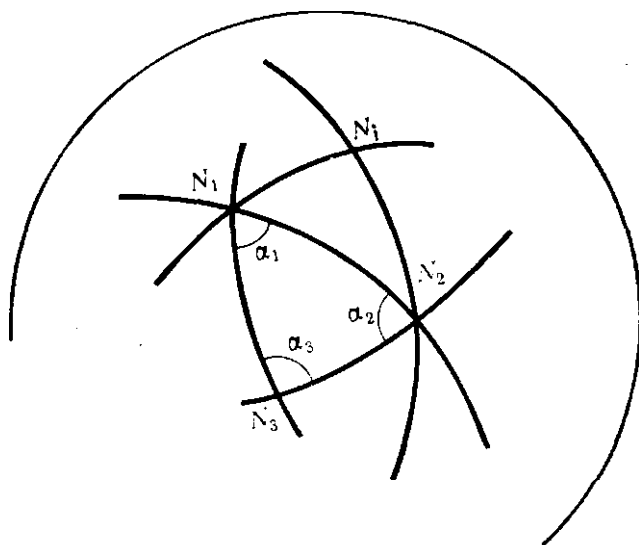
Р и с. 58

Изображение совокупности элементов симметрии точечной группы $6/m\bar{3}m$ на изометрической (а) и стереографической (б) проекциях. На последней показаны также симметрично равные точки



Р и с. 59

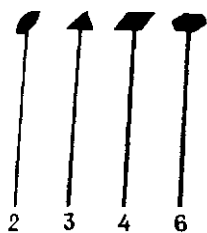
Выходы осей симметрии на поверхность сферы



обозначениях. Каждое семейство будем изображать схемой, в которой сверху будет указываться символ семейства, затем генераторы группы и, наконец, предельная группа семейства. Иногда, если нужно, мы будем указывать взаимную ориентацию элементов симметрии. Для группы, содержащих лишь одну главную ось N или $\tilde{N}$, будем выписывать отдельными строками оси нечетного и четного порядков. Группы K — это всегда две первые в верхней строке и три первые в нижней.

Различие четных и нечетных рядов существенно в связи с рядом особенностей соответствующих групп, например, одной из них является наличие или отсутствие полярных направлений. Для каждого семейства будем давать рисунок элементов симметрии входящих в него кристаллографических групп.

6.3. Семейства точечных групп. Вначале рассмотрим семейства, состоящие из групп первого рода.

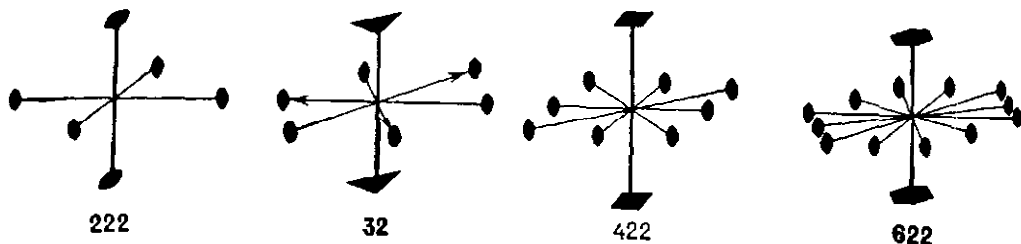


Р и с. 60

Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп поворотов $N - C_n$

Р и с. 61

Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп семейства $N2 - D_n$



I. Группы поворотов $N - C_n$ (рис. 60; см. также рис. 41, а):

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & 3 & 5 & 7 & \dots & & \\ N & & & & & \infty. & \\ & 2 & 4 & 6 & 8 & \dots & \end{array}$$

Эти группы — циклические, порядка $n = N$, $g_i^n = e_0 = e$, имеют единственный элемент симметрии — ось N . Любая точка этой оси — особая. Если $n = n_1 n_2$, то с осью N совпадают одновременно оси $N_1, N_2, \dots$, т. е. группа N содержит подгруппы $N_1, N_2, \dots$. У нечетных групп все направления полярны, у четных — направления, перпендикулярные N , неполярны. Главная ось N в этих группах всегда полярная.

II. Группы $N2 - D_n$ (рис. 61):

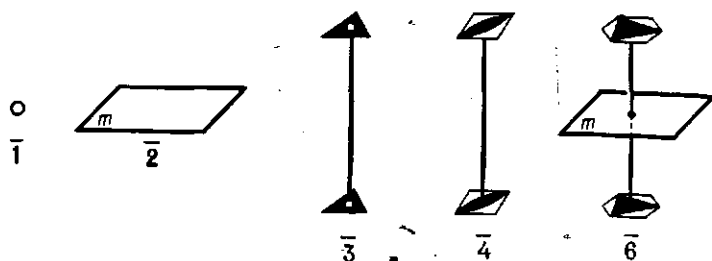
$$\begin{array}{ccccccc} (12 = 2) & 32 & 52 & 72 & \dots & & \\ N, 2(2 \perp N) & & & & & \infty 2. & \\ & 22 = 222 & 42 = 422 & 62 = 622 & \dots & & \end{array}$$

При наличии лишь одной главной оси N условие $2 \perp N$ обязательно, так как в противном случае действие оси 2 дало бы другую ось N . При их перпендикулярности ось 2 лишь «переворачивает» и совмещает с собой N . В скобках поставлена имевшаяся ранее (в другой ориентации в семействе I) группа 2.

Все эти группы содержат в качестве элементов симметрии главную ось N и n осей 2. Наличие n осей 2 в нечетных группах понятно: главная ось N кратно размножает перпендикулярную ей ось 2. В четных группах действие N на ось 2 дает $n/2$ эквивалентных осей, так как четные степени этой операции совместят каждую такую ось 2 (по противоположным концам) с собой. Однако здесь возникает еще $n/2$ других осей 2, отвечающих произведениям операций $N \cdot 2$. Рассмотрим в качестве примера простейший случай, когда главной является ось 2 (см. рис. 61). Перпендикулярная ей ось 2 сама уже симметрична относительно первой (и обратно), и, казалось бы,

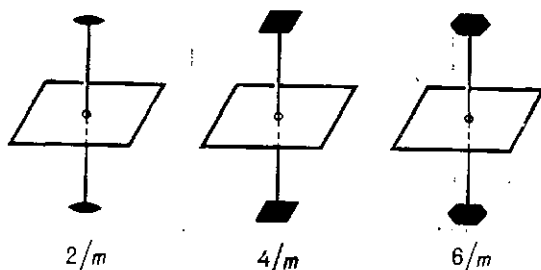
Р и с. 62

Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп инверсионных поворотов $\bar{N} - S$



Р и с. 63

Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп поворотов с отражениями в плоскостях перпендикулярных главной оси, $N/m - C_{nh}$



эта группа должна содержать лишь две оси 2 (одну кроме главной). Однако по теореме Эйлера (см. рис. 32) должна существовать третья, производная ось 2, перпендикулярная им обеим. Поскольку эта третья ось не выводится симметрически из второй, принято писать международный символ этой группы 222, а не 22, хотя последний достаточен, потому что содержит порождающие операции. Аналогично обстоит дело и с другими четными группами этого семейства.

Главная ось N семейства II — неполярная. Порядок групп этого семейства $2n$, они содержат в качестве подгрупп группы N и 2.

Перейдем теперь к группам с одной главной осью, содержащим операции второго рода.

IIIa. Группы инверсионных поворотов $\bar{N} - S$ (рис. 62, см. также рис. 41, б):

$\bar{1}$	$\bar{3}$	$\bar{5}$	$\bar{7}$	$\bar{9}$	...	
$\bar{N}$						
$\bar{2} = m$	$\bar{4}$	$\bar{6} = 3/m$	$\bar{8}$	$\bar{10} = 5/m...$	$\infty/m.$	
$\bar{1}$		$\bar{3}$		$\bar{5}...$		
$\bar{N}$						
$\widetilde{2}$	$\widetilde{6}$	$\widetilde{4}$	$\widetilde{10}$	$\widetilde{14}$	$\widetilde{8}$	$\widetilde{18}...$

Все эти группы — циклические. Порядок групп $\bar{N}_{\text{чет}} - n$, $\bar{N}_{\text{нечет}} - 2n$. Каждая из групп инверсионных поворотов $\bar{N}$ есть одновременно одна из групп зеркальных поворотов $\bar{N}$. Правила соответствия групп $\bar{N}$ и $\bar{N}$ таковы: нечетные группы (оси) одного наименования являются четными группами (осями) другого наименования, т. е. $\bar{N}_{\text{нечет}} = 2\bar{N}$, $\bar{N}_{\text{нечет}} = 2\bar{N}$. Дважды четные (кратные четырем) группы (оси) эквивалентны. Группы $\bar{2}$, $\bar{6}$, $\bar{10}$ фактически являются группами $\bar{N}_{\text{нечет}}/m$ семейства IIIб (см. рис. 62).

Рассмотрим теперь группы, содержащие кроме главной оси N плоскости m . Условие единственности главной оси N позволяет расположить плоскость двумя способами: m перпендикулярно N , что обозначается как $\frac{N}{m}$ (или N/m), или ось N лежит в этой плоскости, что обозначается как Nm . Если принять, что главная ось вертикальна, то по Шенфлису первые группы имеют обозначения C_{nh} (h — горизонтальная плоскость), вторые — C_{nv} (v — вертикальная плоскость).

IIIб. Группы $N/m - C_{nh}$ (рис. 63):

$$\begin{array}{ccccccc} (1/m = m) & (3/m = \bar{6}) & (5/m = \bar{10}) & \dots & & & \\ N, m (m \perp N) & 2/m & 4/m & 6/m \dots & \infty/m. & & \end{array}$$

Порядок групп — $2n$. Группы с нечетным N (заключенные в скобки) уже содержались в семействе IIIа. Группы IIIа и IIIб имеют одну и ту же предельную группу, их можно поэтому рассматривать как два подсемейства одного и того же семейства.

IV. Группы $Nm - C_{nv}$ (рис. 64):

$$\begin{array}{ccccccc} (1m = m) & 3m & 5m & \dots & & & \\ N, m (N \in m) & 2m = mm2 & 4m = 4mm & 6m = 6mm \dots & \infty mm. & & \end{array}$$

Эти группы кроме главной оси N имеют в качестве элементов симметрии еще n проходящих через главную ось плоскостей. Возникновение n плоскостей, соответственно порядку оси, ясно для нечетных групп, а для четных объясняется аналогично тому, как это было сделано для осей 2 в группах $N2$. Вследствие этого формулы их (вторая строка) имеют вид Nmm . Порядок групп Nm равен $2n$.

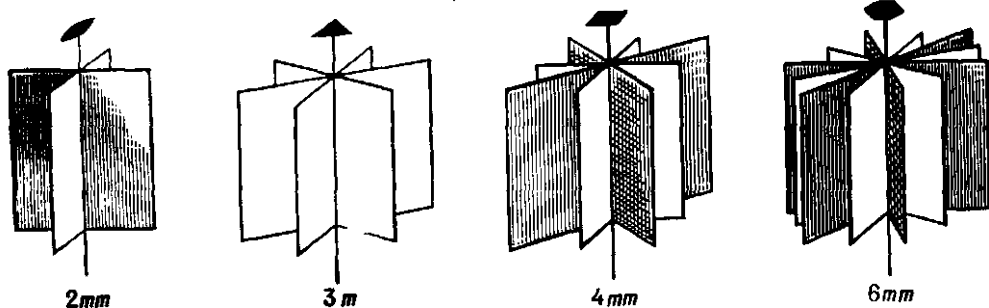


Рис. 64
Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп с отражениями в плоскостях, совпадающих с главной осью, $Nm - C_{nv}$

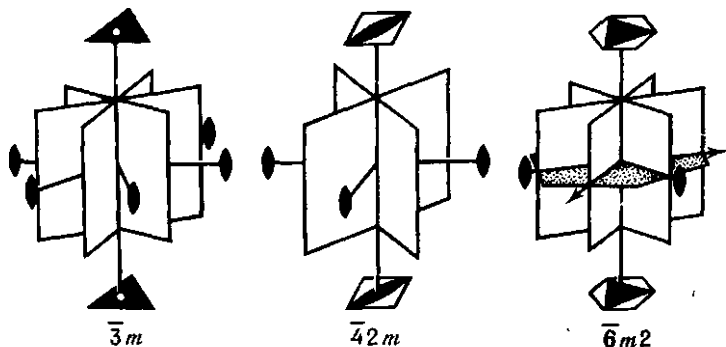


Рис. 65
Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп инверсионных поворотов с отражениями в плоскостях, совпадающих с осью инверсионного поворота, $\bar{N}m - D_{nd}$

Рассмотрим сочетание плоскостей симметрии с инверсионными (зеркальными) осями. Если эти элементы перпендикулярны, то новых групп мы не получим, так как сами группы инверсионных (зеркальных) поворотов являются подгруппами групп N/m . При совпадении плоскостей с осями возникнут новые группы.

Va. Группы $\bar{N}m - D_{nd}$ (рис. 65):

$$\begin{array}{ccccccc} & (\bar{1}m = 2/m) & 3m & 5m & \dots & & \\ \bar{N}, m (\bar{N} \in m) & & & & & & \infty/m\bar{m}. \\ & (\bar{2}m = mm2) & \bar{4}m = \bar{4}2m & \bar{6}m = \bar{6}m2 & \dots & & \end{array}$$

В этих группах дополнительно к порождающим элементам возникают еще оси 2, перпендикулярные $\bar{N}$, в нечетных и дважды четных группах они делят углы между плоскостями симметрии пополам. Группа $2m = mm2$ уже встречалась.

Так как $\bar{6} \equiv 3/m$, $\bar{10} \equiv 5/m$, стоящие во второй строке группы $\bar{6}m2$ и т. д. могли бы рассматриваться и в следующем подсемействе Vб. В них возникают оси 2, перпендикулярные главной оси, они лежат на пересечении горизонтальной и вертикальной плоскостей.

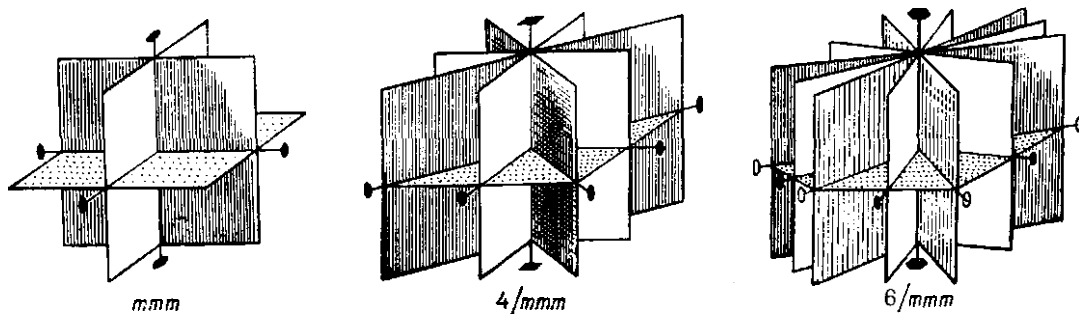
Рассмотрим группы, содержащие и горизонтальные, и вертикальные плоскости m .

Vб. Группы $\frac{N}{m}m - D_{nh}$ (рис. 66):

$$\begin{array}{ccccccc} & N, m_{\perp}, m_{\parallel} (N \in m_{\parallel}) & & & & & \\ \left(\frac{1}{m}m = mm2\right) & \left(\frac{3}{m}m = \bar{6}m2\right) & & \left(\frac{5}{m}m = \bar{10}m2\right) & \dots & & \infty/m\bar{m}. \\ & \frac{2}{m}m = mmm & \frac{4}{m}m = 4/mmm & \frac{6}{m}m = 6/mmm & \dots & & \end{array}$$

Пересечение горизонтальных и вертикальных плоскостей m порождает оси 2. Поэтому полными символами четных групп являются $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$; $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$

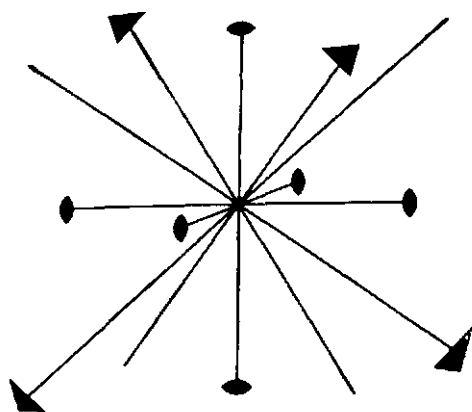
Порядок всех групп этого семейства — $4n$. Предельная группа $\frac{\infty}{m}m$



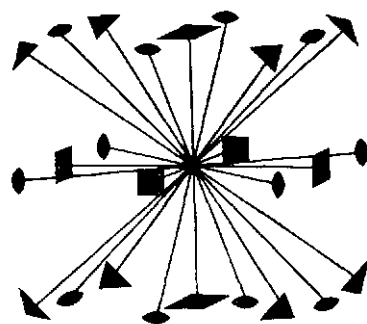
р и с. 66

Совокупность элементов симметрии кристаллографических групп поворотов с отражениями в плоскостях симметрии, как совпадающих с главной осью симметрии, так и перпендикулярных этой оси,

$$\frac{N}{m}m - D_{nh}$$



23



432

Рис. 67

Совокупность элементов симметрии кубических кристаллографических групп вращений

содержит в качестве подгрупп все группы перечисленных семейств I—V, в том числе и их предельные группы.

Мы исчерпали все возможности построения точечных групп с одной главной осью. Перейдем теперь к группам с косо расположенными осями, которых, как мы видели выше, совсем немного.

VI. Группы вращений (рис. 67). Как и семейства I и II, это группы первого рода, и вместе с ними исчерпываются все группы типа $G_0^{3,1}$:

$$3;2,4,5 \quad 23 - T, \quad 432 - O, \quad 532 - Y; \quad \infty\infty.$$

Порядок этих трех групп 12, 24 и 60 соответственно. Среди них две первые — кристаллографические группы K .

Присоединяя плоскости m (или центр $\bar{1}$), получаем группы второго рода.

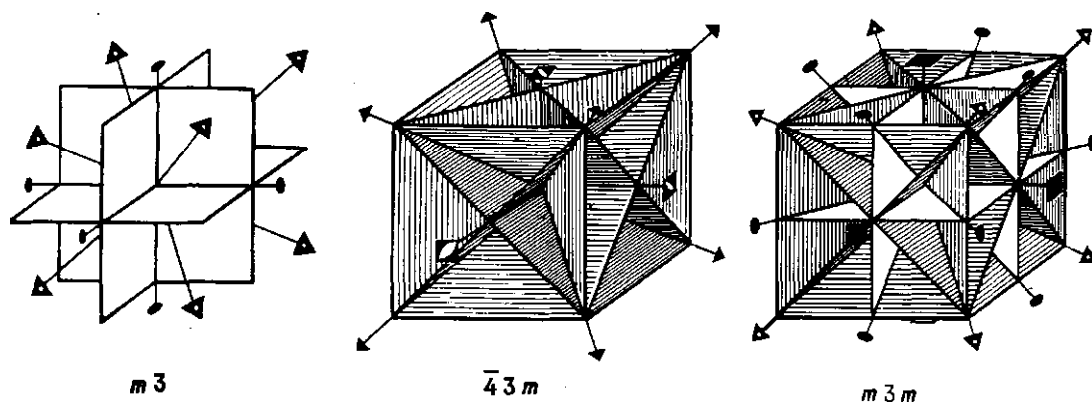
VII. Группы собственных и несобственных вращений (рис. 68):

$$3;\bar{1},m; \quad 2,4,5 \quad m\bar{3} - T_h, \quad \bar{4}3m - T_d, \quad m\bar{3}m - O_h, \quad m\bar{5}m - Y_h; \quad \infty\infty m.$$

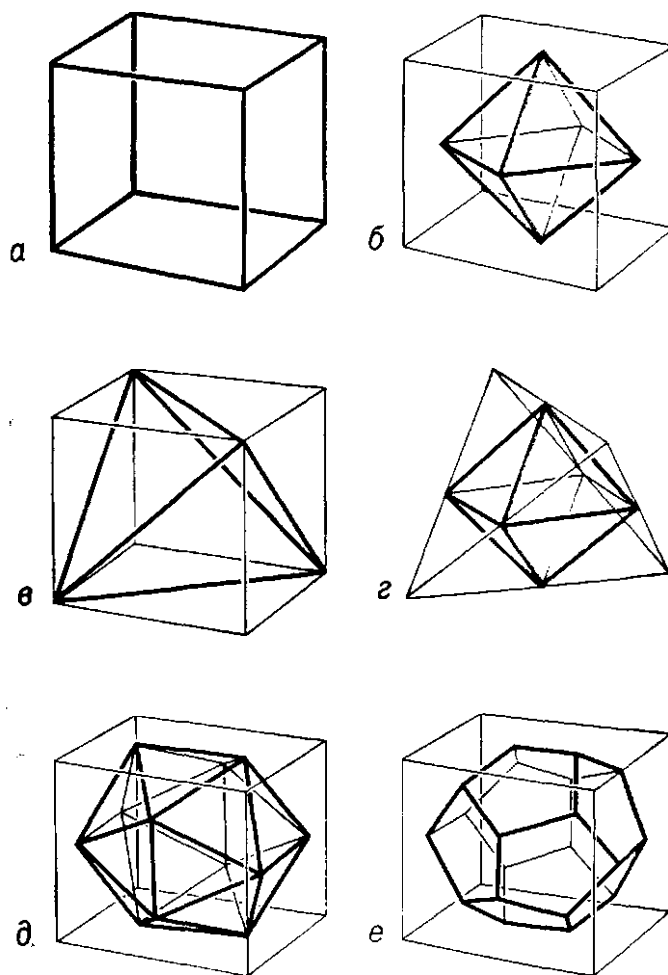
Присоединение к 23 плоскостей m , проходящих через оси 2, дает группу $m\bar{3}$, в ней есть еще центр $\bar{1}$ (ее можно обозначить $\bar{6}/2$ или $\bar{3}/2$). Присоединение к 23 плоскостей m , проходящих через оси 3, дает группу $\bar{4}3m$, в ней оси 2 превращаются в $\bar{4}$. Присоединение m к 432 дает $m\bar{3}m$, в ней плоскости симметрии проходят через оси 4,3,2. Оси 3 в ней фактически становятся осями $\bar{6} = \bar{3}$. Иное расположение плоскостей привело бы к возникновению дополнительных осей симметрии, что невозможно для конечных групп. Аналогичное присоединение m к 532 дает группу $m\bar{5}m$.

Порядок групп VII: 24, 24, 48, 120, из них первые три — группы K .

Группы VI и VII являются группами преобразования в себя правильных многогранников — только их вращений или еще и отражений (рис. 69). Кристаллографические группы в них все являются подгруппами группы O_h преобразований в себя куба и октаэдра (рис. 69, а, б), и поэтому эти группы называются кубическими. Группы T и T_d преобразуют в себя тетраэдр (рис. 69, в). Углы между осями в кубических группах показаны на рис. 70.



Р и с. 68
Совокупность элементов симметрии кубических кристаллографических групп с отражениями:



Р и с. 69
Правильные многогранники и их связь друг с другом
а — куб; б, в — октаэдр и тетраэдр, вписанные в куб;
з — связь октаэдра и тетраэдра;
д, е — икосаэдр и додекаэдр, вписанные в куб

Значение тетраэдрического угла между осями, идущими из центра тетраэдра к его вершинам (т. е. между осями 3), равно $109^{\circ}28'16''$. Все кристаллографические точечные группы, а также группы Y и Y_h показаны на рис. 71.

Группы Y и Y_h — это группы преобразования в себя двенадцатигранника — икосаэдра или двенадцатигранника — пентагондодекаэдра (рис. 69, d, e), они называются икосаэдрическими. Эти некристаллографические группы представляют большой интерес, так как описывают строение замкнутых псевдосферических объектов, в частности различных искусственных оболочек (рис. 72, a). Икосаэдрические упаковки атомов наблюдаются в ряде структур (рис. 72, b). Икосаэдрическую симметрию имеют так называемые сферические вирусы (см. т. 2, рис. 229).

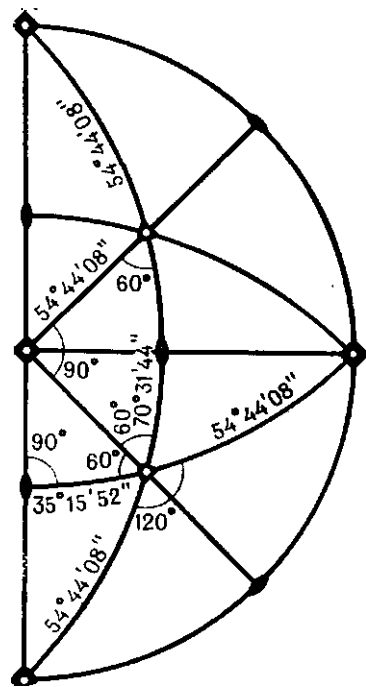
Таким образом, мы вывели все точечные группы G_0^3 , число которых бесконечно; число семейств — 7 (с подсемействами — 9), из них 2 конечных; кристаллографических групп K — 32. Стереографические проекции всех точечных групп по семействам и подсемействам даны на рис. 71. На нем же указаны предельные группы и фигуры, обладающие соответствующей предельной симметрией.

Предельная группа собственных и несобственных вращений $\infty\infty m$ содержит в качестве подгрупп все точечные группы p , в частности, все предельные группы семейств I — V, поэтому ее иногда называют полной точечной группой. Предельная группа вращений $\infty\infty$ содержит в качестве подгрупп все группы первого рода (I, II, VI).

Мы не занимались специально двумерными точечными группами. Найти их весьма просто. Плоскость при наличии особой точки может совмещаться с собой либо только поворотами N вокруг этой точки, либо еще и отражениями в линии симметрии m , проходящей через нее. Поэтому, как нетрудно видеть, все группы G_0^2 являются группами N или Nm , т. е. изоморфны семействам I и IV трехмерных групп. Кристаллографических двумерных точечных групп 10 (см. изображения групп семейств I и IV на рис. 71).

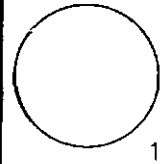
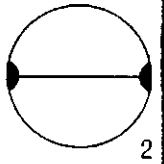
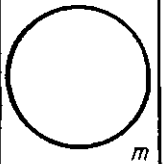
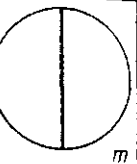
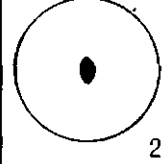
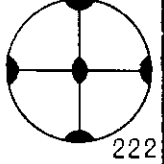
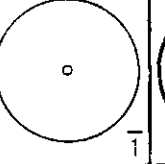
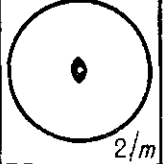
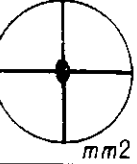
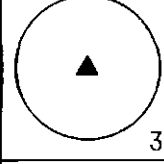
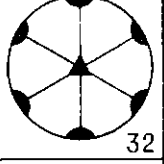
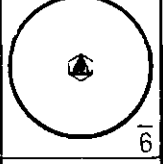
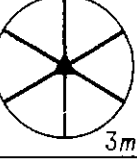
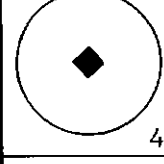
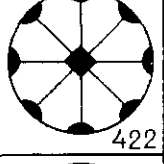
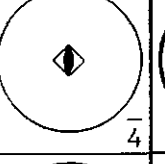
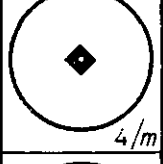
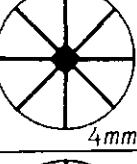
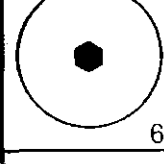
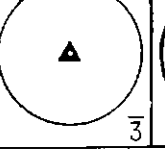
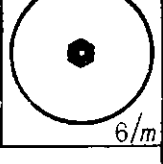
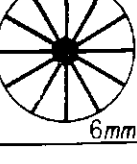
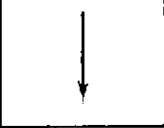
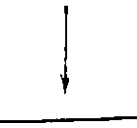
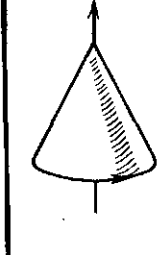
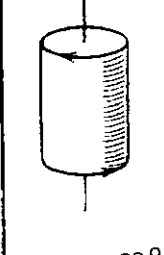
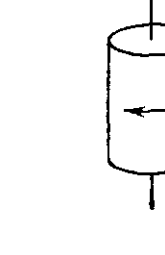
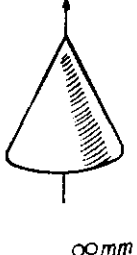
6.4. Классификация точечных групп. На рис. 71 и в табл. 3—5 приведены все кристаллографические точечные группы и некоторые их характеристики. В табл. 3 даны кроме международных и шенфлисовских обозначений также удобные обозначения Шубникова (в которых знак умножения между элементами симметрии означает их параллельность, знак деления — перпендикулярность, косая черта — косое расположение этих элементов), записаны «формула симметрии» (т. е. указаны наименования и количество всех элементов данной группы) и название класса. Приведены также матрицы порождающих операций (табл. 5). Эти матрицы зависят от выбора координатных осей. Этот выбор производится в соответствии с симметрией кристалла по определенным правилам, которые называются установкой кристалла (установка кристалла будет разобрана в п. 2.1 гл. III, см. табл. 19).

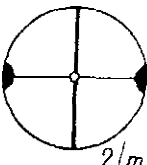
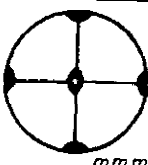
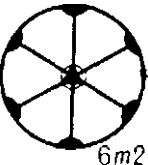
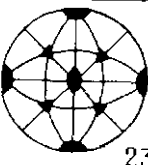
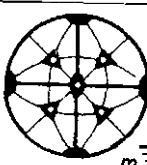
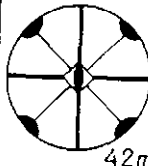
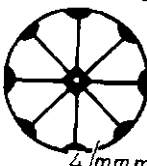
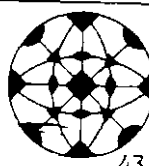
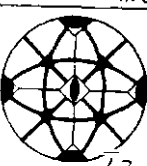
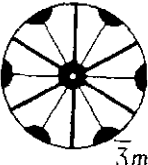
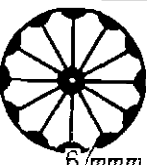
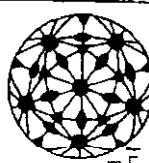
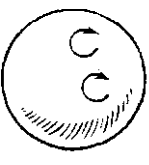
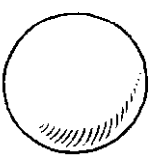
Классификация точечных групп производится по ряду признаков. В основу нашего вывода была положена классификация по предельной группе



Р и с. 70

Углы между осями в кубических группах

I	II	IIIa	IIIб	IV
N	$N/2$	$\bar{N}$	N/m	Nm
 1	 2		 m	 m
 2	 222	 $\bar{1}$	 $2/m$	 $mm2$
 3	 32		 $\bar{6}$	 $3m$
 4	 422	 $\bar{4}$	 $4/m$	 $4mm$
 6	 622	 $\bar{3}$	 $6/m$	 $6mm$
				
 ∞	 $\infty 2$	 ∞/m	 ∞mm	

Va	Vb	VI	VII
$\bar{N}m$	N/mm	N_1/N_2	$\bar{N}_1/N_2$
	 $mm2$		
 $2/m$	 mmm		
	 $6m2$	 23	 $m\bar{3}$
 $42m$	 $4/mmm$	 432	 $43m$
 $\bar{3}m$	 $6/mmm$		 $m\bar{3}m$
		 532	 $m\bar{5}m$
 ∞/m		 $\infty \infty$	 $\infty \infty m$

Р и с. 71
Стереографические проекции 32 кристаллографических и 2 икосаэдрических групп с указанием предельной группы и изображением фигуры, ее иллюстрирующей

Плоскости симметрии изображены жирными линиями. Круговые стрелки на фигурах нижнего ряда указывают вращение фигуры в целом или точек ее поверхности, прямые стрелки — главные направления

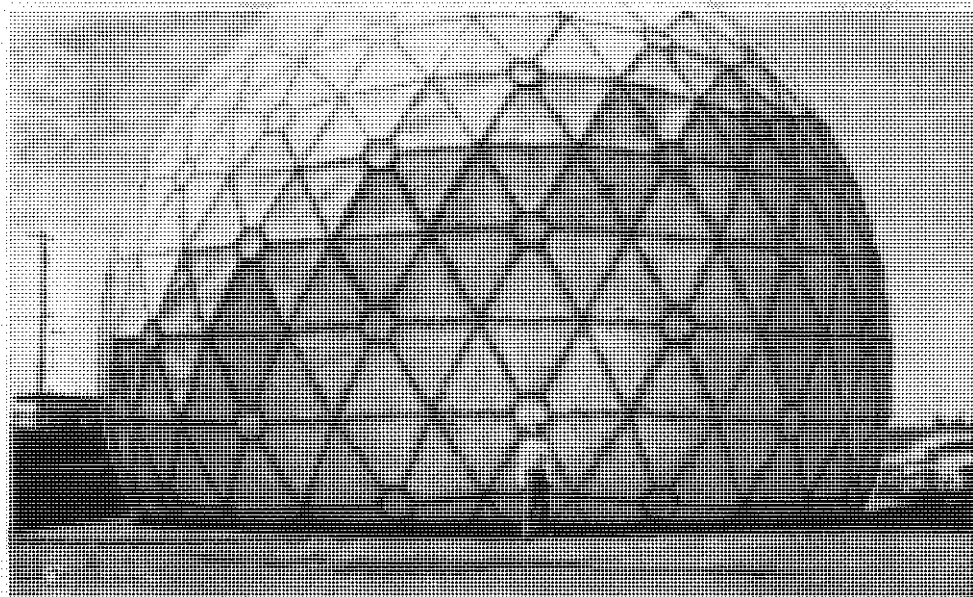


Рис. 72

Примеры объектов, обладающих икосаэдрической симметрией

а — псевдосферическая архитектурная конструкция, выполненная из треугольных элементов согласно икосаэдрической симметрии. В 12 точках псевдосферы треугольники группируются в пиллеры;

б — верхняя наружная полость сложной группировки из 64 атомов в одной из модификаций бора. Группировка обладает икосаэдрической симметрией. Внутри располагается не показанный на рисунке правый пиллер из атомов бора, связанный с «правленными» атомами наружной оболочки (Долгонос, 1974)

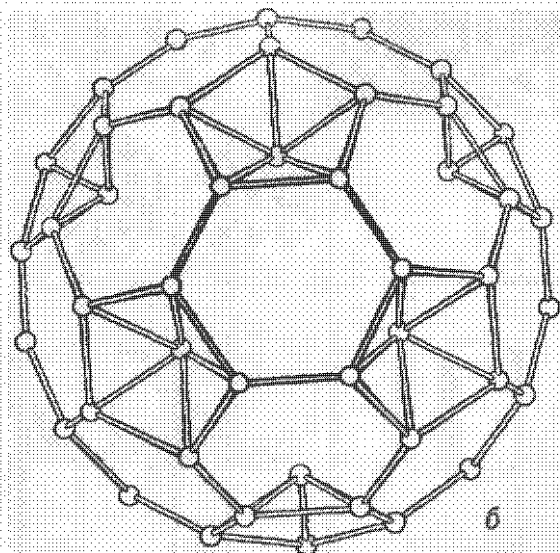


Таблица 3. Обозначения и названия 32 точечных групп симметрии

Симметрия	Обозначение			Формула симметрии	Название класса
	международное	по Шубникову	по Шенфлису		
Триклинная	1	1	C_1	L^1	Моноклинический
	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$C_i = S_2$	C	Пинакоидальный
Моноклиная	2	2	C_2	L^2	Диэдрический осевой
	m	m	$C_{1h} = C_s$	P	Диэдрический безосный
	$2/m$	$2 : m$	C_{2h}	L^2PC	Призматический
Ромбическая	222	$2 : 2$	$D_2 = V$	$3L^2$	Ромбо-тетраэдрический
	$mm2$	$2 \cdot m$	C_{2v}	L^22P	Ромбо-пирамидальный
	mmm	$m \cdot 2 : m$	$D_{2h} = V_h$	$3L^23PC$	Ромбо-дипирамидальный
Тетрагональная	4	4	C_4	L^4	Тетрагонально-пирамидальный
	422	$4 : 2$	D_4	L^44L^2	Тетрагонально-трапецеэдрический
	$4/m$	$4 : m$	C_{4h}	L^4PC	Тетрагонально-дипирамидальный
	$4mm$	$4 \cdot m$	C_{4v}	L^44P	Дитетрагонально-пирамидальный
	$4/mmm$	$m \cdot 4 : m$	D_{4h}	L^4L^25PC	Дитетрагонально-дипирамидальный
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	L_4^2	Тетрагонально-тетраэдрический
	$\bar{4}2m$	$\bar{4} \cdot m$	$D_{2d} = V_d$	$L_4^22L^22P$	Тетрагонально-скаленоэдрический
Тригональная	3	3	C_3	L^3	Тригонально-пирамидальный
	32	$3 : 2$	D_3	L^33L^2	Тригонально-трапецеэдрический
	$3m$	$3 \cdot m$	C_{3v}	L^33P	Дитригонально-пирамидальный
	$\bar{3}$	$\bar{6}$	$C_{3i} = S_6$	L_6^3C	Ромбоэдрический
	$\bar{3}m$	$\bar{6} \cdot m$	D_{3d}	$L_6^33L^23PC$	Дитригонально-скаленоэдрический
Гексагональная	6	$3 : m$	C_{3h}	L^3P	Тригонально-дипирамидальный
	$\bar{6}m2$	$m \cdot 3 : m$	D_{3h}	L^33L^24P	Дитригонально-дипирамидальный
	6	6	C_6	L^6	Гексагонально-пирамидальный
	622	$6 : 2$	D_6	L^6L^2	Гексагонально-трапецеэдрический
	$6/m$	$6 : m$	C_{6h}	L^6PC	Гексагонально-дипирамидальный
	$6mm$	$6 \cdot m$	C_{6v}	L^66P	Дигексагонально-пирамидальный
	$6/mmm$	$m \cdot 6 : m$	D_{6h}	L^66L^27PC	Дигексагонально-дипирамидальный

Таблица 3 (окончание)

Симметрия	Обозначение			Формула симметрии	Название класса
	междупародное	по Шубникову	по Шенфлису		
Кубическая	23	3/2	T	$3L^24L^3$	Тритетраэдрический
	$m\bar{3}$	$\bar{6}/2$	T_h	$3L^24L^3_6PC$	Дидодекаэдрический
	$43m$	$3/\bar{4}$	T_d	$3L^2_44L^3_6P$	Гексатетраэдрический
	432	3/4	O	$3L^44L^36L^2$	Триоктаэдрический
	$m\bar{3}m$	$\bar{6}/4$	O_h	$3L^44L^3_6L^2_9PC$	Гексоктаэдрический

Примечание. В «формуле симметрии» использованы применяющиеся до настоящего времени в учебной литературе обозначения: L — ось, C — центр, P — плоскость симметрии, перед каждым символом стоит число соответствующих элементов.

симметрии, которая, как мы увидим далее, играет большую роль и при анализе физических свойств кристаллов, но анализ свойств позволяет классифицировать группы K и по другим признакам. Если подразделить семейства по роду операций симметрии, то семейства I, II, VI — первого рода, их элементами являются только поворотные оси, в них возможен энантиоморфизм. Все остальные семейства второго рода.

Данный выше вывод точечных групп по семействам был в сущности рассмотрением возможных прямых и полупрямых произведений (41), (42) некоторых исходных простейших групп — осевых N , инверсии $\bar{1}$ и отражения m при геометрически допустимых их взаимных ориентациях. Сводка 32 кристаллографических групп K , записанных таким образом, дана в табл. 4. Инверсионные группы могут содержать и плоскости, зеркальные же центра инверсии не содержат. Среди последних условно помещена и группа $\bar{4}$, не имеющая ни m , ни $\bar{1}$; она является нетривиальной подгруппой группы $4/m = 4 \otimes \bar{1} \supset \bar{4}$.

Мы видим, что среди 32 групп K 11 групп первого рода K^I и 21 второго рода K^{II} . Среди последних — 11 групп с центром инверсии. Классифицируя

Таблица 4. Поворотные, инверсионные и зеркальные группы K

Группа K^I поворотная	Группа K^{II}	
	инверсионная	зеркальная
1	$\bar{1} (= 1 \otimes \bar{1})$	$m (= 1 \otimes m)$
2	$2/m = 2 \otimes \bar{1}$	$nm2 = 2 \otimes m$
3	$\bar{3} = 3 \otimes \bar{1}$	$\bar{6} = 3 \otimes m; 3m = 3 \otimes m$
4	$4/m = 4 \otimes \bar{1}$	$4mm = 4 \otimes m; \bar{4}$
$6 = 3 \otimes 2$	$6/m = 6 \otimes \bar{1}$	$6mm = 6 \otimes m$
$222 = 2 \otimes 2$	$mmm = 222 \otimes \bar{1}$	$\bar{4}2m = 222 \otimes m$
$32 = 3 \otimes 2$	$\bar{3}m = 32 \otimes \bar{1}$	$\bar{6}m2 = 32 \otimes m$
$422 = 4 \otimes 2$	$4/m\bar{m}m = 422 \otimes \bar{1}$	—
$622 = 6 \otimes 2$	$6/m\bar{m}m = 622 \otimes \bar{1}$	—
$23 = 222 \otimes 3$	$m\bar{3} = 23 \otimes \bar{1}$	$\bar{4}3m = 23 \otimes m$
$432 = 23 \otimes 2$	$m\bar{3}m = 432 \otimes \bar{1}$	—

Таблица 5. Матрицы генераторов точечных групп

Сингония и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы генераторов в ортогональной системе координат
Триклинная, $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$\bar{1}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
Моноклиная, $a \neq b \neq c$, $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^\circ$	2	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	m	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$2/m$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
Ромбическая, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$mm2$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	mmm	$\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
Тетрагональная, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$\bar{4}$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	422	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$4/m$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$4mm$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$\bar{4}2m$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$

Таблица 5. (продолжение)

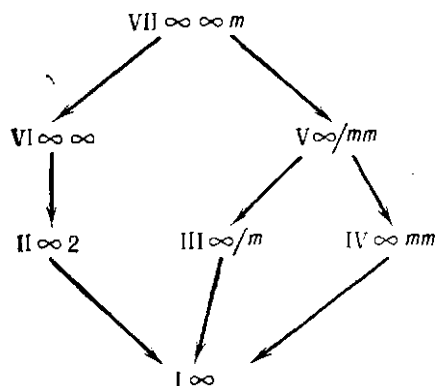
Сингония и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы генераторов в ортогональной системе координат
Тетрагональная	$4/mmm$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Тригональная, в ромбоэдрических осях $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (возможно описание и в гексагональных осях)	3	$\begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	3	$\begin{vmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	32	$\begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$3m$	$\begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$\bar{3}m$	$\begin{vmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Гексагональная, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	6	$\begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	6	$\begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$6m2$	$\begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	622	$\begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$6/m$	$\begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$6mm$	$\begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

Таблица 5 (окончание)

Симметрия и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы генераторов в ортогональной системе координат
Гексагональная	$6/mmm$	$\begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
Кубическая, $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	432	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$m\bar{3}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
	$\bar{4}3m$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$
	$m\bar{3}m$	$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

Примечание. Приведенные матрицы (a_{ij}) соответствуют преобразованию координат точек (6). Если нужно осуществить преобразование координатных осей (обратное преобразование точек), то следует брать транспонированные (отраженные относительно диагонали) матрицы (a_{ji}) (см. п. 2.3).

группы по наличию одной главной оси, получаем семейства I—V, по наличию нескольких осей порядка 3 и выше — семейства VI—VII — кубические группы. Схема соподчинения предельных групп семейств такова:



Каждая нижележащая группа является подгруппой старшей группы, связанной с ней стрелкой. Подобные же схемы подчинения можно написать для каждой конкретной точечной группы. Аналогично для каждой из точечных групп можно найти те группы («надгруппы»), подгруппой которых она является. Отметим, что все 32 кристаллографические группы K являются подгруппами двух групп: кубической $m\bar{3}m$ и гексагональной $6/mmm$.

Важным разделением кристаллографических групп K является деление на семь сингоний. В основе этого деления лежит признак точечной симметрии пространственной решетки кристалла, которая проявляется в симметрии элементарного параллелепипеда и выражается в определенных соотношениях между его периодами и углами. Разделение групп K по этому признаку характеризуется тем, что рассматриваемая симметрия — кристаллографическая, определяемая наличием у кристаллов пространственной решетки. Ниже, в § 8, мы будем подробно рассматривать симметрию решетки и деление на сингонии, а сейчас их только охарактеризуем.

Характеристики сингоний и распределение по ним групп K даны в табл. 3 и 5. В случае триклинной сингонии все периоды не равны друг другу: $a \neq b \neq c$, и углы между осями $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ также отличаются друг от друга; в высшей, кубической сингонии $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Остальные случаи — гексагональной, тригональной (ее называли и ромбоэдрической), тетрагональной, ромбической и моноклинной сингоний — промежуточные и характеризуются значениями всех или некоторых углов 90° (или 60°) и равенством всех или некоторых периодов между собой.

Группы K — это группы симметрии внешней формы (огранки) кристаллов. Они, а значит и сингония кристаллов, могут быть найдены из измерений внешней формы; конечно, это можно сделать и рентгенографически. Все группы K , принадлежащие к данной сингонии, являются подгруппой высшей группы, характеризующей сингонию. Такая группа называется голоэдрической — это название происходит из рассмотрения огранки кристаллов (см. гл. III, § 1) и означает «полногранная».

Точечные группы симметрии описывают не только внешнюю форму кристаллов, но и их свойства. Для данного кристалла точечные группы огранки и различных свойств могут быть разными, но они связаны между собой таким образом, что все являются подгруппой предельной группы данного семейства и сама эта предельная группа может описывать какие-нибудь свойства, а группа K внешней формы является наименьшей в этой совокупности. Такое проявление разной, но соподчиненной точечной симметрии кристалла в различных его физических свойствах называют принципом максимальной и минимальной симметрии (см. т. 4).

6.5. Изоморфизм групп K . С точки зрения абстрактной теории групп некоторые точечные группы изоморфны — представляют собой одну и ту же группу. Это связано с тем, что операции абстрактной группы $g_i \in G$ с правилами их умножения согласно квадрату Келли могут получать разное геометрическое воплощение в трехмерном пространстве.

Таблица 6. Изоморфизм групп 222 , $2/m$ и $mm2$

Группа *	Операция				Таблица умножения **				
	g_1	g_2	g_3	g_4	n	1	2	3	4
$2_x 2_y 2_z$	1	2_x	2_y	2_z	1	1	2	3	4
$2/m$	1	2	m	$\bar{1}$	2	2	1	4	3
$m_x m_y 2_z$	1	m_x	m_y	2_z	3	3	4	1	2
					4	4	3	2	1

* Индексы x, y, z при операции 2 указывают направление оси, а при m — какой оси перпендикулярна эта отражающая плоскость.

** Записаны только номера операций.

Рассмотрим, например, три группы четвертого порядка: 222 , $2/m$ и $mm2$. Эти группы являются изоморфными, что следует из табл. 6, хотя геометрический смысл операций g_2 , g_3 , g_4 различен для каждой из них.

Ясно также, что все циклические группы одинакового порядка являются изоморфными, поскольку они представляют степени одной какой-то операции независимо от ее геометрического смысла. Поэтому изоморфны, например, семейства N и N , а также семейства $N/2$ и N/m . В табл. 7 даны 18 абстрактно различных групп $\mathfrak{K}$ и соответствующие им 32 кристаллографические группы K . Каждая абстрактная группа может быть задана своими порождающими элементами и определяющими соотношениями между ними. Эти соотношения указаны в табл. 7.

Таблица 7. Абстрактные группы $\mathfrak{K}$

Порядок группы	Определяющие соотношения	Группы K
1	$A = e$	1
2	$A^2 = e$	$\bar{1}, 2, m$
3	$A^3 = e$	3
4	$A^4 = e$	$4, \bar{4}$
4	$A^2 = B^2 = (AB)^2 = e$	$2/m, mm2, 222$
6	$A^6 = e$	$6, \bar{6}, 3$
6	$A^3 = B^2 = (AB)^2 = e$	$32, 3m$
8	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^2 = e$	mmm
8	$A^4 = B^2 = ABA^3B = e$	$4/m$
8	$A^4 = B^2 = (AB)^2 = e$	$4mm, 422, \bar{4}2m$
12	$A^6 = B^2 = ABA^5B = e$	$6/m$
12	$A^6 = B^2 = (AB)^2 = e$	$\bar{3}m, \bar{6}m2, 6mm, 622$
12	$A^3 = B^2 = (AB)^3 = e$	23
16	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^4 = e$	$4/mmm$
24	$A^4 = B^2 = (AB)^3 = e$	$432, \bar{4}3m$
24	$A^3 = B^2 = (A^2BAB)^2 = e$	$m\bar{3}$
24	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^6 = e$	$6/mmm$
48	$A^4 = B^6 = (AB)^2 = e$	$m\bar{3}m$

6.6. Представления точечных групп K . В § 3 мы выяснили, что группа G может быть представлена изоморфной ей (28) или гомоморфной ей (31) группой H , элементы которой могут быть числами, матрицами и т. п.

Точное (изоморфное) представление групп K дают матрицы $D(g)$ (6) преобразований координат, соответствующие данной операции $g \in K$. Совокупность таких матриц образует точное векторное представление (размерности 3) соответствующей группы, таблица умножения этих матриц по правилам матричного умножения (45) соответствует таблице умножения элементов g_i . (Матрицы порождающих операций даны в табл. 5.)

Например, для группы $K = 2/m$ векторное представление D при специальном выборе осей X_1, X_2, X_3 (табл. 5) имеет вид:

$$2/m = \left\{ \begin{matrix} 1, & 2, & \bar{1}, & m \end{matrix} \right\}, \quad (76)$$

$$D(2/m) = \left\{ \begin{matrix} \left\| \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right\|, \left\| \begin{smallmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right\|, \left\| \begin{smallmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\|, \left\| \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\| \end{matrix} \right\}, \quad (77)$$

Нетрудно убедиться, что, например, умножению $2\bar{1} = m$ отвечает умножение соответствующих матриц из (77).

Из такого рода векторных представлений группы K , если перейти к другим ортогональным осям X_1^*, X_2^*, X_3^* с помощью неособенного преобразования S , можно получить другие эквивалентные представления той же группы $D^*(g) = SD(g)S^{-1}$. Но для всех эквивалентных представлений сохраняется след матрицы — характер представления $\chi(g)$ (51).

Так, характеры элементов $\chi(g)$ группы $2/m$ во всех векторных ортогонально-эквивалентных представлениях $D(G)$ равны

$$\chi(g) = \{\chi(1) = 3, \chi(2) = -1, \chi(\bar{1}) = -3, \chi(m) = 1\}. \quad (78)$$

Из векторных представлений групп K по определенным правилам можно получить тензорные представления степени $3^2, \dots, 3^s$, что важно для анализа физических свойств кристаллов, описываемых тензорами различных рангов. При этом соответствующие матрицы $D^2, \dots, D^s$ перемножаются по правилам тензорного умножения.

С другой стороны, векторные представления могут быть разложены на неприводимые составляющие — диагональные квадратные блоки вида A (48). Так, каждая из матриц векторного представления $D(2/m)$ может быть представлена в виде прямой суммы трех матриц, например,

$$D(2) = \left\| \begin{array}{ccc} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\| \oplus \left\| \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right\| \oplus \left\| \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\|. \quad (79)$$

Принимая эти вырожденные 3×3 матрицы с одним значащим матричным элементом D_{ii} за одномерный квадратный блок, построим два одномерных (антисимметричных) представления $D_{ii}(G)$ группы $2/m$:

$$\begin{array}{c} 2/m = \{1, \quad 2, \quad \bar{1}, m\}, \\ \updownarrow \\ D_{11}(2/m) = \{1, -1, -1, 1\} = D_{22}(2/m), \end{array} \quad (80)$$

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ D_{33}(2/m) = \{1, \quad 1, -1, -1\} \end{array} \quad (81)$$

(индексы ii отмечают позицию матричного элемента $D_{ii}(g)$ в расщепленных 3×3 матрицах). Сопоставляя элементам $g \in K$ числа ± 1 , кроме этих двух можно построить еще два одномерных представления: тривиальное единичное (полносимметричное) представление

$$\{1, 1, 1, 1\} \quad (82)$$

и знакопеременное (антисимметричное)

$$\{1, -1, 1, -1\}. \quad (83)$$

Последнее образует представление группы $2/m$, так как $2\bar{1} \leftrightarrow (-1)(1) = (-1) \leftrightarrow m$ и т. д. Итак, группа $2/m$ имеет всего четыре одномерных представления. Заметив, что для одномерных матриц сама матрица $D(g)$ совпадает с характером $\chi(g)$ представления, запишем результат в форме

таблицы характеров

Γ_i	1	2	$\bar{1}$	m
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

(84)

Здесь в первой строке записаны элементы группы; в первом столбце — одномерные представления, обозначенные символами Γ_i ; в каждой строке Γ_i — величины $\chi(g) = D(g)$, соответствующие элементам $g \in K$.

Число неэквивалентных неприводимых представлений равно числу классов сопряженных элементов (36). Поэтому в таблицах характеров неприводимых представлений групп K в первой строке перечисляются обычно элементы, сгруппированные в классы сопряженных элементов $\{xgx^{-1}\}$. Изоморфные группы $K_1 \leftrightarrow K_2 \leftrightarrow \mathbb{R}$ расщепляются на одинаковое число классов $\{xgx^{-1}\}$ и поэтому имеют одинаковые неприводимые представления Γ_i и общую таблицу характеров. Так, в силу изоморфизма групп $2/m \leftrightarrow \leftrightarrow 222 \leftrightarrow m\bar{m}2$ (табл. 6 и 7) все они имеют одну и ту же таблицу характеров (84). Другие важные свойства неприводимых представлений групп K таковы:

1) размерности n_i матриц неприводимых представлений Γ_i являются делителями порядка групп G ; 2) сумма квадратов размерностей $\sum_i n_i^2$ равна порядку G ; 3) среди представлений Γ_i всегда имеется единичное Γ_1 .

Характеры единичного (тождественного) преобразования χ_i в любом Γ_i равны размерности n_i представления Γ_i . Возможные значения характеров χ одномерных представлений Γ_j групп K следуют из определяющих соотношений табл. 7 вида $A^n = e$, $n = 1, 2, 3, 4, 6$, для циклических групп (подгрупп) при условии $e \leftrightarrow 1$. Это дает $\chi^n = 1$, откуда $\chi = \exp(-2\pi i/n)$. Таким образом, возможны следующие характеры: ± 1 , $\pm i$, $\varepsilon = \exp(-2\pi i/3)$, $\omega = \exp(-2\pi i/6)$. Действительные $\chi = \pm 1$ описывают операции m , 2 , $\bar{1}$, комплексные — повороты: ε соответствует поворотной оси 3, i — 4, ω — 6. В табл. 8 характеры $\chi(g)$ неприводимых представлений даны для 11 групп K^I (первого рода). Этими же характерами обладают и изоморфные им группы K^{II} (второго рода) (см. табл. 7), которых еще 14, т. е. всего 25. Таблицы характеров оставшихся семи групп определяются тем, что эти группы — прямые произведения групп K^I и группы $\bar{1}$ (см. табл. 5): $m\bar{m}m = 222 \otimes \bar{1}$, $4/m = 4 \otimes \bar{1}$, $6/m = 6 \otimes \bar{1}$, $m\bar{3} = 23 \otimes \bar{1}$, $4/m\bar{m}m = 422 \otimes \bar{1}$, $6/m\bar{m}m = 622 \otimes \bar{1}$, $m\bar{3}m = 432 \otimes \bar{1}$. Если группа $G = G_1 \otimes G_2$, то, как можно показать, ее таблицы характеров вычисляются по формуле

$$\chi_{\rho}^{\Gamma_i \Gamma_j} = \chi_{\rho_1}^{\Gamma_i} \chi_{\rho_2}^{\Gamma_j}, \quad (85)$$

где ρ , ρ_1 и ρ_2 — классы сопряженных элементов в $G = G_1 \otimes G_2$, G_1 и G_2 ; $\chi_{\rho_k}^{\Gamma_i}$ — характер элемента $g \in \rho_k$ в Γ_i -м представлении группы G_k ($k = 1, 2$).

Таблица же характеров группы $\bar{1}$ такая же, как группы 2 (см. табл. 8). Таким образом, число неприводимых представлений всех оставшихся групп вида $K^I \otimes \bar{1}$ вдвое больше числа групп K^I (или им изоморфных), приведенных в табл. 8.

В более полных таблицах представлений указывают также, по каким представлениям той или иной группы преобразуются координаты функций соответствующей симметрии.

Таблица 8. Характеристики неприводимых представлений кристаллографических точечных групп

$C_1 - 1$	e	$C_2 - 2$	$C_i - \bar{1}$	$C_s - m$	e	C_2	e	C_i	e	$\mathfrak{C}_h$	$D_2 - 222$	$C_{2h} - 2/m$	$C_{2v} - mm2$	e	C_2^z	C_2^y	C_2^x
$\Gamma_1 - A$	1	$\Gamma_1 - A, A_g, A'$	$\Gamma_2 - B, A_u, A''$	1	1	$\Gamma_1 - A_1, A_g, A_1$	$\Gamma_2 - A_2, A_u, A_2$	$\Gamma_3 - B_2, B_u, B_2$	$\Gamma_4 - B_1, B_g, B_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_4 - 4$	e	C_4	C_4^2	C_4^3	$C_3 - 3$	e	C_3	C_3^2	$D_3 - 32$	$C_{3v} - 3m$	e	$2C_3$	$3C_2$	e	$2C_3$	$3C_2$	
$C_4 - \bar{4}$	e	S_4	S_4^2	S_4^3	$C_3 - 3$	e	C_3	C_3^2	$C_{3v} - 3m$	e	$2C_3$	$3C_2$	e	$2C_3$	$3C_2$		
$\Gamma_1 - A, A$	1	1	1	1	$\Gamma_1 - A$	1	1	1	$\Gamma_1 - A_1, A'$	1	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2 - B, B$	1	-1	1	-1	Γ_2	1	ε	ε^2	$\Gamma_2 - A_2, A''$	1	1	-1	-1	1	1	-1	
Γ_3	1	i	-1	- i	Γ_3	1	ε^2	ε	$\Gamma_3 - E, E$	2	-1	0	0	2	-1	0	
Γ_4	1	- i	-1	i													

$D_4 - 422$	e	C_4^2	$2C_4$	$2C_2$	$2C_2'$
$C_{4v} - 4mm$	e	C_4^2	$2C_4$	$2\mathfrak{C}_v$	$2\mathfrak{C}_v'$
$D_{2d} - 42m$	e	C_2	$2S_4$	$2C_2$	$2\mathfrak{C}_v'$
$\Gamma_1 - A_1, A_1, A_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 - A_2, A_2, A_2$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 - B_1, B_1, B_1$	1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4 - B_2, B_2, B_2$	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5 - E, E, E$	2	-2	0	0	0

$C_6 - 6$	e	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5
$C_{3i} - \bar{3}$	e	S_6	S_6^2	S_6^3	S_6^4	S_6^5
$C_{3h} - \bar{6}$	e	S_3	S_3^2	S_3^4	S_3^5	S_3^6
$\Gamma_1 - A, A, A$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 - B, B, B$	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_3	1	ω^3	$-\omega$	1	ω^2	$-\omega$
Γ_4	1	$-\omega$	ω^2	1	$-\omega$	ω^2
Γ_5	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
Γ_6	1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω

Таблица 8 (окончание)

$D_6 - 622$				e	C_6^3	$2C_6^2$	$2C_6$	$3C_2$	$3C_2'$
$C_{6v} - 6mm$				e	C_6^3	$2C_6^2$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_v'$
$D_{3h} - \bar{6}m2$				e	σ_h	$2S_6^5$	$2S_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$
$D_{3d} - \bar{3}m$				e	C_2	$2S_6^5$	$2S_6$	$3C_2$	3σ
$\Gamma_1 - A_1,$	$A_1,$	$A_1',$	A_{1g}	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 - A_2,$	$A_2,$	$A_2',$	A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 - B_1,$	$B_2,$	$A_1'',$	E_g	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4 - B_2,$	$B_1,$	$A_2'',$	A_{1u}	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5 - E_1,$	$E_2,$	$E',$	A_{2u}	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_6 - E_2,$	$E_1,$	$E'',$	E_u	2	-2	-1	1	0	0

$O - 432$				e	$8C_3$	$3C_4^2$	$6C_2$	$6C_4$
$T_d - \bar{4}3m$				e	$8C_3$	$3S_4^2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma_1 - A$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 \left. \vphantom{\Gamma_2} \right\} E$	1	1	ε	ε^2	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 \left. \vphantom{\Gamma_3} \right\} E$	1	1	ε^2	ε	2	-1	2	0
$\Gamma_4 - F$	3	-1	0	0	3	0	-1	-1
$\Gamma_5 - F_2,$	F_1	3	0	-1	1	-1		

Ключ к таблице

Обозначения групп K по Шенфлису и международное	Обозначение классов сопряженных элементов
Обозначение представлений	Характеры представлений

Примечание. Операции симметрии (элементы группы) обозначены по Шенфлису: C_n — повороты ($n = 1, 2, 3, 4, 6$); C_i — инверсия $\bar{1}$; e — единичная операция 1 ; σ — отражение в плоскостях симметрии m ; σ_v, σ_h — плоскости, параллельные и перпендикулярные осям симметрии; σ_d — диагональные плоскости в группе $\bar{4}3m$; $S_4 - \bar{4}, S_3 - \bar{6}, S_6 - \bar{3}$ — инверсионные повороты.

Каждый класс определяется характерной операцией (представителем класса) и числом элементов, входящих в класс (соответствующая цифра стоит перед представителем). Неприводимые представления обозначаются символами Γ_i , а также символами, употребляющимися спектроскопистами: F (или T) — трехмерное представление, E — двумерное. Одномерные представления обозначаются так: A — симметричное, B — анти-

Представления Γ групп K называются унитарными, некоторые представления являются, как видно из табл. 8, действительными, а другие — комплексными и сопряженными друг другу. Всего для групп K имеется 73 одномерных нетривиальных действительных представления, из них 58 знакопеременных, и 18 пар комплексно-сопряженных.

Представления точечных групп широко применяются в кристаллофизике для анализа физических свойств кристаллов. Они используются при квантовомеханическом рассмотрении свободных атомов или атомов в кристалле, особенно в спектроскопии, в теории строения и свойств молекул. Например, по неприводимым представлениям групп симметрии молекул преобразуются их колебательные координаты, молекулярные орбитали, ответственные за химическую связь (см. т. 2, гл. I).

Неприводимые одномерные представления связаны также с группами точечной обобщенной симметрии (см. § 9).

6.7. Представления группы и собственные функции. Рассмотрим в качестве примера описание состояний физической системы в квантовой механике. Они характеризуются собственными функциями, являющимися решениями уравнения Шредингера. Если физическая система обладает свойствами симметрии, то соответствующее уравнение Шредингера будет инвариантно к преобразованиям симметрии $g_i \in G$ группы этой системы. Значит, при этих g_i волновая функция, отвечающая определенному значению энергии, перейдет в некоторую другую для того же уровня энергии. Используя все элементы группы, найдем некоторое число линейно-независимых функций $\psi_1, \dots, \psi_f$, которые при преобразованиях симметрии линейно связаны друг с другом. Каждый элемент $g \in G$ можно поэтому рассматривать как оператор $\hat{g}$, переводящий функцию ψ_k в линейную комбинацию функций $\psi_i, \dots, \psi_f$:

$$\hat{g}\psi_k = \sum_{i=1}^f a_{ik}\psi_i. \quad (86)$$

Волновые функции всегда можно считать нормированными и ортогональными, и тогда матрица (a_{ik}) совпадает с квантовомеханическим понятием матрицы оператора:

$$g_{ik} = \int \psi_i^* \hat{g} \psi_k dq. \quad (87)$$

Теперь легко видеть, что произведению двух элементов группы $\hat{g}\hat{h}$ соответствует матрица, полученная из матриц $(g_{ij}), (h_{ik})$ по обычным правилам умножения матриц. Таким образом, эти матрицы образуют представление группы. Функции $\psi_1, \dots, \psi_f$, с помощью которых построены матрицы ли-

Основные примечания к таблице 8

симметричное по отношению к поворотам (для групп C_n), A' — симметричное, A'' — антисимметричное по отношению к σ (для групп C_s, C_{nh}, D_{nh} с нечетным числом плоскостей симметрии σ), A_g — симметричное (gerade), A_u — антисимметричное (ungerade) по отношению к инверсии (для групп, содержащих инверсию C_i). Буквы A, B снабжаются индексом 1, если представление симметрично по отношению к $C_2 \perp C_n$ или $\sigma_v, \sigma_d \parallel C_n$; индексом 2, если оно антисимметрично.

В таблицах групп D_2, C_{2h}, C_{2v} за главную ось принята ось C_2^z , четность или нечетность представления отмечена индексом по отношению к C_2^x и σ_v^x . Группа D_{3d} — изоморфна группе D_6 по пиверсионному (обращенному) закону умножения, но ее характеры те же.

нейного представления, называют функциями базиса представления, а их число совпадает с размерностью представления. Для ортонормированных функций базиса линейное представление будет унитарным.

Если подвергнуть ортонормированные функции базиса унитарному преобразованию S , то получим новую систему функций, которые тоже будут ортонормированными и определят новое представление той же группы. Матрицы операторов группы симметрии будут при этом эквивалентны $\hat{g}' = S\hat{g}S^{-1}$.

Представление группы симметрии, которое осуществляют функции базиса, является неприводимым (если только этому не мешают специальные причины). Этим представлением задаются все свойства симметрии состояния по отношению к различным преобразованиям симметрии. Теория групп поэтому позволяет получить важные результаты для физической системы без полного решения уравнения Шредингера. Например, для системы, помещенной во внешнее поле определенной симметрии, на основе рассмотрения представлений можно найти расщепление характеризующих ее уровней энергии.

7. Группы симметрии G_1^2 , G_2^2 , G_1^3 , G_2^3

Строение кристаллического вещества описывается федоровскими группами $\Phi = G_3^3$. Рассматриваемые сейчас группы G_1^2 , G_2^2 , G_1^3 , G_2^3 , содержащие трансляции, также представляют интерес для кристаллографии, так как среди них есть подгруппы федоровских групп $\Phi = G_3^3$. Эти группы имеют и большое самостоятельное значение, выводящее их за рамки собственно кристаллографии.

7.1. Группы симметрии бордюров G_1^2 . Эти двумерные группы $G_1^2 \supset T_1 \ni t$ содержат трансляцию t в одном, особенном направлении двумерного пространства. Объекты, описываемые ими, — это любые одномерно-периодические функции или изображения на плоскости типа бордюров (рис. 73; см. также рис. 33, в, г, 36). В них возможны плоскости (линии симметрии) m , параллельные или перпендикулярные трансляциям, плоскость скользящего отражения a , оси (поворотные точки) 2. Эти группы все кристаллографические, их семь (рис. 74).

7.2. Плоские дважды периодические группы G_2^2 . Эти группы играют в кристаллографии большую роль, так как являются двумерным аналогом пространственных групп G_3^3 . Они описывают любые проекции кристаллических структур и любые их плоские двумерные сечения, в частности двумерные сечения распределения электронной плотности, и некоторые другие функции, применяющиеся в кристаллографии. Эти группы имеют большое значение в прикладном искусстве, поскольку отражают симметрию рисунков на тканях, обоях и т. п. (см. рис. 15).

Мы знаем, что любая такая группа $G_2^2 \supset T_2 \ni t_1, t_2$ содержит подгруппу двумерных переносов, конечных при выполнении условия дискретности (53).

Рассмотрим произвольную плоскую сетку (рис. 75). Параллелограмм, построенный на двух неколлинеарных векторах, исходящих из одного узла, является элементарной ячейкой. Из рис. 75, а ясно, что такой параллелограмм можно выбрать бесконечным числом способов, при которых внутри него не будет ни одной точки, трансляционно равной вершинам, т. е. ни одного дополнительного узла. Площади всех таких параллелограммов равны. Следовательно, группа T_2 может характеризоваться базисом — любой парой

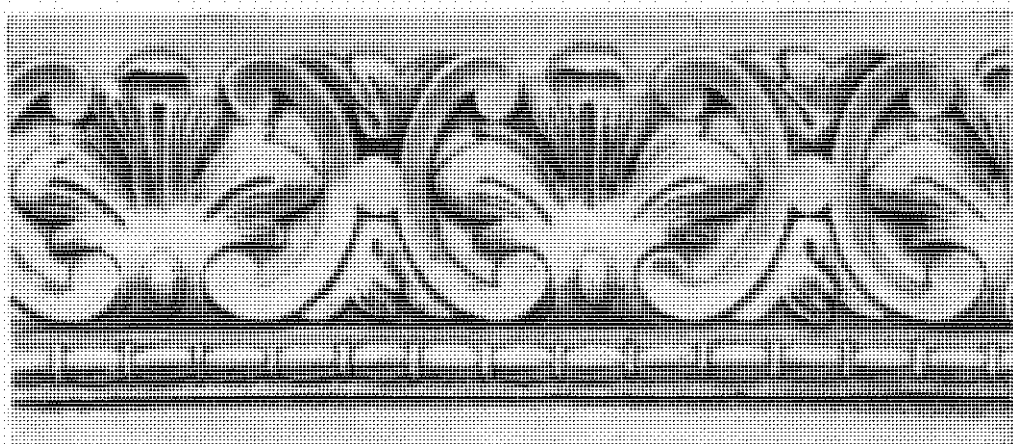


Рис. 73
Пример бордюра с симметрией $t : m$ (Шубников, Концак, 1972)

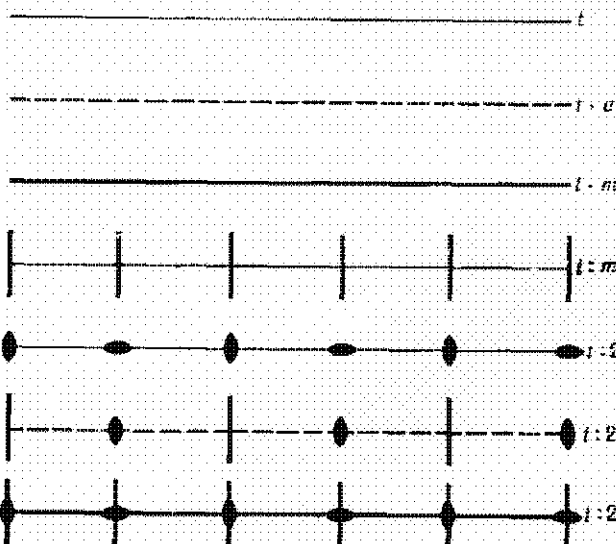


Рис. 74
Семь групп симметрии бордюров C_1^2 , представленные набором их элементов симметрии

векторов, образующих стороны элементарного параллелограмма. Группу T_2 составляет бесконечная совокупность трансляций

$$t = p_1 a_1 + p_2 a_2, \quad p_1, p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots, \quad (88)$$

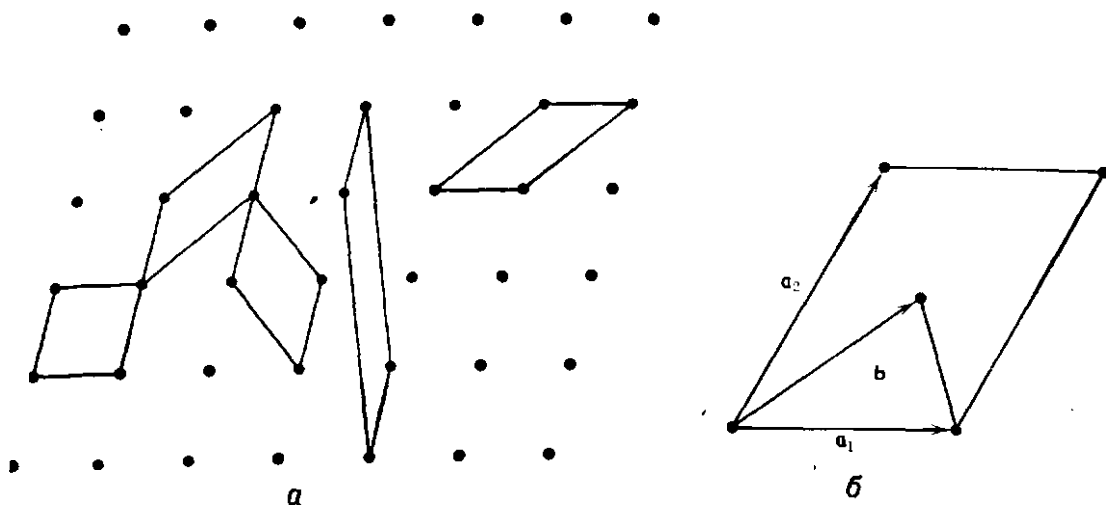
где a_1, a_2 — периоды, а групповой операцией является операция векторного сложения, сопоставляющая любой паре $t_1, t_2 \in T_2$ третий вектор

$$t_1 + t_2 = t_3 \in T_2. \quad (89)$$

Вводя оператор трансляции t , найдем, что любая точка x плоскости переводится любой трансляцией t в трансляционно равную точку x' :

$$t[x] = x + t = x', \quad (90)$$

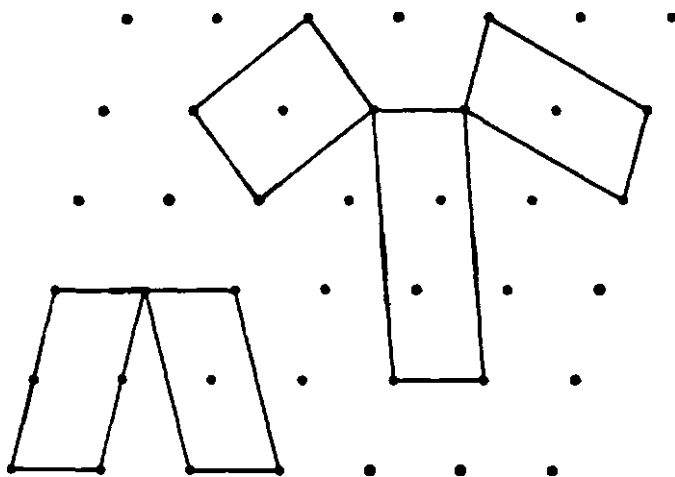
а совокупность всех точек, выводимых из любой всеми операциями t (90), и есть бесконечная сетка.



Р и с. 75

Двумерная периодическая сетка точек

а — различные способы выбора на ней примитивного параллелограмма;
 б — доказательство отсутствия узлов внутри элементарного примитивного параллелограмма



Р и с. 76

Различные непримитивные параллелограммы в двумерной сетке

Если при любом выборе элементарного параллелограмма периоды $a_1 \neq a_2$ и угол между ними $\gamma \neq 90^\circ$, то сетку называют косоугольной. Принято выбирать за периоды наименьшие трансляции a_1 и a_2 . По определению мы выбрали такую ячейку пустой (внутри нее нет ни одного узла); если же допустить, что такой узел есть (рис. 75, б), то возникшая трансляция b окажется короче исходных, что противоречит условию («теорема пустоты» элементарного параллелограмма).

Однако можно бесчисленным числом способов выбрать параллелограммы, содержащие внутри себя или на каждой из параллельных сторон один, два или любое число узлов. Все возникающие группы переносов будут подгруппами группы T_2 (рис. 76). Площадь параллелограмма, содержащего q узлов, в q раз больше площади элементарного параллелограмма. Пустой параллелограмм называют примитивным и обозначают P , а содержащий внутри себя один узел называют центрированным, так как этот один узел всегда в центре, и обозначают C . Группы $G_2^2 \supset T_2$ могут содержать, разумеется, не только трансляции, но и другие операции. При этом, как мы знаем (см.

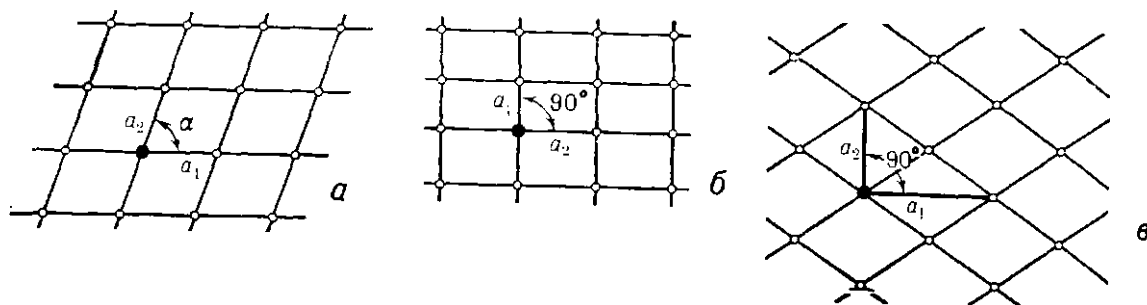
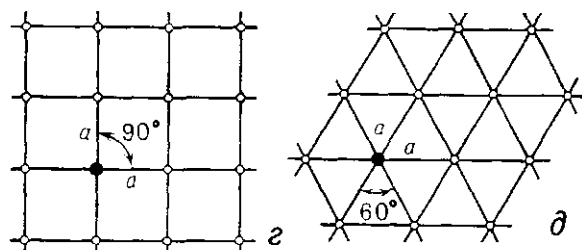


Рис. 77

Пять типов плоских сеток, иллюстрирующих двумерные группы Браве

- a* — косоугольная;
- б* — ромбическая примитивная;
- в* — ромбическая центрированная;
- г* — квадратная;
- д* — гексагональная



§ 4), все эти группы кристаллографические, т. е. в них возможны лишь повороты 1, 2, 3, 4, 6. Полная группа преобразований двумерных сеток в себя называется двумерной группой Браве. Учет возможных точечных преобразований сетки в себя приводит к условиям равенства или неравенства a_1 и a_2 и определенным значениям углов между ними. Так возникает пять разных двумерных групп T_2 , называемых двумерными группами Браве, и пять соответствующих им плоских сеток (рис. 77). Ромбическую группу Браве с $a_1 = a_2$ и $\gamma \neq 90^\circ$ принято описывать как центрированную прямоугольную с $a_1 \neq a_2$ и $\gamma = 90^\circ$. Точечная симметрия (сингония) узлов и сеток при этом такова: для косоугольных сеток 2, для двух ромбических сеток $mm2$, для тетрагональной (квадратной) $4mm$, для гексагональной $6mm$. Образует теперь полупрямое произведение группы Браве на двумерную точечную группу соответствующей симметрии T_2 (§ G_0^2), чему геометрически соответствует помещение в узлы двумерных сеток совокупности элементов симметрии точечной группы. Отметим, что при взаимодействии операций t_1, t_2 с операциями $g_i \in G_0^2$ возникнут новые операции и соответствующие им элементы симметрии. Полученные таким образом группы G_2^2 называются симморфными, их 5. Согласно процедуре, иллюстрированной рис. 33, из этих групп можно образовать нетривиальные несимморфные подгруппы, их 12. Всего групп G_2^2 17.

Все эти плоские группы изображены на рис. 78, *a*, где даны и их обозначения. Соответствующие им правильные системы точек общего положения приведены на рис. 78, *б*. Среди групп G_2^2 2 косоугольные (моноклинные), 7 прямоугольных (ромбических), 3 квадратные (тетрагональные), 5 гексагональных. Из этих 17 групп 4 группы движений первого рода, 13 — второго. Плоские фигуры, соответствующие независимой асимметричной области для каждой плоской группы, показаны на рис. 79. Соединением этих областей можно заполнить всю плоскость без промежутков. Преобразования симметрии этого разбиения будут образовывать соответствующую группу.

7.3. Цилиндрические (спиральные) группы G_1^3 . Эти группы $G_1^3 \supset T_1 \ni t_1$, называемые также группами стержней, описывают трехмерное пространство и объекты в нем, периодические в одном направлении. Это направление X_3 называют особенным, в двух других измерениях X_1, X_2 пространство, описываемое этими группами, неоднородное и, следовательно, аperiodическое. Эти группы пригодны для описания таких объектов, как стержни, бусы, ленты, винты, лестницы; особое их значение состоит в возможности описания синтетических и природных цепных молекул — полимеров.

Операциями первого рода, перемещающими пространство вдоль особой осп, являются, кроме чистых трансляций, еще винтовые повороты, а второго рода — скользящие отражения c . Ось особого направления единственная, и любые операции симметрии, присущие группам G_1^3 , должны сохранять ее таковой. Легко понять поэтому, что в них еще возможны совпадающие с особой осью оси N или $\bar{N}$ любых порядков, плоскости m , проходящие через эту ось или перпендикулярные ей, и оси 2, ей перпендикулярные. Все другие и по другому расположенные элементы симметрии породили бы новую особую ось, что невозможно.

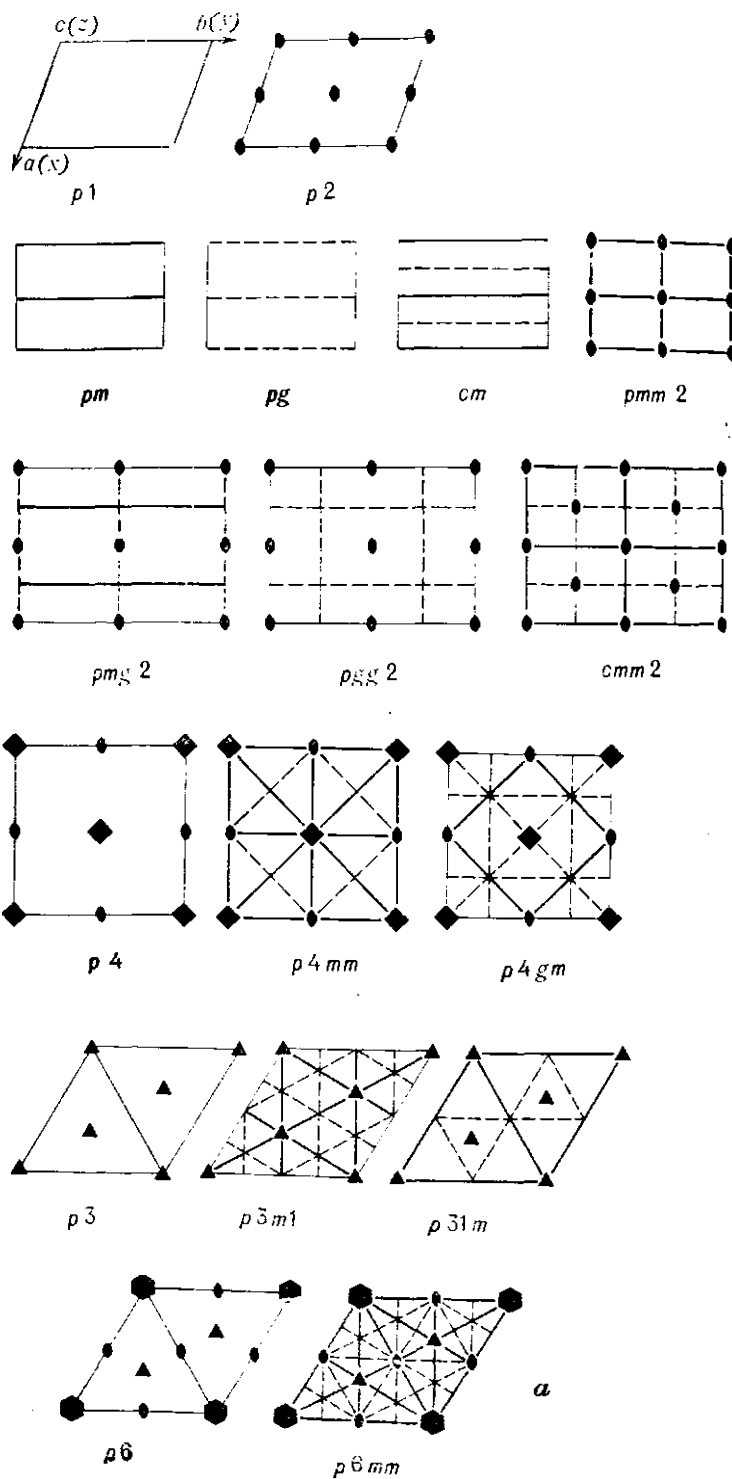
Цилиндрические группы можно вывести несколькими путями. Так, подобно тому как мы это делали для групп G_2^2 , можно образовать полупрямое произведение одномерной трансляционной группы и точечных групп (с одной главной осью любого порядка) $T_1 \subseteq G_0^3$. Эти (симморфные) группы вместе со всеми своими нетривиальными (несимморфными) подгруппами — делителями составляют все группы G_1^3 . Нетривиальные подгруппы можно получить, увеличивая трансляцию $t \ni T_1$ в M раз и отбирая часть операций.

Характерной операцией для этих групп является спиральное смещение (винтовой поворот) s_M . Оно состоит из элементарного поворота на угол $\alpha = 2\pi M$ вокруг главной оси с одновременным сдвигом t_s вдоль оси. Величина M может быть любым целым числом $M = N$, что соответствует «целочисленной» винтовой оси N_q , либо дробным числом $M = p/q$ (p и q — целые), тогда $\alpha = 2\pi q/p$ — одна p -я часть от q поворотов (рис. 80, а). Период t равен Nt_s или pt_s . Это означает, что при рациональном винтовом смещении всегда существует перенос t . Мыслимы также случай, когда M иррационально, и тогда не существует истинного переноса t и соответствующего ему периода, и случай, когда $\alpha \rightarrow 0$, что отвечает оси ∞_s .

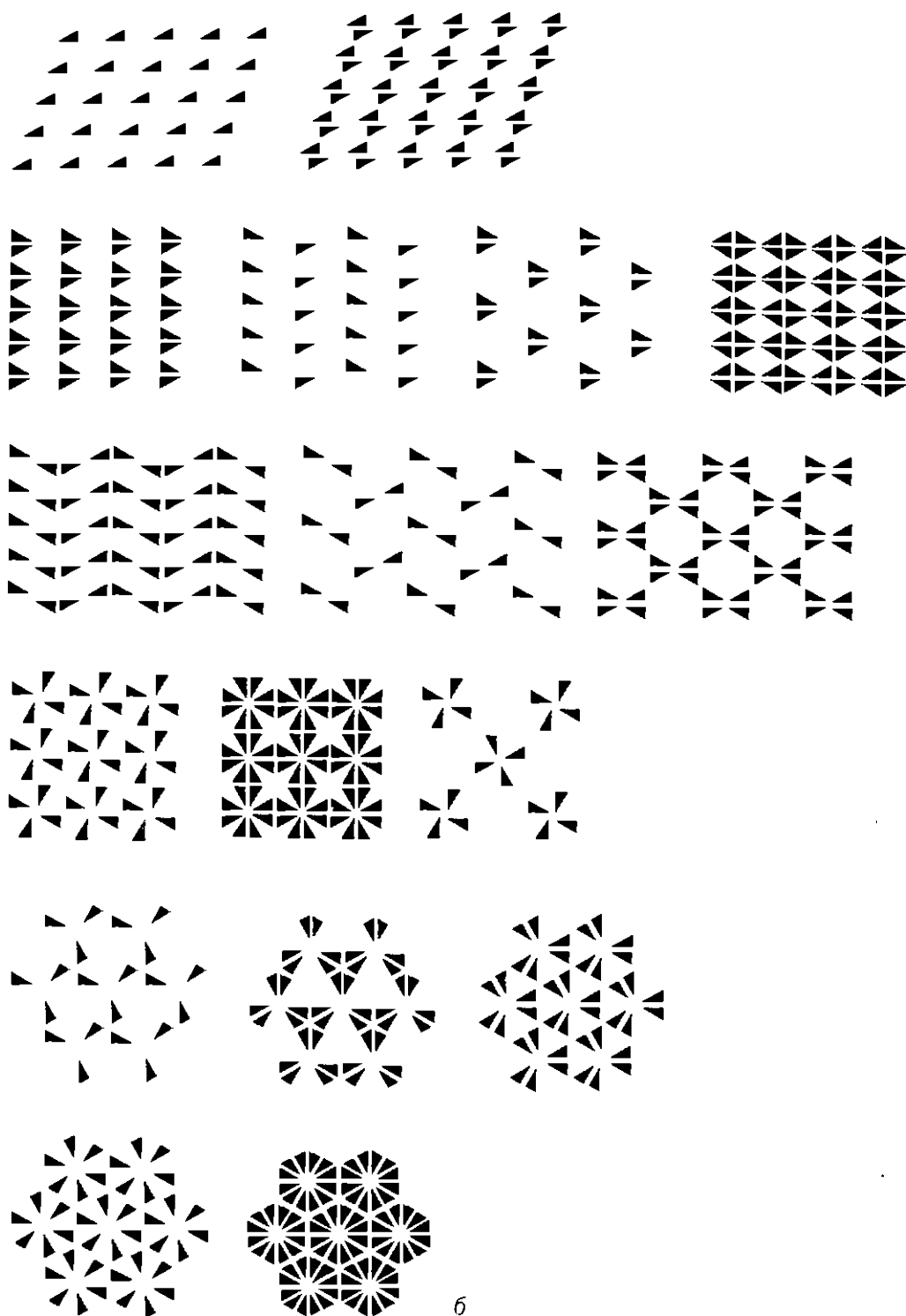
Семейства групп G_1^3 представлены в табл. 9. В верхней строке стоит порождающее семейство точечных групп, в левом столбце — порождающая операция с трансляционной компонентой.

Таблица 9. Семейства групп G_1^3

Операции с переносом	Точечная группа						
	N	N_2	$\bar{N}$	N/m	Nm	$\bar{N}m$	$\frac{N}{m}$
$t = s_1$	tN	$tN/2$	$t\bar{N}$	tN/m	tNm	$t\bar{N}m$	tN/mmm
s_M	$s_M N$	$s_M N/2$					
s_{2N}			$s_{2N} N/m$				
c	cN	$c\bar{N}$		cN/m	cNm		$c\frac{N}{m}$

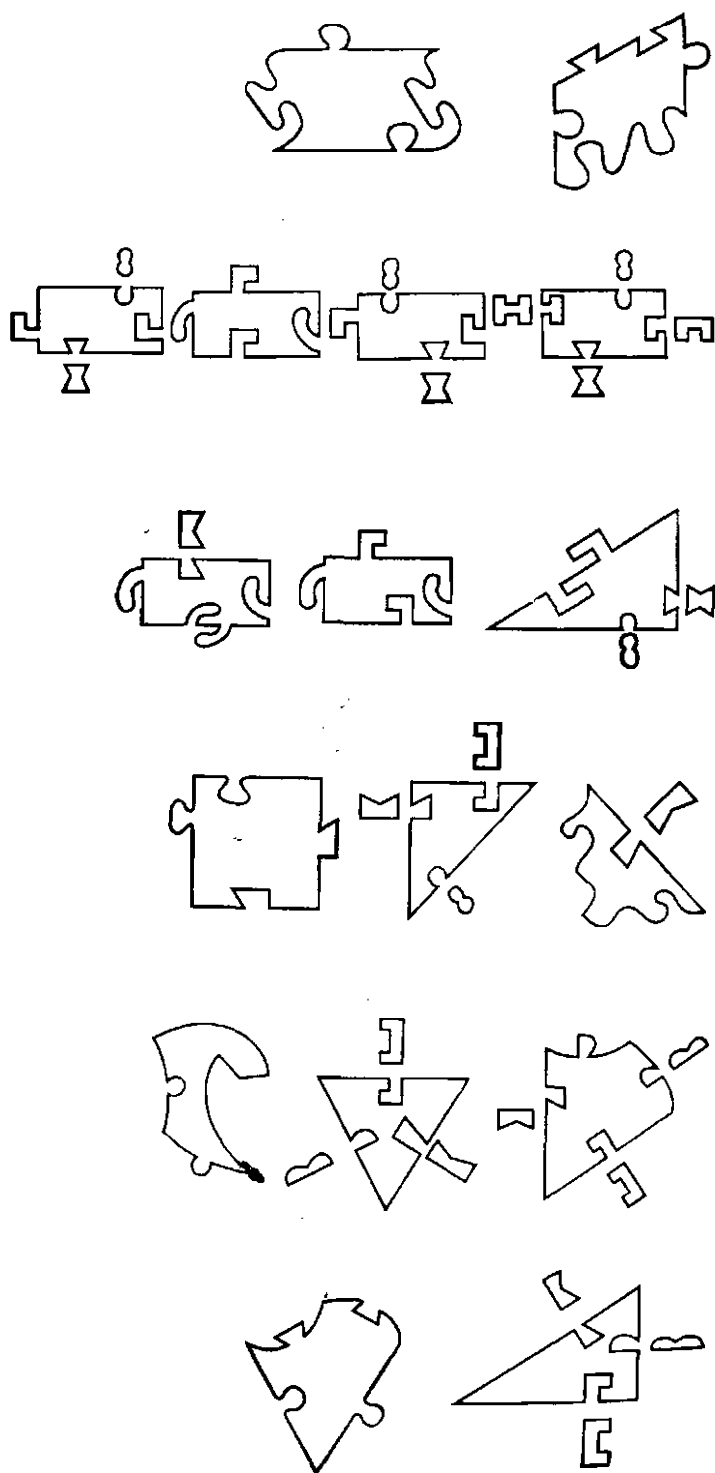


Р и с. 78
Графические изображения
17 плоских групп G_2^2 (а) и
правильные системы точек,
их характеризующие (б)
(Burger, 1956)



6

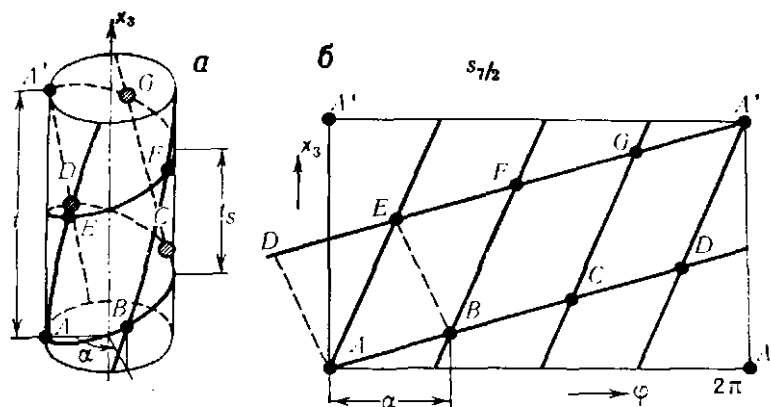
Рис. 78
Продолжение



Р и с. 79

Асимметричные плоские фигуры — независимые области, характеризующие каждую плоскую группу (Maskau, 1969)

Расположение фигур соответствует расположению изображений групп на рис. 78, а. Их укладка дает заполнение плоскости соответствующей плоской группой. «Скрепки» фиксируют фигурки при соединении по плоскостям (линиям) симметрии



Р и с. 80

Модель структуры со спиральной симметрией

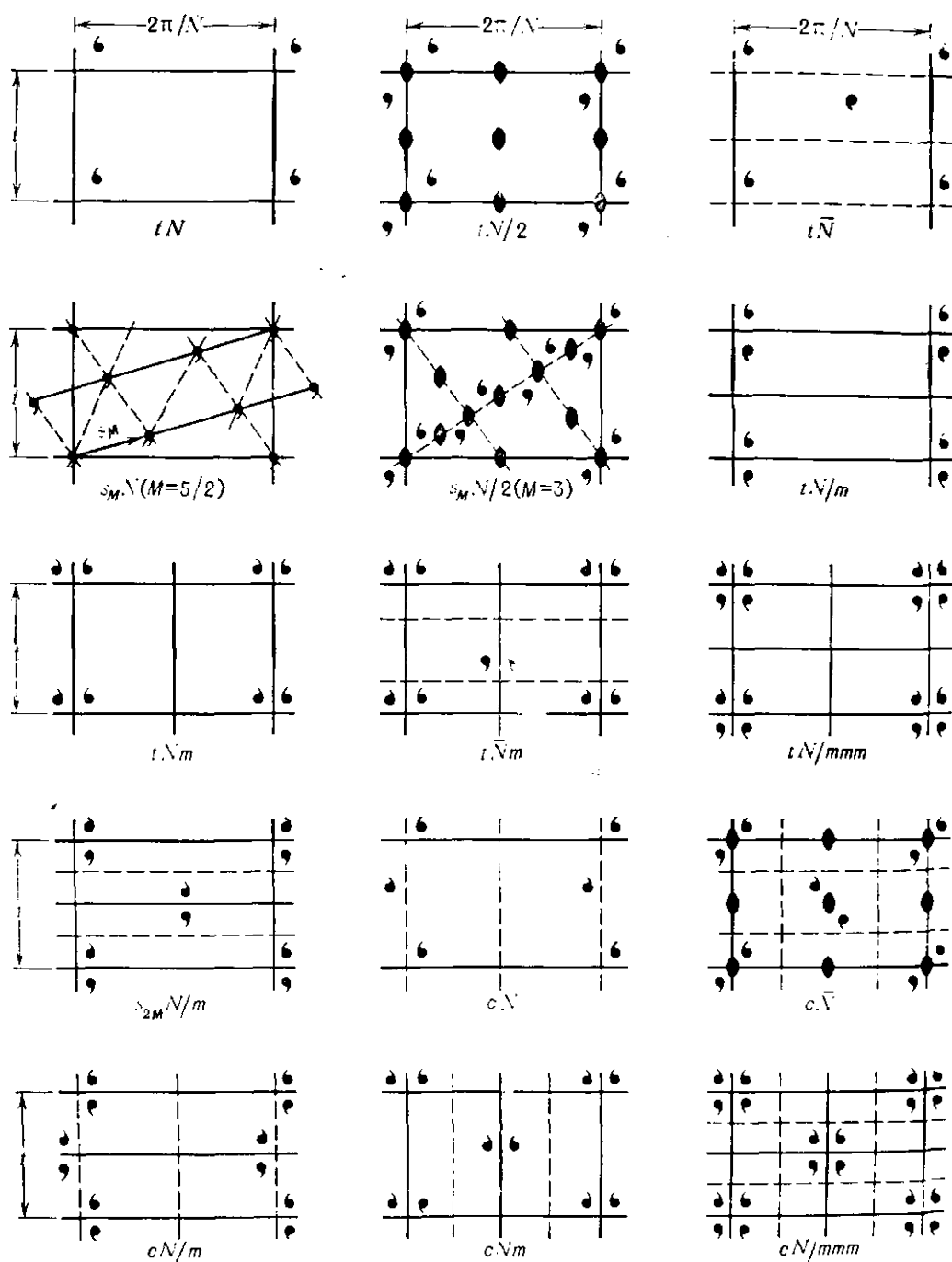
а — винтовой поворот sM , $M = c/q = 1/2$;

б — радиальная проекция структуры с симметрией $1/2$. Спиралью на рис. а соответствуют прямые на плоской сетке. $ABFE$ — элементарная ячейка радиальной проекции. Возможен иной ее выбор, например $ABED$

Группы G_1^3 удобно изображать, пользуясь радиальной проекцией. Запишем все их операции в цилиндрической системе координат r, φ, x_3 . Теперь «обернем» объект (например, показанный на рис. 80, а) цилиндрической поверхностью, осью которой является главная ось, и спроектируем его точки вдоль лучей φ ($x_3 = \text{const}$), перпендикулярных главной оси и исходящих из нее, на эту поверхность. Двумерными координатами радиальной проекции являются φ и x_3 , ее можно развернуть на плоскость (рис. 80, б). Если в группе G_1^3 содержится подгруппа N , то по координате φ она будет периодической с периодом $\alpha = 2\pi/N$. Ясно, что такая проекция может принадлежать лишь к одной из групп $G_2^2 \supset T_2$, причем периоды t_1, t_2 возникающей сетки равны $t_1 = \alpha r + t_s, t_2 = t$. Отсюда мы видим и иной способ вывода групп G_1^3 : учитывается то, что в проекции вдоль главной оси они дают группы G_2^2 , а в радиальной проекции — G_2^2 . Так как X_3 — единственное (особое) направление, то из группы G_2^2 могут быть использованы лишь косо- и прямоугольные — первые 9 из 17 (рис. 78, а). В других же группах оси 3, 4 и 6 перпендикулярны при радиальной проекции главной оси, что в этом случае невозможно. Радиальные проекции всех семейств G_1^3 даны на рис. 81 в координатах α, t . Изображена одна элементарная ячейка с параметрами $2\pi/N$ и t . Возможны различные способы замыкания двумерной сетки, характеризуемой группой G_1^3 , в цилиндрическую поверхность, описываемую группой G_2^2 (рис. 82). При этом укладка частиц может происходить либо по однозаходной спирали, либо по спиралью большей заходности.

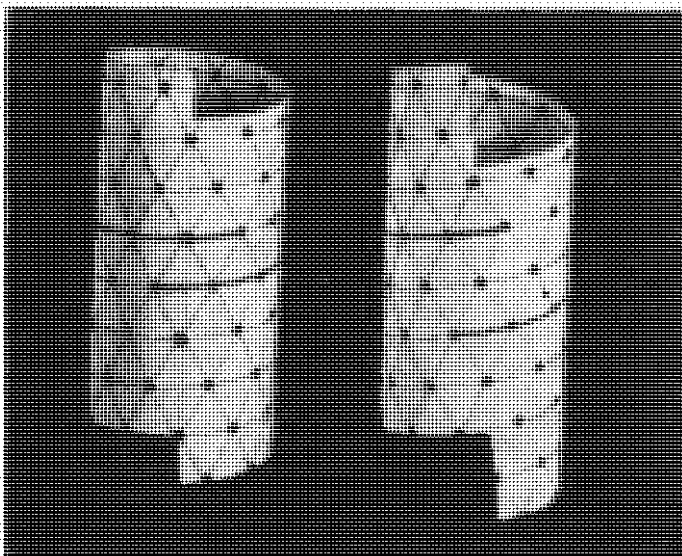
Связь групп G_1^3 и G_2^2 , которая видна при радиальном проектировании, не является лишь геометрической абстракцией. Она находит физическое воплощение в существовании так называемых трубчатых кристаллов, образуемых некоторыми глобулярными белками (рис. 83). Молекулы этих белков укладываются при кристаллизации в мономолекулярный слой, но он является не плоским, а замкнутым в цилиндрическую поверхность. Отметим, что некоторые белки образуют и плоские мономолекулярные слои, описываемые группами G_2^2 , которые мы рассмотрим далее.

Образование трубчатых кристаллов показывает, что, вообще говоря, требование трехмерной однородности (52), (53) не всегда является обязательным и возможны симметричные образования из бесконечного числа частиц,



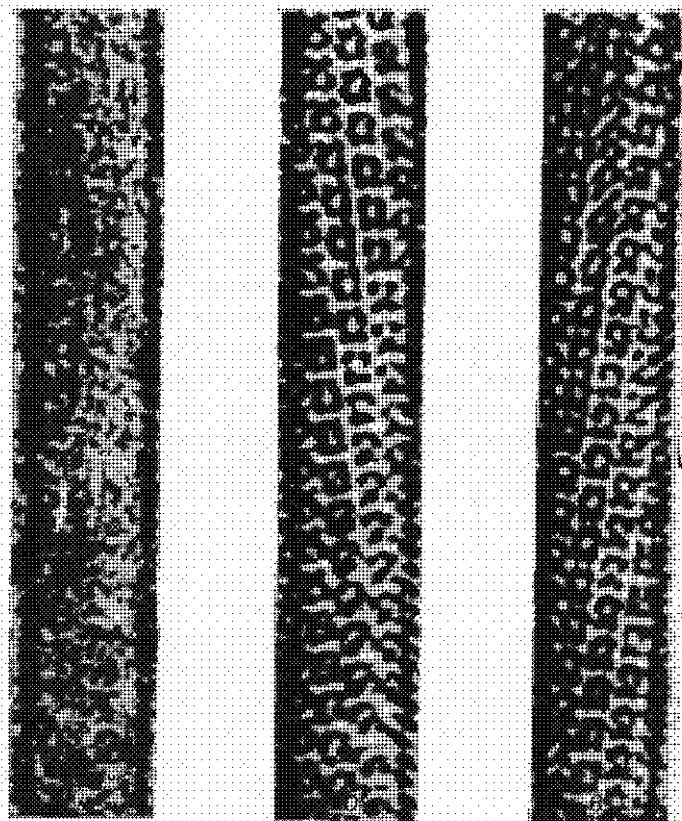
Р и с. 81

Радиальные проекции 15 семейств групп типа G_1^3



Р и с. 82

Варианты замыкания плоской сетки в цилиндрическую сетку, иллюстрирующие возможность образования спиралей различной закрутки



Р и с. 83

Трубчатый кристалл бенизофосфорилата В

а — электроно-микроскопический снимок ($\times 4 \cdot 10^4$);
б, в — результат оптического фильтрования снимка, выявляющий различие «переднюю» и «заднюю» стенки трубы и спиральную цилиндрическую укладку илик молекул (Kiselev *е. а.*, 1974)

не удовлетворяющие ему, для которых, однако, справедливо одномерное условие, аналогичное (52), (53).

Правильные системы точек общего положения групп G_1^3 лежат в общем случае на поверхности цилиндра с осью N . Таким образом, эти группы изоморфны группам преобразования в себя круговой цилиндрической поверхности (подобно тому как группы G_0^3 изоморфны преобразованиям в себя сферы).

ПСТ групп с $N \geq 2$, которые содержат s_{2N} , c , m , лежат на окружностях, и такие группы можно назвать собственно цилиндрическими, или круговыми. Для групп, содержащих s_M , $M = p/q$, ПСТ лежат на спиралях — это собственно спиральные группы.

Группы, обведенные в табл. 9 пунктирной линией, первого рода; объекты, реализующиеся в них, энантиоморфны. К таким группам относятся молекулы биополимеров — белков, ДНК. Все остальные группы — второго рода. Кристаллографических групп G_1^3 75. Частным случаем групп G_1^3 являются группы симметрии двусторонней плоскости с одним особым направлением, так называемые группы симметрии лент. Таких групп 31.

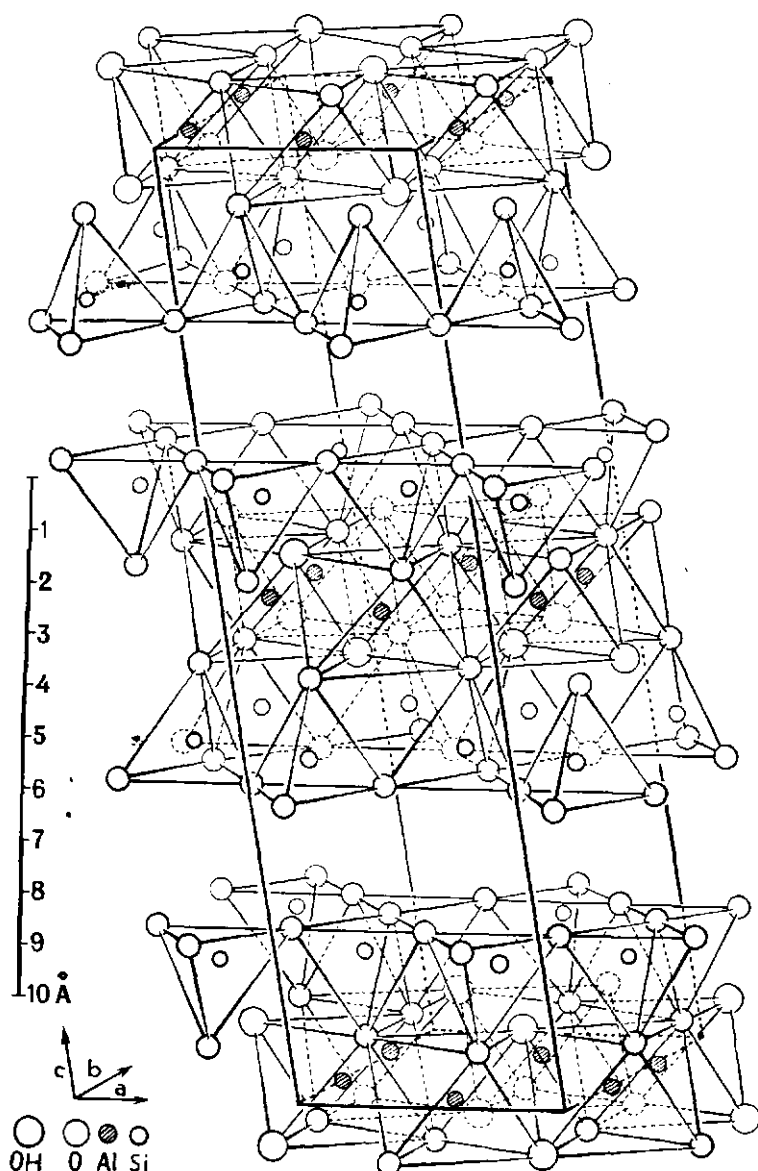
7.4. Группы слоев G_2^3 . Это — группы симметрии трехмерных дважды периодических объектов. Они описывают, например, строение стенок, сеток, панелей, сот, а на атомно-молекулярном уровне отдельные слои, которые можно выделить в структуре ряда кристаллов: слоистых силикатах (рис. 84), графите (см. т. 2, рис. 89, в), а также в β -белках (см. т. 2, рис. 191), разных мономолекулярных слоях и пленках, биологических мембранах, в слоях смектических жидких кристаллов и т. п.

Группы $G_2^3 \supset T_2$ содержат две трансляции. В дискретной группе $T_2 \ni t_1, t_2$ трансляции с периодами a_1, a_2 лежат в особой плоскости X_1, X_2 ; вдоль направления X_3 , перпендикулярного X_1, X_2 , периодичности нет.

Ясно, что подгруппами групп G_2^3 являются группы G_2^2 , в которые первые проектируются вдоль оси X_3 . Поэтому все группы G_2^3 кристаллографические, их можно подразделить на те же сингонии, как и группы G_2^2 .

Вывести все группы G_2^3 можно по известному нам методу, образуя полупрямые произведения $T_2(s)K$ и ориентируя элементы симметрии K так, чтобы повороты 3, 4 и 6 были только вокруг осей, перпендикулярных особой плоскости (иначе они вывели бы из нее еще такие же плоскости, что невозможно). Эти (симморфные) произведения вместе со всеми их нетривиальными (несимморфными) подгруппами и составляют все группы типа G_2^3 . В них возникают операции, преобразующие точки, лежащие по одну сторону особой плоскости X_1, X_2 , в симметрично равные точки, лежащие по другую ее сторону и на том же расстоянии от нее; в этом случае оба полупространства ($X_3 \geq 0$ и $X_3 \leq 0$) симметрично равны друг другу. Соответствующими элементами симметрии, лежащими всегда в особой плоскости, могут быть оси 2 и 2₁, плоскости скольжения a, b и n . Другие операции те же, что в группах G_2^2 , они не меняют координаты x_3 .

Все 80 групп слоев изображены на рис. 85 с помощью асимметричной фигурки — треугольника, там же приведены их международные обозначения. Для выделения верхней и нижней сторон треугольника одна из них (пусть это будет нижняя) окрашена в черный цвет, другая (верхняя) — в белый. При таких операциях, меняющих третью координату, треугольники, лежащие на какой угодно высоте x_3 , переворачиваются, черные стороны переходят в белые и наоборот, x_3 переходит в $-x_3$. Если плоскость X_1, X_2

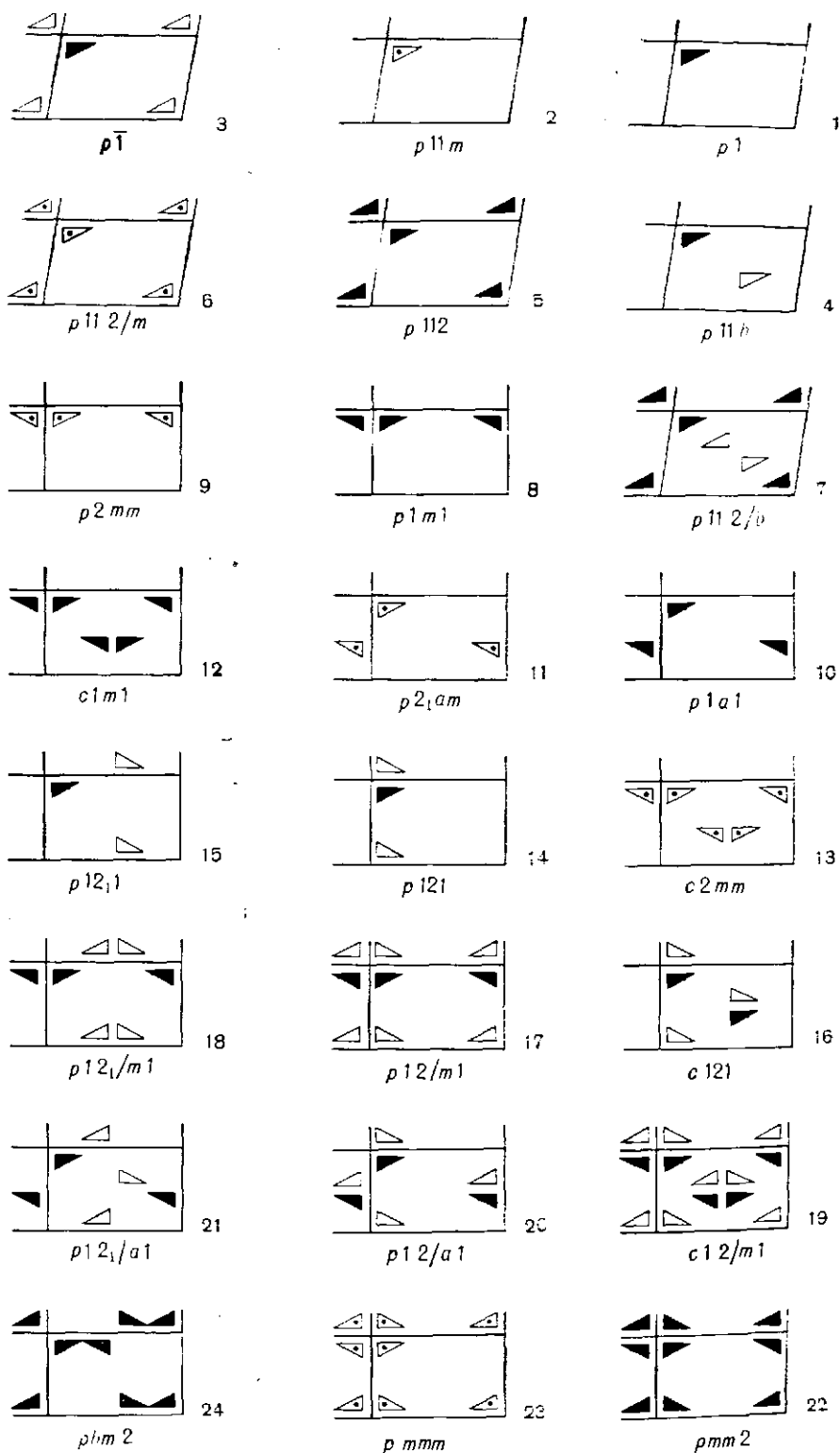


Р и с. 84

Структура пиррофиллита, построенная из трехэтажных слоев

К центральному октаэдрическому слою с двух сторон примыкают кремнекислородные тетраэдры

есть плоскость зеркального отражения, то треугольники расположены друг над другом и совпадают в проекции. Тогда они обозначены как треугольники с точкой. Среди этих групп есть и такие, в которых операций, преобразующих верхнее и нижнее полупространства друг в друга, нет, и тогда вдоль оси X_3 , перпендикулярной X_1, X_2 , пространство асимметрично, все треугольники белые (или черные). Элементарной ячейкой слоев является бесконечный «столб», перпендикулярный X_1, X_2 , с сечением в виде параллелограмма со сторонами a_1 и a_2 .



Р и с. 85

Восемьдесят групп симметрии слоев, иллюстрированные чертежами их элементарных ячеек с расположенными в них правильными системами асимметричных фигур в общем положении (Weber, 1929)

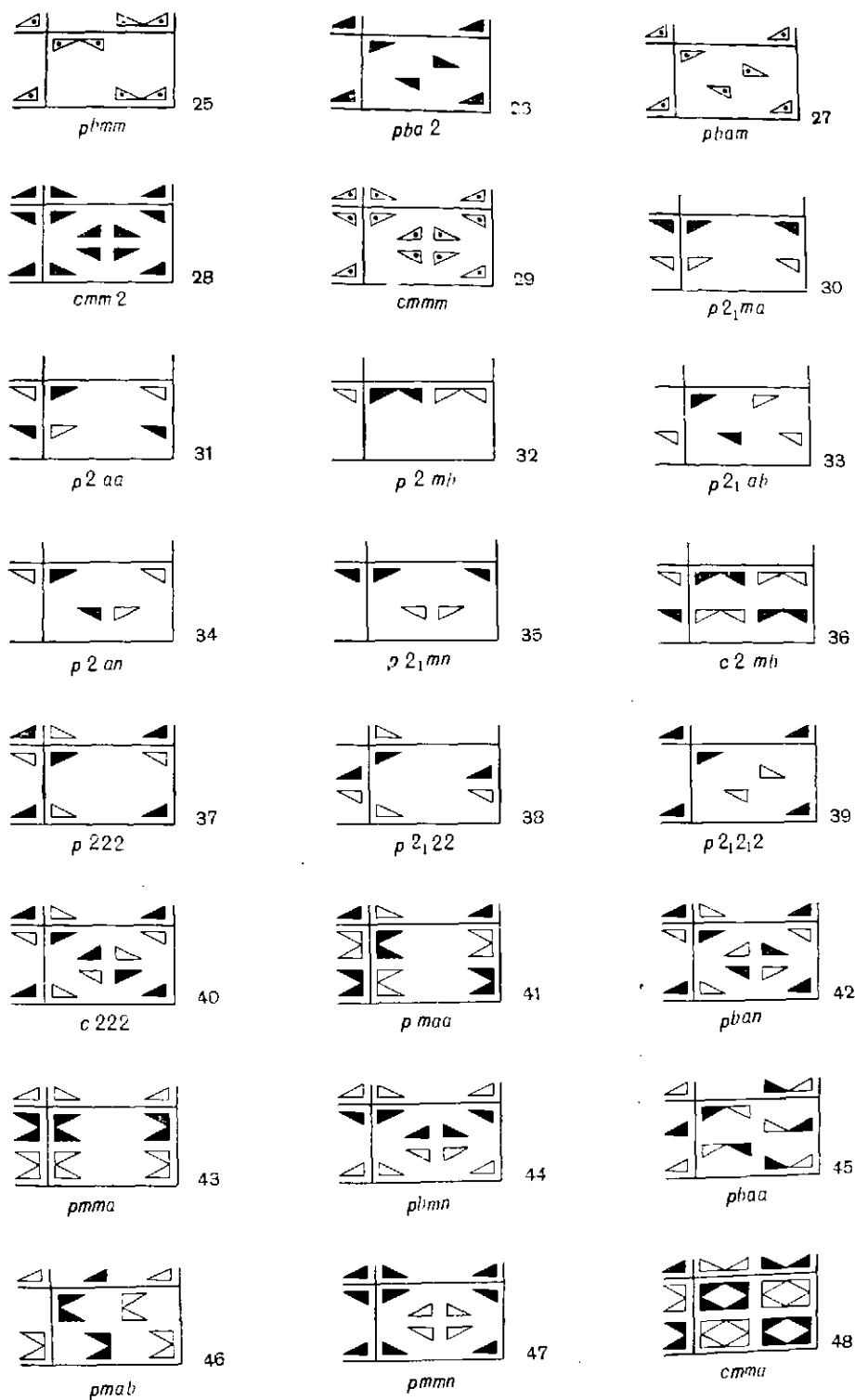
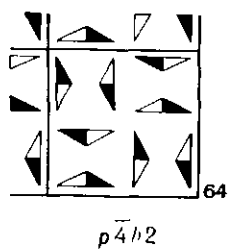
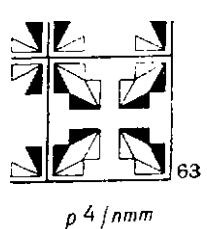
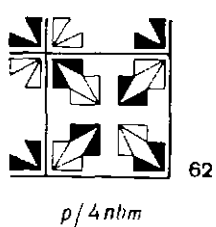
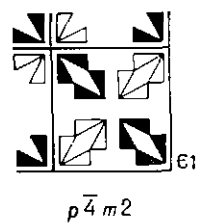
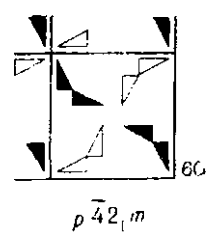
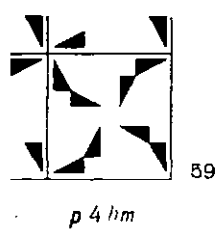
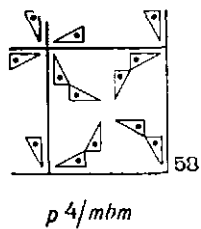
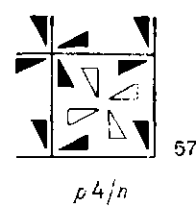
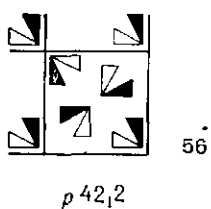
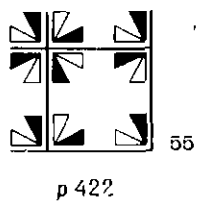
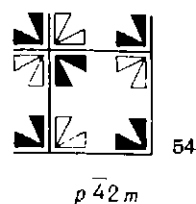
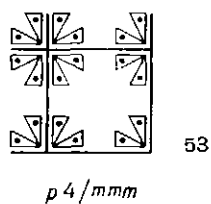
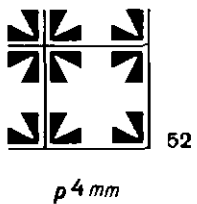
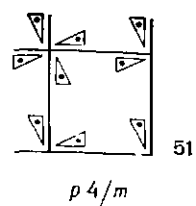
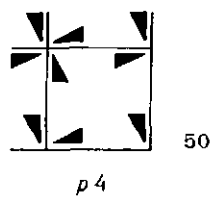
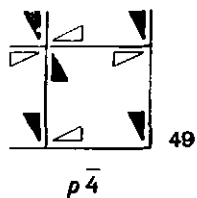
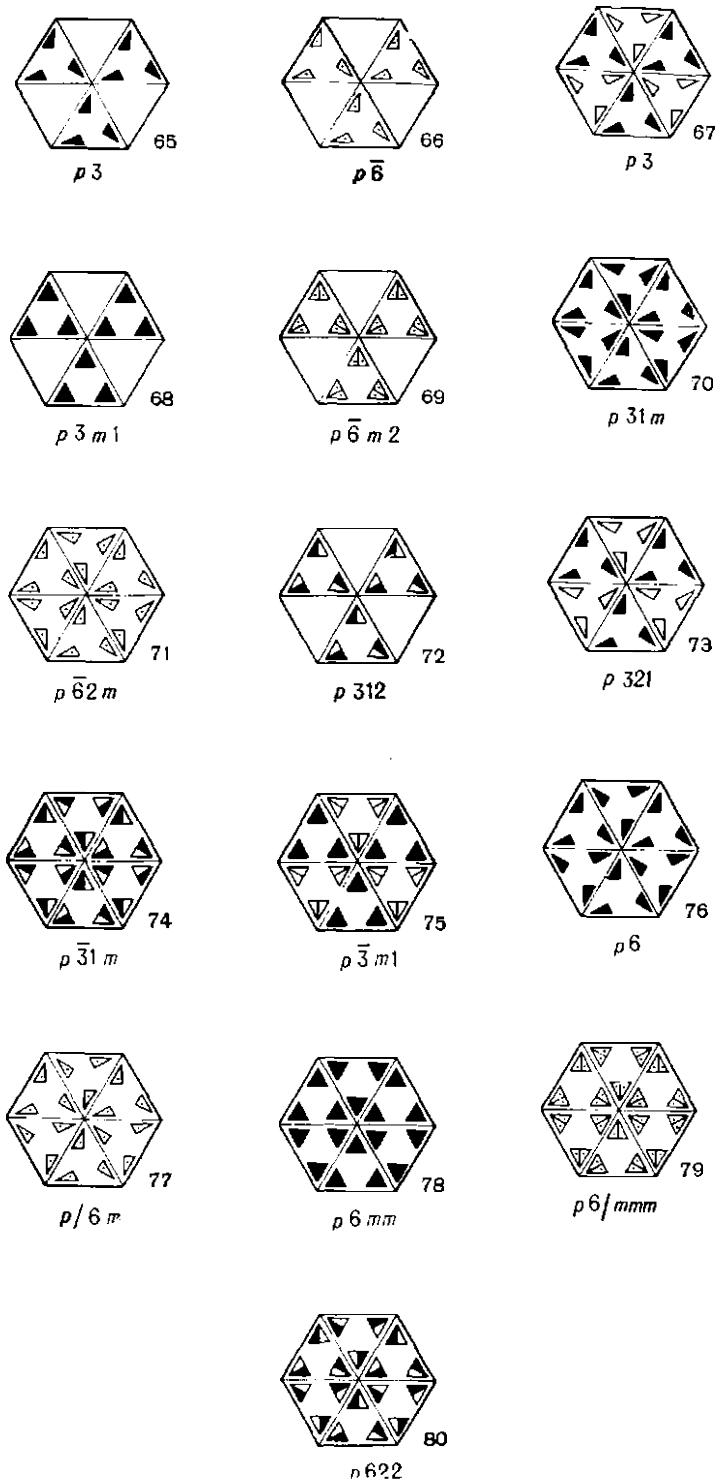


Рис. 85
Продолжение





Р и с. 85
Окончание

8. Пространственные группы симметрии

8.1. Трехмерная решетка. Начало развитию современных представлений о симметрии пространственной структуры кристаллов было положено работами французского кристаллографа А. Браве, который в 1848 г. установил наличие 14 типов трехмерно-периодических решеток, названных его именем. Л. Зонке в 1879 г., опираясь на работы К. Жордана (1869), описал группы движений, т. е. пространственные группы первого рода. Полный вывод пространственных групп был сделан Е. С. Федоровым и завершен им в 1890 г., и независимо от него, лишь немного позже, немецким математиком А. Шенфлисом. В ходе переписки Федоров и Шенфлис окончательно уточнили описание всех 230 пространственных групп.

Федоровские группы $\Phi \equiv G_3^3$ — это группы преобразования в себя трехмерного однородного дискретного пространства, они описывают атомную структуру кристаллов. Условие однородности и дискретности и определяет тот факт, что все они трехмерно-периодические $\Phi \supset T_3$, а значит, и все кристаллографические — с осями лишь 1, 2, 3, 4, 6-го порядков (далее будем вместо T_3 писать просто T).

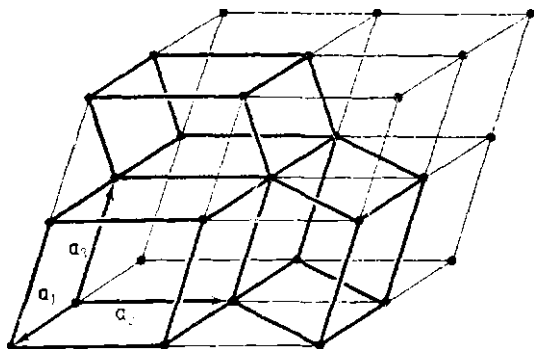
Трансляционная подгруппа T федоровской группы Φ определяется тремя некомпланарными (и попарно неколлинеарными) базисными векторами a_1, a_2, a_3 :

$$t = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3, \quad p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (91)$$

Групповым действием в T является векторное сложение любых $t: t_1 + t_2 = t_3 \in T$. Вектор, соответствующий единичной операции группы, обозначается через 0, операция, обратная каждому t , — через $-t$. Группа трансляций — бесконечная, абелева, метрически она характеризуется тройкой базисных векторов. Тройка векторов a_1, a_2, a_3 является основной (базисной), если любая трансляция решетки t может быть представлена уравнением (91) с помощью этих векторов. В частности, за основную можно принять тройку кратчайших некомпланарных друг другу векторов. Бесконечная дискретная совокупность всех точек (узлов) x' , выводимых из данной точки x операцией $x + t = x'$, образует геометрический инвариант группы T — пространственную решетку. Параллелепипед, построенный на a_1, a_2, a_3 , называется элементарным параллелепипедом (рис. 86).

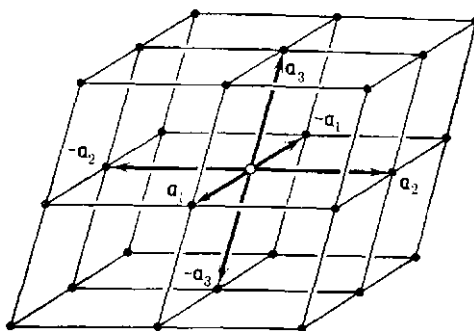
Элементарный параллелепипед, построенный на основной тройке векторов, всегда является пустым или, как говорят, примитивным — внутри него нет дополнительных узлов решетки (ср. рис. 75). Аналогично двумерному случаю (рис. 75) тройку основных векторов, а значит и примитивный параллелепипед, можно выбрать бесчисленным множеством способов (рис. 86). Объемы всех основных параллелепипедов одинаковы. Несмотря на то что в данной решетке мы можем по-разному выбрать основные тройки векторов, все они описывают метрически одну и ту же трансляционную группу.

Вместе с тем в решетке существует бесконечное множество непримитивных параллелепипедов, содержащих на ребрах, или (и) на гранях, или (и) в объеме узлы, принадлежащие примитивной решетке (рис. 76, двумерный пример). Их ребрами являются три любые некомпланарные трансляции t_1, t_2, t_3 из всего множества (91). Объемы таких параллелепипедов кратны объему основного. Ясно, что все группы $T' = \{t_1, t_2, t_3\}$ являются подгруппами $T = \{a_1, a_2, a_3\}$, ибо решетка, выведенная группой T' , не покрывает всех узлов таковой для T . Абстрактно все T' изоморфны между собой, и T , т. е. группа T в абстрактном смысле, единственная.



Р и с. 86

Возможность различного выбора элементарной ячейки в пространственной решетке



Р и с. 87

Шестерка векторов $\pm a_i$, выходящая из узла решетки

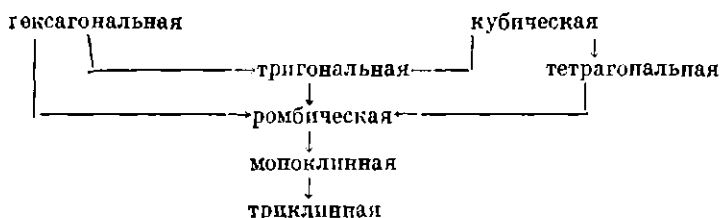
Возможность выбора примитивной или непримитивной элементарной ячейки для данной решетки бесконечным числом способов не означает, что нельзя указать однозначного способа выбора какого-то одного стандартного базиса. Такой выбор основан на учете нетрансляционной симметрии решетки. Существуют также алгоритмы приведения к стандартным установкам, о чем мы будем говорить ниже (см. гл. III, п. 5.2).

8.2. Сингонии. Группа T выводит из любой одной точки пространства решетку. Рассмотрим возможную точечную симметрию узла (они все одинаковы) и решетки в целом относительно этого узла, т. е. найдем максимальную группу K , сохраняющую фиксированный узел и совмещающую решетку с собой.

Из каждого узла выходит шестерка векторов $a_1, a_2, a_3, -a_1, -a_2, -a_3$, на которых могут быть построены восемь элементарных параллелепипедов, составляющих вместе один большой параллелепипед с ребрами удвоенного размера, в центре которого лежит выбранный узел (рис. 87). Нетрудно видеть, что точечная симметрия узла и решетки в целом относительно узла совпадает с симметрией этой шестерки векторов и большого параллелепипеда, или с симметрией элементарного параллелепипеда, если из всех возможных таких параллелепипедов (и им соответствующих a_1, a_2, a_3) взять наиболее симметричный (рис. 88). Тем самым точечная симметрия решетки определяет выбор стандартного базиса. Нужно отметить, что в одном случае — гексагональной сингонии (рис. 88, e) — симметрии узла соответствует симметрия примыкающих к нему шести элементарных параллелепипедов, которые вместе образуют гексагональную призму. Разделение решеток по точечной симметрии K их узлов называется разделением на сингонии.

Всего существует семь сингоний. Их нетрудно вывести, рассматривая возможную симметрию параллелепипедов и постепенно повышая симметрию наименее симметричного из них с ребрами $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ и углами $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ либо деформируя наиболее симметричный из них — куб и понижая его симметрию (рис. 88). Сингонии носят следующие названия: кубическая (симметрия параллелепипеда $O_h - m\bar{3}m$) — высшая; гексагональная ($D_{6h} - 6/mmm$), тетрагональная ($D_{4h} - 4/mmm$), тригональная ($D_{3d} - \bar{3}m$) — средние с одной главной осью; ромбическая ($D_{2h} - mmm$), моноклиная ($C_{2h} - 2/m$), триклиная ($C_1 - \bar{1}$) — низшие. Собственно голоэдрические группы симметрии K , характеризующие сингонии, являются подгруппами друг друга.

Схема соподчинения сингоний такова:



Характеристики сингоний были приведены в табл. 3 и 4. Мы встречались с ними и при классификации точечных групп.

8.3. Группы Браве. Узел решетки имеет точечную симметрию K (голоэдрическую), определяемую принадлежностью решетки к одной из семи сингоний. Решетка преобразуется в себя и группой переносов T . Полная группа движений (обоего рода), совмещающих решетку с собой, т. е. содержащая и операции точечной симметрии, и переносы, называется *группой Браве*, бесконечная решетка, выводимая из одной точки группой Браве, — *решеткой Браве*.

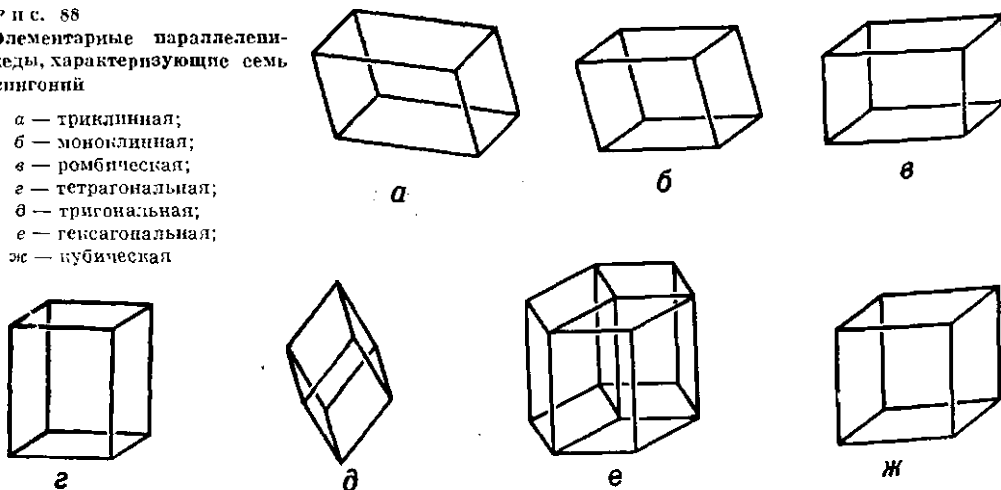
Семь параллелепипедов (рис. 88), с помощью которых были охарактеризованы сингонии, описываемые определенными метрическими и угловыми соотношениями между векторами базисных трансляций, соответствуют семи решеткам Браве. Эти параллелепипеды — пустые, примитивные, соответствующие им группы и решетки Браве называются *примитивными*, их обозначают буквой P , которая ставится перед символом сингонии.

Чтобы найти остальные решетки Браве, рассмотрим двумерный пример сетки с симметрией mm . Узел, лежащий на m , и вся решетка имеют эту симметрию в двух случаях: первый — если две кратчайшие трансляции ориентированы одна в m , а другая перпендикулярно ей, $a_1 \neq a_2$, угол $\gamma = 90^\circ$, сетка прямоугольная (рис. 89, а); второй — если a'_1 направлено произвольно, угол $\gamma \neq 90^\circ$, но тогда $a'_2 = a'_1$ из-за наличия m , сетка ромбическая (рис. 89, б). Вторую сетку можно описать и как прямоугольную с трансляциями $a_1 = a'_1 + a'_2$ и $a_2 = a'_2 - a'_1$, $\gamma = 90^\circ$, но центрированную: она имеет узел в центре прямоугольника, описываемый вектором $a'_2 = (a_1 + a_2)/2$. В обоих

рис. 88

Элементарные параллелепипеды, характеризующие семь сингоний

- а — триклиновая;
- б — моноклиновая;
- в — ромбическая;
- г — тетрагональная;
- д — тригональная;
- е — гексагональная;
- ж — кубическая



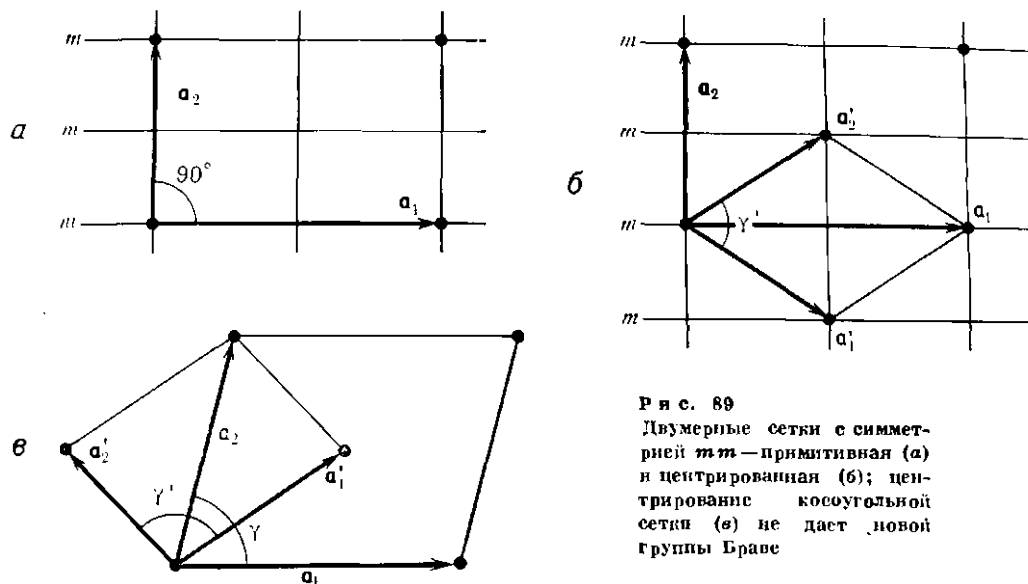


Рис. 89

Двумерные сетки с симметрией tt — примитивная (а) и центрированная (б); центрирование косоугольной сетки (в) не даст новой группы Браве

случаях сетка и узлы имеют симметрию tt , но метрические и угловые соотношения между минимальными базисными трансляциями разные, т. е. двумерных решеток и групп Браве здесь две. Возникновение второй решетки происходит за счет возможности центрирования прямоугольной примитивной решетки. Отметим, что центрировка косоугольной сетки (рис. 89, в) с $a_1 \neq a_2$, $\gamma \neq 90^\circ$ не даст новой группы Браве, так как $a'_1 = (a_1 + a_2)/2$, $a'_2 = (a_2 - a_1)/2$ и соотношения для новых величин такие же, как для исходных: $a'_1 \neq a'_2$, $\gamma \neq 90^\circ$.

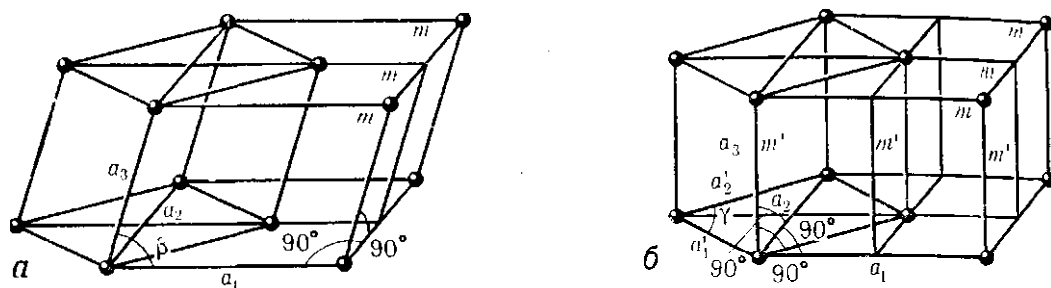
Также и в трехмерном случае возможны непримитивные, т. е. содержащие узлы в центрах одной или всех прямоугольных граней или в центре самого (прямоугольного) параллелепипеда, решетки и группы Браве. Симметрия K этих параллелепипедов и каждого узла такая же, как и примитивных, но пучок векторов, исходящий из каждого узла в соседние, стал иным — к нему добавились векторы, идущие к центрирующим узлам. Это значит, что сингония осталась той же, но группа Браве — она и характеризуется набором минимальных трансляций — уже другая.

Условие прямоугольности центрируемой грани оставляет для триклинных решеток только примитивную группу Браве $P\bar{1}$.

Группы и соответственно решетки, центрированные по одной грани, называют базо- (или боко-) центрированными и обозначают A (центрируемая грань a_2a_3), B (a_1a_3) или C (a_1a_2). Таким путем непримитивная группа Браве возникает в моноклинной (рис. 90, а) и ромбической (рис. 90, б) сингониях¹. В тетрагональной сингонии (рис. 90, в), когда $a_1 = a_2$, $\gamma = 90^\circ$, центрировка по основанию дает те же соотношения, что и в основной решетке: $a'_1 = a_2$, $\gamma = 90^\circ$, и поэтому новой группы Браве нет.

Центрировка по двум граням в случае ромбической (рис. 90, г) и других решеток невозможна, так как возникающая трансляция a'_1 должна центрировать и базисную грань.

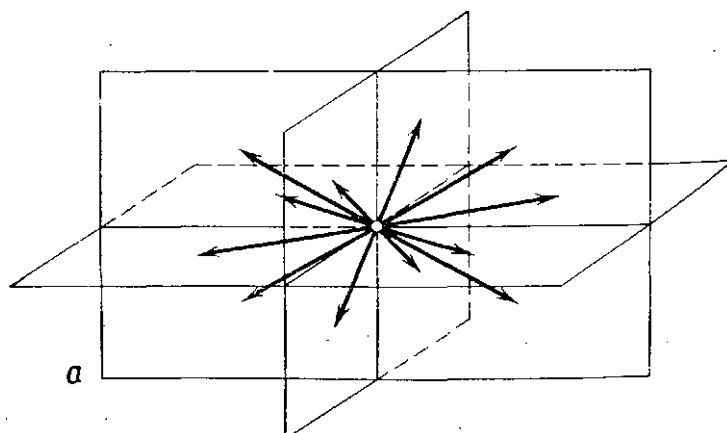
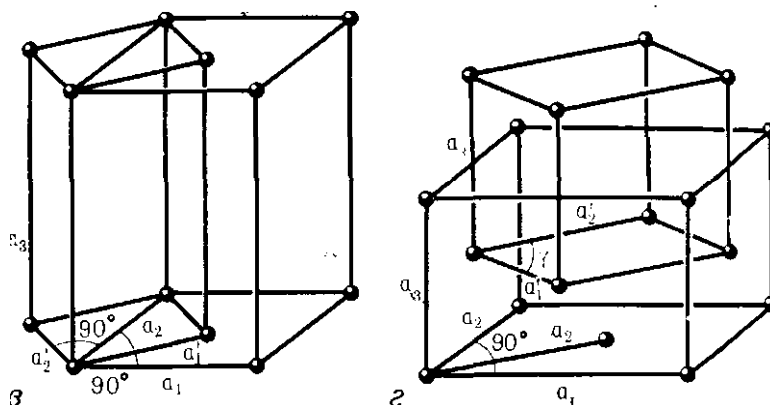
¹ В моноклинной сингонии трехмерная решетка характеризуется симметрией $2/m$, хотя плоские сетки, перпендикулярные m , имеют двумерную симметрию tt , как на рис. 89.



Р и с. 90

Различные возможности центрирования решеток

Возникновение базоцентрированной группы Браве в моноклинной (а) и ромбической (б) решетках. Центрирование тетрагональной решетки по базису (в) возвращает к случаю примитивной тетрагональной решетки. Центрирование ромбической решетки по двум граням (г) приведет к центрированию третьей базисной грани

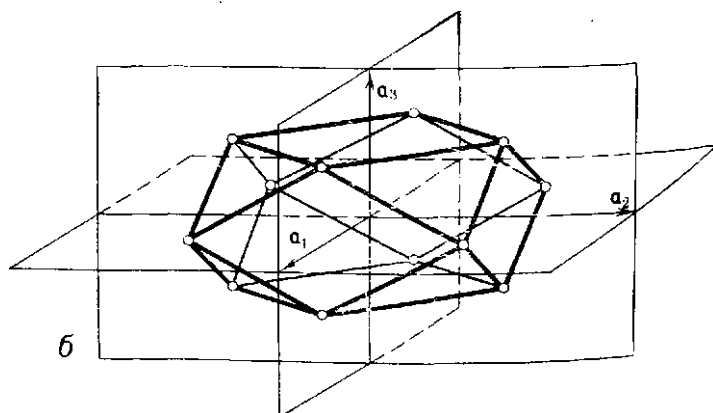


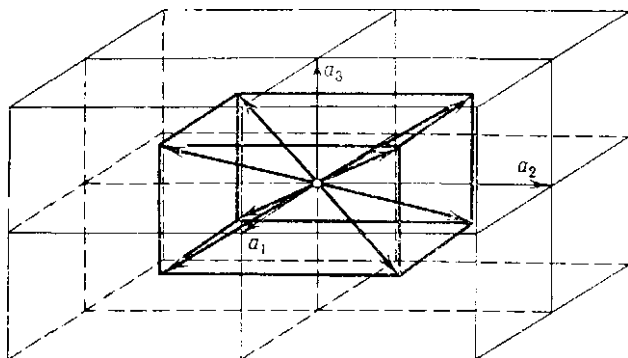
Р и с. 91

Описание гранецентрированной решетки

а — пучок из двенадцати векторов, направленных в центры граней, прилегающих к данному узлу (F-центрировка, возможная в прямоугольных ячейках);

б — многогранник — двенадцативершинник, натянутый на эти векторы

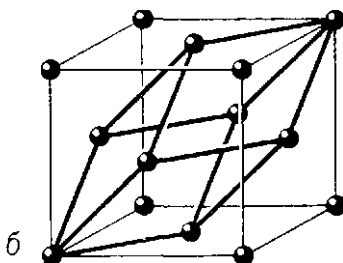
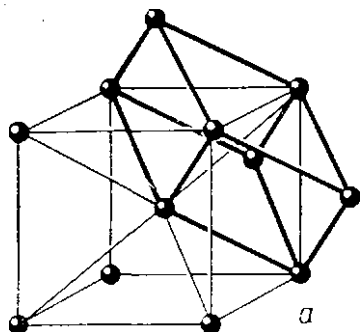




Р и с. 92

Пучок из восьми векторов, направленных в центры объемов ячеек, примыкающих к данному узлу (I -центрировка, возможная в прямоугольных ячейках)

Многогранник, натянутый на их концы, совпадает по форме с самой ячейкой



Р и с. 93

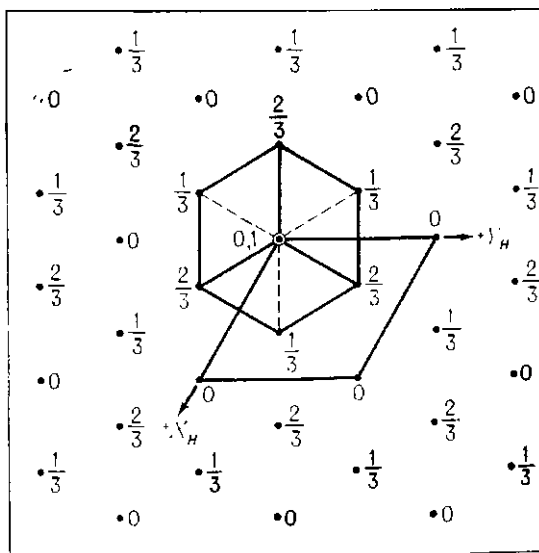
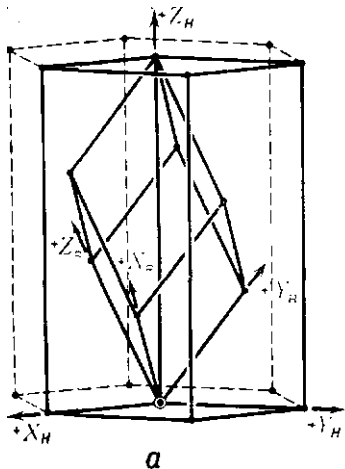
Примитивные ромбоэдри, которые можно выделить в кубических I (а) и F (б) решетках

Р и с. 94

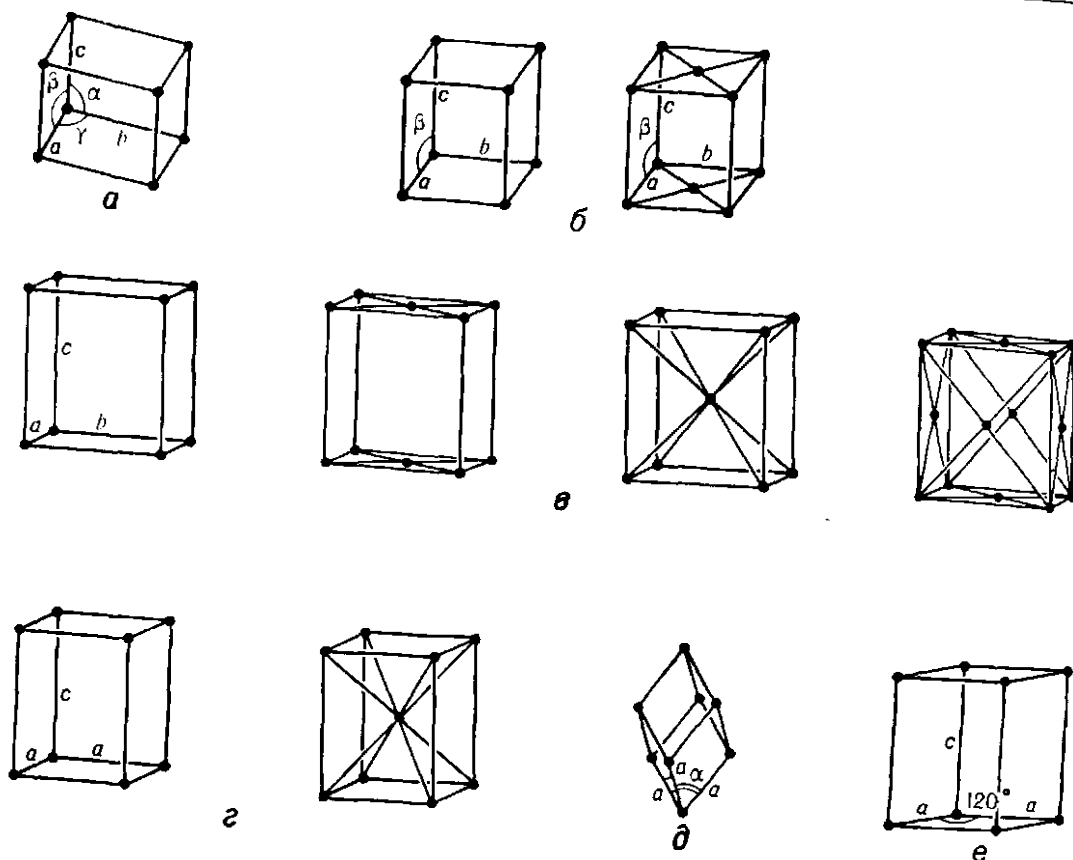
Связь между гексагональной и ромбоэдрической ячейками

а — аксонометрическое изображение;

б — проекция на базисную плоскость, цифрами обозначены z -координаты точек

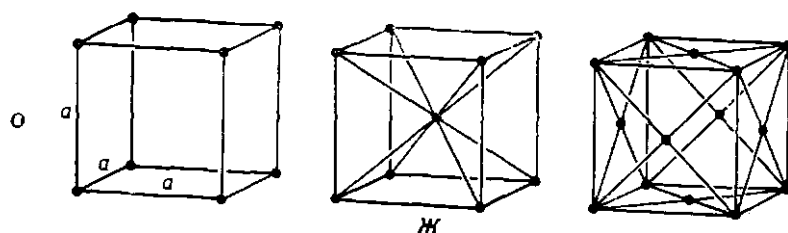


б



Р и с. 95
Четырнадцать решеток
Браве

а — триклинная;
б — моноклинные;
в — ромбические;
г — тетрагональные;
д — тригональная;
е — гексагональная
ж — кубические (см.
табл. 10)



Центрировка по всем трем граням, обозначаемая F , дает пучок из 12 равных по длине векторов вида $a_j' = \pm (a_i \pm a_k)/2$, $i, k = 1, 2, 3$ (рис. 91, а). Многогранник, натянутый на концы этих векторов, — это ромбически деформированный кубооктаэдр (рис. 91, б). Гранецентрированные группы Браве возникают таким путем в ромбической и кубической сингониях, а в тетрагональной сводятся к случаю P .

Центрировка по объему, обозначаемая I , дает пучок из восьми равных по длине векторов вида $a_j' = \pm (a_1 \pm a_2 \pm a_3)/2$ (рис. 92). Натянутый на концы этих векторов многогранник совпадает по форме с исходной элементарной ячейкой. Это дает новые группы Браве в ромбической, тетрагональной и кубической сингониях.

Отметим, что примитивные параллелепипеды в кубических F и I ячейках — ромбоэдры (рис. 93). Примитивные ячейки такого же вида могут быть выделены в тетрагональных и ромбических I и F решетках, они будут иметь

равные ребра, т. е. грани в виде ромбов, но углы при вершинах этих ромбов не будут одинаковыми.

Как мы уже отмечали, истинная симметрия узла гексагональной ячейки и пучка элементарных векторов — их восемь — выступает, если сложить вместе три элементарных параллелепипеда (см. рис. 88), которые составляют гексагональную призму. Рассмотрение возможностей центрировки здесь не приводит к появлению новых групп Браве. Ромбоэдрическая ячейка возможна только примитивная. Но ее можно описать в гексагональной установке с дополнительными узлами, и, наоборот, гексагональную ячейку можно описать в ромбоэдрической установке (рис. 94).

Таким образом, в итоге мы получаем 14 групп и соответствующих им 14 решеток Браве (рис. 95 и табл. 10).

С учетом возможной центрировки операции переносов групп Браве имеют вид, аналогичный (91), но с добавочным членом t_c :

$$t = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 + t_c, \quad p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty. \quad (92)$$

Например, при центрировке по базису $t_c = (a_1 + a_2)/2$ и т. д. (см. рис. 90, б). Можно записать t и сразу через примитивные трансляции, например для базоцентрированной решетки

$$t = p_1 \left(\frac{a_1 + a_2}{2} \right) + p_2 \left(\frac{a_1 - a_2}{2} \right) + p_3 a_3. \quad (93)$$

Операции трансляционной группы T , будучи приложенными к любой точке x кристаллического пространства (T — подвижна), выведут из нее решетку параллельных точек $x' = x + t$ (см. рис. 14) — эта группа *свободная*. Точечная же симметрия решетки и группа Браве выявляются, если рассматривается одна «остановленная» решетка.

Таблица 10. 14 групп (решеток) Браве

Сингония	Центрированность	Обозначение группы переносов по Шенфлансу	Международное обозначение
Триклинная	P	Γ_t	$P\bar{1}$
Моноклинная	P	Γ_m	$P2/m$
	$B (C)$	Γ_m^b	$B(C)2/m$
	P	Γ_o	$Pmmm$
Ромбическая	$C (B, A)$	Γ_o^b	$C(B,A)mmm$
	I	Γ_o^v	$Immm$
	F	Γ_o^f	$Fmmm$
	P	Γ_q	$P4/mmm$
Тетрагональная	I	Γ_q^v	$I4/mmm$
	R	Γ_{rh}	$R\bar{3}m$
Тригональная	P	Γ_h	$P6/mmm$
Гексагональная	P	Γ_c	$Pm\bar{3}m$
Кубическая	I	Γ_o^v	$I\bar{m}\bar{3}m$
	F	Γ_o^f	$Fm\bar{3}m$

Однако точки x пространства могут быть связаны между собой не только операциями группы Браве, но и другими операциями симметрии. Все возможные группы таких операций и есть пространственные группы Φ , к рассмотрению которых мы переходим.

8.4. Гомоморфизм пространственных и точечных групп. Возьмем в пространстве любую асимметричную точку A вместе с ее асимметричной меткой — тетраэдром, произведем над ней все операции симметрии данной пространственной группы и будем интересоваться только компонентами вращений (собственных и несобственных) этих операций, а трансляции и трансляционные компоненты любых операций, если они есть, оставим без внимания. Все вращения полученных точек $A, A', A'', \dots$ сохранятся, если мы перенесем эти точки параллельно себе в одну общую точку O , а все переносы, естественно, будут отсутствовать. Например, если у нас была операция винтового поворота с осью N_q , дающая смещенные и повернутые точки, то теперь они будут только повернутыми вокруг оси N , соответствующей по порядку N_q . Операциям (и элементам) симметрии a, b, c, n, d будет соответствовать m в параллельной ориентации; операции $N, \bar{N}$ и m групп Φ остаются при этом таковыми же. Элементы симметрии групп Φ могут все пересекаться в одной точке (Федоров именно такую точку называл «центром симметрии», придавая этому термину иное, чем теперь, значение), но могут и не пересекаться. Рассматриваемая процедура превращает все пространственно-распределенные элементы симметрии Φ в пересекающиеся в одной точке элементы симметрии, которые характерны уже для точечной группы.

Все вращения (обоого рода) группы Φ сами составляют группу, поскольку при произведениях операций Φ эти компоненты операций действуют только друг на друга, а трансляционная компонента несущественна. В то же время эти вращения в группе Φ только такие, которые совмещают с собой решетку, выводимую группой $T \subseteq \Phi$. Из этого следует, что группа этих вращений есть одна из 32 кристаллографических точечных групп K , которая гомоморфна группе Φ .

Поскольку каждая решетка Браве данной сингонии описывается голоэдрической точечной группой K (наиболее симметричной из всех точечных групп этой сингонии), ясно, что ориентации элементов симметрии пространственной группы данной сингонии может быть только той же, какова ориентация соответственных элементов точечной симметрии элементарного параллелепипеда.

Вся совокупность параллельных движений группы Φ состоит только из ее группы трансляций $T \subseteq \Phi$ и трансляционных компонент α операций вращений обоого рода, если они есть. Поэтому мы можем написать следующее символическое соотношение:

$$\Phi : (T + \alpha) \leftrightarrow K, \quad (94)$$

которое означает: исключение из Φ всех параллельных движений дает группу K , причем такую, что решетка, выводимая T , описывается либо самой K , если она голоэдрическая, либо голоэдрической по отношению к K ее надгруппой.

Этому геометрическому рассуждению, как мы увидим ниже, соответствуют строгие теоретико-групповые соотношения (98) и (101).

Гомоморфное отображение совокупностей групп Φ на определенные группы K не есть только абстрактное понятие — оно отражает физический факт связи микроскопического и макроскопического строения кристаллов и, собственно говоря, из него и возникло.

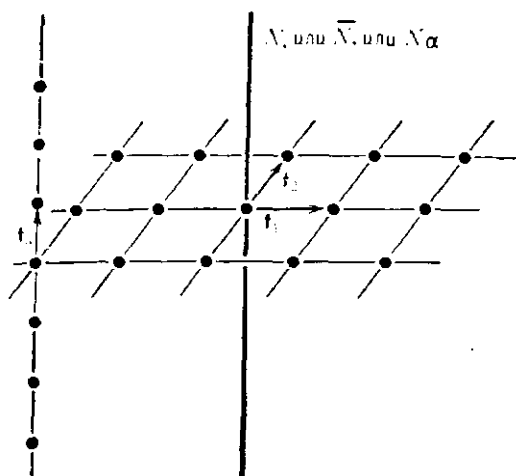


Рис. 96

Трансляция t_2 , параллельная оси симметрии, и перпендикулярная ей сетка трансляций t_1 .

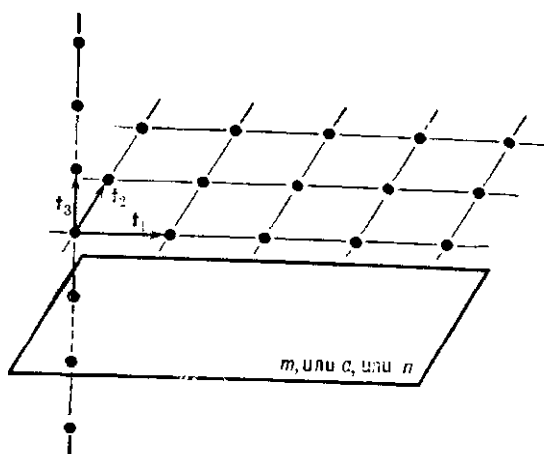


Рис. 97

Сетка трансляций $t_1 t_2$, параллельная плоскости симметрии, и перпендикулярная ей трансляция t_3 .

Пространственные группы описывают микроструктуру кристалла, а точечные — его внешнюю огранку. Возьмем какой-нибудь кристалл, обладающий, скажем, винтовой поворотной осью. Пусть наклонно к этой оси проходит сетка решетки. Макроскопически эта сетка выражена как грань кристалла. Микроскопическое действие винтовой оси заключается в повороте этой сетки и смещении ее на атомные расстояния. С макроскопической точки зрения оно ощутимо и измеримо только как поворот, и в огранке кристалла мы увидим только простую поворотную ось. То же относится и к макроскопическому проявлению других элементов симметрии с трансляционной компонентой — они теряют ее в макропроявлении. Другими словами, группы Φ и их элементы симметрии макроскопически «видны» как соответствующие группы K и их элементы точечной симметрии.

8.5. Геометрические правила произведения операций и взаимной ориентации элементов симметрии в группах Φ . Наличие операций трансляционной симметрии $t \in T \subset \Phi$ предопределяет геометрические особенности произведения (последовательного выполнения) их с другими операциями $g_i \in \Phi$, среди которых могут быть и операции точечной симметрии $g_i \in K \subset \Phi$.

Трансляции порождают из любой прямой или плоскости бесконечное множество параллельных исходным прямым или плоскостей. По определению элемента симметрии (см. § 5) точки его или этот элемент в целом преобразуются в себя всеми степенями его порождающей операции, а он целиком — в аналогичные ему элементы другими операциями. Отсюда следует, что в решетке всегда есть трансляции (ряды узлов), параллельные осям симметрии (рис. 96), и сетки трансляций, параллельные плоскостям симметрии (рис. 97), поскольку такие трансляции сдвигают указанные элементы параллельно себе. Из рисунков видно, что перпендикулярно осям (любого типа) всегда есть сетки точек (рис. 96), а перпендикулярно любой плоскости симметрии всегда есть одномерные ряды точек, т. е. есть трансляции (рис. 97).

Плоскость m , перпендикулярная трансляции t , размножается ею в такие же плоскости, отстоящие на t друг от друга, но по теореме II п. 2.4 и, как

видно из рис. 31, б, при этом всегда возникает еще одна, параллельная m плоскость m' , отстоящая на $t/2$. То же справедливо и для скользящих плоскостей, перпендикулярных t . По аналогии нетрудно понять, что если есть трансляционно равные оси симметрии четного порядка, то параллельно им и на середине расстояния между ними есть оси второго порядка. Также между трансляционно равными центрами инверсии посередине есть и производные центры инверсии. Таким образом, в группах Φ существуют бесконечные системы параллельных элементов симметрии, выводимые из некоторых исходных, причем как трансляционно равные, так и производные, лежащие на половине расстояния между ними.

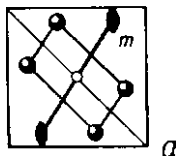
8.6. Принципы вывода пространственных групп. Симморфные группы. Для вывода групп Φ используются геометрические, арифметические, комбинаторные, теоретико-групповые и иные методы. Мы будем опираться на геометрические представления и на теорию групп.

Из рассмотрения группы переносов T и групп Браве, а также установления гомоморфности (при соответствующих ориентациях) групп Φ и K (94) следует простой способ вывода симморфных пространственных групп. Он состоит в том, что можно комбинировать между собой операции t_i группы T

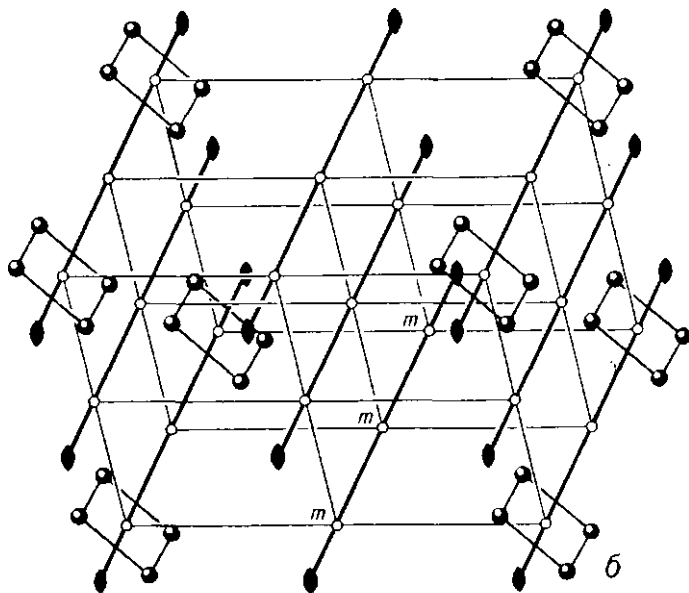
Р и с. 98

Возникновение симморфной пространственной группы как произведения точечной группы и трансляционной группы Браве

а — точечная группа $2/m$ и правильная система точек m (для наглядности точки соединены прямыми; они образуют прямоугольник);

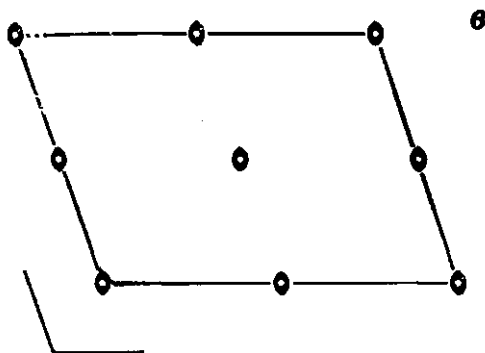


а



б

б — «рассажены» по узлам primitивной прямоугольной решетки Браве элементы симметрии и правильные системы точек группы $2/m$ (это даст пространственную группу $P2/m$; в ней, кроме исходных элементов симметрии группы $2/m$, возникают на половинных расстояниях дополнительные элементы $2, m, \bar{1}$); а — стандартное изображение пространственной группы $P2/m$ в проекции на прямоугольную граф



в

при ее реализации в виде одной из решеток Браве с операциями k точечных групп K соответствующей сингонии, т. е. образовывать полупрямое произведение (42) таких групп

$$\Phi_c \equiv T \otimes K. \quad (95)$$

Геометрически — на языке элементов симметрии — это эквивалентно размещению элементов симметрии группы K в узлах решетки Браве той же симметрии (при этом, как мы знаем, могут возникнуть и новые, производные элементы симметрии). Группа K в (95) может быть как высшей, голоэдрической группой данной сингонии, так и одной из низших подгрупп голоэдрической группы (последнее не противоречит сформулированным выше требованиям). Получаемые так группы Федоров назвал *симморфными*.

Рассмотрим два примера. В первом случае решетка Браве — моноклинная, примитивная P , точечная группа — $2/m$. Возникает группа $\Phi_c = C_{2h}^1 - P2/m$ (рис. 98). Согласно изложенным выше правилам, кроме исходных элементов симметрии группы K внутри элементарного параллелепипеда возникли еще дополнительные производные элементы. Во втором случае решетка Браве — тетрагональная объемноцентрированная I , точечная группа — $\bar{4}2m$, возникает группа $\Phi_c = D_{2d}'' - I\bar{4}m2$ (рис. 99, а, б, в). Кроме производных элементов точечной симметрии, появляются (присутствие любой центрированной решетки Браве) элементы с трансляционной компонентой. При другом совмещении элементов симметрии (повороте $\bar{4}2m$ на 45°) возникает группа $\Phi_c = D_{2d}^{II} - I\bar{4}2m$ (рис. 99, г).

В полупрямом произведении (95) сомножитель T — инвариантный (нормальный) делитель, так что $T = K T K^{-1}$, а K не является таковым. Геометрически здесь дело в том, что инвариантную подгруппу $T \subset \Phi$ в пространстве можно выделить где угодно (это свободная векторная группа), а точечную подгруппу $K \subset \Phi_c$ можно выделить только относительно некоторых точек пространства, а именно тех, в которых пересекаются все элементы симметрии группы $K \ni k_i$. При этом формула (95) отражает то обстоятельство, что преобразования k_i группы K переводят решетку в себя.

Полупрямое произведение (95) может быть переписано в виде

$$\Phi_c \equiv \{t_1, t_2, t_3, \dots\} \{k_1, k_2, \dots, k_n\} = T_{k_1} \cup T_{k_2} \cup \dots \cup T_{k_n}, \quad (96)$$

где символ $\cup$ означает объединение смежных классов $T_{k_j} = \{t_1 k_j, t_2 k_j, t_3 k_j, \dots\}$. Сами смежные классы являются элементами новой группы Φ/T — фактор-группы (38). Закон умножения в ней

$$T_{k_j} T_{k_i} = T_{k_i k_j} = T_{k_i} \leftrightarrow k_i k_j = k_i \quad (97)$$

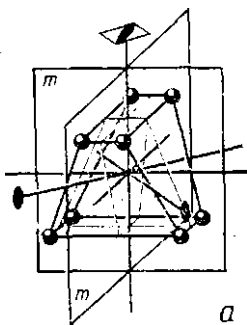
совпадает с законом умножения элементов в группе K . Таким образом вместо символического соотношения (94) можно написать точное соотношение

$$\Phi_c \rightarrow \Phi_c / T \leftrightarrow K. \quad (98)$$

Рис. 99

Образование пространственных групп $I\bar{4}2$ и $I\bar{4}2m$ как произведения точечной группы $\bar{4}2m$ и тетрагональной объемноцентрированной группы Браве I

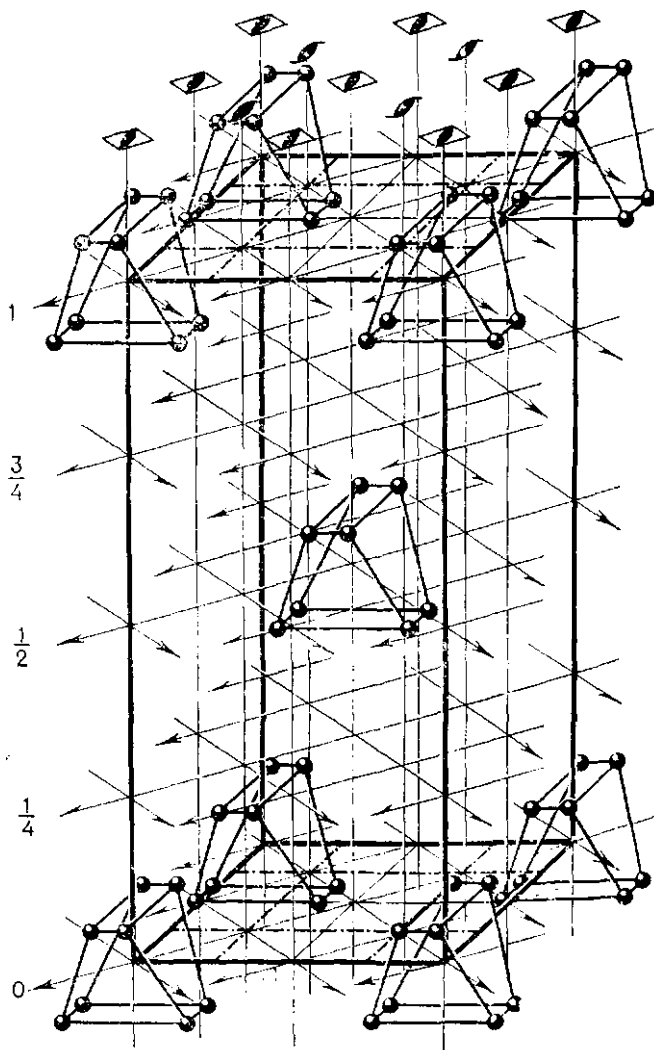
- а — точечная группа $\bar{4}2m$ и правильная система точек в ней (точки соединены прямыми, образующими тетраэдр, срезанный плоскостями, перпендикулярными оси $\bar{4}$);
- б — этот многогранник, называемый пизгоном, повторен по вершинам и в центре тетрагональной ячейки I (при этом возникают вертикальные оси 2, плоскости π и горизонтальные, диагональные чередующиеся по высоте через $1/4$ оси 2 и 2_1). Здесь точечная группа совмещена с решеткой I так, что плоскости симметрии m совпадают с боковыми гранями ячейки, что дает пространственную группу $I\bar{4}2m$;
- в — стандартное изображение этой группы вместе с правильной системой точек общего положения;
- г — стандартное изображение и правильная система точек общего положения пространственной группы $I\bar{4}2m$, образующейся при другом совмещении: плоскости m совпадают с диагональными плоскостями ячейки



Это значит, что симморфная группа Φ_c гомоморфно отображается на фактор-группу Φ_c/T по подгруппе трансляций, а эта фактор-группа изоморфна точечной группе K . Единицей фактор-группы является сама группа трансляций $T = eT$, применение ее эквивалентно операции $e \in K$, а другие смежные классы $g_i T = = Tg_i \leftrightarrow g_i$, т. е. соответствуют одной из операций $k_i \in K$ ($t_1 k_i \rightarrow k_i$, $t_2 k_i \rightarrow k_i \dots$).

Операции любой симморфной группы Φ_c состояются, следовательно, из операций точечной группы, которые характеризуются матрицами $(a_{ij}) = D(6)$, и операций переносов группы Браве (92), т. е. являются линейными неоднородными преобразованиями (4), (5):

$$g_i \in \Phi_c, \quad x' = Dx + t. \quad (99)$$



Конструируя Φ_c согласно (95) как полупрямые произведения T и K , следует иметь в виду, что один и тот же класс K может встречаться в разных группах Браве данной сингонии (табл. 11).

В табл. 11 первый множитель показывает число групп K , а второй — число групп Браве в каждой сингонии. В тетрагональной, гексагональной и ромбической сингониях, если группа K не высшая, иногда возможен не один способ совместимого расположения элементов симметрии K и элементов симметрии группы Браве, что дает дополнительно 7 групп (плюсы в табл. 11). Такого рода пример приведен на рис. 99. Всего таким образом получается 73 симморфные группы Φ_c .

Если, образуя симморфные группы по (95), взять K^I первого рода (а $T = T^I$ сами первого рода), то получим Φ_c^I первого рода, их 24. Соответственно взяв K^{II} , будем иметь Φ_c^{II} второго рода, их 49.

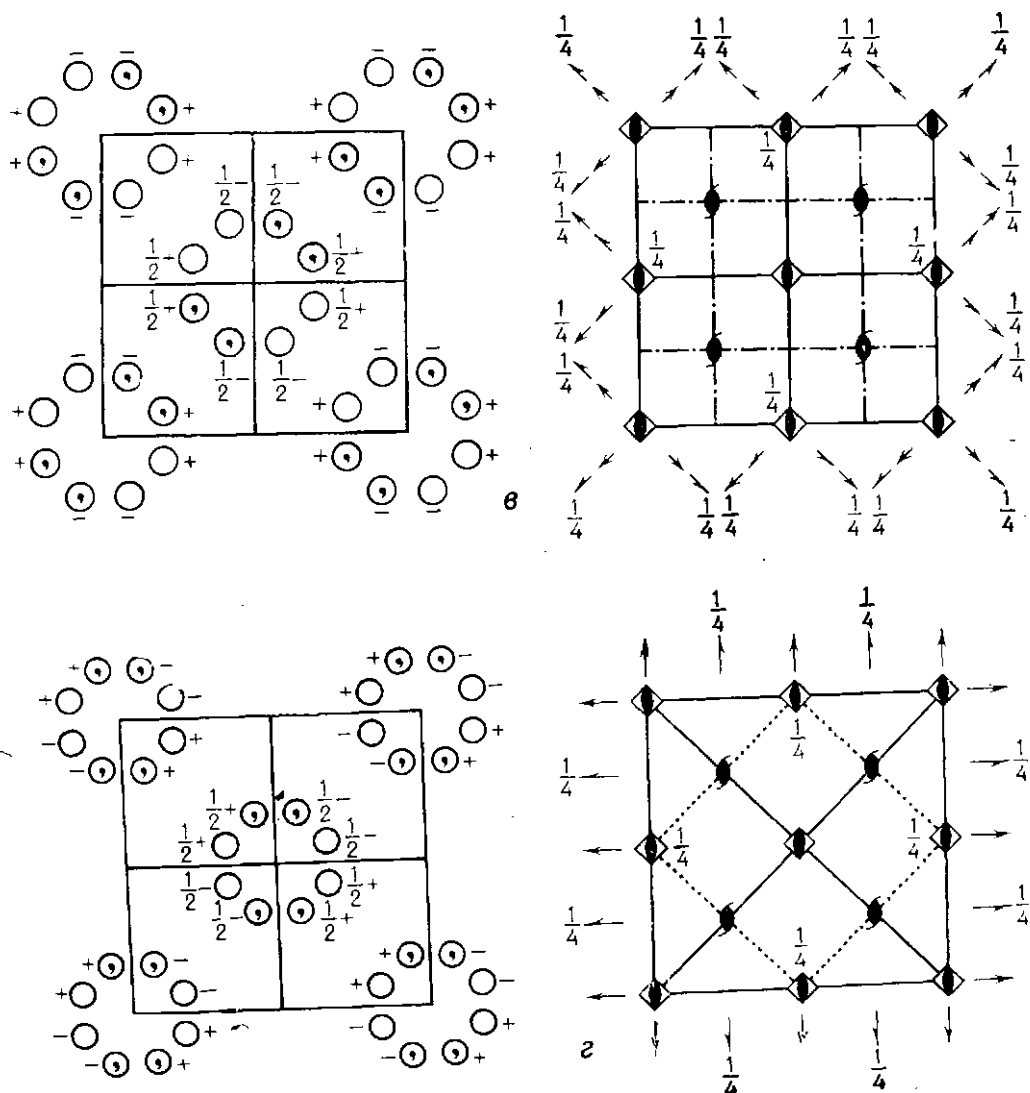


Таблица 11. Распределение 73 симморфных групп Φ_c по сингониям

Сингония	Число групп	Сингония	Число групп
Кубическая	$5 \cdot 3 = 15$	Ромбическая	$3 \cdot 4 \div 1 = 13$
Тетрагональная	$7 \cdot 2 + 2 = 16$	Моноклиная	$3 \cdot 2 = 6$
Тригональная	$5 \cdot 1 = 5$	Триклинная	$2 \cdot 1 = 2$
Гексагональная	$12 \cdot 1 \div 4 = 16$		

Нужно отметить, что взятая сама по себе одна решетка Браве из сферически-симметричных точек описывается самой симметричной из симморфных федоровских групп соответствующей центрировки данной сингонии. Эти группы даны в табл. 10.

8.7. Несимморфные группы Φ_n . Для того чтобы получить другие, несимморфные федоровские группы, вспомним, что при образовании произведения групп в результирующей группе возможно выделение нетривиальных подгрупп. Это иллюстрируется рис. 33, на котором рассматривается произведение операции точечной группы m с одномерной трансляцией $t \parallel m$. Из возникшей группы G_t^2 можно выделить подгруппу с базисом $\{e, a\}$, содержащую скользящее отражение a (рис. 33, г).

Важно отметить, что хотя период переноса в новой группе $t' = 2t$, т. е. удвоен по сравнению с исходным, но теперь это не имеет значения, и его можно взять как элементарный, а трансляционной компонентой скользящего отражения a будет, как всегда, $t'/2$. Полученная группа является подгруппой симморфной группы G_t^2 , но она не тождественна никакой другой симморфной группе этого типа.

Точно такой же подход справедлив и для групп G_3^3 (Копчик, 1966). Кратно увеличенные в одном, двух или во всех трех направлениях элементарные ячейки групп Φ_c содержат в себе не только исходные элементы симметрии и соответствующие операции, но также и операции с трансляционной компонентой, если кратный период принять за основной. Возьмем, например, шесть расположенных друг над другом ячеек группы Φ_c , содержащей ось 6 (рис. 100). В них есть операции 6^n ($n = 0, \dots, 5$), а также $6^n \cdot t', \dots, 6^n \cdot 5t'$. Отберем из них только $6^n \cdot nt'$. Они составляют винтовой поворот, и возникает нетривиальная подгруппа $\Phi_n \subset \Phi_c$ с периодом $t = 6t'$, содержащая винтовой поворот 6_1 .

Таким образом получаются несимморфные группы Φ_n , которые являются нетривиальными подгруппами групп Φ_c , $\Phi_c \supset \Phi_n$. Симморфные и несимморфные группы вместе составляют все федоровские группы. Соответственно все операции — элементы $g_i \in \Phi_n$ являются частью (подгруппой) совокупности элементов $\{\dots g_i \dots\} = \Phi_c$, входящих в симморфную группу (с кратными трансляциями). Группы $\Phi_n \subset \Phi_c$ гомоморфны тем же, что и Φ_c , точечным группам K .

Е. С. Федоров подразделял несимморфные группы на два вида — гемисимморфные и асимморфные. Возьмем какую-нибудь симморфную группу второго рода Φ_c^{II} . При удвоении ее периода можно отбросить те операции второго рода, элементы которых пересекаются в той же точке, где и оси. Это и дает гемисимморфные группы Φ_c^{II} , все они второго рода, число их 54.

Из симморфных групп Φ_c можно при кратном увеличении их периодов отобрать такие подгруппы Φ_n , у которых нет точек, в которых пересекаются оси всех направлений, — они и являются асимморфными Φ_n . Характерным примером асимморфных групп являются группы с винтовыми осями (ср. рис. 100). Таким образом, в симморфной группе Φ_c по определению (95) есть положения точек, симметрия которых и есть симметрия сходственной точечной группы K . В гемисимморфной группе Φ_g^{II} наивысшая симметрия положений точек описывается одной из подгрупп первого рода K^{I} индекса два группы K^{II} , гомсимморфной Φ_g^{II} , т. е. положение точек в K^{II} расщепляется на два энантиоморфных положения в K^{I} . Например, группа $Ptmt$ — симморфная, имеет положение с симметрией mtt (рис. 101, а), группа $Pnnp$ — гемисимморфная, наивысшая симметрия положения 222 (рис. 101, б). Аналогично группа $Pm\bar{3}t$ — симморфная с наивысшей симметрией положения $m\bar{3}t$, группа $Pn\bar{3}t$ — гемисимморфная с наивысшей симметрией положения 432 , группа же $Pm\bar{3}n$ — асимморфная, в ней нет положений с симметрией $m\bar{3}t$ и 432 .

Число групп Φ_a — 103, среди них Φ_a^{I} — 41, Φ_a^{II} — 62.

Рассмотрим запись операций несимморфных групп Φ_n :

$$\Phi_n \ni g_i: \quad x' = Dx + \alpha(D) + t, \quad (100)$$

где Dx по (4), (5) определяет все точечные преобразования симметрии данной группы (если они есть), $\alpha(D)$ — компоненты винтового переноса или скольжения, связанные с собственным или несобственным вращением, t — операция трансляций группы Браве (92).

Нужно отметить, что аналитическая запись операций пространственных групп зависит от выбора начала координат. Поэтому, в частности, операции симморфных групп имеют вид (99) только в том случае, если начало выбрано в точке пересечения всех их элементов симметрии, при выборе же его в другой точке и их операции записываются в наиболее общем виде (100).

Обратимся еще раз к соображениям о связи любых федоровских групп с точечными. Фактор-группа несимморфной группы Φ_n по подгруппе трансляций ввиду наличия члена $\alpha(D)$ в выражении (100) не совпадает с точечной группой K , как это имело место для симморфных групп по (98). Однако в этом случае получается некая группа K' , которая включает и операции с трансляционными компонентами. При этом улавливаются, что степень операций, дающих трансляцию (например, $3_1^3 = t$ — рис. 102), эквивалентна единичной операции e , и называют такую группу группой по модулю, в данном случае по модулю 3_1^3 . При таком условии группа K' оказывается изоморфной соответствующей обычной точечной группе K , а на первую из них отображается фактор-группа

$$\Phi_n/T \leftrightarrow K' \leftrightarrow K. \quad (101)$$

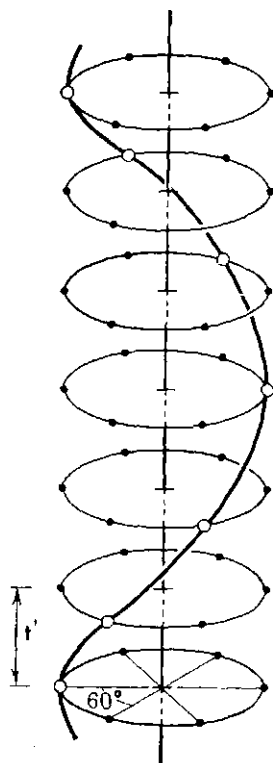
Другими словами, фактор-группа любой федоровской группы по подгруппе трансляций T всегда изоморфна кристаллографической группе K .

8.8. Число федоровских групп. Конечность числа федоровских групп следует из способа их вывода. Действительно, число симморфных групп Φ_c конечно, так как они являются произведением конечного числа групп Браве и конечного числа групп K при конечном числе возможных комбинаций групп K с группами Браве. Число же групп Φ_n конечно, так как они являются подгруппами первых при конечном (кратном) увеличении периодов в 2, 3, 4, 6 (не более) раз. Если же брать большие кратные периоды, то новых

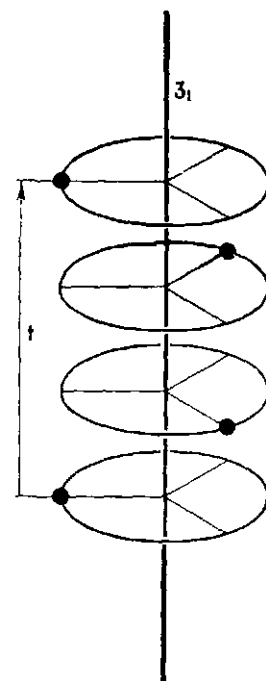
Р и с. 100

К образованию несимметричной группы Φ_H

Отбор в шести расположенных друг над другом элементарных ячейках группы, содержащей ось 6, операции 6_1 в унитарной вдоль оси с ячейке



Р и с. 100

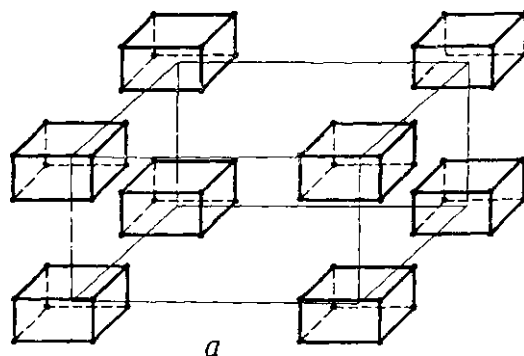


Р и с. 102

Р и с. 101

К понятию гемисимметричной группы Φ_r

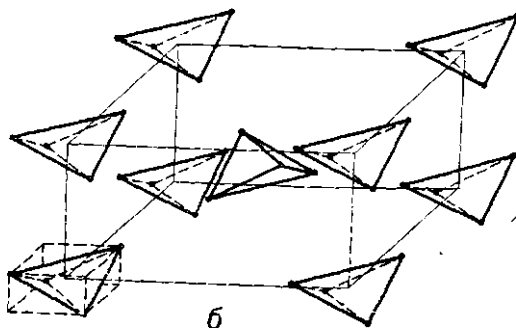
В симметричной группе $Pmtt$ (а) правильная система из восьми точек имеет симметрию mtt . Эту же симметрию имеет изогон (многогранник, вершинами которого служат ИСТ), в данном случае — параллелепипед. В гемисимметричной группе $Pm11$ (б) из этой правильной системы отбирается четверка точек с симметрией 222 (222 — подгруппа первого рода индекса 2 группы mtt), соответствующий изогон — тетраэдр; другая — энантиоморфная первой — четверка точек расположена в центре ячейки



Р и с. 102

К понятию группы по модулю

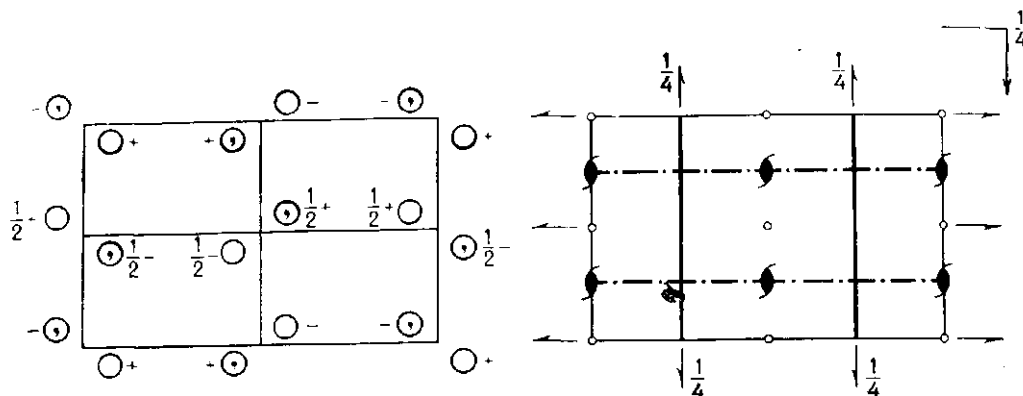
В группе по модулю степень операции с трансляционной компонентой, эквивалентная трансляции, принимается эквивалентной единичной операции, например $3_1^3 = t = e$



Р и с. 101

Orthorhombic mmm $P2_1/n2_1/m2_1/a$

No. 62

 $P.m.a$ D_{2h}^{16} Origin at $\bar{1}$

Number of positions, Wyckoff notation and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting possible reflections

General:

$$\begin{aligned}
 8 \quad d \quad \bar{1} \quad & x, y, z; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \\
 & \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \\
 & \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \\
 & x, \frac{1}{2} - y, z; \quad \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z
 \end{aligned}$$

 hkl : No conditions $0kl$: $k + l = 2n$ $h0l$: No conditions $hk0$: $h = 2n$ $h00$: ($h = 2n$) $0k0$: ($k = 2n$) $00l$: ($l = 2n$)

$$\begin{aligned}
 4 \quad c \quad m \quad & x, \frac{1}{4}, z; \quad \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \\
 & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z
 \end{aligned}$$

Special: as above, plus no extra conditions

$$4 \quad b \quad \bar{1} \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

$$4 \quad a \quad \bar{1} \quad 0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

 hkl : $h + l = 2n; k = 2n$

Symmetry of special projections

 $(001)pgm$; $a' = a/2, b' = b$ $(100)cmm$; $b' = b, c' = c$ $(010)pgg$; $c' = c, a' = a$

Рис. 103

Изображение группы $Pma - D_{2h}^{16}$ в Интернациональных таблицах

Верхняя строка — класс, полный символ, номер и сокращенный символ. Чертеж слева — точки общего положения, справа — совокупность элементов симметрии (ось $X = X_1$ направлена вниз, $Y = X_2$ — направо, $Z = X_3$ — к читателю). Ниже чертежей слева — число позиций, симметрия и координаты точек в общих и частных положениях, справа — условия погасаний при дифракции. Нижняя строка — симметрия проекций группы (International tables, 1952)

операций с трансляционными компонентами не получится — все они будут совпадать со степенями уже имевшихся, а значит, нельзя построить и новые группы.

Следовательно, симморфные Φ_c , гемисимморфные Φ_r и асимморфные Φ_a составляют все группы Φ , число их равно, таким образом, $73 + 54 + 103 = 230$. Из них 65 групп Φ^I и 165 Φ^{II} .

Среди групп Φ есть такие, которые обладают операциями винтовых поворотов и соответствующими осями $3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ разной хиральности. Если такая группа второго рода, то эти оси всегда содержатся попарно, если первого — то либо попарно, либо такие оси какого-то одного типа (все правые или все левые). Таких (последних) групп 11 пар. Каждая из них может быть получена зеркальным отражением своего энантиоморфного аналога. Абстрактно эти 11 пар групп Φ равны.

Все остальные федоровские группы абстрактно отличны, т. е. неизоморфны. Если считать указанную пару групп за одну, то число групп Φ_a^I будет 30, а общее число федоровских групп 219.

8.9. Номенклатура федоровских групп. В табл. 12 перечислены все федоровские группы с разбиением на симморфные и их подгруппы: геми- и асимморфные.

Обозначение пространственных групп по Шенфлису является просто обозначением сходственной точечной группы с (установленным исторически) порядковым номером ее внутри класса.

На рис. 103 дано стандартное изображение одной из пространственных групп, а именно D_{2h}^{12} согласно Интернациональным таблицам (International tables, 1952); изображения элементов см. рис. 44. К сожалению, ввиду некоторых трудностей в показе косых элементов симметрии в кубических группах составители этих таблиц отказались от изображения кубических групп, ограничившись лишь символами и правильными системами точек. Схемы этих групп можно найти в ряде книг (Кончик, 1966; Бокий, 1971). В такой схеме дается изображение всей или части стереографической проекции элементов симметрии, пересекающихся в характерных точках кубических групп (рис. 104).

Международные обозначения позволяют построить группу Φ . В них входит символ решетки Браве, указываются (часто — избыточно) порождающие операции симметрии (они же обозначают и элементы), которые даются в определенном трехпозиционном порядке в соответствии с символом соответственной точечной группы и выбором кристаллографических осей X_1, X_2, X_3 .

Для моноклиных групп указываются ось симметрии и перпендикулярная ей плоскость симметрии (если они есть), например $P2, Pb, C2m$. Для ромбических групп на первом месте дается обозначение оси, параллельной оси X_1 , или плоскости, ей перпендикулярной, и далее то же для осей X_2 и X_3 , например $Pmma, Iba2, C222$.

В тетрагональных и гексагональных группах сначала пишется символ главной оси (она идет вдоль X_3), и если есть перпендикулярная ей плоскость, то через косую черту ее символ. Далее (если они есть) указываются плоскости, перпендикулярные сторонам основания ячейки, а если их нет, то оси, параллельные этим сторонам, на следующем месте по тому же принципу диагональные (параллельные диагонали основания) элементы, например $P4_1/n, P4_2/mst, I4_1, P3_121, P6c2$.

В кубических группах сначала записываются координатные элементы, далее символ оси 3 (пространственной диагонали), затем элементы диагонали основания, например $Pn\bar{3}, F4_32, Ia\bar{3}d$. В полных символах согласно

Таблица 12. Федоровские группы Φ
(симморфные Φ_c , гемисимморфные Φ_r , асимморфные Φ_a)

Φ_c	Φ_r	Φ_a
$C_1^1 - P1$		
$C_1^1 - P\bar{1}$		
$C_2^1 - P2$		$C_2^2 - P2_1 (2)$
$C_2^3 - B2$		
$C_s^1 - Pm$	$C_s^2 - Pb (2)$	
$C_s^3 - Bm$	$C_s^4 - Bb (2)$	
$C_{2h}^1 - P2/m$	$C_{2h}^4 - P2/b (2)$	$C_{2h}^2 - P2_1/m (2), C_{2h}^5 - P2_1/b (4)$
$C_{2h}^3 - B2/m$	$C_{2h}^6 - B2/b (2)$	
$D_2^1 - P222$		$D_2^2 - P222_1 (2), D_2^3 - P2_12_12 (4),$ $D_2^4 - P2_12_12_1 (8)$
$D_2^6 - C222$		$D_2^5 - C222_1 (2)$
$D_2^7 - I222$		
$D_2^8 - I222$		$D_2^9 - I2_12_12_1 (8)$
$C_{2v}^1 - Pmm2$	$C_{2v}^3 - Pcc2 (2), C_{2v}^4 - Pma2 (2),$ $C_{2v}^8 - Pnc2 (4), C_{2v}^9 - Pba2 (4),$ $C_{2v}^{10} - Pnn2 (8)$	$C_{2v}^2 - Pmc2_1 (2), C_{2v}^{11} - Pca2_1 (4),$ $C_{2v}^{12} - Pmn2_1 (4), C_{2v}^{13} - Pna2_1 (8)$
$C_{2v}^{11} - Cmm2$	$C_{2v}^{13} - Ccc2 (2)$	$C_{2v}^{12} - Cmc2_1 (2)$
$C_{2v}^{14} - Amm2$	$C_{2v}^{15} - Abm2 (4), C_{2v}^{16} - Ama2 (2),$ $C_{2v}^{17} - Aba2 (4)$	
$C_{2v}^{18} - Fmm2$	$C_{2v}^{19} - Fdd2 (8)$	
$C_{2v}^{20} - Imm2$	$C_{2v}^{21} - Iba2 (8), C_{2v}^{22} - Ima2 (8)$	
$D_{2h}^1 - Pmmm$	$D_{2h}^2 - Pnnn (8), D_{2h}^3 - Pccm (2),$ $D_{2h}^4 - Pban (8)$	$D_{2h}^5 - Pmma (2), D_{2h}^6 - Pnna (8),$ $D_{2h}^7 - Pmna (4), D_{2h}^8 - Pcca (4),$ $D_{2h}^9 - Pbam (4), D_{2h}^{10} - Pccn (8),$ $D_{2h}^{11} - Pbcm (4), D_{2h}^{12} - Pnnm (8),$ $D_{2h}^{13} - Pmmn (4), D_{2h}^{14} - Pbcn (8),$ $D_{2h}^{15} - Pbca (8), D_{2h}^{16} - Pmna (8)$ $D_{2h}^{17} - Cmcn (2), D_{2h}^{18} - Cmca (8)$
$D_{2h}^{19} - Cmmm$	$D_{2h}^{20} - Cccm (2), D_{2h}^{21} - Cmma (4),$ $D_{2h}^{22} - Ccca (8)$	
$D_{2h}^{23} - Fmmm$	$D_{2h}^{24} - Iddd (8)$	

Таблица 12 (продолжение)

Φ_c	Φ_r	Φ_a
$D_{2h}^{25} - Immm$	$D_{2h}^{26} - Ibam$ (8)	$D_{2h}^{27} - Ibca$ (8), $D_{2h}^{28} - Imma$ (8)
$C_4^1 - P4$		$C_4^2 - P4_1$ (4), $C_4^3 - P4_2$ (2), $C_4^4 - P4_3$ (4)
$C_4^5 - I4$		$C_4^6 - I4_1 = I4_3$ (4)
$S_4^1 - P\bar{4}$		
$S_4^2 - I\bar{4}$		
$C_{4h}^1 - P4_1/m$	$C_{4h}^3 - P4_1/n$ (2)	$C_{4h}^2 - P4_2/m$ (2), $C_{4h}^4 - P4_2/n$ (8)
$C_{4h}^5 - I4_1/m$		$C_{4h}^6 - I4_1/c$ (16)
$D_4^1 - P4_122$		$D_4^2 - P4_212$ (2), $D_4^3 - P4_122$ (4), $D_4^4 - P4_1212$ (16), $D_4^5 - P4_222$ (2), $D_4^6 - P4_2212$ (8), $D_4^7 - P4_322$ (4), $D_4^8 - P4_3212$ (16)
$D_4^9 - I4_122$		$D_4^{10} - I4_122$ (16)
$C_{4v}^1 - P4mm$	$C_{4v}^2 - P4bn$ (2), $C_{4v}^5 - P4cc$ (8), $C_{4v}^6 - P4nc$ (8)	$C_{4v}^3 - P4_2cm$ (2), $C_{4v}^4 - P4_2nm$ (8), $C_{4v}^7 - P4_2mc$ (2), $C_{4v}^8 - P4_2bc$ (8)
$C_{4v}^9 - I4mm$	$C_{4v}^{10} - I4cm$ (8)	$C_{4v}^{11} - I4_1md$ (16), $C_{4v}^{12} - I4_1cd$ (16)
$D_{2d}^1 - P\bar{4}2m$	$D_{2d}^2 - P\bar{4}2c$ (2)	$D_{2d}^3 - P\bar{4}2_1m$ (4), $D_{2d}^4 - P\bar{4}2_1c$ (8)
$D_{2d}^5 - P\bar{4}m2$	$D_{2d}^6 - P\bar{4}c2$ (2), $D_{2d}^7 - P\bar{4}b2$ (4), $D_{2d}^8 - P\bar{4}n2$ (8)	
$D_{2d}^9 - I\bar{4}m2$	$D_{2d}^{10} - I\bar{4}c2$ (8)	
$D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$		$D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ (16)
$D_{4h}^1 - P4_1/mmm$	$D_{4h}^2 - P4_1/mcc$ (2) $D_{4h}^3 - P4_1nbm$ (2), $D_{4h}^4 - P4_1/nnc$ (8)	$D_{4h}^5 - P4_1/nbm$ (2), $D_{4h}^6 - P4_1/nnc$ (8), $D_{4h}^7 - P4_1/nmm$ (2), $D_{4h}^8 - P4_1/ncc$ (8), $D_{4h}^9 - P4_2/mmc$ (2), $D_{4h}^{10} - P4_2/mcm$ (2), $D_{4h}^{11} - P4_2/nbc$ (8), $D_{4h}^{12} - P4_2/nmm$ (8), $D_{4h}^{13} - P4_2/nbc$ (8), $D_{4h}^{14} - P4_2/nmm$ (8), $D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$ (8), $D_{4h}^{16} - P4_2/ncc$ (8)
$D_{4h}^{17} - I4_1/mmm$	$D_{4h}^{18} - I4_1/mcm$ (8)	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ (16), $D_{4h}^{20} - I4_1/acd$ (16)
$C_3^1 - P3$		$C_3^2 - P3_1$ (3), $C_3^3 - P3_2$ (3)
$C_3^4 - R3$		

Таблица 12 (продолжение)

Φ_c	Φ_r	Φ_n
$C_{3i}^1 - P\bar{3}$		
$C_{3i}^2 - R\bar{3}$		
$D_3^1 - P312$		$D_3^3 - P3_112 (3), D_3^5 - P3_212 (3)$
$D_3^2 - P321$		$D_3^4 - P3_121 (3), D_3^6 - P3_221 (3)$
$D_3^7 - R32$		
$C_{3v}^1 - P3m1$	$C_{3v}^3 - P3c1 (2)$	
$C_{3v}^2 - P31m$	$C_{3v}^4 - P31c (2)$	
$C_{3v}^5 - R3m$	$C_{3v}^6 - R3c (2)$	
$D_{3d}^1 - P\bar{3}1m$	$D_{3d}^2 - P\bar{3}1c (2)$	
$D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$	$D_{3d}^4 - P\bar{3}c1 (2)$	
$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	$D_{3d}^6 - R\bar{3}c (2)$	
$C_6^1 - P6$		$C_6^2 - P6_1(6), C_6^3 - P6_5(6),$ $C_6^4 - P6_2(3), C_6^5 - P6_4(3),$ $C_6^6 - P6_3(2)$
$C_{3h}^1 - P\bar{6}$		
$C_{6h}^1 - P6/m$		$C_{6h}^2 - P6_3/m (2)$
$D_6^1 - P622$		$D_6^2 - P6_122 (6), D_6^3 - P6_522 (6),$ $D_6^4 - P6_222 (3), D_6^5 - P6_422 (3),$ $D_6^6 - P6_322 (2)$
$C_{6v}^1 - P6mm$	$C_{6v}^2 - P6cc (2)$	$C_{6v}^3 - P6_3cm (2), C_{6v}^4 - P6_3mc (2)$
$D_{3h}^1 - P\bar{6}m2$	$D_{3h}^2 - P\bar{6}c2 (2)$	
$D_{3h}^2 - P\bar{6}2m$	$D_{3h}^4 - P\bar{6}2c (2)$	
$D_{6h}^1 - P6/mmm$	$D_{6h}^2 - P6/mcc (2)$	$D_{6h}^3 - P6_3/mcm (2), D_{6h}^4 - P6_3/mmc (2)$
$T^1 - P23$		$T^4 - P2_13 (8)$
$T^2 - I23$		
$T^3 - I23$		$T^5 - I2_13 (8)$
$T_h^1 - Pm\bar{3}$	$T_h^2 - Pn\bar{3} (8)$	$T_h^0 - Pa\bar{3} (8)$
$T_h^3 - I m\bar{3}$	$T_h^4 - I d\bar{3} (16)$	
$T_h^5 - Im\bar{3}$		$T_h^7 - Ia\bar{3} (8)$
$O^1 - P432$		$O^2 - P4_232 (8), O^3 - P4_332 (16),$ $O^7 - P4_132 (16)$

Таблица 12 (окончание)

Φ_0	Φ_r	Φ_a
$O^3 - F432$		$O^4 - F4_132 (16)$
$O^5 - I432$		$O^8 - I4_132 (16)$
$T_d^1 - P\bar{4}3m$	$T_d^4 - P\bar{4}3n (8)$	
$T_d^2 - F\bar{4}3m$	$T_d^5 - F\bar{4}3c (8)$	
$T_d^3 - I\bar{4}3m$		$T_d^6 - I\bar{4}3d (8)$
$O_h^1 - Pm\bar{3}m$	$O_h^2 - Pn\bar{3}n (8)$	$O_h^3 - Pm\bar{3}n (8), O_h^4 - Pn\bar{3}m (8)$
$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	$O_h^6 - Fm\bar{3}c (8)$	$O_h^7 - Fd\bar{3}m (8), O_h^8 - Id\bar{3}c (8)$
$O_h^9 - Im\bar{3}m$		$O_h^{10} - Ia\bar{3}d (8)$

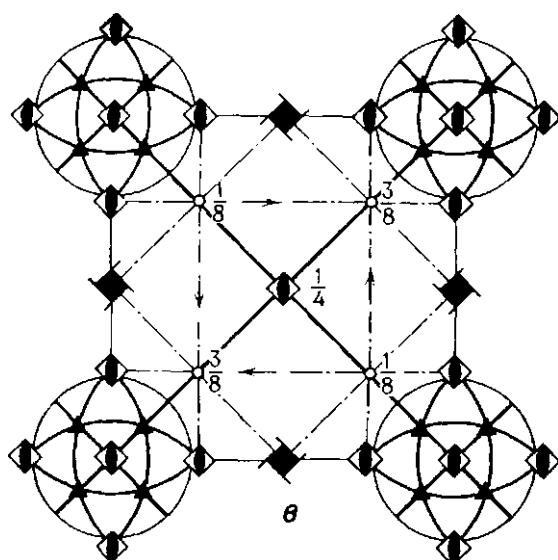
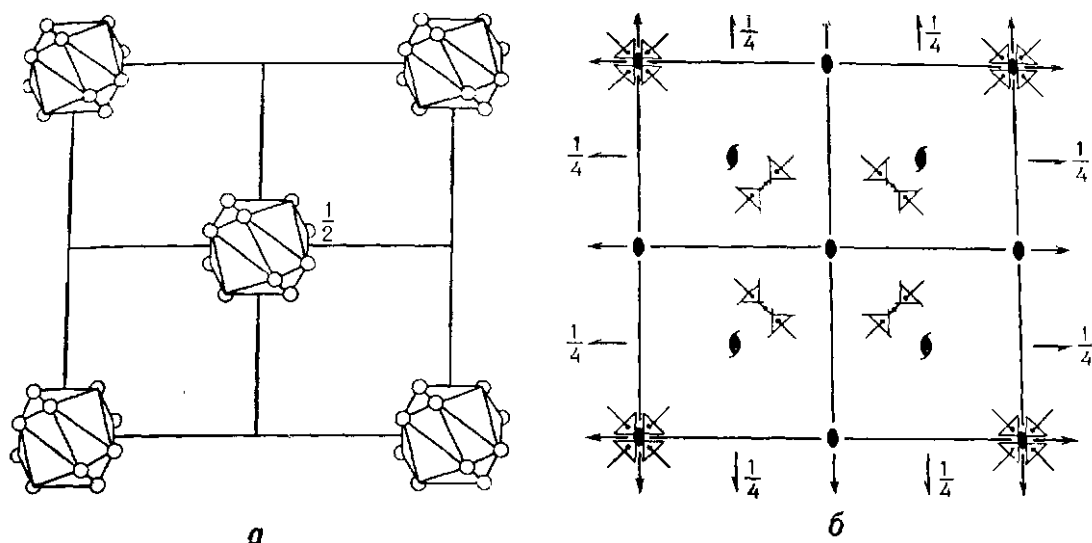
Примечание. Цифры в скобках для Φ_r и Φ_a указывают, во сколько раз следует увеличить объем элементарной ячейки Φ_0 , чтобы получить указанную подгруппу.

указанному порядку дается в числителе наименование оси, а в знаменателе наименование перпендикулярной ей плоскости, например $D_{2h}^{17} - C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$.

Отметим одну особенность интернациональной символики моноклиных и особенно ромбических групп. Взяв прямоугольную параллелепипедальную ячейку любой ромбической группы, можно направить оси X_1, X_2, X_3 от любой ее вершины по трем к ней прилежащим ребрам. Поскольку от этого зависят порядок записи элементов, а также наименование бокоцентрированной грани и плоскостей скольжения a, b, c , символ одной и той же группы может выглядеть по-разному, но при этом он уже определяет и выбор осей. Так, например, моноклиная группа C_{2h}^6 может быть записана как $B2b$ или $C2c$, ромбические C_{2v}^3 как $Pcc2, P2aa, Pb2b, D_{2h}^{16}$ как $Pnma, Pbnm, Pmcs, Pnat, Pmnb, Pctn$, и т. п. В тетрагональных группах иногда удобно перейти от примитивной решетки P к базоцентрированной C , от объемноцентрированной I к гранецентрированной F . Тогда меняются и обозначения, например $I4cm$ переходит в $F4mc$ и т. п.

Интернациональная символика позволяет находить возможные федоровские группы, исходя из гомоморфизма их с точечными (комбинаторный «классный» метод Н. В. Белова, 1954). Начиная с ромбического класса mm , можно, комбинируя разные плоскости симметрии (m, n, a и т. п.), сразу написать пространственные группы $Pmm, Pmn, Pmc, Pnn, Pna, Pcc, Pca, Pba$. Учет возможности получения одинаковых групп, но в разных ориентациях дает 16 групп класса mmm : $Pmmm, Pnnn, Pmnn, Pnnm, Pmna$ и т. д.

Если в том или ином классе как производные элементы присутствуют центр или оси симметрии, то они останутся и в пространственной группе, но могут сдвинуться относительно точки пересечения плоскостей по определенным правилам на четверть или половину трансляции. Аналогично получают осевые группы, например из класса 222 — девять групп Φ : $P222, P22_1, P2_12_12_1, C222, C22_1, F222, I222, I2_12_12_1$. Если идти от ромбических групп «вниз» по симметрии, можно образовать моноклинные и далее трикли-



Р и с. 104
Изображение кубических
пространственных групп сим-
метрии

- а — правильная система то-
чек группы $T^d - 123$;
б — элементы симметрии
этой группы по Интер-
национальным табли-
цам 1935 г.;
в — другой способ изобра-
жения элементов сим-
метрии — проекция $\frac{1}{8}$
ячейки группы O_h^7 —
 $Fd\bar{3}m$ ($\frac{1}{8}$ ее проекции)
(Шубников, Копчик,
1972)

ные группы, а если «вверх» — группы тетрагональной и кубической синго-
ний. Аналогично выводят и гексагональные группы.

8.10. Подгруппы федоровских групп. Группы Φ могут иметь в качестве подгрупп точечные группы K (т. е. группы без трансляций) и подгруппы, сами являющиеся группами Φ . Первое означает, что в пространстве есть точки (и ПСТ), характеризуемые кристаллографической группой K . Мы знаем, что точечными подгруппами симморфных групп Φ_c являются по (95) порождающие их группы K , а значит и все подгруппы $K_1 \subset K$. В несимморфных группах Φ_n также могут быть точечные подгруппы K_1 ; для каждой Φ их можно найти по Интернациональным таблицам — они соответствуют симметрии K_1 точек частного положения данной группы (см. рис. 103).

Например, для группы $P4/nsc$ подгруппами K будут 4 , $\bar{4}$, 222 . Из 230 групп Φ 217 обладают подгруппами K , 13 их не имеют (не считая 1), т. е. в них нет ни одного точечного элемента симметрии, а есть лишь элементы с трансляционной компонентой (например, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $P6_1$ и др.).

Подгруппы групп Φ , сами являющиеся таковыми, можно классифицировать по разным признакам. За счет понижения симметрии порождающей точечной группы K (в рамках той же сингонии) при сохранении трансляционной группы образуются трансляционно-эквивалентные подгруппы Φ . Наоборот, при сохранении K , но изменении масштаба T или перехода к центрированным группам Браве T получаются класс-эквивалентные подгруппы Φ . Интересно отметить, что симморфные Φ_c , принадлежащие к одному и тому же классу K , но с группой Браве разной центрировки, есть подгруппы друг друга. Таковы, например, группы $Pm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$. Кроме того, как мы уже знаем, все $\Phi_n \subset \Phi_c$, что определяется возможностью кратного увеличения периодов.

Изменение (понижение) порождающей точечной группы K можно получить при аффинных преобразованиях пространства. Такими преобразованиями являются однородные растяжения (сжатия) и сдвиги. При этом прямые остаются прямыми, а плоскости — плоскостями, но углы между ними, вообще говоря, меняются. При тех аффинных преобразованиях, при которых сохраняется симметрия K элементарного параллелепипеда, т. е. сингония (рис. 88), группа Φ сохраняется («центроаффинная эквивалентность»). Например, ромбические Φ сохраняются при растяжении пространства вдоль любой из координатных осей, кубические — при преобразовании подобия: равномерном расширении (сжатии) пространства во всех направлениях и т. п.

Однако если произвести аффинную деформацию, меняющую сингонию, т. е. и K , то получится подгруппа исходной группы Φ , такая, углы между элементами симметрии которой при этой деформации сохранились. Например, при растяжении кубических групп вдоль диагоналей куба получаются тригональные группы, при растяжении их вдоль одной из сторон куба — тетрагональные, при растяжении групп средних сингоний вдоль одного из направлений, перпендикулярных главной оси, — ромбические или моноклинные и т. д. (см. схему на с. 134). Таким образом, подгруппами Φ при аффинном преобразовании могут быть группы Φ любой низшей сингонии. Например, группа T_d^6 имеет следующие подгруппы: T^2 , C_{3v}^6 , C_3^4 , D_{2d}^{12} , S_6^2 , D^3 , C_2^{18} , C_{2v}^3 , C_3^1 , C_1^1 .

Если учесть все возможные способы образования подгрупп, то окажется, что любая группа Φ есть подгруппа либо группы $Pm\bar{3}m$, либо $P6/mmm$, либо обеих этих групп.

8.11. Правильные системы точек пространственных групп. Формулы вида (99), (100) дают возможность, зная все операции группы Φ , получить из любой точки x все остальные, симметрично ей равные, т. е. ПСТ данной группы. Однако практически для этого проще пользоваться готовыми координатами правильных систем точек общего и всех частных положений, даваемых для каждой пространственной группы в Интернациональных таблицах (см. рис. 103). Напомним, что точка общего положения — асимметричная, число точек в ПСТ общего положения, приходящихся на одну элементарную ячейку, принято называть порядком Φ (хотя Φ — группы бесконечного порядка). Точки в частных положениях — на точечных элементах симметрии — сами имеют эту симметрию, а число их (кратность) соответственно меньше. Если Φ содержит какую-нибудь точечную группу K в качестве подгруппы: $\Phi \supset K$ (т. е. если в Φ есть элементы точечной симметрии), то

ПСТ пространственной группы, объединяемая этой K , обладает такой точечной симметрией.

Точки правильной системы группы Φ , эквивалентные по K , являются вершинами многогранника, называемого изогоном. Эти изогоны правильно расположены в пространстве согласно группе Φ .

Как мы уже видели, в симморфных группах Φ_c изогоны заданы просто ПСТ точечной группы K , входящей в (95), а их центры расположены по решетке, выводимой соответствующей группой переносов (рис. 98, 99, 101, а). Например, для группы $Pmmm$ (рис. 101, а) таким образом получается система параллельно расположенных прямоугольных параллелепипедов.

При переходе к несимморфным группам $\Phi_n \subset \Phi_c$ той же группы K ПСТ симморфной группы распадается на части, каждая из которых является ПСТ соответствующей подгруппы $K_1 \subset K$, $K_1 \subset \Phi_n$, и изогон симморфной группы превращается в другой, менее симметричный изогон (рис. 101, б).

Как мы уже упоминали, есть 13 групп Φ , не содержащих точечных подгрупп, кроме тривиальной 1. Естественно, что в них нет изогонов.

При описании кристаллических структур, принадлежащих каждой определенной группе Φ , указывают для каждого сорта атомов структуры, какую ПСТ — общего или частного положения — они занимают, и дают координаты x, y, z только одного базисного атома каждого сорта, остальные же координаты получаются по формулам размножения ПСТ, содержащимся в Интернациональных таблицах. Разные базисные атомы $A, B, C, \dots$ структуры могут занимать различные или одинаковые по симметрии ПСТ, разумеется, в последнем случае исходные координаты их будут отличаться.

Нужно отметить, что часто в литературе встречаются словупотребления такого рода: «структура состоит из вставленных друг в друга решеток атомов A и B ». Это означает, что указанные атомы занимают разные по базисным координатам ПСТ данной группы Φ . То же имется в виду, когда в некоторой «решетке» (т. е. кристаллической структуре) выделяют «подрешетку» тех или иных атомов.

8.12. Связь химической формулы кристалла и его пространственной симметрии. Простейшее условие, вытекающее из трансляционной симметрии, — это наличие в элементарной ячейке общего числа атомов, равного или кратного числу атомов в химической формуле, или, как говорят, целого числа формульных единиц. Действительно, ячейка не может содержать части атомов формульной единицы, так как тогда она не была бы геометрической единицей повторяемости. Обычные значения числа формульных единиц в ячейке 1, 2, 4, ..., в тригональных и гексагональных структурах еще 3, 6, ...

Между формулой вещества и структурой существует связь другого рода, определяемая возможными кратностями правильных систем точек. Кратности в группах Φ таковы: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 18, 24 и т. д. до 192, а в той или иной конкретной группе — лишь некоторые из указанных. Атомы данного элемента в структуре могут размещаться по одной ПСТ, и тогда число этих атомов в ячейке соответствует кратности этой ПСТ и формула соединения будет содержать атомы в «кристаллографических» соотношениях, даваемых кратностями данной группы. Но одинаковые химически атомы могут размещаться и по разным ПСТ — одинаковой или разной симметрии. Последняя возможность позволяет кристаллизоваться соединениям с любым «некристаллографическим» числом атомов в химической формуле, например 5, 7 и т. п., т. е. эти соединения «подбирают» себе такие группы Φ , в которых сумма кратностей ПСТ равна или кратна числу атомов данного элемента в химической формуле.

В асимметричной (независимой) области содержится (n/n') -я часть атомов формульной единицы, где n — число формульных единиц в ячейке, n' — порядок группы, т. е. кратность ПСТ общего положения. Таким образом, в асимметричной области может содержаться целое число формульных единиц, одна формульная единица или ее дробная часть. Последнее означает, что некоторые атомы, а именно расположенные на элементах симметрии, «делятся» на несколько асимметричных областей.

Как правило, с усложнением химической формулы симметрия кристалла понижается (см. т. 2, гл. II).

8.13. Локальные условия пространственной симметрии. Каждая группа, в том числе и Φ , выводит из одной точки правильную систему точек. ПСТ федоровской группы $\Phi \equiv C_3^3$ бесконечна. Если «посмотреть» из любой точки такой системы на остальные ее точки, то картина будет неотличима (конгруэнтно или зеркально). Это можно сформулировать и так: совокупность векторов из каждой точки этой системы в остальные — бесконечный «еж» ϵ_∞ — одинакова. И наоборот, конгруэнтность (включая зеркальную) всех бесконечных ежей означает правильность бесконечной системы точек.

Можно задаться вопросом: нужно ли требовать конгруэнтности бесконечных ежей ϵ_∞ для задания правильности бесконечной системы точек, т. е. пространственной симметрии, или для этого достаточно задать некоторые конечные ежи? (Делоне и др., 1976).

Постановка вопроса здесь такова: задана дискретно-однородная система точек, удовлетворяющая условиям (52) — наличию пара однородности R — и (53) — пара дискретности r , т. е. (r, R) -система. Условие равенства этих точек по группе симметрии не задается. Но вместо этого задается условие конгруэнтного (включая зеркальное) равенства некоторых конечных ежей.

Рассмотрим, можно ли вывести пространственную симметрию из конечных ежей и каков их размер.

Возьмем любую точку A_0 нашей системы и ближайшие к ней точки (рис. 105). Определим, что значит «ближайшие». Сначала берем самую близкую точку A_1 — по условию (55) она лежит не далее чем на расстоянии $2R$. Посередине отрезка A_0A_1 проводим перпендикулярно ему плоскость m_1 . Берем две следующие ближайшие некомпланарные точки A_2 и A_3 и строим таким же способом плоскости m_2 и m_3 . Будем делать так же дальше, пока секущие друг друга плоскости $m_1, \dots, m_k$ не образуют замкнутый многогранник вокруг A_0 . Еж $A_0 - A_1, \dots, A_0 - A_i, \dots, A_0 - A_k$ назовем (наименьшим) конечным ежом $\epsilon_k = \epsilon$. Этот способ построения многогранников называется построением Дирихле. Отметим следующую особенность построения Дирихле: все точки полученного таким путем многогранника ближе к исходной его точке A_0 , чем к любым остальным точкам $A_1, \dots$ и т. п. (то же справедливо для любого такого же другого многогранника относительно его исходной точки).

Образующиеся вокруг каждой точки замкнутые многогранники по условию конгруэнтности ежей все равны друг другу и соприкасаются равными гранями. Вследствие условий выпуклости и равенства самих многогранников и соприкосновения их равными гранями получается непрерывное заполнение пространства, что иллюстрировано для двумерного случая рис. 105. Это заполнение пространства равными фигурами такое же, как заполнение пространства независимыми областями — стереонами (для плоскости — планонами), которые можно построить вокруг точек правильной системы, задаваемых группой, как это мы рассматривали выше (п. 5.5). Сейчас мы увидим, что это действительно точно то же самое, т. е. задание локального ежа определяет

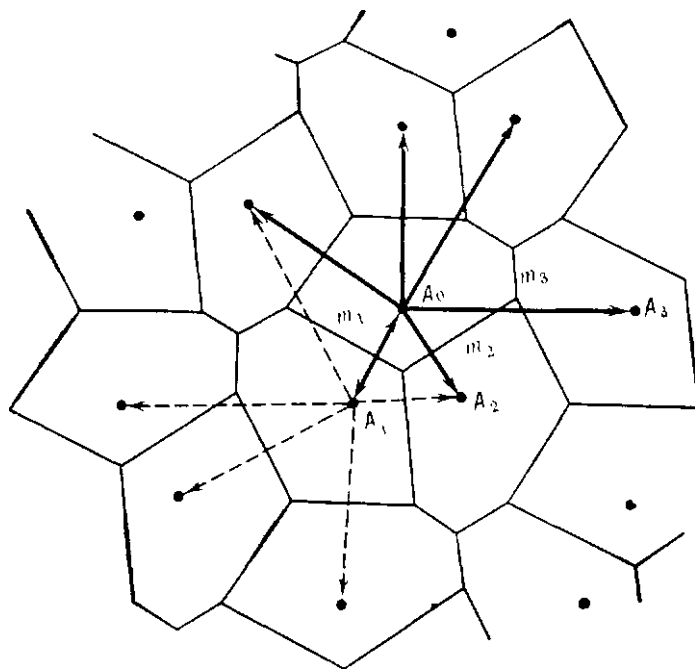


Рис. 105

Двумерная правильная система точек, удовлетворяющая (r, R)-условиям, и построение для нее «ежей» и многогранников Дирихле

многогранный стереон, и это эквивалентно заданию группы, т. е. правильной системы точек.

Отметим, что все ежи ε_k и стереоны S_k данной системы имеют одинаковую точечную симметрию. Если эта симметрия 1, то стереон становится стереоэдром — асимметричным многогранником, или, иначе, фундаментальной областью из не равных друг другу точек. Приложим к стереону S_0 (точки A_0) стереон S_1 (точки A_1) по их общей равной грани и аналогично по всем остальным граням стереона S_0 все k стереонов. Назовем движения g_i , переводящие стереон S_0 в стереоны $S_1, \dots, S_k$, базисными; g_0 — единичное движение.

Ясно, что стереоны $S_1, \dots, S_k$, окружающие S_0 , и их точки $A_1, \dots, A_k$ через точки A_0 могут быть переведены друг в друга движениями вида $g_i^{-1}g_k$, а любые, сколь угодно далеко находящиеся стереоны — произведениями из некоторого количества базисных движений. Следовательно, вся совокупность точек — центров конечных ежей — является правильной системой и описывается группой¹.

В п. 5.5. был сделан вывод о том, что задание группы в однородном пространстве определяет в нем независимую область — стереон. Оказывается справедливым и обратный вывод: локальное условие равенства ежей определяет равенство стереонов и однозначный способ их соединения, дающий непрерывное заполнение пространства, т. е. группу (рис. 105).

Другими словами, правильность устройства бесконечно протяженного дискретно-однородного пространства обеспечивается одинаковостью устройства его ограниченных участков при условии, что любой ограниченный участок одинаково окружен (в ограниченном объеме) остальными.

¹Такое рассуждение, строго говоря, применимо лишь для асимметричного стереона с асимметричными гранями. Однако в любом случае справедлив окончательный результат, сформулированный в этом пункте.

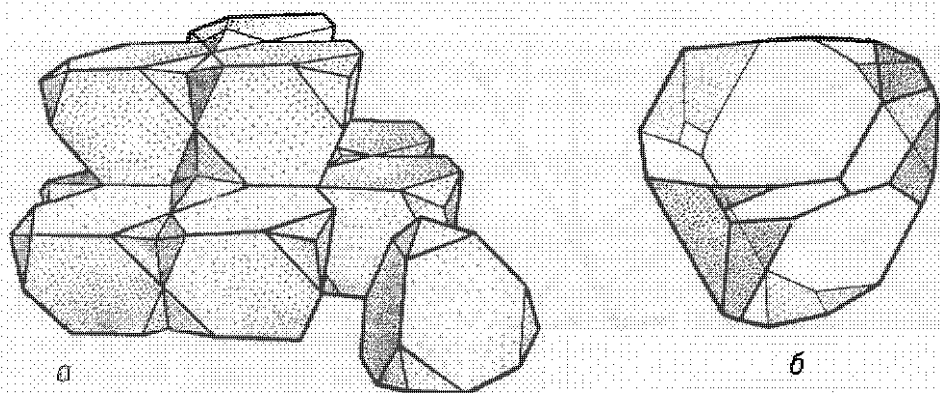
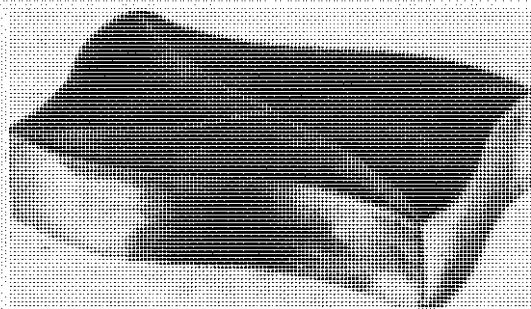


Рис. 106

Примеры стереосфоров

- а — симметричные стереосфоровы в структуре алмаза, окружающие один атом С, их углы и отдельные стереосфоровы;
- б — 18-гранный стереосфоров в группе P_1 (Штогрин, 1973)



$$P_1^2 = P_{100}$$



$$C_{2v} = \bar{3}$$

Рис. 107

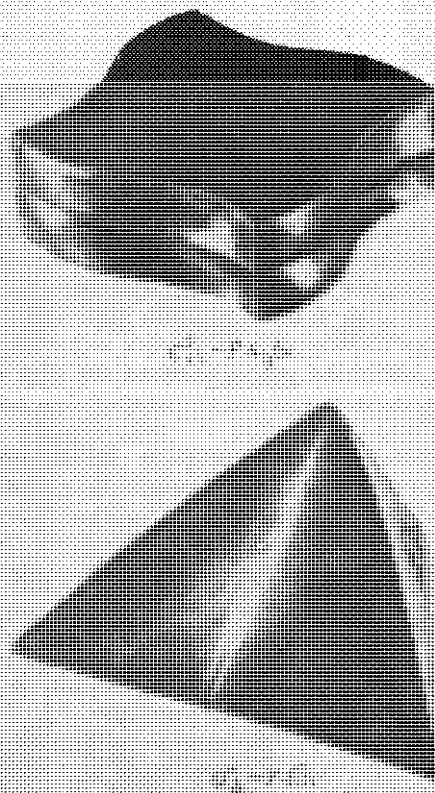
Примеры трехмерных фигур — стереосфоров — асимметричных независимых областей, однозначно характеризующих группу Φ и занимающих пространство без промежутков (П. М. Кошкин)

8.14. Разбиения пространства. Стереоны (фундаментальные области) каждой группы заполняют пространство без промежутков, т. е. осуществляют разбиение пространства. Число их в элементарной ячейке равно числу точек общего положения в НСТ. Плоскости m и оси N окаймляют такие области, т. е. являются их границами.

Кроме указанных свойств ограничения поверхности стереонов элементарной симметрии и взаимной комплементарности, других специальных ограничений на форму стереонов не накладывается. Плоскогранные стереоны, т. е. стереоэдры, можно строить по методу Дирихле. Форма стереоэдра зависит от метрических характеристик, конкретного выбора в ней положения точки, элементарной ячейки (переносов, углов) и правильной системы, для которой строится область Дирихле.

Поэтому для каждой пространственной группы существует большое число топологически (т. е. по числу граней и их форме) различных стереоэдров. Выводом стереоэдров занимались Е. С. Федоров и другие математики и кристаллографы. Б. Н. Делоне дал алгоритм вывода стереоэдров для любой группы и доказал, что число различных разбиений пространства на одинаковые выпуклые многогранники конечно. Так, для триклинной группы $P\bar{1}$ это число равно 180.

На рис. 106 приведены примеры стереоэдров: a — симметричный стереоэдр для группы $Fd\bar{3}m$, дающий форму области Дирихле вокруг атома C и



структуре алмаза и укладка этих стереоэдров; $\bar{6}$ — один из 180 асимметричных стереоэдров группы $P\bar{1}$. Рис. 105 для плоской группы $p3$ можно рассматривать как сечение стереоэдров в виде призм для пространственной группы $P3 = C_3^1$.

Форма стереонов (в частном случае — стереоэдров) для каждой группы Φ однозначно характеризует эту группу. Сложение стереонов между собой комплементарными участками поверхностей или равными гранями определяет одну за другой операции симметрии данной группы. Можно строить и криволинейные стереоны, примеры их даны на рис. 107.

Асимметричная фундаментальная область окружает точку общего положения правильной системы. Однако можно строить и области, окружающие точки частного положения, которые имеют определенную точечную симметрию. Эти области также заполняют пространство без промежутков. Естественно, что такая область будет иметь симметрию K точки, которую она окружает. Эта область может быть построена и как плоскостная, тогда это будет некоторый симметричный полиэдр. Ясно, что такие области можно разбить подходящим делением на асимметричные стереоны. Взяв в данной группе Φ правильные системы точек со все повышающейся симметрией, мы будем получать все более симметричные полиэдры, заполняющие пространство без промежутков.

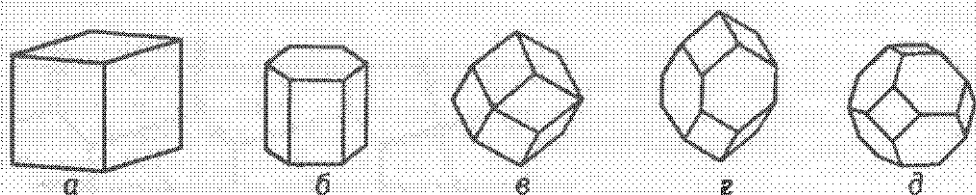
Если взять одну ПСТ с высшей симметрией K в данной группе Φ , то ее точки образуют решетку Браве. Так мы подходим к специальному и важному случаю многогранников, заполняющих пространство без промежутков, таких, которые выводятся друг из друга операциями трансляционной группы T . Это — аналог двумерной задачи о параллелогонах (см. рис. 51). На каждый из многогранников приходится один узел решетки Браве.

Такие многогранники, примыкающие друг к другу равными и параллельными (в отдельном многограннике и всей их совокупности) гранями, Федоров называл параллелоэдрами. Частным случаем параллелоэдров для примитивных решеток являются сами элементарные параллелепипеды, характеризующие сингонию (см. рис. 88).

На рис. 108 изображены пять наиболее симметричных параллелоэдров Федорова — куб, ромбододекаэдр, кубооктаэдр, вытянутый ромбододекаэдр, гексагональная призма, соответствующие кубическим решеткам P , F и I , тетрагональной решетке F и гексагональной решетке. На рис. 109 показано, как некоторые из них выполняют пространство. Эти пять основных параллелоэдров могут быть подвергнуты аффинным деформациям, но при этом они остаются параллелоэдрами — будут выполнять пространство без пропусков и перекрываний.

Совокупность всех этих параллелоэдров интересовала Федорова потому, что он связывал с ними вывод пространственных групп. Кристаллическое пространство, описываемое симморфными группами Φ_s , может быть выполнено такими параллелоэдрами. Если же группа гемисимморфная Φ_r , то это будет уже некий составной параллелоэдр, а в асимморфных группах Φ_a — стереоэдр определенной формы.

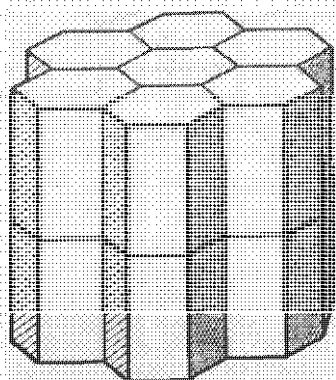
Другого типа параллелоэдры можно определить построением Дирихле, соединяя узел решетки Браве со всеми ближайшими узлами прямыми линиями и проводя на середине полученных отрезков и перпендикулярно им плоскости, которые, пересекаясь, и замкнут искомую фигуру (рис. 110 — пример двумерного построения). Такую область в реальном пространстве называют областью Вороного — Дирихле, а в обратном пространстве — ячейкой Вигнера — Зейтца. Такие многогранники в обратном пространстве используются



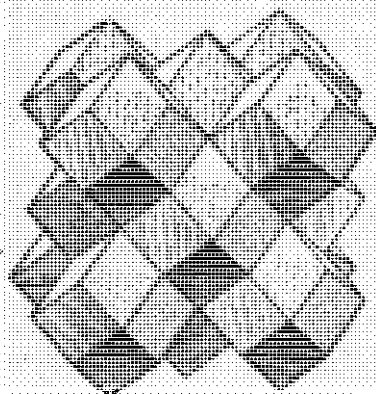
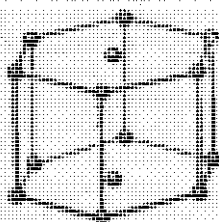
Р и с. 108

Пять типовых симметричных параллелепедов

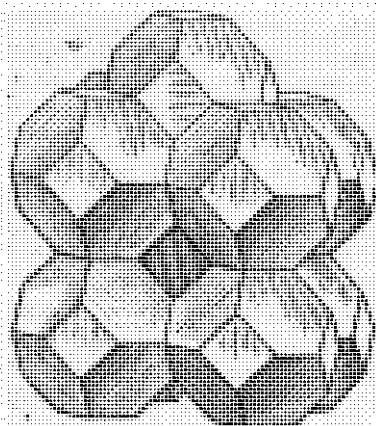
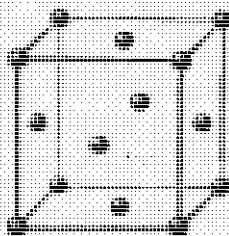
- а — куб;
 б — гексагональная призма;
 в — ромбокубооктаэдр;
 г — вытянутый ромбокубооктаэдр;
 д — кубооктаэдр



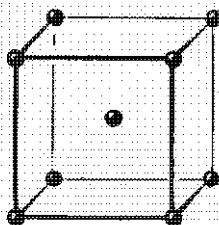
а



б

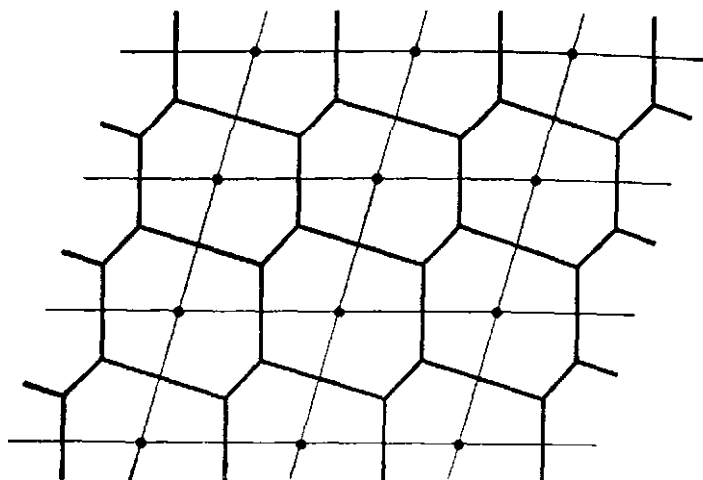


в



Р и с. 109

Выполнение пространств гексагональными призмами (а), ромбокубооктаэдрами (б), кубокубооктаэдрами (в) и соответствующие решетки



Р и с. 110
Построение двумерной области Вороного — Дирихле

для описания энергетических зон в кристаллах и в ряде других случаев (см. т. 2, гл. III). Область Дирихле всегда центросимметрична, и ее грани тоже центросимметричны. Ясно, что если группа Браве прямоугольная и примитивная, то область Дирихле совпадает по форме с элементарным параллелепипедом. В других случаях это не так.

Пять областей Дирихле совпадают с пятью соответствующими параллелоэдрами Федорова (рис. 108). Для менее симметричных решеток получаются вариации этих форм, причем в зависимости от разных соотношений между периодами и углами элементарной ячейки для некоторых решеток Браве возникают разные формы. Всего их (вместе с указанными пятью) 24 вида (Делоне и др., 1934). Они показаны на рис. 111.

Рассмотрим вопрос, можно ли связать теорию заполнения пространства параллелоэдрами, стереоэдрами или стереонами произвольной формы с физическими причинами образования кристаллической структуры. Задание однозначного способа соединения стереонов определяет, как мы выяснили, всю трехмерную структуру с некоторой группой G^3 , т. е. задает периодичность по теореме Шенфлиса. То же самое справедливо и для симметричных стереонов. Не позволяет ли это геометрическое условие объяснить возникновение решетки?

В случае молекулярных структур такой подход действительно близок к истине, поскольку молекулы являются готовыми строительными единицами кристалла, упаковывающимися за счет энергии межмолекулярного взаимодействия. Это и позволяет принять молекулу и некоторое пространство вокруг нее за стереон, так как выполняется условие равенства окружения данной молекулы ее ближайшими соседями, поскольку только такое равенство ведет к минимуму энергии всей системы (см. гл. I, п. 2.3). Те же самые соображения можно высказать относительно структур, построенных из атомов одного сорта, т. е. атомов элементов, если атомы занимают одну правильную систему точек. Например, для кубических гранцентрированных структур металлов параллелоэдром является ромбододекаэдр (рис. 109, б). Правда, остается еще вопрос о том, почему параллелоэдр этот именно такой, а не иной.

Однако в случае более сложных структур геометрический подход мало помогает пониманию причин образования трехмерно-периодической структуры. Это видно уже на примере таких молекулярных структур, в которых центры

молекул занимают не одну правильную систему точек, а две, что хотя редко, но все же встречается. Тогда силы взаимодействия внутри геометрической области, определяющей структуру, те же, что между областями. Это соображение справедливо и для структур неорганических, содержащих в ячейке атомы разных сортов.

Рассмотрим в качестве примера двумерную структуру типа NaCl (рис. 112, а). «Атомы» ее расположены в высокосимметричных позициях, и в двумерный ее стереон, показанный штриховкой, входит $\frac{1}{8}$ «атома» Na и $\frac{1}{8}$ «атома» Cl. Для трехмерного случая стереон структуры NaCl выглядит так, как это показано на рис. 112, б, объем его составляет $\frac{1}{192}$ часть ячейки, и он содержит $\frac{1}{48}$ «атома» Na и $\frac{1}{48}$ «атома» Cl. Стереоны, как это им и положено, все одинаковы и одинаково уложены друг относительно друга, но физического смысла в таком делении пространства кристалла не видно.

Еще большие затруднения и неоднозначности возникают при рассмотрении сложных структур неорганических соединений, содержащих в ячейке, а значит и в асимметричной области, большое число атомов, занимающих несколько различных правильных систем точек.

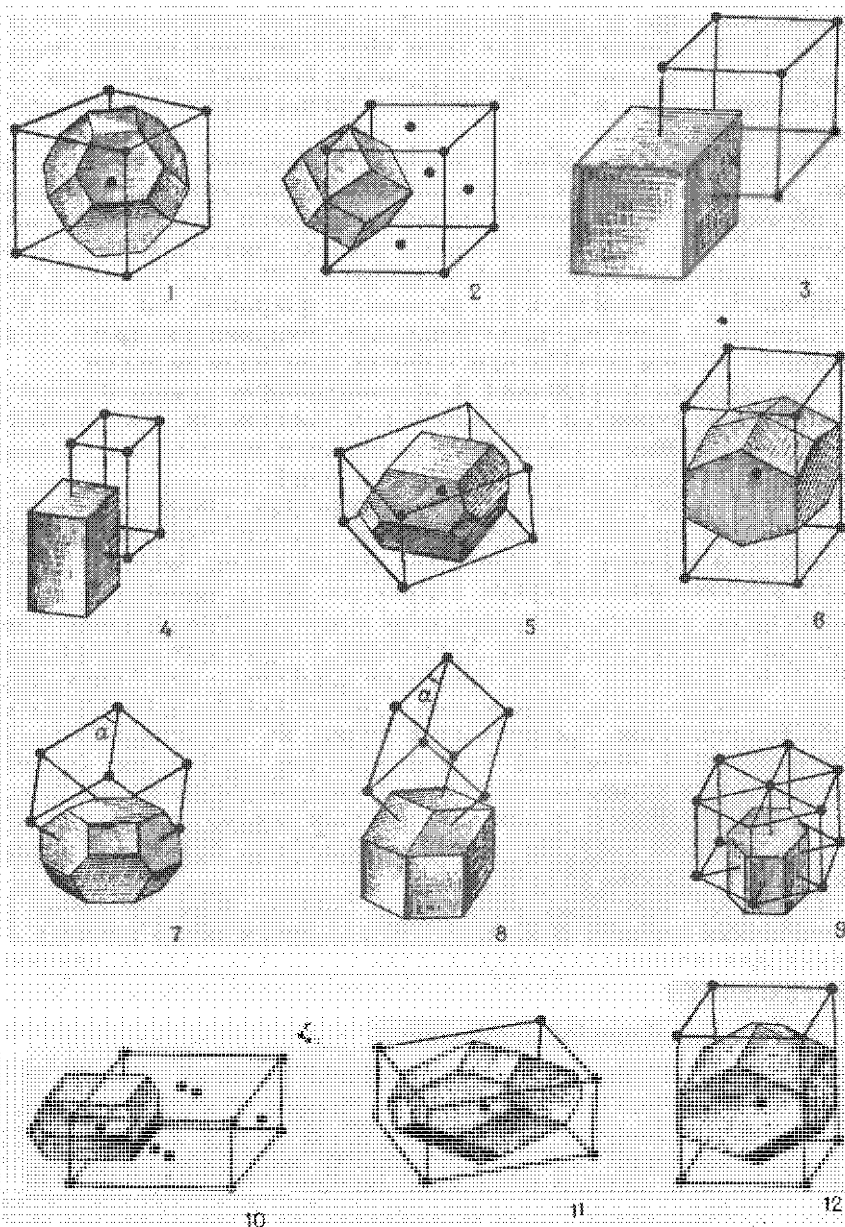
Предположим, что мы уже знаем структуру. Даже если мы и выбрали в ней каким-то способом геометрический стереон, содержащий «формульную химическую единицу» (а выбор его, как мы знаем, часто неоднозначен), то, как и в случае молекулярных структур с двумя молекулами в асимметричной области, энергия взаимодействия атомов внутри стереона такая же, как и атомов соседних стереонов. Равновесие в структуре устанавливается не за счет взаимодействия между «готовыми блоками» — их просто нет, а за счет взаимодействия коллектива атомов в целом, как это рассматривалось в гл. I. 8.15. **Неприводимые представления групп Φ .** Федоровские группы содержат сведения о геометрии кристаллической структуры. Возможности их использования расширяются с помощью теории неприводимых представлений. Это позволяет решать задачи, касающиеся динамики решетки, ее электронной и магнитной структур, фазовых переходов, физических свойств и т. п. Остановимся кратко на этом вопросе.

Структура кристалла может быть описана периодическими функциями (с периодами решетки $\mathbf{a}_j$), так что при переносе любой вектор $\mathbf{r}$ переходит в вектор вида $\mathbf{r} + \mathbf{a}_j$ или в общем случае $\mathbf{r} + \mathbf{t}$. (91). Неприводимое представление группы Φ поэтому может быть осуществлено функциями вида

$$\psi_j(\mathbf{r}) = u_{jn}(\mathbf{r}) \exp i\mathbf{H}\mathbf{r}, \quad (102)$$

где $\mathbf{H}$ — так называемый вектор обратной решетки (см. гл. III, п. 4.3). Поворотным (обоюго рода) операциям группы Φ в физическом пространстве соответствуют повороты векторов $\mathbf{H}$ в $\mathbf{H}'$, $\mathbf{H}''$ и т. д. в обратном пространстве, и в общем виде для симметричных групп Φ выражение (102) переходит в соответствующую линейную комбинацию ψ , как в (86). Тем самым неприводимые представления групп Φ_c связываются с таковыми для групп K . Для несимметричных групп Φ_c уже приходится принимать во внимание не только переносы $\mathbf{a}_j$, но и трансляционные компоненты $\mathbf{a}_j/p$ винтовых поворотов и скользящих отражений.

В качестве примера возможностей, заложенных в использовании представлений групп Φ , укажем на теорию фазовых переходов второго рода. В отличие от фазовых переходов первого рода, когда происходит существенная перестройка атомов и изменение некоторых свойств скачком, а симметрия новой фазы может быть не связана с симметрией исходной, при фазовых переходах второго рода имеют место небольшие смещения атомов (как, например, в ти-



Р и с. 111

Двадцать четыре сорта многогранников-параллелепипедов, заполняющих пространство без промежутков, и соответствующих им решеток.

1—3 — кубические;

4—6 — тетрагональные;

7, 8 — ромбоэдрические;

9 — гексагональные.

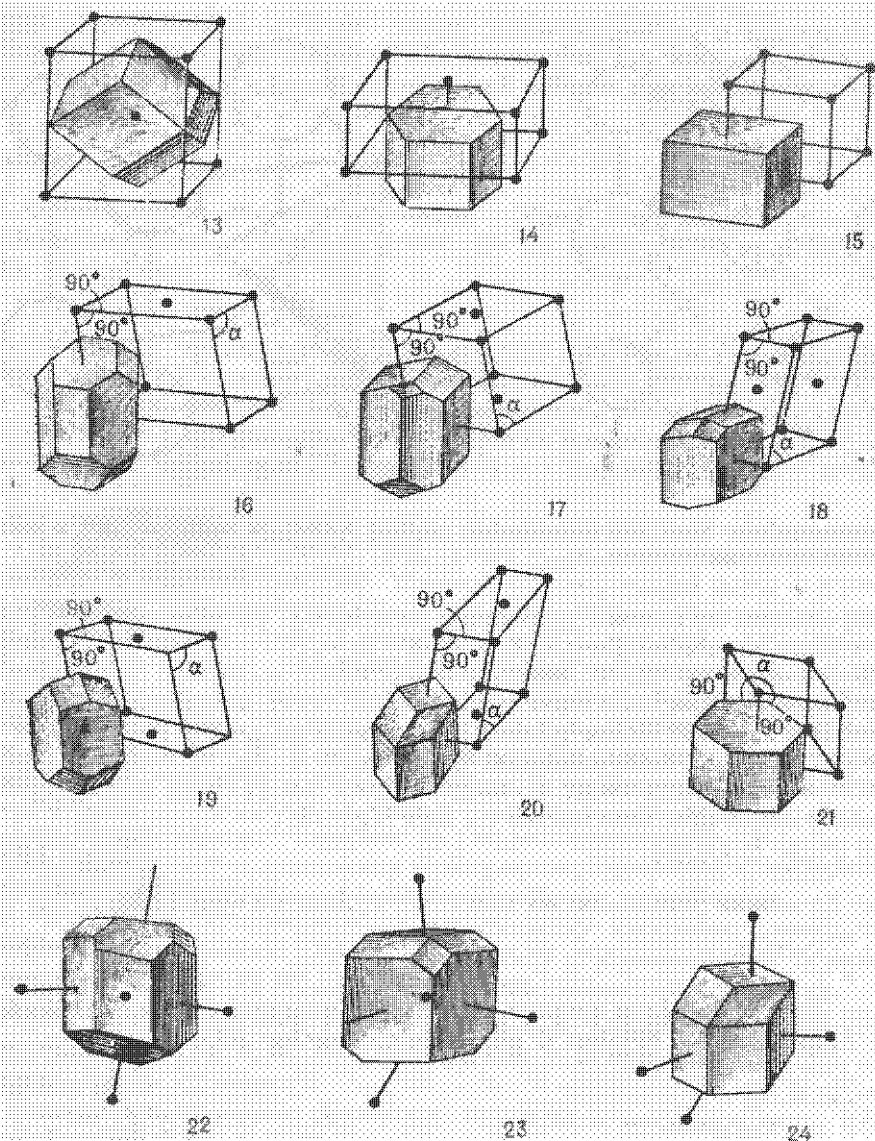


Рис. 111

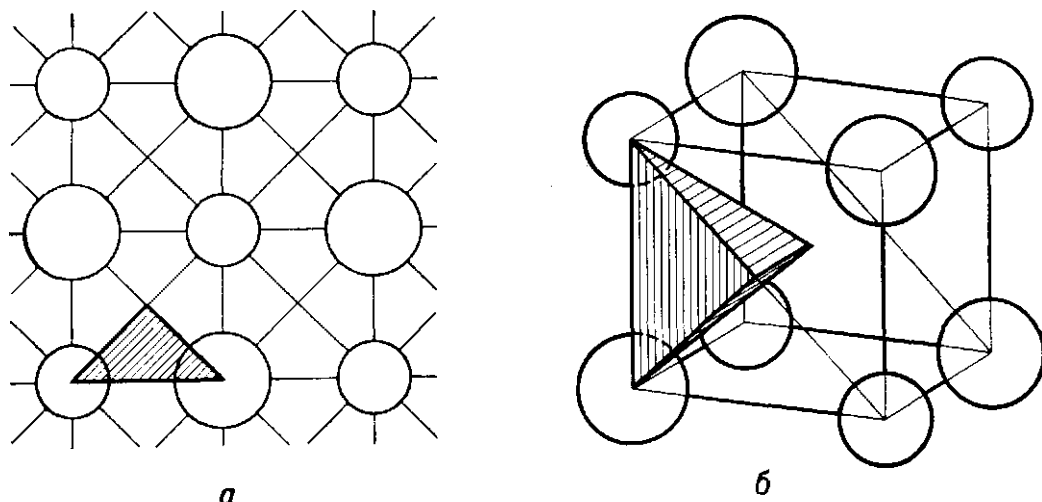
Продолжение

16—15 — ромбические;

16—21 — моноклинные;

22—24 — триклинные

(Делонс и др., 1974)



Р и с. 112

Двумерная структура типа NaCl (а) и расположение стереона трехмерной структуры NaCl в одной восьмой части элементарной ячейки (б)

танате бария) или остановка «вращения» некоторых атомных группировок (например NH_4 в хлористом аммонии), а свойства кристалла меняются непрерывно. Но симметрия не может меняться «постепенно» — она или та, или иная, и в точке фазового перехода второго рода она меняется, следовательно, скачком. При этом Φ_1 менее симметричной (низкотемпературной) фазы является подгруппой группы Φ более симметричной фазы $\Phi \supseteq \Phi_1$, т. е. при фазовом переходе Φ «теряет» часть своих элементов. При этом функции ρ , описывающие строение обеих фаз, отличаются на некоторое $\Delta\rho$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}). \quad (103)$$

Функцию $\Delta\rho$ можно разложить по базисным функциям вида (102):

$$\Delta\rho = \sum_{n,i} c_i n \psi_i^n(\mathbf{r}). \quad (104)$$

Однако фазовый переход второго рода связав только с одним из n неприводимых представлений группы Φ высокосимметричной фазы:

$$\Delta\rho = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (105)$$

Таким образом, рассмотрение только на основе симметрии и теории представлений уже во многом определяет физику таких превращений, причем, используя этот аппарат, можно вычислять и ряд конкретных физических и термодинамических характеристик.

Другой путь расширения возможностей, заложенных в пространственных группах, — это их обобщение с помощью понятий антисимметрии и цветной симметрии (см. § 9, а также т. 2, гл. IV).

Заканчивая изложение свойств пространственных групп симметрии кристаллов, отметим следующее. Эти группы описывают среднее во времени строение кристаллической решетки и уже в этом своем аспекте находят широчайшее применение в структурном анализе кристаллов и физике твердого тела. Дополнительные возможности, заложенные в теории пространственных

групп, реализуются с помощью теории представлений и расширения групп на основе введения негеометрических характеристик. Весь этот аппарат широко используется в различных вопросах физики кристаллического состояния.

9. Обобщенная симметрия¹

9.1. О расширении понятия симметрии. Общее определение симметрии — это инвариантность объекта F , равенство его самому себе, при преобразованиях g_i группы G (1), (2)

$$g_i [x] = x', \quad F(x') = F(x).$$

Определяя так симметрию, мы говорили выше и о том, что свойство объектов иметь ту или иную симметрию есть свойство относительное. Эта относительность может проявляться как в определении того, что такое операция симметрии (1), так и в определении самого понятия равенства объекта (а значит, и равенства его частей) себе (2), причем обе эти стороны могут быть взаимосвязаны.

Мы рассматривали группы симметрии пространства с числом измерений $m = 1, 2, 3$, главным образом трехмерные группы, и изометрические преобразования g , удовлетворяющие условию (9) сохранения длин и углов. Это условие может быть изменено как в рамках евклидова пространства, так и вне этих рамок, и тогда возникает иная симметрия. С другой стороны, для описания свойств физических объектов в трехмерном пространстве может оказаться недостаточным признак только геометрического равенства и можно вводить дополнительные (четвертую, пятую и т. д.) негеометрические переменные, которые могут быть непрерывными или дискретными и принимать конечное или бесконечное число значений. Формально это можно описывать как переход в пространство с числом измерений более трех.

Так, естественным обобщением трехмерной изометрической симметрии является переход в четырехмерное пространство, например в четырехмерное евклидово пространство, в котором все четыре переменные равноценны. При переходе к четырехмерному пространству наглядные геометрические построения невозможны. Однако, поскольку n -периодические группы пространства m измерений G_n^m характеризуются своими проекциями $(m - 1)$ -измерений, а все G_n^3 группы известны, можно с их помощью строить группы симметрии G_n^4 . Так, кристаллографических точечных групп $G_0^4 227$, а «федоровских» групп $G_1^4 4783$.

Понятие классической симметрии может быть модифицировано и за счет приближенного выполнения как условия (1), так и условия (2) или обоих условий. Так возникают различные «статистические» симметрии, находящие применение при описании нарушений структуры кристаллов и при анализе систем, менее упорядоченных, чем кристаллы.

9.2. Антисимметрия и цветная симметрия. В кристаллографии и физике оказались важными группы, в которых три переменные остаются геометрическими координатами пространства, а четвертая имеет иной физический смысл. Такой переменной могут быть время или физические величины, с ним связанные, фаза волновой функции, в обратном пространстве — фаза комплексной функции. Дискретной четвертой переменной могут быть спин, знак заряда и т. п. Такого рода обобщения симметрии называют антисимметрией и

¹ Параграф написан при участии В. А. Концака.

Рис. 113

Примеры двумерных групп антисимметрии

a, b — группы типа $G_2^{2,1}$, интерпретируемые как двумерные группы антисимметрии $G_2^{2,1}$ (расположенные в одной плоскости треугольные знаки двой цвет (знак) при некоторых операциях $g \in G_2^{2,1}$).

γ — «серая» группа, совмещающая фигуры противоположные знаки (цвет).

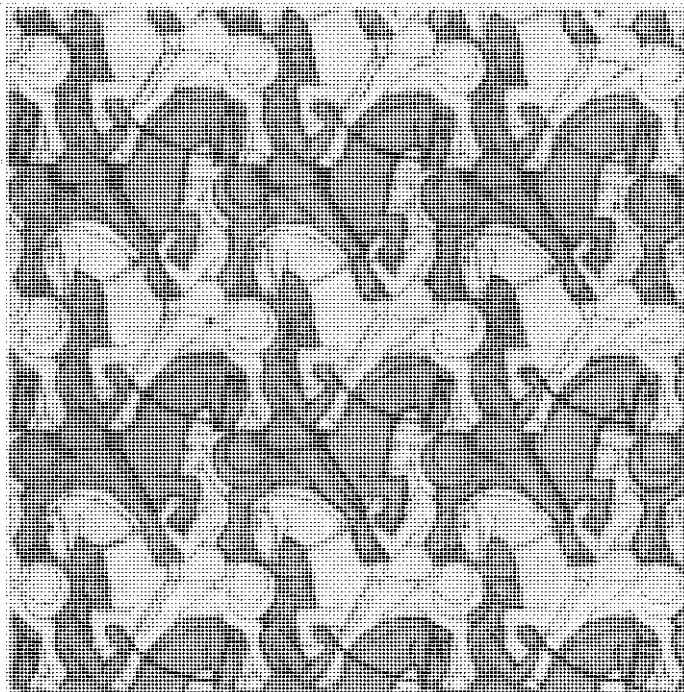
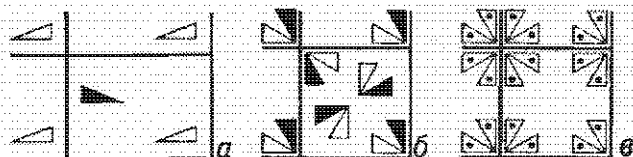


Рис. 114

Рисунок, описываемый группой антисимметрии γv (Масгантасу, 1963)

цветной симметрией, они были предложены и развиты в работах Г. Хесля, А. В. Шубникова, Н. В. Белова, А. М. Заморзаева, В. А. Концака и др.

Чтобы выяснить суть антисимметрии, рассмотрим в качестве примера проекцию групп слоев G_2^1 (см. рис. 85) на плоскость X_1, X_2 вдоль оси X_3 , что дает, как нам известно, 17 плоских групп G_2^1 (см. рис. 78). Отметим, что те из групп G_2^1 , которые преобразуют (вместе с преобразованием x_1, x_2 или без него) третью координату, меняют любое ее значение x_3 на $-x_3$, и никак иначе. На рис. 113, a, b приведены примеры таких групп.

Мы можем теперь рассматривать такие группы как двумерные $G_2^{2,1}$ (две переменные по-прежнему имеют смысл двух геометрических координат), но каждая геометрическая точка x_1, x_2 имеет при этом признак, «нагрузку» x_3 , принимающую всего два дискретных противоположных значения. Удобнее всего условиться, что эти значения $x_3 = +1, x_3 = -1$, они «антиправильны». Для наглядности этот признак можно интерпретировать как «цвет» точек x_1, x_2 : «белый» (+1) или «черный» (-1). При операциях, совмещающих x_3 с x_3 при равных x_1, x_2 , получаются «серые» точки (рис. 113, γ).

В результате при проектировании тех из 80 групп G_2^1 , в которых осуществлялось преобразование x_3 с одновременным изменением x_1 и x_2 , получаются

группы плоской антисимметрии $G_2^{2,1}$, число их 46 (см. рис. 85). Если учесть еще «серые» или нейтральные плоские группы (x_3 проектируются в x_3 при совпадении x_1, x_2) — их 17, а также! одноцветные (операции изменения x_3 в x_3' отсутствуют) — их также 17, то число плоских групп $G_2^{2,1}$ и группы G_2^3 совпадает — их 80. На рис. 114 показан антисимметричный рисунок Эшера «всадники», описываемый группой рис. 113, а.

Негесметрический признак точки может принимать не два, а большее число дискретных значений. Спроектируем на двумерную плоскость те пространственные группы G_3^3 , в которых координата x_3 принимает вследствие наличия вилловых осей $3_1, 4_1, 6_1$ соответственно 3, 4, 6 дискретных значений, и будем интерпретировать эти значения как «нагрузку» данной точки x_1, x_2 . Так получится не двузначная (черно-белая) симметрия, а многозначная — 3, 4, 6-«цветная». Примеры таких цветных групп $G_2^{2,(p)}$ (их 15) даны на рис. 115.

Теория групп антисимметрии и цветной симметрии может строиться несколькими путями. Один из них мы видели: если известны группы высшей размерности G_n^m , можно рассматривать их проекции G_n^{m-1} вдоль переменной, которая принимает конечное число значений.

Другой путь состоит, наоборот, в повышении порядка геометрической группы G_n^m путем введения новых операций группы P , действующих в пространстве физических переменных, и образования прямого произведения

$$P \otimes G = \{p_1, \dots, p_k\} \{g_1, \dots, g_n\} = \{p_1 g_1, \dots, p_1 g_n, \dots, p_k g_1, \dots, p_k g_n\} = G^{(p)}. \quad (106)$$

Эта группа есть множество бинарных элементов (конечное или бесконечное), в котором введена групповая операция $p_i g_j \cdot p_k g_l = p_i p_k g_j g_l$ и выполняются все групповые аксиомы. С этим связан и путь получения новых обобщенных групп на основе теории представлений. Еще один способ образования новых групп из P и G — это так называемое их сплетение

$$P \otimes G = \bigotimes_n P \otimes G = G^{(w)}, \quad (107)$$

где $\bigotimes_n$ означает многократное произведение P на себя.

Группы антисимметрии в пространстве m измерений будем обозначать как $G_n^{m,1}$ группы, единица в верхнем индексе указывает, что есть одна, добавочная к m антисимметричная переменная, цветные группы — как $G_n^{m,(p)}$ или $G_n^{m,(w)}$. Кристаллографические точечные группы антисимметрии обозначим символом K' (штрих — признак антисимметричности группы или операции), цветные группы — $K^{(p)}$. Возможны группы не с одной антисимметричной переменной, а с l такими переменными, их обозначим $G_n^{m,l}$ (l -кратная антисимметрия)¹.

9.3. Точечные группы антисимметрии. Введем в трехмерном пространстве четвертую «антисимметричную» переменную $x_4 = \pm 1$. Операция изменения лишь этой переменной $g[x_4] = x_4$ называется операцией антиотожествления и обозначается $1'$, причем $(1')^2 = 1$. В антисимметрии имеются четыре вида равенства между геометрически равными объектами: отождествление, зеркальное равенство, антиотождествление, зеркальное антиравенство. Эти

¹ Группы антисимметрии еще обозначают $G_n^{m,1}$, для них и цветных групп распространены также обозначения вида $G_{m,n}^q$, в которых индекс m (размерность пространства) переносится вниз, а индекс n (число переменных) — вверх, а индекс q характеризует ту или иную обобщенную симметрию.

виды равенства иллюстрируются рис. 116. Обычная операция — отражение m меняет хиральность перчатки — превращает правую в левую, операции антиотождествления $1'$ соответствует перемена цвета, а отражение с переменной цвета $m1' = m'$ меняет сразу и хиральность, и цвет перчатки. Из любой операции симметрии g_i в трехмерном пространстве таким образом можно построить «антиоперацию» $g'_i = g_i 1'$. Операции антисимметрии в трехмерном пространстве действуют на координаты точки $x(x_1, x_2, x_3, x_4)$ так:

$$g'_i[x_1 x_2 x_3 x_4] = [g_i(x_1 x_2 x_3), I'(x_4)]; x_4 = \pm 1; I'(x_4) = -x_4. \quad (108)$$

Матрица точечных преобразований антисимметрии — собственных и несобственных вращений и антивращений — имеет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{pmatrix}, \quad |a_{ij}| = \pm 1, \quad (109)$$

$$a_{44} = \begin{cases} +1 & \text{для операций } g, \\ -1 & \text{для операций } g'. \end{cases}$$

Функция F в четырехмерном пространстве переменных (108) инвариантна (2) к преобразованиям симметрии, но, рассматриваемая в трехмерном пространстве, она при этих преобразованиях меняет знаки своих частей — является антисимметричной.

Мы видим, что условие равенства $F(x) = F(x')$ в пространстве m измерений при переходе к $(m-1)$ измерению может породить новые условия связи $F(x_{(m-1)})$ и $F(x'_{(m-1)})$, которые не сводятся к равенству после преобразования, а приводят к «антиравенству» или «цветному» равенству. Это расширяет само понятие «симметрического» равенства.

Аналогично обычным элементам симметрии можно ввести элементы антисимметрии, каждый из которых одновременно с присущим ему геометрическим действием осуществляет изменение знака четвертой переменной. Группы антисимметрии состоят как из операций (обладают элементами) обычной симметрии, так и антисимметрии. Операции и элементы антисимметрии обозначают так же, как и обычные, но со штрихом: $m', N', \bar{N}'$. Изображать эти элементы удобно другим цветом (рис. 117).

Старшие точечные группы K' можно получить по способу (106), образовав прямое произведение группы $K = \{\dots k_i \dots\}$ и группы $1' = \{1, 1'\}$:

$$K \otimes 1' = \{k_1, \dots, k_n, k'_1, \dots, k'_n\}. \quad (110)$$

Отбирая нетривиальные подгруппы $K' \subset K \otimes 1'$, не содержащие операции антиотождествления $1'$, получаем 58 черно-белых точечных групп антисимметрии. Групп, содержащих $1'$ — серых (нейтральных), будет столько же, сколько групп K — 32. Столько же будет и одноцветных групп, не содержащих k'_i , естественно, что они совпадают с K . Всех этих групп вместе 122. На рис. 117 показаны стереографические проекции, а на рис. 118 — фигуры и многогранники, иллюстрирующие некоторые точечные группы антисимметрии K' .

Нужно отметить, что группы антисимметрии и цветной симметрии в известном смысле уже содержатся внутри групп обычной симметрии, что можно выяснить с помощью неприводимых представлений. Рассмотрим в качестве



Р и с. 116

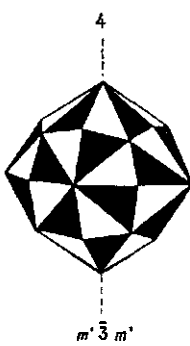
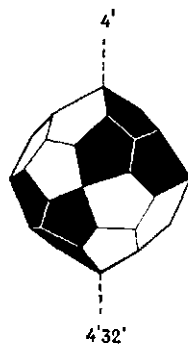
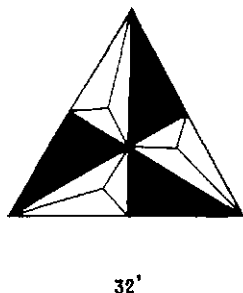
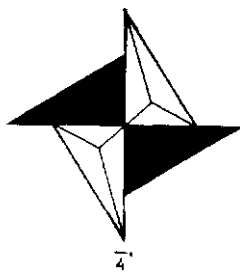
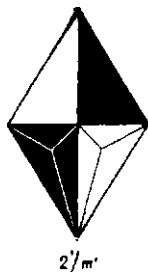
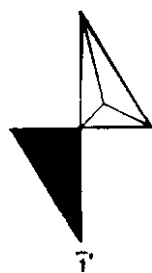
Четыре перчатки, иллюстрирующие четыре вида равенства в случае антисимметрии:

$a = a, b = b, \dots$ — отождествление;

$a - b, a - г$ — зеркальное равенство;

$a - в, б - г$ — антиотождествление;

$a - г, б - в$ — зеркальное антиравенство



Р и с. 118

Примеры антисимметричных фигур и многогранников (Шубников, 1951)

примера точечную группу $K mm2 = C_{2v}$. Возьмем асимметричную фигуру (функцию) f_1 и с помощью операций группы $K = \{1, 2, m_x, m_y\}$ построим из нее симметрично равные f_1 части f_2, f_3, f_4 (рис. 119). Сумма $F_1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$ будет функцией с симметрией $mm2$, удовлетворяющей условию (2). Таблица неприводимых представлений группы $mm2$ (см. табл. 8) такова:

Γ_j	1	2	m_x	m_y
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

Мы видим, что симметричная функция F_1 преобразуется в себя по первому, единичному, представлению, чему соответствуют положительные знаки ее частей f_i (рис. 119, а). Но другие представления дают иные возможности: умножая f_1 на соответствующие знаки в Γ_2, Γ_3 и Γ_4 , получаем антисимметричные функции $F_2 = f_1 + f_2 - f_3 - f_4$, $F_3 = f_1 - f_2 + f_3 - f_4$, $F_4 = f_1 - f_2 - f_3 + f_4$ соответственно рис. 119, б, в, г. Функции F_2 и F_4 в смысле группы антисимметрии совпадают и определяют группу $K' = mm'2'$, функция

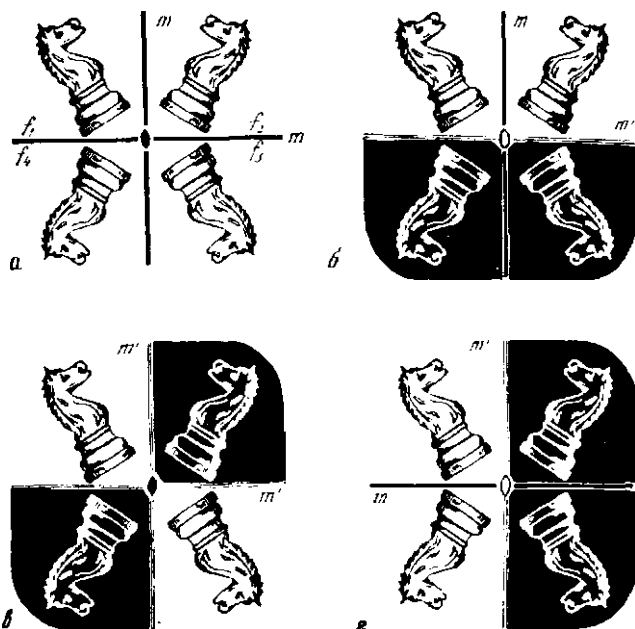


Рис. 119
Получение и связь групп $mm2$ (а), $mm'2'$ (б, в), $m'm'2$ (г) на основе неприводимых представлений (знаки частей фигуры f_1, f_2, f_3 и f_4 соответствуют знакам разных представлений группы $mm2$)

F_3 , преобразуемая по Γ_3 , определяет группу $m'm'2$. Так и в общем случае можно найти для любой группы K такие функции F , которые при операции $k_i \in K$ умножаются на характеры $\chi(k_i)$ одномерных представлений. Таким образом, одномерные действительные представления Γ_K групп K генерируют группы K' антисимметрии и непосредственно указывают их структуру (Инденбом, 1959). 58 неэквивалентных одномерных действительных представлений групп K (из 73 с точностью до выбора осей) и соответствуют 58 черно-белым группам K . Из этого рассмотрения также ясно, что абстрактно группы K' неотличимы от соответствующих K , так как K' имеют те же представления,

Таблица 13. 90 группы антисимметрии K'

Триклинные	$m'm'2$	$42'2'$	Тригональные	$6/m1'$	$6'/m'm'm$
1'	$mm'2'$	$4mm1'$	$31'=3'$	$6/m'$	$6'/m'm'm'$
11'	$mmm1'$	$4m'm'$	31'	$6'/m'$	$6'/m'mm$
1'	$m'm'm'$	$4'mm'$	3'	$6'/m$	$6'/mm'm'$
Моноклинные	mmm'	$42m1'$	321'	6221'	Кубические
21'	$m'm'm$	$42'm'$	32'	62'2'	231'
2'	Тетрагональные	$4'2m'$	3m1'	6'2'2	$m31'$
$m1'$		$4'2'm$	3m'	$6mm1'$	$m'3'$
m'		$4/mmm1'$	3m1'	$6m'm'$	4321'
2/m1'		$4/m'm'm'$	3m'	$6'mm'$	4'32'
2/m'	4'	$4/m'mm$	3'm'	$6m21'$	$43m1'$
2'/m	$4, m1'$	$4'/mm'm'$	3'm	$6'm'2'$	$4'3m'$
2', m'	$4/m'$	$4'/m'm'm$	Гексагональные	$6'm'2$	$m'3'm1'$
Ромбические	$4'/m'$	$4/m'm'm'$	61'	$6'm'2$	$m'3m'$
	$4'/m$		6'	$6/mmm1'$	$m'3'm$
	2221'		61'	$6'/mmm'$	$m3m'$
	2'2'2		6'		
$mm21'$	$4'22'$				

что и K . — и те и другие сводятся к 18 абстрактным группам $\mathfrak{K}$ (табл. 7). В табл. 13 дан список точечных групп антисимметрии K' .

Симметрию K' имеют, например, волновые функции атомов и молекул, преобразующиеся по соответствующим представлениям (см. т. 2, рис. 3 и 22); группы K' являются точечными группами магнитной симметрии тех кристаллов, в которых вектор намагниченности может принимать два значения; группами K' описывается также точечная симметрия обратного пространства с учетом фаз.

9.4. Точечные группы цветной симметрии. Дискретной негеометрической переменной x_4 в трехмерном пространстве можно приписать не два, как в случае антисимметрии, а несколько значений. Так возникает цветная (многоцветная) симметрия, предложенная Н. В. Беловым. При построении составных цветных групп (106) следует иметь в виду соответствие кратности групповых операций геометрической группы G и кратности «цветов» в группе P . Точечные группы $K^{(p)}$ можно найти и исходя из представлений групп K , а именно, рассматривая те из них, которые имеют комплексные характеры $\chi = \pm i$, $\varepsilon = \exp(-2\pi i/3)$, $\omega = \exp(-2\pi i/6)$. Так, аналогично проведенному выше рассмотрению соответственно 18 комплексно-сопряженным представлениям точечных групп K (см. табл. 8) получаются 18 циклических групп $K^{(p)}$. В них «цветная» переменная принимает 3, 4 или 6 значений, и им можно приписать свой «цвет», указывая последовательность значений $x_4^1 \dots x_4^{(p)}$. «Цветные» многогранники, соответствующие некоторым группам $K^{(p)}$, показаны на рис. 120. Точечные группы $K^{(p)}$ можно использовать, например, для описания магнитной, реальной гранной и секториальной структуры монокристаллов.

На основе метода расширения групп, включая в обобщение точечной симметрии и антисимметрию, и цветную симметрию, с помощью групп подстановок можно получить цветные группы с кристаллографическими числами значений цветной переменной до 48. Эти группы $K^{(p)}$ строятся по алгоритму $K^{(p)} \rightarrow P \leftrightarrow K/H$, где $H \subseteq K$ — инвариантная классическая подгруппа группы K индекса p . Число таких групп равно 81 или 134 (в последнем случае — с учетом цветного энантиоморфизма). Они изоморфны соответствующим группам K .

Кроме описанных групп существуют точечные цветные группы Ван-дер-Вардена и Буркхарда $K_{WB}^{(p)}$ и изоморфные им группы Виттке — Гарридо $K_{WG}^{(w)}$, выводимые по законам прямого произведения (106) или сплетения (107).

В объекте, описываемом цветной группой $K_{WB}^{(p)}$, можно выделить совокупность точек одного цвета (домен), всего p доменов различного цвета. У групп $K_{WB}^{(p)}$ есть неинвариантная подгруппа $H_i^{(p)} \subseteq K_{WB}^{(p)}$, сохраняющая фиксированный i -й цвет, т. е. описывающая домен, и инвариантная (классическая) подгруппа H , являющаяся пересечением всех сопряженных $H_i^{(p)}$. Группы $K_{WG}^{(w)}$ получаются заменой некоторых цветных элементов классическими таким образом, что одна из $H_i^{(p)}$ переходит в $H_i \leftrightarrow H_i^{(p)}$.

Существуют также некристаллографические точечные цветные группы указанных выше типов, в том числе икосаэдрические, где число цветов может быть кратным 5.

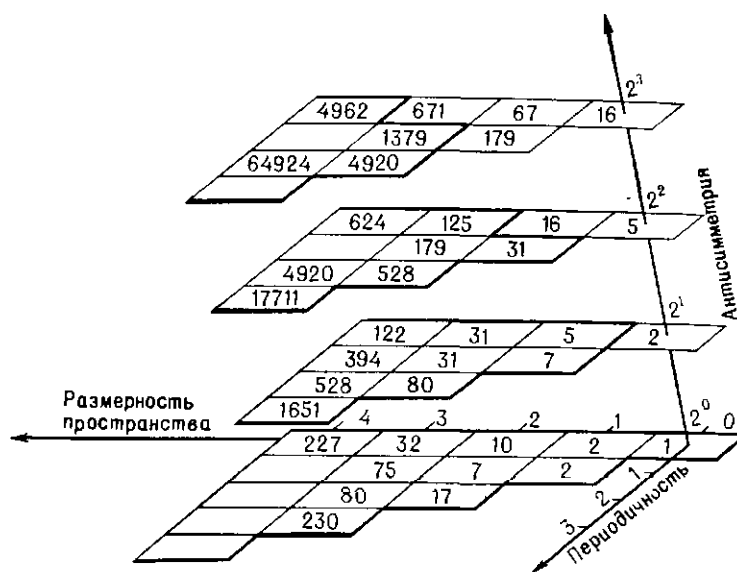
Распределение групп антисимметрии цветных групп всех типов по числу цветов p представлено в табл. 14.

Цветная группа может быть записана символом $K^{(p)} (H_i | H)$. С помощью такой символики можно анализировать хиральность этих групп. Если H

Р и с. 121

Число групп симметрии и кратной антисимметрии и их соподчинение

2^0 — классические группы,
 2^1 — группы антисимметрии,
 2^2 — двукратной и 2^3 — трехкратной антисимметрии



хиральна, то хиральна и соответствующая цветная группа. Если $K^{(p)}$ хиральна, но H не хиральна, то возникает «цветная хиральность» — отражение в «цветном зеркале» с попарной переменной цветов.

Таблица 14. Число кристаллографических точечных групп обобщенной симметрии

p	$K^{(p)}$	$K_{WB}^{(p)}, K_{WG}^{(w)}$	p	$K^{(p)}$	$K_{WB}^{(p)}, K_{WG}^{(w)}$
2	58	—	12	11	16
3	7	10	16	1	1
4	30	11	24	5	4
6	17	23	48	1	—
8	9	8	Всего	53–81	73

Некристаллографические $G_0^3 \neq K$ и предельные трехмерные точечные группы также допускают «антисимметричное» и «цветное» обобщение. В предельных группах (см. рис. 71) могут быть асимметричными только генераторы m' и $2'$, но не оси ∞ . Таких групп семь: ∞/m' , $\infty 2' 2'$, $\infty m' m'$, $\infty/m' m m$, $\infty/m m m'$, $\infty/m' m' m'$, $\infty \infty m'$. Цветных предельных групп — бесконечное множество, и ось ∞ сама может быть цветной (бесконечного количества цветов) осью $\infty^{(p)}$.

9.5. Пространственные и иные группы антисимметрии и цветной симметрии. Аналогично точечным группам K' и $K^{(p)}$ можно строить группы антисимметрии, кратной антисимметрии и цветной симметрии, соответствующие разным типам групп G_n^m — групп слоев, стержней, лент и т. п. С описания двумерных групп $G_2^{2,1}$ и $G_2^{2,(p)}$ мы и начали изложение идей обобщенной симметрии. Схема соподчинения групп симметрии и кратной антисимметрии $G_n^{m,l}$ дана на рис. 121. Видно, что с возрастанием l число группы увеличивается очень быстро. То же относится к классическим группам. При увеличении

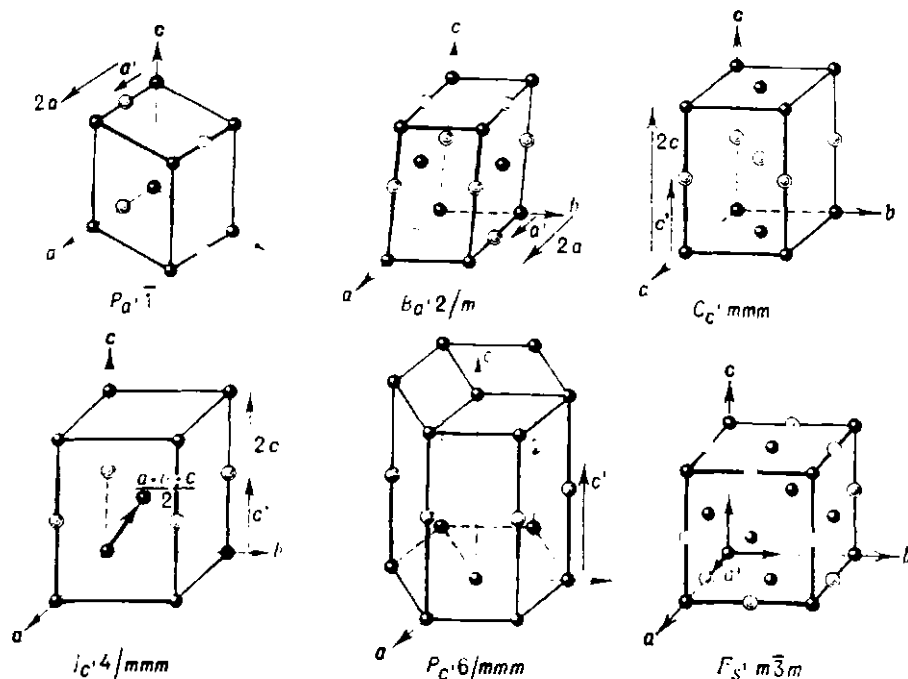


Рис. 122
Некоторые антисимметричные группы Браве

размерности пространства $m = 2, 3, 4$: точечных групп соответственно 10, 32, 227, Браве — 5, 14, 64, федоровских — 17, 230, 4783.

Рассмотрим пространственные группы антисимметрии $G_3^{3,1} \equiv \Phi' \equiv III$ — «шубниковские».

Поскольку в них есть операция антиотображения $1'$, возникает и операция антипереносов $t' = t1'$. Кроме 14 обычных трансляционных групп Браве здесь существует еще 14 групп антипереносов и 22 комбинированные группы переносов и антипереносов (всего 50), последние обозначаются как обычные группы, но с индексом антицентрировки, например P , C_4 и т. д. Примеры даны на рис. 122. Группы III обозначаются аналогично обычным пространственным группам, но со штрихами, если соответствующий элемент является антиэлементом, например $Pm'n2_1'$, $R_{142}nt$ и т. д. Их графики удобно давать двумя цветами (рис. 123): черные — элементы симметрии, красные — антисимметрии, антиравные точки имеют разный цвет.

Всего групп III 1651, из них 1191 черно-белая; 674 без антипереносов и 517 с таковыми и по 230 серых и одноцветных. Из условия изоморфизма точечных $K' \leftrightarrow K$ и трансляционных $T' \leftrightarrow T$ групп следует и условие изоморфизма $III = \Phi' \leftrightarrow \Phi$, т. е. абстрактных групп, соответствующих III , 219. Анало-

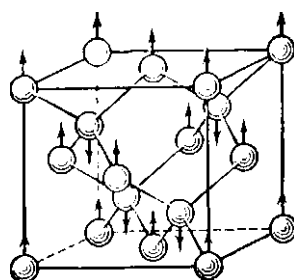


Рис. 124
Структура, описываемая группой антисимметрии
Положение атомов кобальта (А-позиции) в структуре $CoAl_2O_4$ типа шпинели, пространственная группа O_h^- — $Fd\bar{3}m$. Ориентации магнитных моментов (условно обозначенные стрелками) атомов Co противоположны, что описывается группой антисимметрии $III_{227}^{132} \rightarrow Fd\bar{3}m'$

гично изоморфизму $G_2^{2,1} \leftrightarrow G_2^3$ группы четырехмерных трехмерно-периодических слоев изоморфны шубниковским:

$$III \equiv G_3^{3,1} \leftrightarrow G_3^4.$$

Реальной физической функцией, описываемой шубниковскими группами, является, например, пространственное расположение спинов атомов в кристаллах с магнитными свойствами. Среднее во времени распределение электронов и ядер в кристалле любого соединения подчиняется обычной симметрии Φ , но в рамках этой симметрии нет переменной, которая бы описывала ориентацию магнитных моментов. Если магнитный момент может принимать в структуре лишь два значения (параллельные или антипараллельные спины), то магнитная структура однозначно характеризуется одной из групп III (рис. 124). Можно применять антисимметрию и для описания сегнетоэлектрических структур (положительные и отрицательные заряды тех или иных ионов), и для описания структур с «пустыми» или «заполненными» координационными полиэдрами.

Аналогично пространственным группам антисимметрии Φ' можно образовывать пространственные группы цветной симметрии $\Phi^{(p)}$. Могут быть цветные группы $\Phi^{(p)}$ как содержащие цветные трансляционные подгруппы, так и не содержащие их. Так, получается 817 циклических и 2125 нециклических групп, всего 2942 группы. Из них 111 трехцветных, 2170 четырехцветных, 379 шестичетных. Число групп $\Phi^{(p)}$ с большими кратностями цветов неизвестно. Группы $\Phi^{(p)}$, а также так называемые позиционные группы $G_3^{3(w)}$, образуемые по принципу сплетения (107) P и Φ , можно использовать для описания упорядоченных магнитных структур, в которых магнитные моменты атомов принимают не две, а несколько ориентаций (рис. 125). В группах $\Phi^{(p)}$ нагрузки действуют только на функцию спиновой плотности в точках

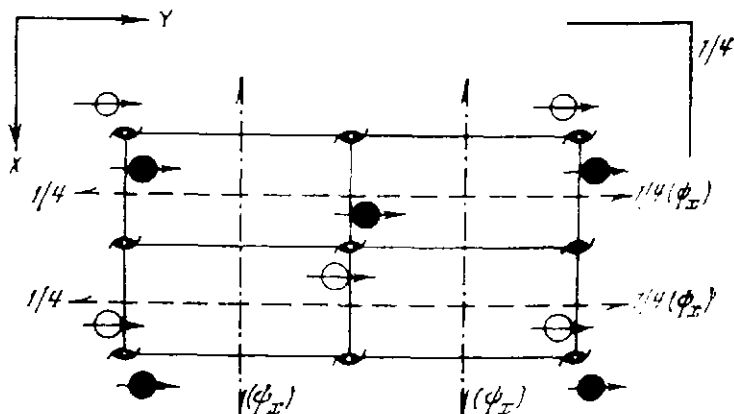
Рис. 125

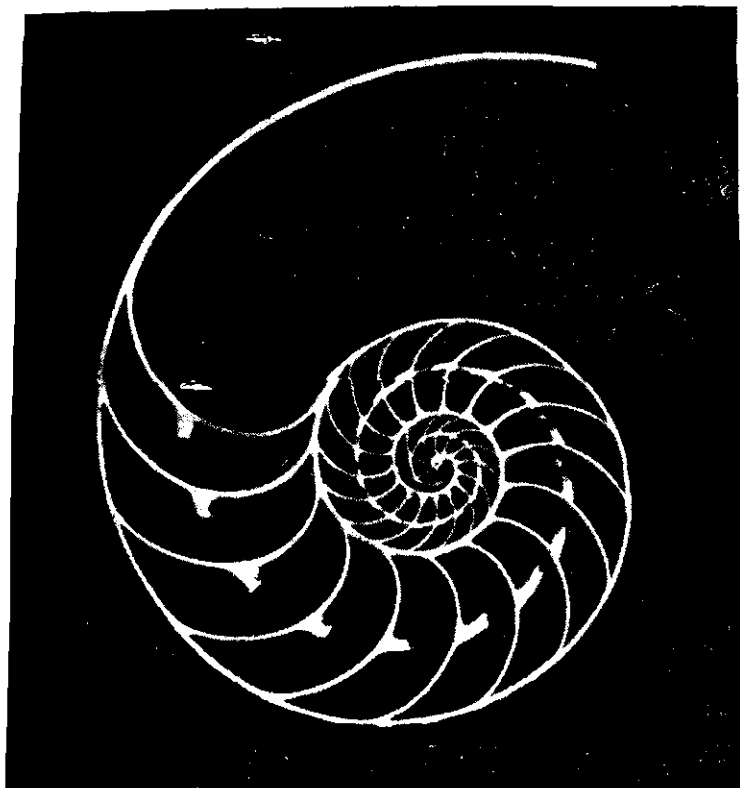
Структура MnP , описываемая группой цветной симметрии ($T < 30^\circ K$)

Черные и светлые кружки — ионы Mn на высоте $z = 1/4$ и $3/4$, стрелки — проекции магнитных моментов, образующих спираль с поворотом вокруг X . Пространственная группа $P_{\frac{21}{b} \frac{21}{n} \frac{21}{m}}$, при учете магнитной структуры операции симметрии получают цветные нагрузки, и группа записывается

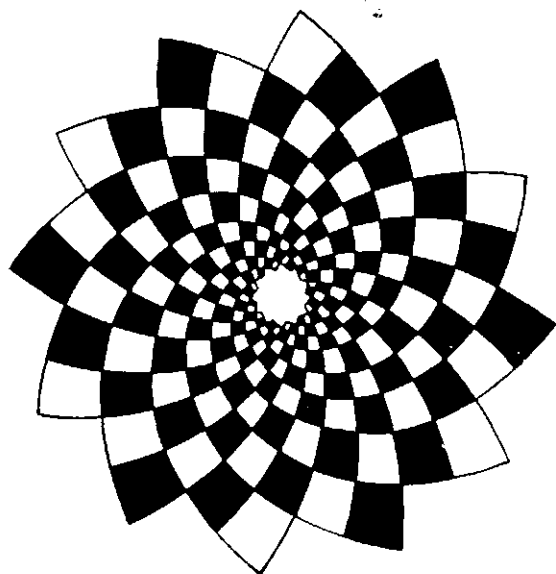
$$\Phi^{(p)} = 1^{2x} \otimes P_a(\psi_x^2) \frac{21^{(\psi_x)}}{b^{(\psi_x)}} \frac{21^{(\psi_x)}}{n^{(\psi_x)}} \frac{21}{m};$$

$a(\psi_x^2)$ означает, что трансляция на вектор a сопровождается поворотом $\psi_x^2 = 2\psi$ магнитного момента вокруг оси X , плоскость скольжения $b\psi_x$ кроме соответствующего переноса производит дополнительный локальный поворот ψ_x (за счет нагрузки ψ_x). Эту структуру можно описать и с помощью группы $\Phi(q)$.





а



б

Р и с. 126

Фигуры с симметрией подобия

а — срез раковины моллюска наутилуса;

б — 24-закладная спираль.

Эту фигуру можно рассматривать и как имеющую элементы антисимметрии (Шубникова, 1960)

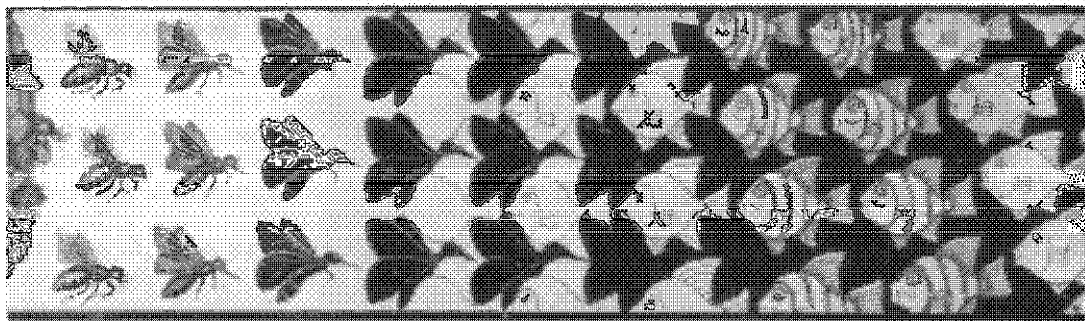


Рис. 127

Рисунок Эшера (фрагмент), иллюстрирующий идею постепенного уменьшения «приблизительного» равенства фигур при трансляционной симметрии (Escher, 1960)

ее определения. Возможно описание магнитных структур позиционными $F^{(n)}$ группами, в которых нагрузки действуют одновременно и на геометрические, и на спиновые переменные. Позиционные цветные группы применимы и для описания распределения дефектов в реальных кристаллах, ими можно описывать также модулированные структуры (см. т. 2, гл. 1, п. 6.5).

9.6. Симметрия подобия. Если при симметрическом преобразовании (1) не требовать выполнения условия изометричности (9) сохранения длин, углов, площадей, объемов, то получим расширение понятия равенства (2).

В симметрии подобия две подобные фигуры принимаются равными. При этом по мере удаления от особой точки или особой оси фигуры пропорционально возрастают расстояния в «равных» частях фигур (рис. 126), операции симметрии автоматически учитывают это возрастание. Соответствующие группы оказываются изоморфными группами G_1^3 .

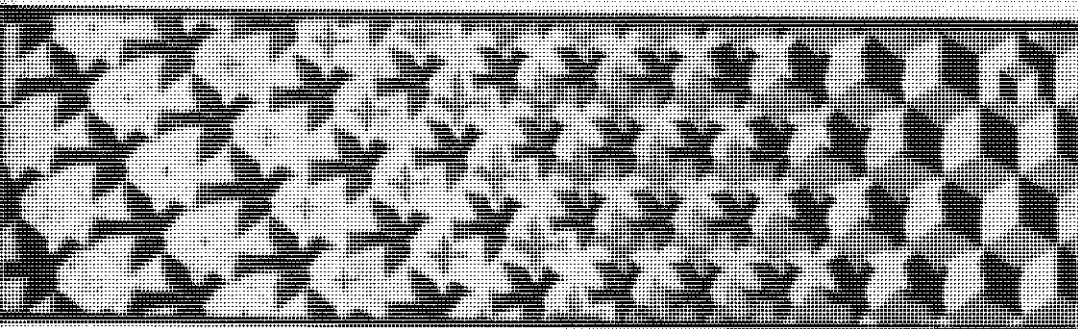
Другая возможность неизометрической симметрии — это «косая» симметрия, описываемая так называемыми группами гомотопии, в которой, например, плоскость m отражает точки не обязательно по перпендикулярной ей прямой. Далее на этом пути можно идти к «криволинейной» симметрии и т. п.

9.7. Частичная симметрия. Можно рассматривать симметрию не по всем, а лишь по части переменных $m' < m$, описывающих объект F . Тогда объект будет симметричным по этим m' переменным и несимметричным или, как говорят, диссимметричным по остальным ($m - m'$) переменным. Эти m' переменных могут быть дискретными, например описывать наличие или отсутствие какого-нибудь признака, или его многозначность. Такого рода подход находит применение в описании структуры некоторых объектов, в частности, объектов живой природы — растений, животных.

9.8. Статистическая симметрия. После преобразования симметрии $g[x] = -x'$ (1) объект F может оказаться не точно (2), а приблизительно (статистически) сходным с собой:

$$F(x') \approx F(x), \quad (111)$$

а мера этого сходства может быть определена количественно. Например,



в разупорядоченной кристаллической структуре, в твердых растворах, часть трансляционно равных атомов (или целых элементарных ячеек) заменяется другими, «приблизительно» равными основным. Можно указать коэффициент заполнения или другие характеристики такого приблизительного равенства. К такого рода обобщениям симметрии относится, например, теория группондов — упорядочно-разупорядоченных структур К. Дорнбергер-Шифф (1969).

Идею постепенного изменения F при трансляционной симметрии иллюстрирует рис. 127.

Неточно (статистически) может выполняться и само симметрическое преобразование (1) $g[x] = x'$. Так, многие полимеры, жидкие кристаллы состоят из строго равных друг другу молекул, т. е. $F(x) = F(x'')$, но значения x'' не точно совпадают с x' , а статистически распределены вокруг этого наиболее вероятного значения согласно некоторой функции, указывающей трансляционные и угловые компоненты вероятного отклонения x'' от x' . Это — другой аспект статистической симметрии.

Имеются объекты, где статистически выполняется и групповое преобразование (1), и условие саморавенства F (2).

Развитие теории симметрии, интенсивно происходящее в последние годы, продолжается. Важный вопрос, который мы не затрагивали в настоящей главе, — это взаимодействие симметрии объектов и среды. С этим мы познакомимся в т. 4.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МНОГОГРАННИКА И РЕШЕТКИ

1. Основные законы геометрической кристаллографии¹

1.1. Связь внутреннего строения и внешней формы кристаллов. Кристаллография как точная наука родилась из изучения внешней формы кристаллов. Наблюдения внешней формы — плоских граней, углов между ними и изучение обнаруживающихся при этом закономерностей привели к однозначному заключению о правильности внутренней структуры — наличию в ней трехмерной периодичности, т. е. кристаллической решетки. Позже кристаллическая решетка была непосредственно выявлена с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Наблюдение и измерение огранения кристаллов, установление законов огранения — предмет так называемой геометрической кристаллографии кристаллического многогранника, главным методом которой является гониометрия (измерение углов между гранями кристаллов). Геометрическая кристаллография решетки изучает ее абсолютные метрические характеристики — периоды повторяемости и углы элементарной ячейки. Одновременно устанавливается и точечная симметрия кристалла. В настоящее время основным методом геометрической кристаллографии является рентгеновский, а гониометрия, игравшая до открытия рентгеновской дифракции ведущую роль, применяется лишь для описания внешней формы кристаллов.

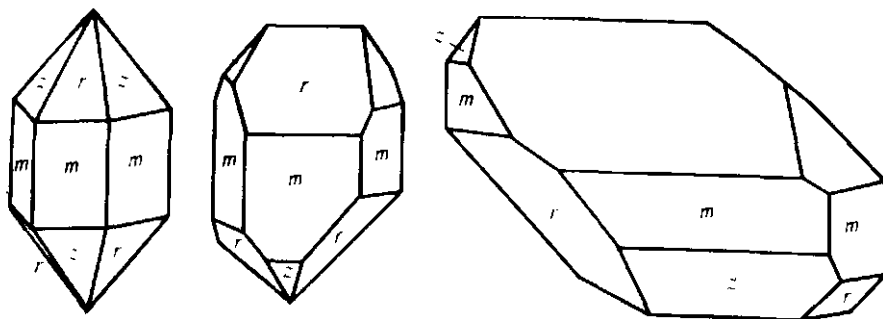
1.2. Законы постоянства углов и рациональных параметров. Решетка. На выросших в определенных условиях природных или синтетических кристаллах наблюдаются хорошо развитые плоские грани и ребра между ними. Наличие граней и ребер и законы их взаимного расположения являются макроскопическими проявлениями существования кристаллической решетки.

Огранение кристаллов характеризуется прежде всего наличием плоских граней. Для многих кристаллов плоскогранность выдерживается весьма строго. В то же время имеются разнообразные типы нарушений плоскогранности реальных кристаллических форм, связанные с дефектами строения и условиями образования кристаллов.

Отметим, что на кристаллических многогранниках наблюдается относительно небольшое число граней. Кристаллы определенного вещества могут иметь различный облик, но, как правило, на них можно выделить грани, встречающиеся часто, и грани, встречающиеся реже.

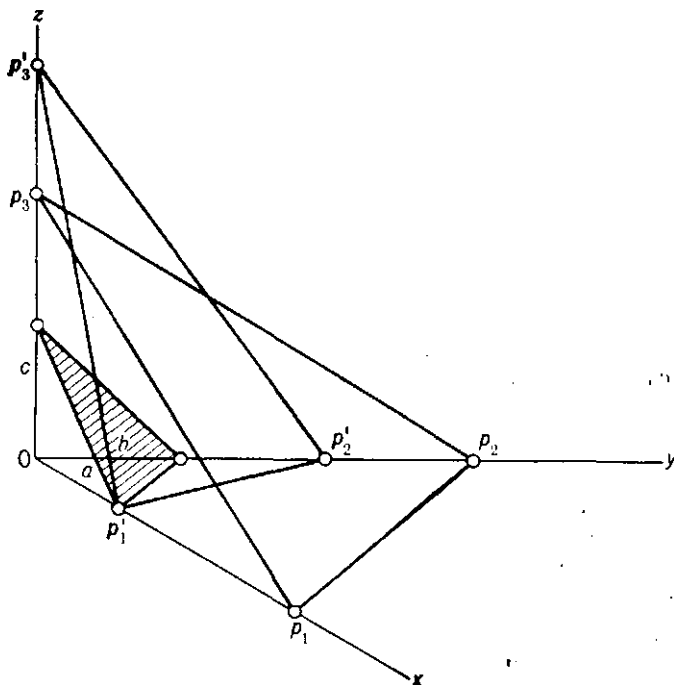
Наличие небольшого числа граней и почти постоянное присутствие некоторых из них на кристаллах послужили основанием для установления первого основного закона геометрической кристаллографии — *закона постоянства углов*. Если взять несколько кристаллов данного вещества, то можно

¹ Параграфы 1—3 написаны совместно с М. О. Клия.



Р и с. 128

Три кристалла кварца с различным развитием соответственных граней



Р и с. 129

К закону целых чисел

расположить их в пространстве так, что некоторые грани окажутся параллельными (рис. 128). Такие грани называются *соответственными*. Закон постоянства углов (закон Стенона) гласит: углы между соответственными гранями являются постоянными.

Постоянство углов сохраняется при данных термодинамических условиях и в отсутствие внешних воздействий. Оно выдерживается на многих кристаллах с высокой степенью точности — до долей минут. Отклонения от стехиометрии, наличие примесей и т. п., а также внешние воздействия ведут к незначительным изменениям углов.

Второй основной закон геометрической кристаллографии — *закон рациональных параметров* Гаюи. Им было установлено, что расположение всех наблюдающихся на совокупности кристаллов данного вещества граней можно характеризовать некоторыми целыми числами, находящимися между собой в рациональных отношениях.

Закон рациональных параметров гласит: если выбрать направление трех некопланарных ребер кристалла в качестве его координатных осей, то

отрезки p_1, p_2, p_3 и p_1', p_2', p_3' , отсекаемые на них любой парой граней и называемые параметрами ¹, относятся как целые числа (рис. 129):

$$\frac{p_1'}{p_1} : \frac{p_2'}{p_2} : \frac{p_3'}{p_3} = h_1 : h_2 : h_3 = h : k : l. \quad (1)$$

Параметры одной из граней, секущей все оси, могут быть приняты за единицы измерения вдоль каждой оси и названы единичными параметрами a, b, c , а такая грань — *единичной*. Тогда наклон остальных наблюдаемых граней кристаллов может быть выражен как p_1a, p_2b, p_3c , где индексы p_1, p_2, p_3 , предложенные Вейссом в 1818 г., — целые положительные или отрицательные числа. Абсолютное значение единичных параметров из рассмотрения внешней формы определено быть не может, но устанавливаются их отношение и кратность параметров для любой грани. Если грань параллельна одной или двум осям, то соответствующие индексы Вейсса обращаются в бесконечность.

Из закона рациональных параметров (рис. 129) однозначно следует существование решетки с периодами (единичными параметрами) a, b, c .

Любой вектор такой решетки можно описать индексами Вейсса

$$\mathbf{t}_{p_1p_2p_3} = p_1\mathbf{a}_1 + p_2\mathbf{a}_2 + p_3\mathbf{a}_3. \quad (2)$$

Ясно, что направления возможных ребер кристаллов определяются вектором $\mathbf{t}_{p_1p_2p_3}$ и имеют соответствующие индексы, этими же индексами по соотношению (1) можно описывать и грани кристаллов. Исторически, как мы уже подчеркивали, первым был установлен закон рациональных параметров (1), из которого следует существование решетки (2). Ясно, что, исходя из решетки (2), можно получить закон рациональных параметров (1).

Более удобными для описания граней кристаллов и плоскостей решетки оказались обозначения, предложенные в 1839 г. Миллером. Миллеровские индексы h, k, l — это наименьшие целые числа, обратно пропорциональные числам p_1, p_2 и p_3 в выражении (1), когда p_1', p_2', p_3' приняты равными единице, т. е. грань, отсекающая эти отрезки, — единичная.

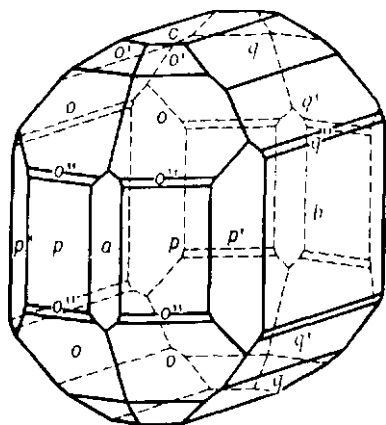
В то же время индексы Вейсса p_1, p_2, p_3 остаются удобными для обозначения направлений в кристалле: ребер и других прямых в решетке.

2. Кристаллический многогранник¹

2.1. Идеальная форма. Пучок граней и ребер. Ограничение кристаллов регулируется двумя основными законами — постоянства углов и рациональных параметров. Однако оно подчиняется еще и точечной кристаллографической симметрии K . Сами 32 точечные группы K были выведены при изучении ограничения кристаллов, и условие их «кристаллографичности», так же как и оба упомянутых закона, является следствием существования кристаллической решетки. Кристаллический многогранник (индивид) — это выросший в равновесных условиях монокристалл — одиночный кристалл, на котором наблюдается определенная совокупность ребер и граней.

Огранка каждого кристалла строго подчиняется описывающей его группе K при равномерном развитии кристаллического многогранника, когда

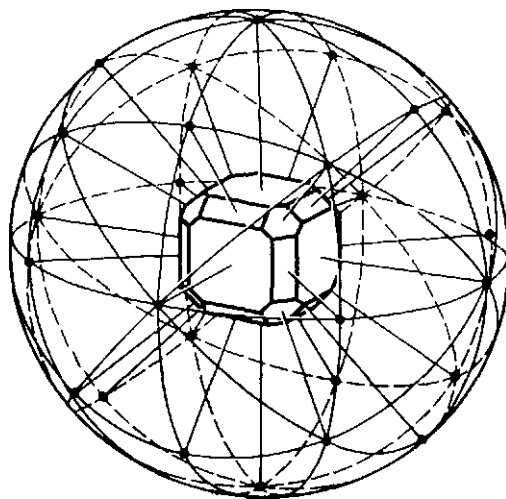
¹ В кристаллографической литературе используются обозначения осей и параметров как одинаковыми буквами с индексами ($a_1a_2a_3$; $a_1^*a_2^*a_3^*$; $p_1p_2p_3$; $h_1h_2h_3$), так и специальными буквами (a, b, c ; h, k, l). В зависимости от удобства мы будем употреблять те или другие обозначения.



Р и с. 130

Идеальная форма кристаллов K_2SO_4

Одинаковыми буквами обозначены грани, принадлежащие к одной простой форме



Р и с. 131

Сферическая проекция граней (точки) и поясов (большие круги)

он имеет, как говорят, идеальную форму (рис. 130). Как уже отмечалось, форма реального кристаллического индивидуума зависит от условий образования кристалла. Ввиду возможной неравномерности условий роста в реальных условиях (градиентов температуры, концентрации и т. п.) реальные формы могут сильно отклоняться от идеальной (см. т. 3, гл. I). Тем не менее если грани и ребра кристалла данного вещества достаточно выражены, то геометрическое описание, не зависящее от его конкретного облика, может быть сделано.

В силу закона постоянства углов при росте кристаллов каждая грань и каждое ребро перемещаются параллельно самим себе. Это же относится и к ориентации соответственных граней и ребер разных кристаллов одного и того же вещества. Ориентация каждой грани может быть задана нормалью к ней. Пучок таких нормалей, проведенных через общий центр, будет, таким образом, полностью описывать взаимную угловую ориентацию граней данного кристалла. Прямые пересечения граней, ребра, также можно провести через этот центр. Такое построение называют пучком граней и ребер. С его помощью любой кристалл данного вещества с одинаковым набором граней, независимо от его индивидуальных особенностей, получает единое описание. Сферическая проекция пучка граней и ребер (рис. 131) или соответствующая стереографическая проекция дают количественное описание углов между гранями и других геометрических закономерностей огранения.

Ребра кристаллов обозначают тройкой индексов, заключенной в квадратные скобки, а граней — тройкой индексов, заключенных в круглые скобки. Ребра $[p_1 p_2 p_3]$ в таком пучке соответствуют векторам решетки $t_{p_1 p_2 p_3} = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3$, где p_i — индексы Вейсса, a_i — осевые векторы, а грани кристаллов (hkl) имеют нормальные векторы H_{hkl} с миллеровскими индексами h, k, l (см. формулу (27)).

Отметим, что тройка индексов граней (а также ребер) не должна иметь общих множителей. Индексы граней и ребер могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. Если переменить все знаки у символа (hkl) на $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, это будет означать описание двух противоположных, но параллельных друг другу граней, имеющих общую нормаль Π_{hkl} , для которой нет смысла менять знаки всех индексов (аналогично символы $[p_1p_2p_3]$ и $[\bar{p}_1\bar{p}_2\bar{p}_3]$ означают одно и то же ребро).

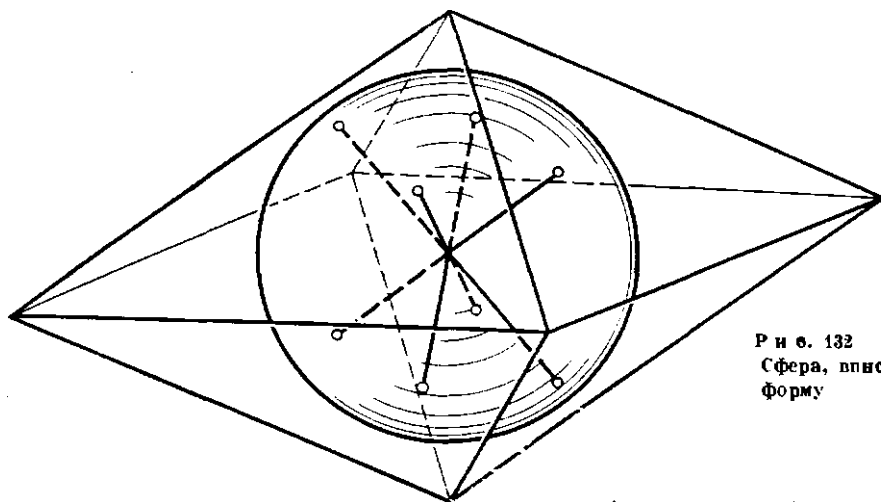
Из формального рассмотрения решетки можно заключить, что возможной гранью кристалла может быть любая сетка решетки с произвольными индексами hkl . Однако в действительности это не так. При росте кристаллов, как правило, образуются лишь грани с небольшими значениями индексов hkl , обычно до 3—5, в исключительных случаях до 10 (см. т. 3, гл. I). Грани с наименьшими индексами имеют наибольшее количество узлов сетки на единицу площади, т. е. наибольшую ретикулярную плотность. Это подметил еще А. Браве, сформулировавший правило, согласно которому габитусными, т. е. наиболее часто присутствующими на кристалле, гранями являются те, которые имеют наибольшую ретикулярную плотность.

2.2. Простые формы. Всю совокупность граней идеального кристаллического многогранника можно подразделить на совокупности симметрично равных друг другу граней, т. е. граней, переводимых друг в друга операциями точечной симметрии кристалла K .

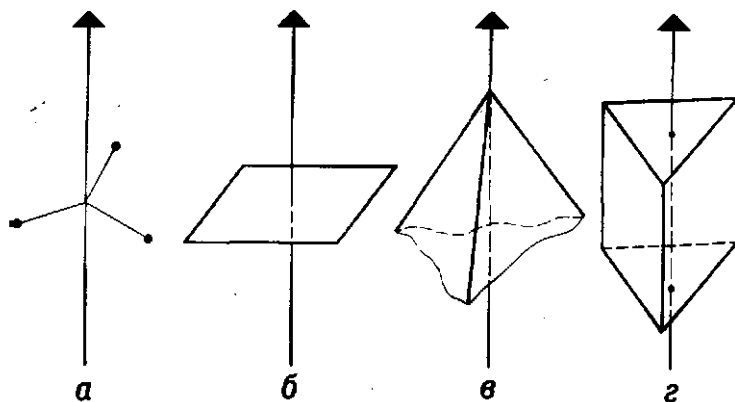
Совокупность граней, получающихся из одной заданной кристаллографической плоскости применением к ней всех операций симметрии группы K и обрезающих друг друга по прямым пересечения — ребрам, называют простой формой. Эти грани симметрично равны не только геометрически по своей форме, но также по физическим и химическим свойствам.

Если совокупность плоскостей простой формы не замыкает пространство (см., например, рис. 134, а — д, ж), то она называется *открытой*. Открытые формы характерны для кристаллов низших сингоний и возможны во всех сингониях, кроме кубической. Если пространство замыкается (рис. 134, е, з; 137—142), то образуется выпуклый многогранник, который представляет собой *закрытую* форму. Такой многогранник является изоэдром, т. е. «равногранником». Поскольку каждой простой форме соответствует пучок симметрично равных нормалей, она может быть получена и проведением касательных плоскостей к точкам выхода на сферу этих нормалей (рис. 132). Другими словами, в простую форму может быть вписана сфера.

Из сказанного следует, что каждой правильной системе точек (ПСТ) группы K соответствует простая форма и, следовательно, число граней в данной простой форме соответствует кратности такой правильной системы точек. Мы видим, что с точки зрения теории симметрии понятие простой формы может быть связано с понятием правильной системы точек кристаллографической группы K . Но при рассмотрении простых форм принимают во внимание и взаимное пересечение образующих их симметрично равных плоскостей, т. е. ребра. Поэтому в некоторых группах одной правильной системе точек могут соответствовать не одна, а большее число простых форм, так как возможности различных пересечений зависят от ориентации исходной плоскости относительно элементов симметрии. Поясним это на примере группы 3 (рис. 133). Если исходная плоскость перпендикулярна оси 3, то ее нормаль совпадает с этой осью, плоскость при действии этой оси переходит сама в себя, ее симметрия, так же как и симметрия соответствующей ей точки частного положения, есть 3 (рис. 133, а). Точка общего положения имеет кратность 3, но этой правильной системе точек соответствуют уже две прос-



Р и с. 132
Сфера, вписанная в простую форму



Р и с. 133
Простые формы группы 3
а — точки общего положения в группе 3;
б — моноэдр;
в — тригональная пирамида;
г — тригональная призма

тые формы: общая — трехгранная пирамида (рис. 133, в), когда плоскость наклонена к оси 3, и частная — трехгранная призма (рис. 133, г), когда плоскость параллельна оси 3. Симметрия граней в обоих последних случаях — 1.

Чтобы избежать этой неоднозначности, имеющей место для всех осевых групп N , принято фиксировать на оси симметрии точку, соответствующую центру стереографической проекции. Тогда в указанном выше примере точкам ПСТ, лежащим на экваторе, соответствует призма, лежащим вне экватора — пирамида, а точке полюса — моноэдр.

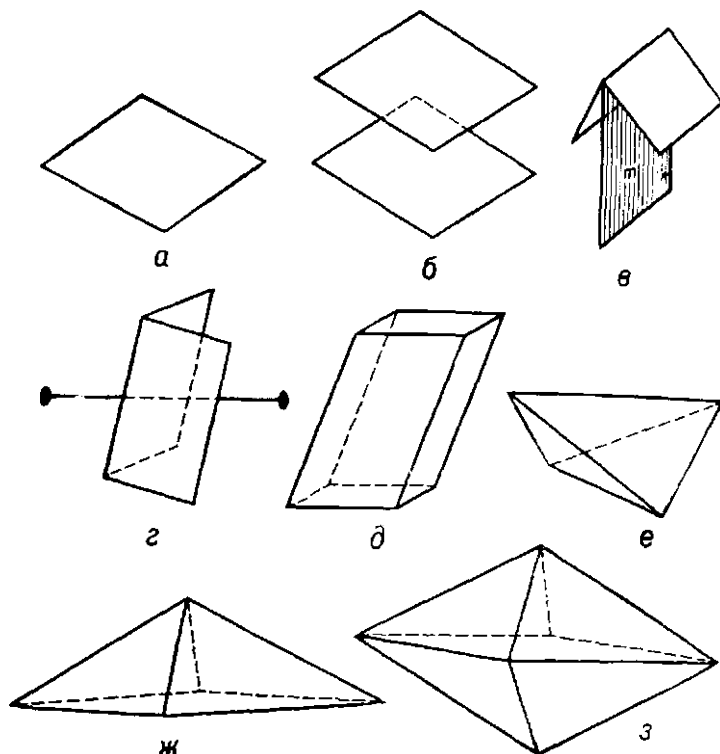
Простая форма называется общей, если все ее грани не параллельны и не перпендикулярны одному и тому же элементу симметрии и не секут эквивалентных элементов симметрии под равными углами, и частной, если это условие не соблюдается. Симметрия граней общей формы — 1. Число граней простой формы общего положения равно порядку группы K .

Вывод простых форм заключается в переборе форм общего и разных частных положений для каждой группы K . Его удобно делать с помощью пучка нормалей на стереографической проекции.

Названия простых форм, которые мы сейчас будем перечислять, происходят от греческих корней чисел (моно — один, ди — два и т. п.) и слов «эдр» — грань или «гон» — угол.

Р и с. 134
Простые формы низших сингоний

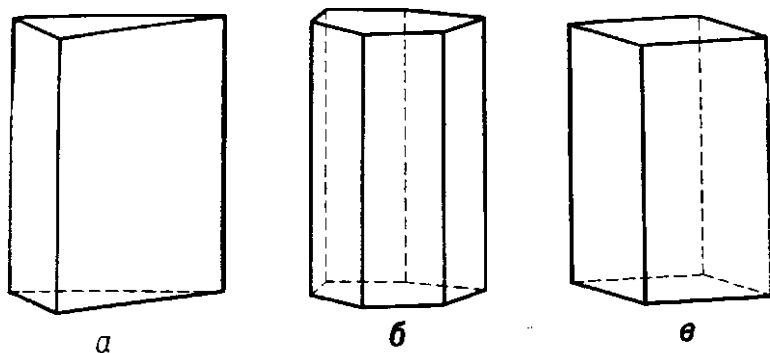
- a — моноэдр;
- b — пинакоид;
- $в$ — диэдр с плоскостью;
- $г$ — диэдр с осью;
- $д$ — ромбическая призма;
- $е$ — ромбический тетраэдр;
- $ж$ — ромбическая пирамида;
- $з$ — ромбическая дипирамида



В низших сингониях возможны открытые формы — моноэдр в группе 1 (рис. 134, a), пинакоид в группе 1 (рис. 134, b), диэдры в группах m и 2 (рис. 134, $в$, $г$). В m и 2 также возможны моноэдры и диэдры. В ромбических группах добавляются ромбические призма, тетраэдр, пирамида, бипирамида (рис. 134, $д$ — $з$). Для средних сингоний характерны, кроме моноэдров и пинакоидов, призмы (рис. 135), пирамиды (рис. 136), бипирамиды (рис. 137), тетраэдры (рис. 138), ромбоэдры (рис. 139), скаленоэдры (рис. 140), трапецоэдры (рис. 141). Последние возможны в группах первого рода K^1 , для них характерно отсутствие плоскостей симметрии и инверсионных осей. Верхняя пирамида трапецоэдра свернута относительно нижней на некоторый угол, не равный половине элементарного угла поворота главной оси. Трапецоэдры в данной группе K^1 могут быть правыми и левыми, т. е. образуют энантиоморфные формы. В кубических группах все простые формы закрытые (рис. 142). Они являются усложнением форм тетраэдра (ряд тетраэдра — рис. 142, a — e), октаэдра (ряд октаэдра — рис. 142, $ж$ — $м$), куба (ряд куба — рис. 142, $н$ — $с$).

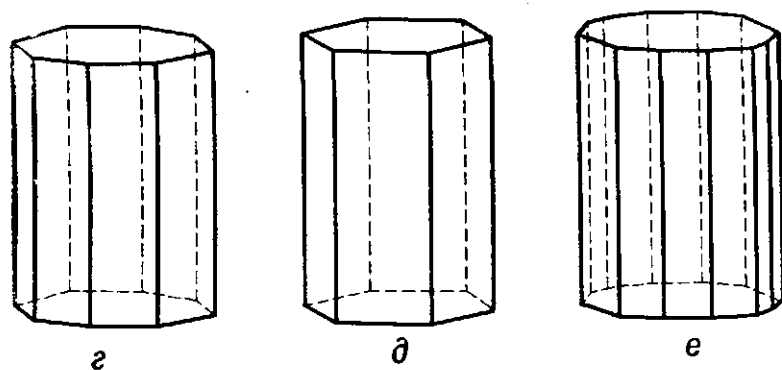
Всего имеется 47 геометрически различных простых форм (рис. 134—142). 2.3. Распределение простых форм по классам. Это распределение дано в табл. 15—18. Мы видим, что, кроме триклинных, имеющих одну простую форму, каждый класс K допускает либо три, либо пять, либо семь простых форм¹. Данный класс K , как правило, характеризуется *общей формой*.

¹ При этом учитывается, что в классе $2/m$ имеются два пинакоида, различно расположенных по отношению к элементам симметрии класса, в классах $\bar{4}2m$ и $\bar{3}m$ — по две призмы с различным расположением (см. табл. 15—17).



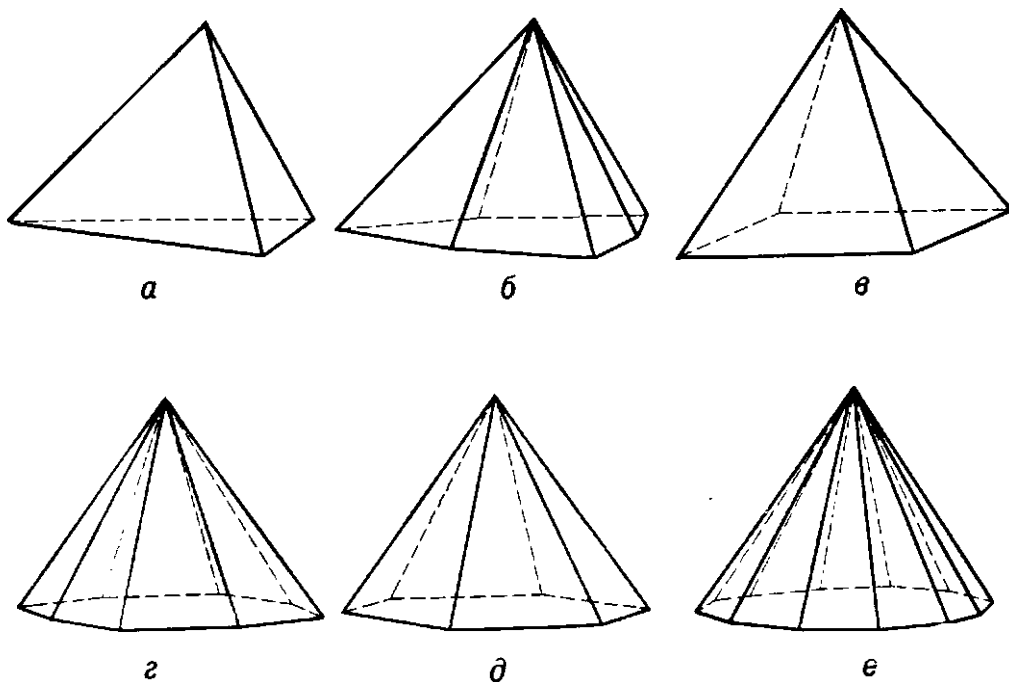
Р и с. 135
Призмы средних сингоний

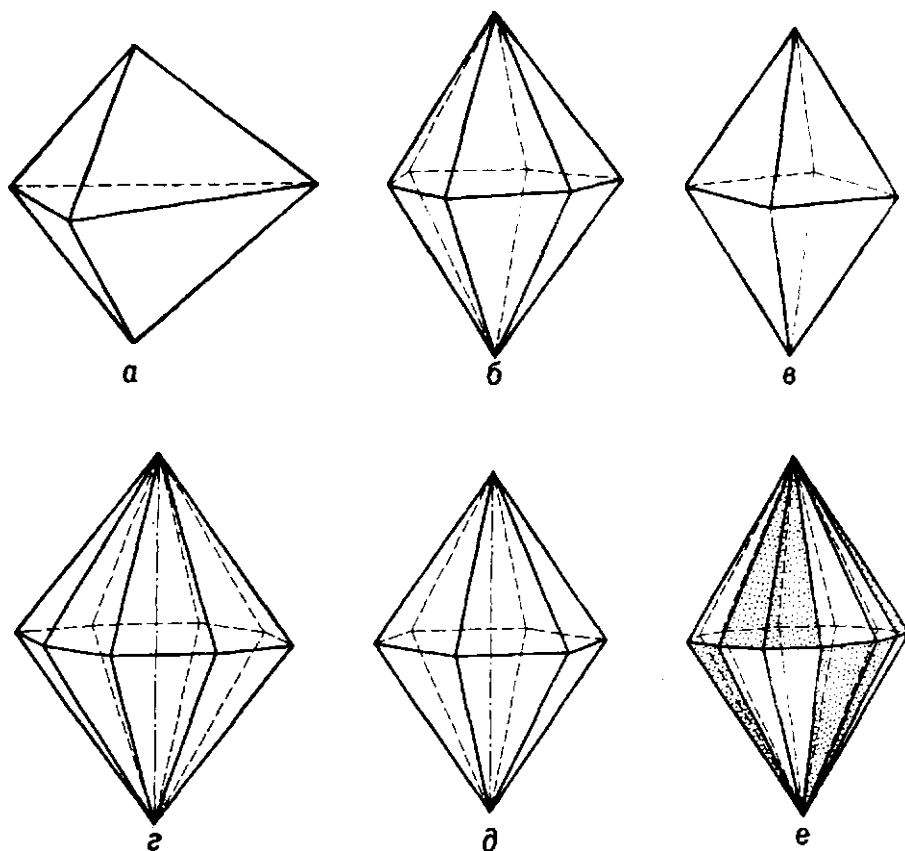
а — тригональная;
б — дитригональная;
в — тетрагональная;
е — дитетрагональная;
д — гексагональная;
е — дигексагональная



Р и с. 136
Пирамиды средних сингоний

а — тригональная;
б — дитригональная;
в — тетрагональная;
е — дитетрагональная;
— гексагональная;
е — дигексагональная

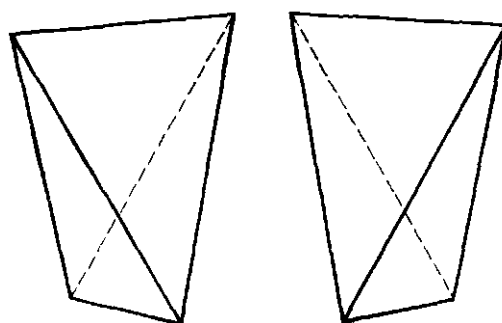




Р и с. 137

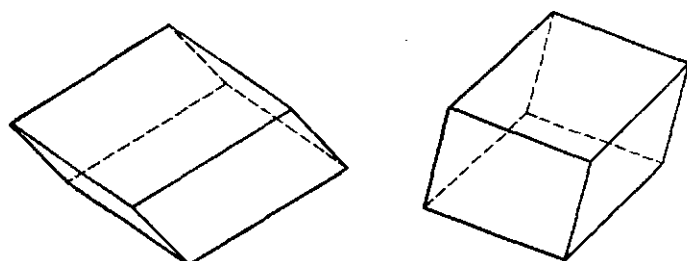
Випирамиды средних синго-
ний

- a — треугольная;
- б — дитригональная;
- в — тетрагональная;
- г — дитетрагональная;
- д — гексагональная;
- е — дигексагональная



Р и с. 138

Положительный и отрица-
тельный тетрагональные тет-
раэдры



Р и с. 139

Положительный и отрица-
тельный ромбоэдры

Таблица 15. Простые формы низших сингоний

Название простой формы	Триклинная	Моноклинная			Ромбическая			
	Класс							
	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm
Моноэдр (1)	+		+	+			+	
Пинакоид (2)		+	+	+	++	+	+	+
Диэдр (2)			+	+			+	
Пирамида ромбическая (4)							+	
Призма ромбическая (4)					+	+	+	+
Тетраэдр ромбический (4)						+		
Бипирамида ромбическая (8)								+

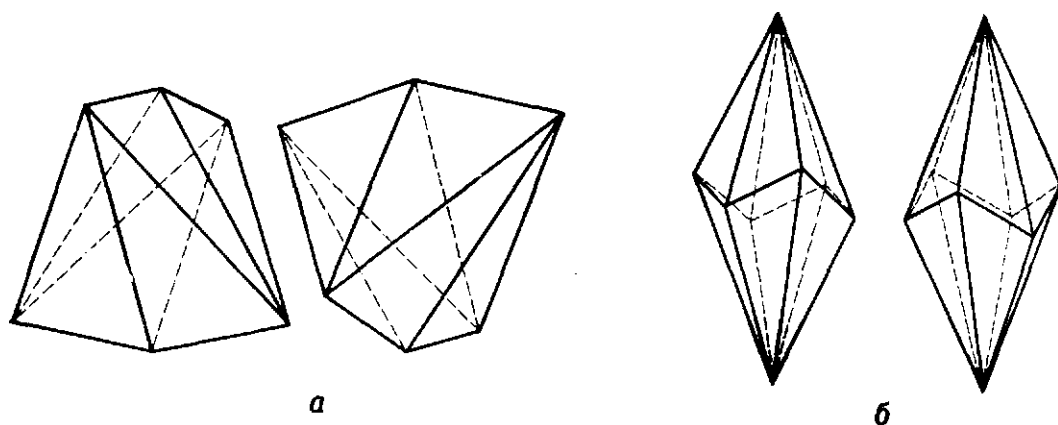
Примечание. Число, стоящее рядом с названием простой формы, указывает количество ее граней, знак плюс — наличие той или иной простой формы в данном классе, два плюса — наличие двух различных по симметрии граней простых форм.

Таблица 16. Простые формы тетрагональной сингонии

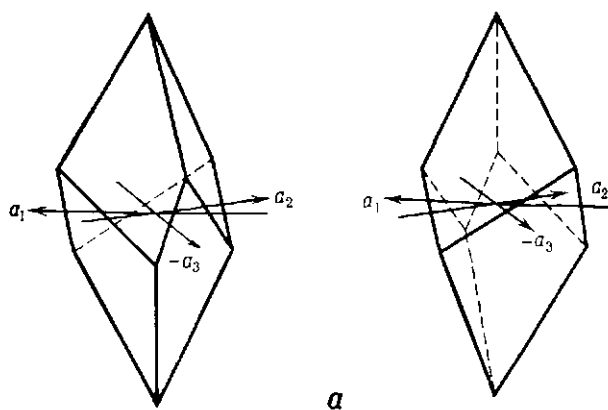
Название простой формы	Класс						
	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$4/mmm$
Моноэдр (1)	+				+		
Пинакоид (2)		+	+	+		+	+
Пирамида тетрагональная (4)	+				+		
Призма тетрагональная (4)	+	+	+	+	+	++	+
Тетраэдр тетрагональный (4)		+				+	
Пирамида дитетрагональная (8)					+		
Бипирамида тетрагональная (8)			+	+		+	+
Призма дитетрагональная (8)				+	+	+	+
Скаленоэдр тетрагональный (8)						+	
Трапецоэдр тетрагональный (8)				+			
Бипирамида дитетрагональная (16)							+

Поэтому названия классов соответствуют названию простой формы общего положения в данном классе, например ромбо-призматический ($2/m$), тригонально-пирамидальный (3) и т. п. Одна и та же простая форма может встречаться в различных кристаллических классах (причем общая форма одного класса может реализоваться как частная в другом классе). Но симметрии граней геометрически одинаковой простой формы в разных классах может быть различной. Так, например, различают осевой диэдр и диэдр с плоскостью (рис. 134, а, б). Моноэдр может входить в десять различных классов (что соответствует десяти плоским классам). На реальных кристаллах это различие выступает при изучении физических свойств поверхностей граней и в первую очередь фигур их роста, растворения и травления и других особенностей скульптуры граней. Так, кубы из различных классов кубической сингонии имеют различную по симметрии штриховку граней (рис. 143).

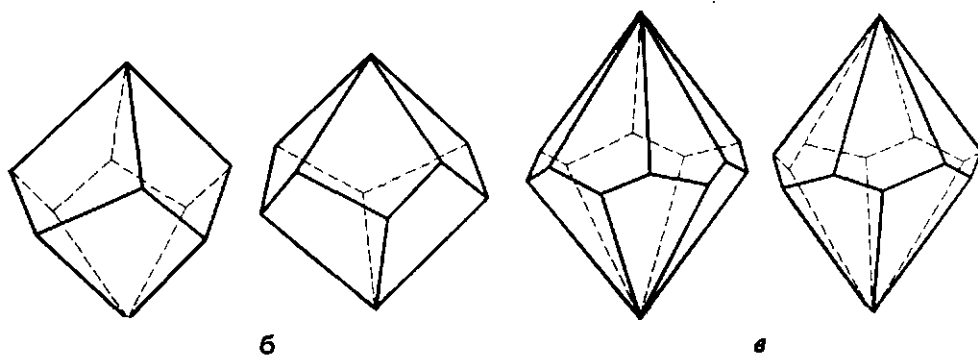
Общее число простых форм с учетом различия их по симметрии — 146, а при учете энантиоморфных пар — 193. В классах с полярными направле-

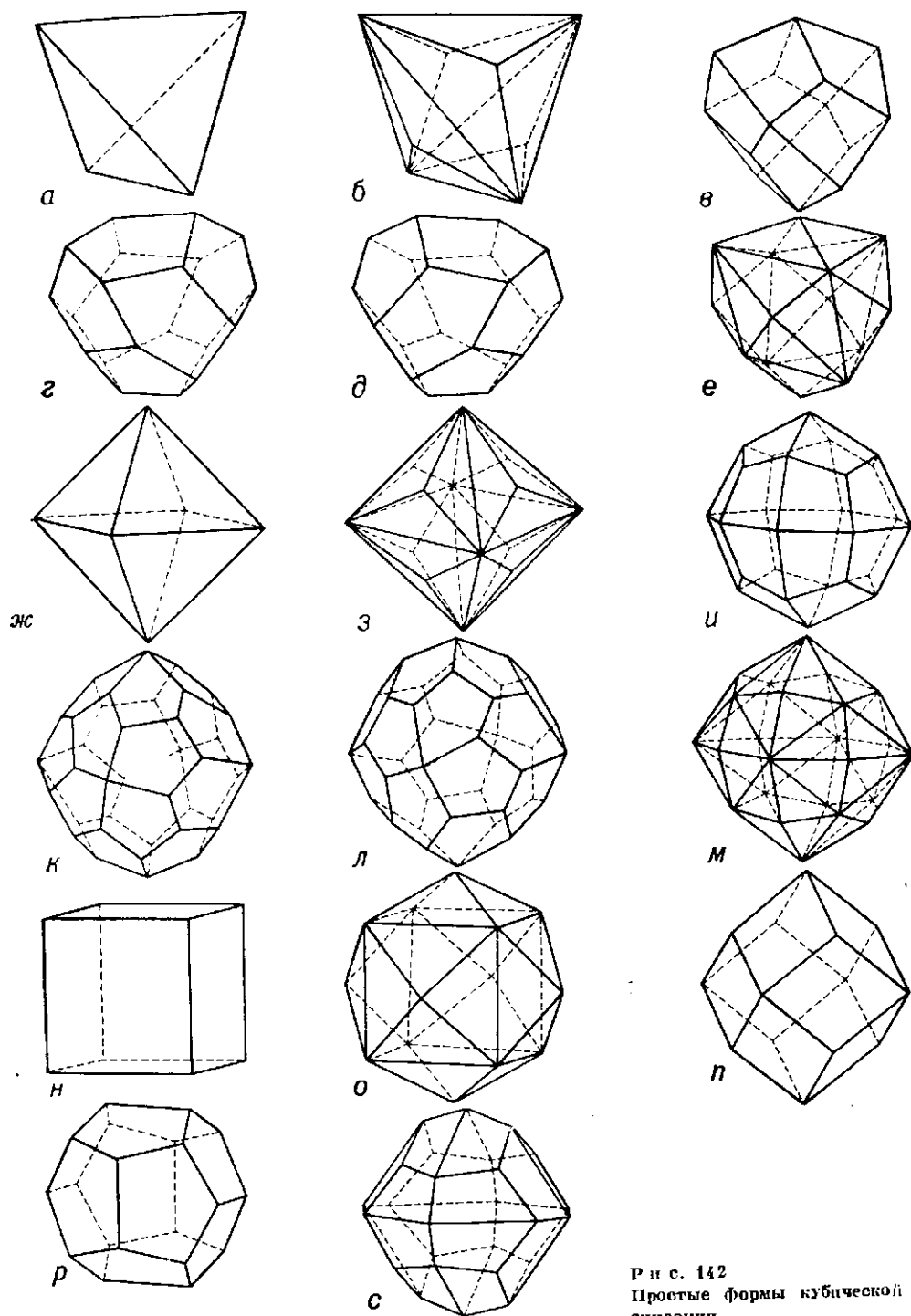


Р и с. 140
Положительный и отрицательный октаэдр
а — тетрагональные;
б — дитригональные



Р и с. 141
Правый и левый трапецоэд-
ры
а — тригональные;
б — тетрагональные;
в — гексагональные





Р и с. 142
Простые формы кубической
сингонии

а — тетраэдр; б — тригонритетраэдр; в — тетрагонритетраэдр; г и д — положительный и отрицательный пентагонритетраэдр; е — гексатетраэдр; ж — октаэдр; з — тригонтриоктаэдр; и — тетрагонтриоктаэдр; к и л — правый и левый пентагонтриоктаэдр; м — гексонтаэдр; н — куб (гексаэдр); о — пирамидальный куб (тетрагексаэдр); п — ромбододекаэдр; р — пентагондодокаэдр; с — дидодонаэдр

Таблица 17. Простые формы тригональной и гексагональной сингонии

Название простой формы	Класс											
	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm
Моноэдр (1)	+			+		+				+		
Пинакоид (2)		+	+		+		+	+	+		+	+
Пирамида тригональная (3)	+			+								
Призма тригональная (3)	+		+	+			+				+	
Пирамида дитригональная (6)				+								
Бипирамида тригональная (6)			+				+				+	
Призма дитригональная (6)			+	+							+	
Пирамида гексагональная (6)				+		+				+		
Призма гексагональная (6)		+	+	+	+	+		+	+	+	+	+
Ромбоэдр (6)		+	+		+							
Трапецоэдр тригональный (6)			+									
Бипирамида дитригональная (12)											+	
Скаленоэдр дитригональный (12)					+							
Трапецоэдр гексагональный (12)									+			
Бипирамида гексагональная (12)					+			+	+		+	+
Пирамида дигексагональная (12)										+		
Призма дигексагональная (12)					+			+	+		+	+
Бипирамида дигексагональная (24)												+

Таблица 18. Простые формы кубической сингонии

Название простой формы	Класс				
	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m
Тетраэдр (4)	+			+	
Гексаэдр (6)	+	+	+	+	+
Октаэдр (8)		+	+		+
Ромбододекаэдр (12)	+	+	+	+	+
Пентагондододекаэдр (12)	+	+			
Тригонритетраэдр (12)	+			+	
Тетрагонритетраэдр (12)	+			+	
Пентагонритетраэдр (12)					
Гексатетраэдр (24)				+	
Тригонтриоктаэдр (24)		+	+		+
Тетрагонтриоктаэдр (24)		+	+		+
Пентагонтриоктаэдр (24)			+		
Тетрагексаэдр (24)			+	+	+
Дидодекаэдр (24)		+			
Гексоктаэдр (48)					+

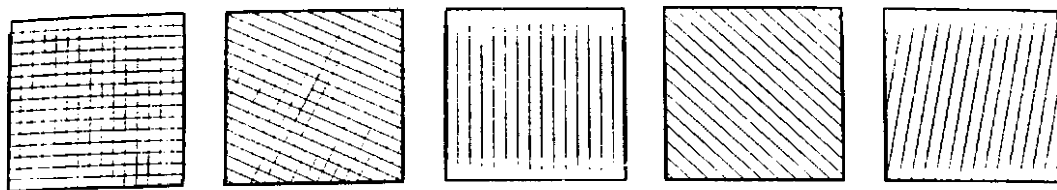


Рис. 143

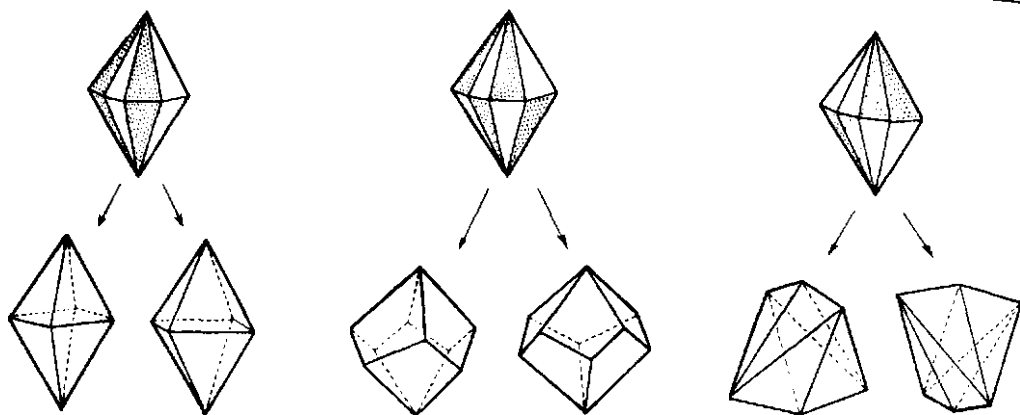
Собственная симметрия граней пяти разновидностей куба, принадлежащих различным классам кубической сингонии

ниями параллельные друг другу грани hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ могут не выводиться друг из друга операциями симметрии группы K . Соответствующие им простые формы геометрически одинаковы, а по физическим свойствам граней различны. Такие пары форм называют положительными и отрицательными, например есть положительный и отрицательный тетраэдр в группе 23. Число простых форм с учетом таких различий составляет 318. Если учитывать различия в пространственной симметрии кристаллов, то число различных простых форм составит 1403.

Как символы, так и индексы граней (hkl) одной простой формы, поскольку они симметрично равны, преобразуются по преобразованиям соответствующей группы K (см. § 4). При этом индексы граней данной простой формы могут отличаться только знаками чисел hkl или их перестановками с изменением или без изменения знаков. Индексы грани общего положения (hkl) все не равны нулю. Например, в средних сингониях символы (hkl) граней простой формы общего положения получают изменением знаков трех индексов и перестановкой индексов h и k , взятых для какой-либо фиксированной грани. В гранях частного положения либо один, либо два индекса равны нулю, либо какие-то индексы равны друг другу (в средних сингониях это индексы h и k).

Нужно иметь в виду, что, как это мы увидим ниже (7), в тригональной и гексагональной сингониях вместо двух первых индексов h и k используют симметричную тройку индексов hki [$i = -(h + k)$], а четвертый l остается тем же. Если хотят указать символ всех граней, принадлежащих данной простой форме, т. е. символ простой формы в целом, то ее индексы (положительные) заключают в фигурные скобки: $\{hkl\}$.

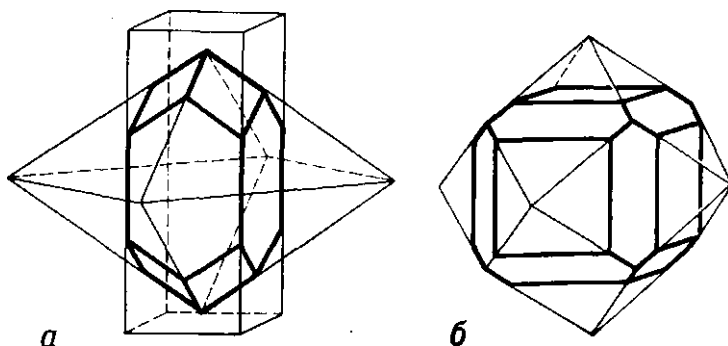
2.4. Голоэдрия и геммидрия. С анализом ограничения кристаллов и простых форм связано принятое в классической кристаллографии деление кристаллических классов в пределах каждой сингонии на голоэдрические (т. е. «полногранные»), геммидрические (имеющие половинное число граней от полного их числа в голоэдрическом классе) и иногда тетартоэдрические (имеющие четверть граней). Голоэдрический класс — высший в данной сингонии, и его подгруппой является любой другой ее класс. Возьмем, например, голоэдрический тетрагональный класс $4/m\bar{3}2$ и его общую простую форму — дитетрагональную бипирамиду (рис. 144). Из нее можно несколькими способами отобрать половину граней («геммидрия») и, продолжив их, замкнуть друг с другом, так что получатся общие простые формы подгрупп индекса 2 этой группы, а именно групп $4mm$, $4/m$, 422 , $42m$. Например, отбор только граней верхней бипирамиды приведет к классу $4mm$, отбор, показанный на рис. 144, б, даст тетрагональный триагоэдр и т. п. Аналогично можно перейти и к тетартоэдри.



Р и с. 144
Вывод общих форм для гемиздрических классов тетрагональной симметрии

Р и с. 145
Образование комбинаций простых форм

а — тетрагональная призма и тетрагональная бипирамида;
б — ромбододекаэдр и куб



2.5. Комбинации простых форм. Как правило, на кристаллах наблюдаются грани, принадлежащие нескольким простым формам, и в этом случае говорят об их *комбинациях*. Ясно, что открытые простые формы могут присутствовать на кристаллах только в комбинациях с другими, открытыми или закрытыми, формами, закрытые формы — и в комбинациях, и в чистом виде.

Принцип образования комбинаций показан на рис. 145: простые формы «режут» друг друга, образуя выпуклый многогранник. Ясно, что конкретные размеры получающихся граней зависят от числа комбинирующихся простых форм и от линейных размеров каждой из них. Могут комбинироваться между собой и простые формы одинакового наименования, но с разными индексами $\{hkl\}$. Физически появление тех или иных граней связано со скоростями их роста (см. т. 3, гл. I): проявляются грани с наименьшими скоростями роста. Поэтому выросшие в разных условиях кристаллы одного и того же вещества могут быть огранены по-разному.

Идеальную форму кристалла можно построить, взяв каждую простую форму на пучке нормалей, длины которых пропорциональны скоростям роста граней этой формы. Реально наблюдаемое число простых форм на кристаллах обычно небольшое — не более 3—5.

Поскольку все простые формы данного класса K принадлежат ему по своей симметрии, то грани каждой из них, получающиеся при комбинациях взаимными сечениями, симметрично равны друг другу, т. е. представляют собой равные многоугольники. Поверхность идеального кристаллического многогранника и состоит из нескольких сортов таких равных друг другу

многоугольников, т. е. комбинаций простых форм, или многоугольников одного сорта, если наблюдается лишь одна простая форма (рис. 145). Различные кристаллические многогранники будут приведены ниже (см. рис. 153).

Группа K данного многогранника описывает, разумеется, и все другие элементы ограничения, а именно ребра и вершины кристаллического многогранника. Число этих элементов связано друг с другом соотношением Эйлера для выпуклых многогранников:

$$G + B - P = 2, \quad (3)$$

где G — число граней, B — вершин, P — ребер.

2.6. Закон поясов. Поскольку ребра являются пересечением граней, их расположение взаимно связано. Условием того, что ребро $[p_1 p_2 p_3]$ принадлежит грани (hkl) , или, что то же самое, грань (hkl) пересекается с какой-либо другой гранью по ребру $[p_1 p_2 p_3]$, имеет вид

$$p_1 h + p_2 k + p_3 l = 0. \quad (4)$$

Это соотношение непосредственно вытекает из условия (2) наличия решетки кристалла, плоские сетки которой соответствуют макроскопическим граням, а узловые прямые — ребрам (см. п. 4.2). Из формулы (4) следует, что параллельными некоторому направлению — ребру $[p_1 p_2 p_3]$ могут быть несколько разных граней (hkl) . Совокупность таких граней называют поясом или зоной. Ребро (направление) $[p_1 p_2 p_3]$ называют осью зоны. Из двух уравнений (4) можно найти ось зоны, если известны две плоскости $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$, пересекающиеся по этой оси. Подставляя две тройки этих индексов в (4)

$$h_1 p_1 + k_1 p_2 + l_1 p_3 = 0, \quad h_2 p_1 + k_2 p_2 + l_2 p_3 = 0$$

и решая эти уравнения, получаем:

$$p_1 = k_1 l_2 - l_1 k_2, \quad p_2 = l_1 h_2 - h_1 l_2, \quad p_3 = h_1 k_2 - k_1 h_2. \quad (5)$$

Простейший пример зон — координатные плоскости. Например, координатному ребру $[p_1 00]$ параллельны все грани $(0kl)$. В пучке граней и ребер нормали граней H_{hkl} перпендикулярны оси зоны (пояса) $t_{p_1 p_2 p_3}$, и выходы их на сферической или стереографической проекции лежат на одном большом круге, плоскость которого перпендикулярна оси зоны $[p_1 p_2 p_3]$.

Каждая грань имеет не менее чем два непараллельных ребра $[p_1 p_2 p_3]$ и $[p_1' p_2' p_3']$ и поэтому принадлежит не менее чем двум поясам. Зная индексы двух ребер, можно согласно (4) найти и индексы этой грани:

$$h = p_2 p_3' - p_3 p_2', \quad k = p_3 p_1' - p_1 p_3', \quad l = p_2 p_1' - p_1 p_2'. \quad (6)$$

Ребра — стороны многоугольников, каковыми являются грани, подчиняются общему соотношению (4). Закономерности, описываемые этим соотношением, носят название *закона поясов* Вейсса. Он заключается в том, что каждая плоскость, параллельная двум действительным или возможным ребрам кристалла, есть действительная или возможная грань кристалла и (взаимно) каждое направление, параллельное линии пересечения двух действительных или возможных граней кристалла, есть действительное или возможное его ребро. Закон поясов позволяет по наблюдаемым граням и ребрам находить новые, потенциально возможные. Такая процедура называется развитием комплексов ребер и граней (рис. 146).

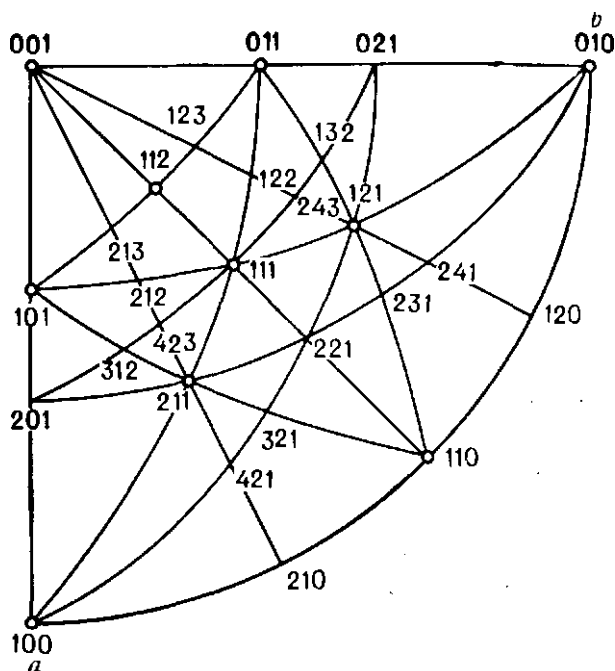


Рис. 146
Схема развития комплекса
граней

3. Гониометрия

3.1. Установка кристаллов. Гониометрия — это измерение углов между гранями кристаллов. В связи с развитием рентгенографии этот метод потерял свою роль как основной в геометрической кристаллографии, однако он сохраняет свое значение в морфологии и теории роста кристаллов, в практике кристаллофизики и синтеза кристаллов, в технической кристаллографии, в минералогии и находит ряд других применений.

В сочетании с анализом химического состава гониометрические данные по кристаллам и микрокристаллам используются для определения фазового состава синтетических и природных веществ.

Измеряя межгранные углы, можно определить класс кристалла K , а значит и его сингонию, отношение осевых единиц $a : b : c$ и углы α, β, γ элементарного параллелепипеда, а также процицировать все грани и ребра. Поскольку при гониометрических операциях находится лишь отношение периодов и один из них (меньший или средний по величине) принимается за единицу, то, таким образом, число величин, характеризующих ячейку, в общем случае равно пяти. Кубическая ячейка не имеет относительных метрических характеристик, а углы ее известны, и, таким образом, в гониометрии она никак не характеризуется.

Мы знаем, что каждый кристалл имеет определенную, присущую ему пространственную решетку, но элементарная ячейка в ней и наименования осей могут быть выбраны по-разному. Чтобы можно было сравнивать результаты различных исследований кристаллов одного и того же вещества или, используя литературные данные, идентифицировать неизвестный кристалл, нужно иметь правило выбора координатных осей a, b, c кристаллов. Установкой кристаллов и называют выбор этих осей. Происхождение этого термина связано с техникой гониометрических измерений, т. е. с наиболее удобной

Таблица 19. Установка кристаллов

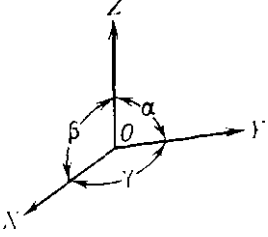
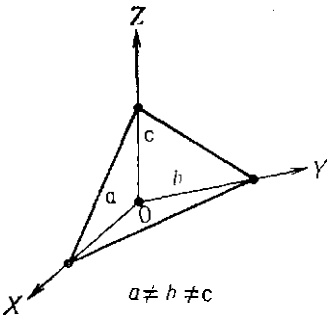
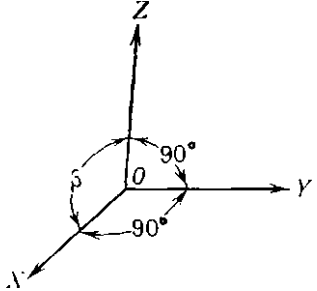
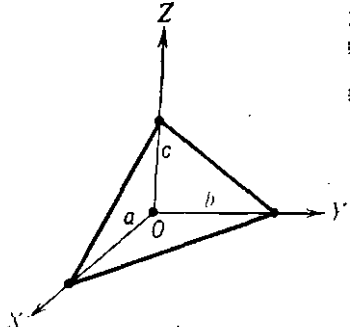
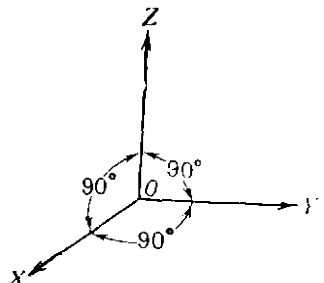
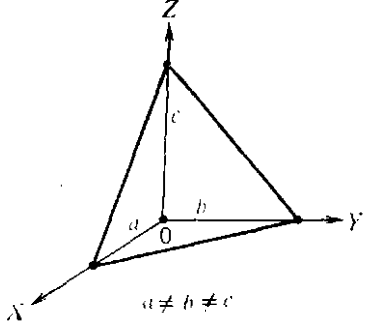
Сингония	Кристаллографические оси	Единичная грань
Триклинная	Оси X, Y, Z параллельны действительным или возможным ребрам кристалла. Ось Z, параллельная оси наиболее развитого пояса, ставится вертикально  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Единичная грань отсекает на кристаллографических осях неравные отрезки  $a \neq b \neq c$
Моноклиная	Ось Y совмещается с осью 2 или с перпендикуляром к m и располагается горизонтально. Оси X и Z выбираются в плоскости, перпендикулярной Y, параллельно действительным или возможным ребрам кристалла. Ось Z вертикальна  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Единичная грань отсекает на кристаллографических осях неравные отрезки  $a \neq b \neq c$
Ромбическая	Оси X, Y, Z, совпадая с единичными направлениями кристалла, совмещаются с тремя осями 2 или с одной осью 2 (вертикальной) и с перпендикулярами к двум плоскостям m  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Единичная грань отсекает на кристаллографических осях неравные отрезки  $a \neq b \neq c$

Таблица 19 (продолжение)

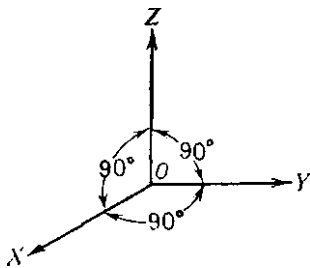
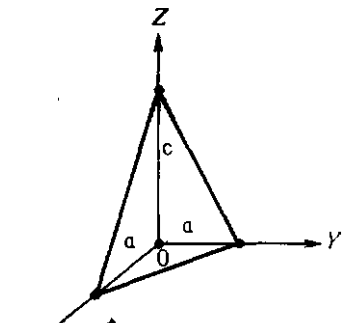
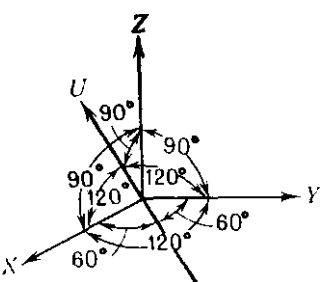
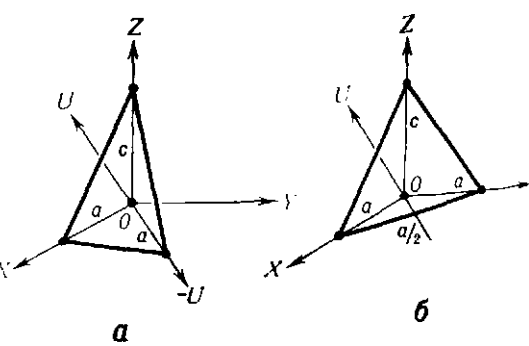
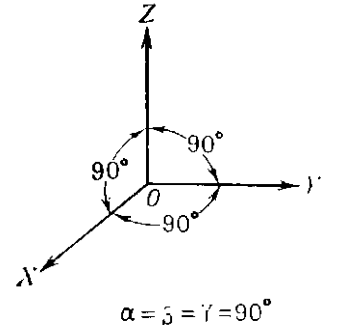
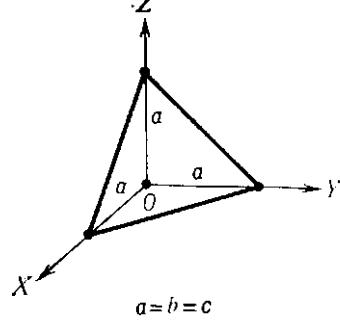
Синго- ния	Кристаллографические оси	Единица грань
Тетрагональная	Вертикальная ось Z совмещается с осью 4, или $\bar{4}$. Оси X и Y выбираются в плоскости, перпендикулярной к Z , или по осям 2, или по перпендикулярам к плоскостям m , или же по направлениям, параллельным действительным или возможным ребрам кристалла	Единица грань отсекает на горизонтальных осях X и Y равные отрезки и неравный им отрезок по оси Z
	 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 $a = b \neq c$
Тригональная и гексагональная	Гексагональная установка. Вертикальная ось Z совмещается с осью 6, или $\bar{6}$, или 3, или $\bar{3}$. Оси X , Y , U выбираются в плоскости, перпендикулярной Z , или по осям 2, или по перпендикулярам к плоскостям m , или же по направлениям, параллельным действительным или возможным ребрам кристалла	Единица грань отсекает на двух горизонтальных осях разные отрезки и неравный отрезок по Z . При этом единица грань или параллельна одной горизонтальной оси (a), или отсекает на ней отрезок, вдвое меньший, чем на двух других горизонтальных кристаллографических осях (b)
		

Таблица 19 (окончание)

Сингония	Кристаллографические оси	Единичная грань
Кубическая	Оси совмещаются или с тремя осями 4, или $\bar{4}$, или 2 (в случае отсутствия четверных осей)  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Единичная грань отсекает на кристаллографических осях равные отрезки  $a = b = c$

для измерений правильной установкой кристалла на гониометрической головке.

Выбор координатных осей определяется в первую очередь симметрией — принадлежностью кристалла к той или иной сингонии с характерными для каждой сингонии соотношениями между периодами a , b , c и углами α , β , γ элементарной ячейки. Оси координат выбираются вдоль осей симметрии кристалла или нормалей к плоскостям симметрии m . Правила выбора осей указаны в табл. 19.

Следует различать положительные и отрицательные направления осей X , Y , Z : положительные выбираются так, что при наблюдении с положительного конца оси Z поворот от X к Y был бы поворотом против часовой стрелки. В средних сингониях ось Z всегда выбирается главной, т. е. за нее принимают ось 3, 4 или 6. Характерным для установки кристаллов является указанный в табл. 19 выбор единичной грани (111), отсекающей на координатных осях осевые единицы a , b , c .

В ортогональных сингониях — кубической, тетрагональной, ромбической — оси X , Y , Z выбираются по ортогональным друг к другу осям симметрии. В тетрагональной сингонии в качестве $a = b$ следует выбирать кратчайший период. В гексагональной сингонии оси X и Y , которым соответствуют $a = b$, располагаются под углом 120° друг к другу, но есть симметрично-равная им третья ось U , образующая с X и Y также углы 120° . Используя эти три равноправные оси в базисной плоскости, мы и в символах плоскостей вместо пары индексов h и k получим три индекса h , k и i , индекс же l , соответствующий оси Z , определяется обычным образом. След сечения плоскости $X Y U$ любой плоскостью ($h k i l$) есть прямая L (рис. 147), которая отсекает на осях отрезки x , y и $-u$. Из рисунка следует, что $x : (x + u) = y : (-u)$, откуда $x^{-1} + y^{-1} + u^{-1} = 0$. Но обратные значения отсекаемых отрезков есть индексы, т. е.

$$h + k + i = 0, \quad i = -(h + k). \quad (7)$$

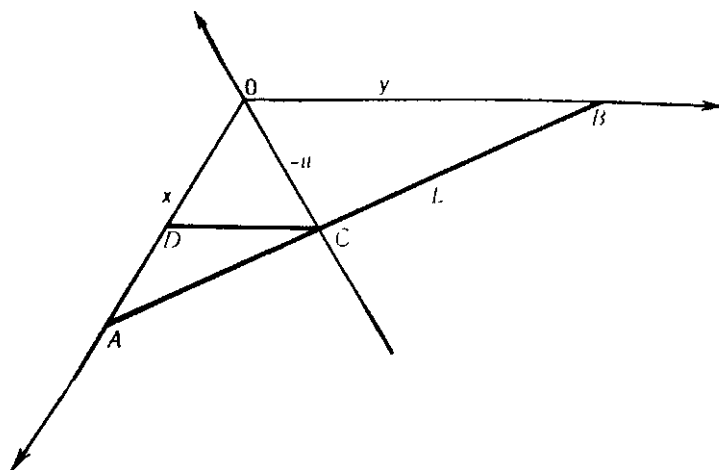


Рис. 147

Зависимость между индексами в гексагональной системе

Таким образом, в гексагональной сингонии символы плоскостей имеют четыре индекса, например $(11\bar{2}0)$, $(3\bar{1}\bar{2}4)$, $(20\bar{2}1)$ и т. п., но только три из них независимы. То же справедливо и для описания ромбоэдрических кристаллов с помощью гексагональной системы координат.

В моноклинной и триклинной сингониях рассмотрение только симметрии кристаллов не позволяет сделать однозначного выбора осей. В моноклинных кристаллах симметрия фиксирует только одну ось — ось 2 или нормаль к m , эту ось принято выбирать за ось Y . В качестве X и Z берут кратчайшие периоды в плоскости, перпендикулярной оси Y так, чтобы угол β был тупым. Такую установку называют кристаллографической. В рентгеновской (и кристаллофизической) установке моноклинных кристаллов иногда ось 2 или нормаль к m принимают за ось Z .

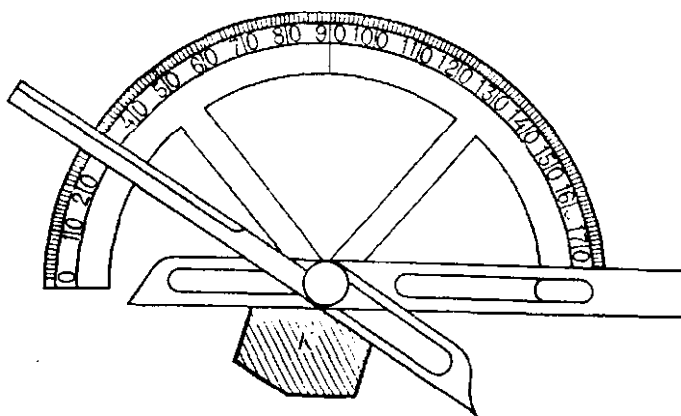
Следует отметить, что, когда кристаллографы располагали только гониометрическим методом, задача правильной установки кристалла представляла иногда большие сложности. Неоднозначности возникали не только при установке триклинных и моноклинных кристаллов, но и тетрагональных (оси базиса могут быть повернуты на 45°), и гексагональных, и тригональных (возможен поворот осей базиса на 30°). В настоящее время такого рода вопросы легко решаются рентгенографически.

Существует общий алгоритм приведения любой, как угодно выбранной ячейки любой симметрии к стандартной ячейке, отвечающей единственной правильной установке (см. п. 5.2).

3.2. Экспериментальная техника гониометрии. Гониометрия используется, как уже указывалось, для изучения внешней формы кристаллов, для их ориентировки в кристаллофизических или иных исследованиях, иногда также на предварительном этапе рентгеновского анализа.

В зависимости от величины кристалла, от числа его граней и качества их поверхности применяются гониометры различных типов. Наиболее распространенные из них — прикладные и отражательные гониометры. И те и другие могут быть однокружными, т. е. с одним разделенным на градусы кругом (лимбом), или двукружными — с двумя такими кругами.

Прикладной однокружный гониометр (рис. 148) состоит из транспортира и линейки, вращающейся относительно центра транспортира. При измерении двугранного угла гониометр прикладывается к кристаллу так, чтобы ребро между гранями было параллельно оси вращения линейки. Такие гониометры дают точность до $30'$ и применяются в тех случаях, когда большой



Р и с. 148
Общий вид прикладного
гониметра

размер кристалла или несовершенство поверхности его граней не позволяют сделать более точное измерение.

Оптические гониометры основаны на принципе последовательного получения отражений световых лучей от разных граней кристалла (рис. 149). Кристалл K укрепляется с помощью пластилина или воска на кристаллодержателе, соединенном со столиком, который вращается вместе с лимбом. Ребро между измеряемыми гранями (ось пояса) должно быть установлено параллельно оси вращения. Параллельный пучок света от источника падает на кристалл через коллиматор. Наблюдатель, смотрящий в зрительную трубу, видит изображение источника света, так называемый сигнал, лишь в том случае, когда одна из граней кристалла (a_1) принимает положение, нормальное к биссектрисе угла, образованного оптическими осями коллиматора и трубы.

Сделав отсчет угла, соответствующий указанному положению, и повернув кристалл вместе с лимбом так, чтобы грань a_2 стала на место a_1 (или параллельно ей), по разности отсчетов находят величину угла β между нормальными к этим граням. Угол $\beta = 180^\circ - \alpha$, где α — угол между гранями. Полный оборот кристалла дает возможность измерить все углы одной зоны (пояса) кристалла. При данной установке кристалла можно измерить только одну зону, что является недостатком однокружного гониометра. Для измерения всех зон нужно несколько раз менять ориентировку кристалла, переклеивая его на кристаллодержателе.

Отражательный двукружный или теодолитный гониометр (рис. 150) позволяет производить полное гониометрическое определение при одном закреплении кристалла. Этот прибор был введен в практику в 1893 г. Е. С. Федоровым и В. Гольдшмидтом. Он дает возможность определить положение нормалей к каждой из граней в пространстве сразу по обеим угловым координатам — полярному углу ρ , изменяющемуся от 0 до 180° , и долготе ϕ , изменяющейся от 0 до 360° , которые соответственно отсчитываются по горизонтальному и вертикальному лимбам.

3.3. Вычисление кристаллов. Таким термином называют процедуру нахождения индексов граней кристаллов на основании гониометрических измерений. Индексирование граней можно выполнить либо тригонометрически, либо графически. Первый способ дает точные результаты, но он трудоемок, особенно для малосимметричных кристаллов. Формулы для углов между нормальными H_{hkl} к граням, между нормальными H_{hkl} и ребрами t_{prpq} , между разными ребрами будут приведены ниже (см. п. 5.3).

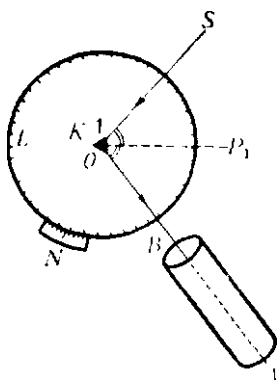
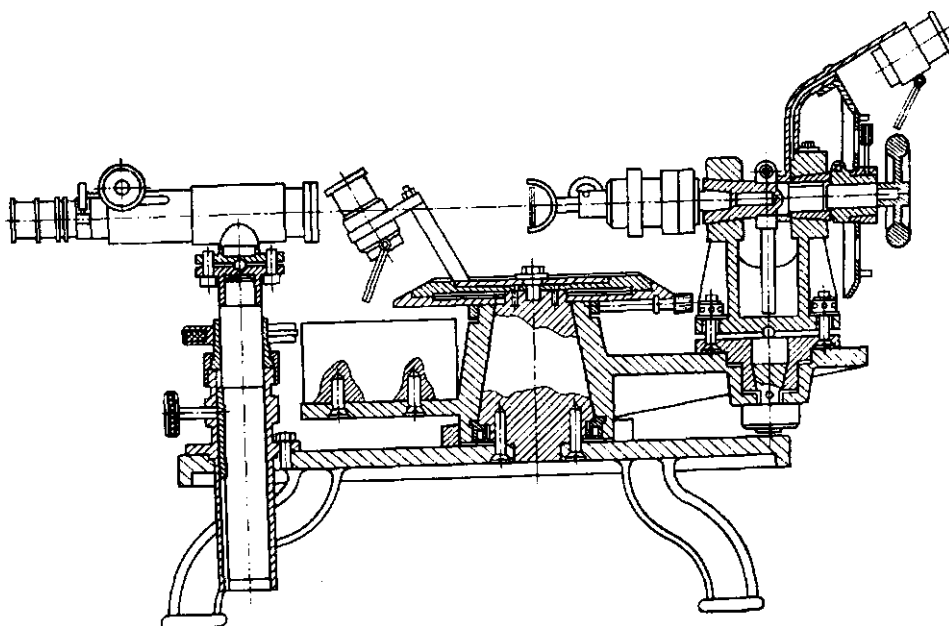


Рис. 149

Схема однокружного отражательного гониометра (K — кристалл, SO — падающий пучок, OA — отраженный, BA — зрительная труба)

Рис. 150

Двукружный гониометр Гольдшмидта



ность углов между гранями видна прямо из чертежа, что позволяет определять сингонию. В выборе координатных осей кристалла руководствуются правилами установки (см. табл. 19).

Для определения отношения $a : b : c$ и индексов граней используют соотношение, которое будет доказано в п. 5.3:

$$\cos \varphi_{hkl}(H) = h_l / a_l H. \quad (8)$$

Графический метод дает меньшую, но практически вполне достаточную точность и отличается наглядностью. Проще всего его осуществлять с помощью стереографической проекции, на которой центральные сечения сферической проекции отображаются в дуги (или прямые), проходящие через диаметрально противоположные точки (дуги большого круга). Для этого используют стандартную стереографическую сетку Вульфа меридианов и параллелей диаметром 20 см с делениями через 2° (рис. 151). Набор меридианов (больших кругов) на ней, если ее поворачивать вокруг центральной точки в плоскости чертежа, дает описание любых зон. Важным свойством стереографической проекции является то, что углы между двумя большими кругами на шаре сферической проекции равны углам между их отображением на стереографической проекции.

По данным ρ , φ для всех граней наносят выходы нормалей H_{hkl} на сетку Вульфа и получают на ней стереографическую проекцию кристалла. Далее обозначают пояса — они соответствуют большим кругам — и находят оси поясов (ребра). Вся совокуп-

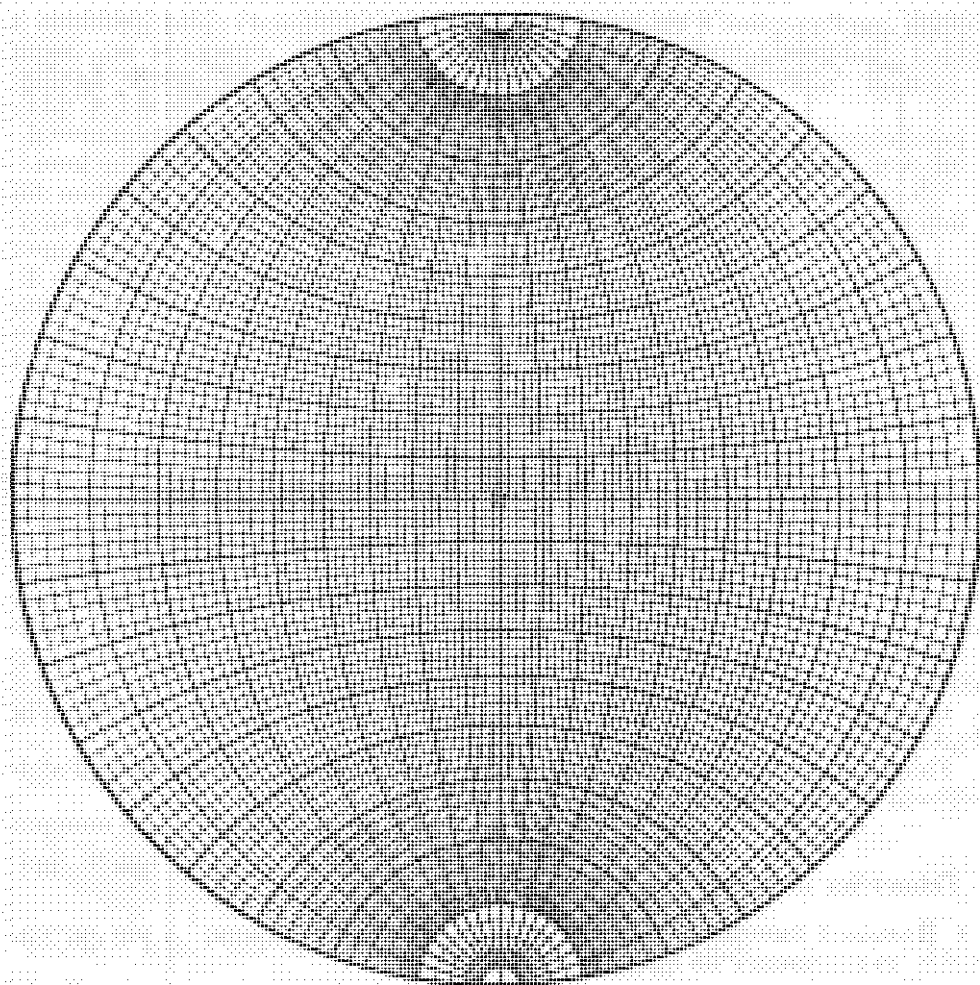


Рис. 151
Сетка Вульфа

Здесь φ — угол между нормалью к грани и соответствующей координатной осью, непосредственно измеряемый на стереографической проекции.

Взяв единичную грань (111) (все h_i равны единице), из (8) получим

$$a:b:c = \frac{1}{\cos \varphi_x} : \frac{1}{\cos \varphi_y} : \frac{1}{\cos \varphi_z}, \quad (9)$$

где $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ — углы нормали единичной грани с осями X, Y, Z . Если единичная грань не наблюдается, заменой может служить пара двуединичных граней вида (110) и (011). С другой стороны, индексы любой грани (hkl) определяются по (8) и (9) соотношением

$$h:k:l = \frac{\cos \varphi_x}{\cos \varphi_x} : \frac{\cos \varphi_y}{\cos \varphi_y} : \frac{\cos \varphi_z}{\cos \varphi_z}, \quad (10)$$

где $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ — углы нормали этой грани с осями X, Y, Z .

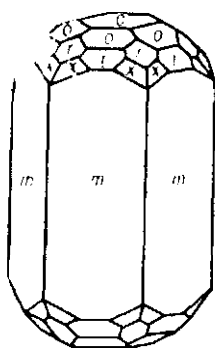


Рис. 152

 Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. $a : c \approx 1 : 0,4989$

 Комбинации пинакоида n {0001}, гексагональной призмы m {10 $\bar{1}0$ }, трех гексагональных бипирамид s {10 $\bar{1}1$ }, t {2021} и r {11 $\bar{2}1$ } и дигексагональной дипирамиды x {3211};

Существует и чисто графический метод индцирования, основанный на законе поясов (4). Действительно, какие-нибудь две грани по уравнениям (5) определяют пояс, т. е. большой круг, соответствующий ребру $[p_1 p_2 p_3]$. Пересечение же двух поясов определяет по уравнениям (6) индексы возможной грани. Новая грань в свою очередь может быть использована для построения еще одного пояса и т. п. Эта процедура называется развитием поясов. Совпадение возможных граней с измеренными определяет их индексы.

Подробное изложение методов гониометрии и вычисления кристаллов можно найти во многих руководствах по кристаллографии. На рис. 152 в качестве примера приведены идеальная форма кристалла берилла, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, и описаны его простые формы.

Примеры огранки кристаллов, представляющих каждый из 32 кристаллографических классов K , даны на рис. 153.

4. Геометрия решетки

4.1. Прямые и плоскости решетки. Пространственная решетка — это система узлов, находящихся на концах векторов t (2):

$$t_{p_1 p_2 p_3} = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3,$$

которые строятся на тройке координатных некомпланарных векторов a_1 , a_2 , a_3 , задающих примитивную ячейку. Это выражение является основой геометрической кристаллографии, и из него, в частности, вытекает закон рациональных отношений.

Таким образом, бесконечную решетку $T(x)$ можно описать выражением

$$T(x) = \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3} \delta(x - p_1 a_1, y - p_2 a_2, z - p_3 a_3) = \sum_{p_1 p_2 p_3} \delta(r - t_{p_1 p_2 p_3}), \quad (11)$$

где δ -функция равна единице в узлах и нулю — вне их.

Каждый узел, следовательно, характеризуется тройкой целочисленных индексов p_1 , p_2 , p_3 . Через узлы решетки можно проводить прямые — их называют узловыми прямыми — и плоскости — их называют узловыми плоскостями, или просто плоскостями, или сетками решетки. Положение узло-

ной прямой удобно определять парой ближайших друг к другу узлов, через которые она проходит. В частности, если один из них начальный (рис. 154), то другой узел p_1, p_2, p_3 определяет такую прямую, и символ ее $[p_1, p_2, p_3]$ — тройка индексов в квадратных скобках.

Положение узловой плоскости определяется тремя узлами, не лежащими на одной прямой. Если такие три узла лежат на координатных осях, то плоскость отсекает на них отрезки: $p_1 a_1$ — на первой, $p_2 a_2$ — на второй, $p_3 a_3$ — на третьей, тройка чисел p_1, p_2, p_3 в этом случае является индексами Вейсса плоскости (рис. 155).

В силу периодичности решетки (2) узловые прямые и сетки содержат бесконечное количество узлов. Ясно, что любая пара пересекающихся или параллельных узловых прямых определяет совпадающую с ними сетку и любая пара пересекающихся сеток определяет узловую прямую.

До тех пор пока мы не интересуемся метрическими характеристиками кристалла, для описания решетки, ее прямых и сеток достаточно индексов p_1, p_2, p_3 или других величин, из них получающихся. Если мы начнем интересоваться метрическими характеристиками, т. е. захотим вычислять расстояния, углы и т. п., нам понадобятся согласно (2) конкретные значения элементарных трансляций a_i .

4.2. Свойства плоскостей. Пусть имеется плоскость с индексами Вейсса p_1, p_2, p_3 (рис. 155). Ее уравнение имеет вид

$$\frac{x_1}{p_1 a_1} + \frac{x_2}{p_2 a_2} + \frac{x_3}{p_3 a_3} = 1, \quad (12)$$

а если выразить координаты в осевых единицах $x_i' = x_i/a_i$, то

$$\frac{x_1'}{p_1} + \frac{x_2'}{p_2} + \frac{x_3'}{p_3} = 1.$$

Последнее можно переписать в виде

$$h x_1' + k x_2' + l x_3' = p, \quad (13)$$

где

$$h = h_1 = p_2 p_3, \quad k = h_2 = p_1 p_3, \quad l = h_3 = p_1 p_2, \quad p = p_1 p_2 p_3. \quad (14)$$

Тройка целых чисел h, k, l или h_1, h_2, h_3 — это миллеровские индексы, или, как говорят, просто индексы плоскостей или граней. Индексы h_i (как и индексы p_i) могут быть и положительными, и отрицательными. Символ плоскостей решетки такой же, как граней: (hkl) — тройка индексов, заключенная в круглые скобки. Однако в отличие от граней, когда сокращают общий делитель индексов, если он есть, здесь имеет смысл его не сокращать, например пишут (422), этой плоскости соответствует грань (211).

Через каждый узел решетки можно провести плоскость с индексами $(h_1 h_2 h_3)$ — она будет параллельна плоскости, задаваемой (13). Двумерный случай ($p_1 = 2, p_2 = 3, h_1 = 3, h_2 = 2$) изображен на рис. 156, трехмерный — плоскость (324) — на рис. 157. Для плоскости $(h_1 h_2 h_3)$, проходящей через начало координат,

$$h_1 x_1' + h_2 x_2' + h_3 x_3' = 0, \quad (15)$$

это и есть уравнение грани.

Найдем, сколько плоскостей $(h_1 h_2 h_3)$ заключено между нулевой (15) и p -й (13) плоскостями. Трансляция a_1 повторяет нулевую плоскость (15) p_1 раз, т. е. через узлы, лежащие на оси X , можно провести p_1 плоскостей

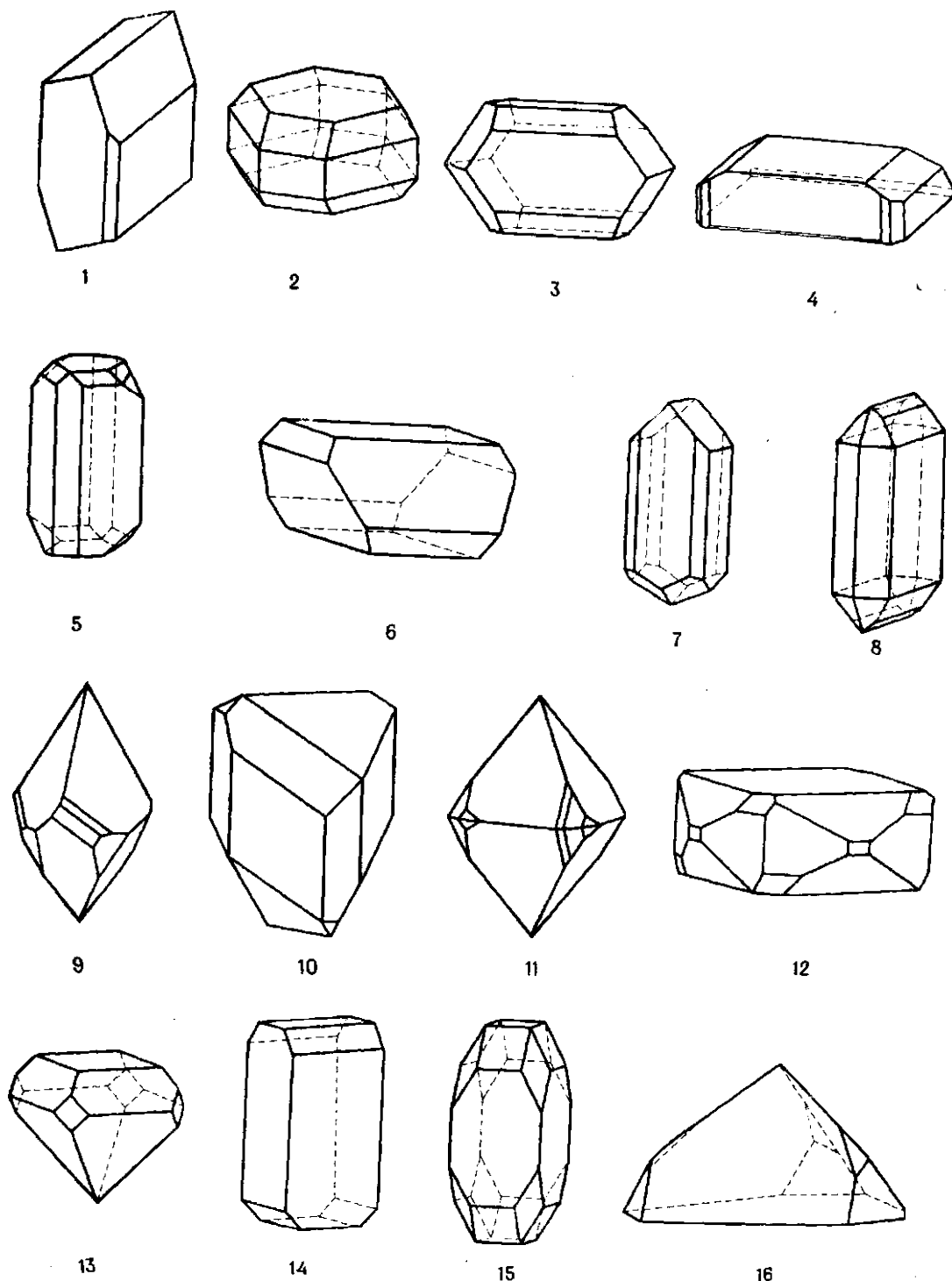
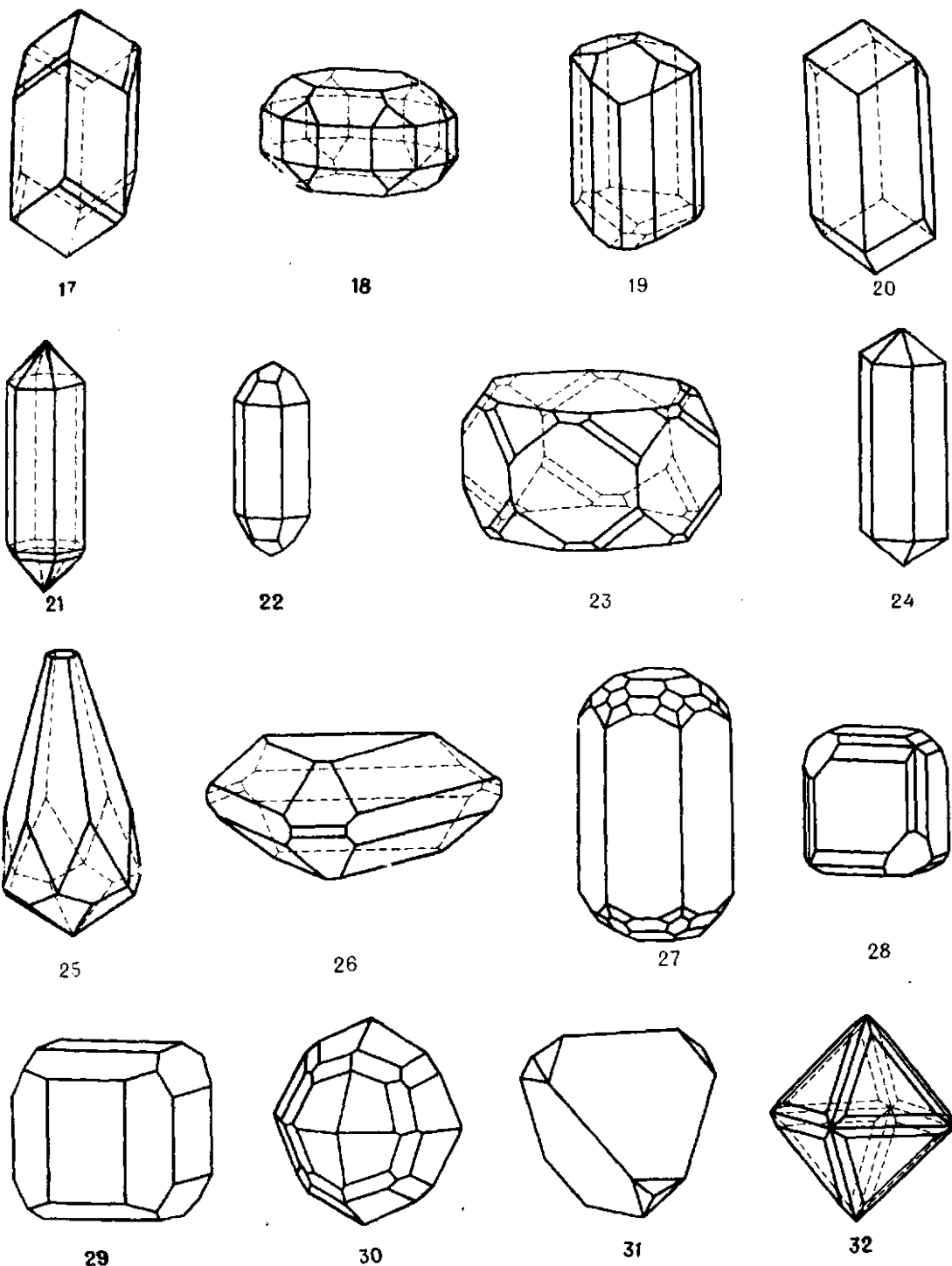


Рис. 153

Примеры огранки кристаллов, представляющие все 32 кристаллографических класса

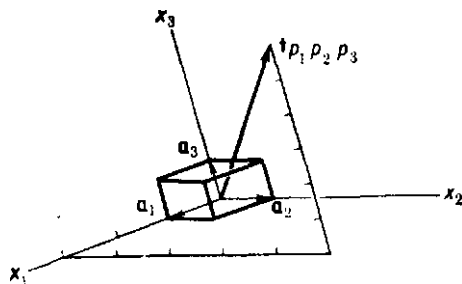
1 — 1 (кальций сульфат гексагидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 2 — $\bar{1}$ (борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$); 3 — 2 (правый глинозисный аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$); 4 — m (параголидио-изомаслянозисный эфир $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$); 5 — $2/m$ (β -сера); 6 — 222 (азотнозисное серебро AgNO_3); 7 — $mm2$ (трифенилметан $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 8 — mmm (азотнозисный калий KNO_3); 9 — 4 (вульфенит PbMoO_4); 10 — $\bar{4}$ (канит $\text{Co}_4\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); 11 — $4/m$ (шеелит CaWO_4); 12 — 422 (калий трихлорацетат $\text{K}(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)$); 13 — $4mm$ (пента-эритрит $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$); 14 — $\bar{4}2m$ (мочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$); 15 — $4/mmm$ (каломель Hg_2Cl_2); 16 — 3 (хлорно-



Р и с. 153

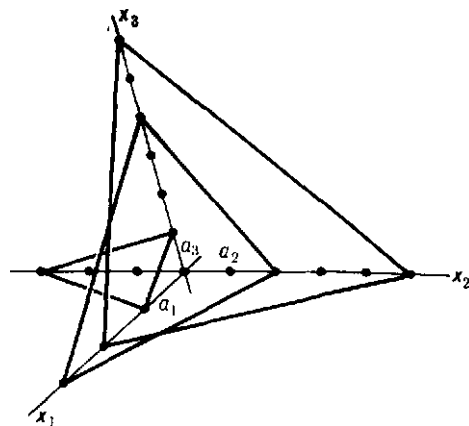
Окончание

кислый натрий $\text{Na}_2\text{I}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 17 — $\bar{3}$ (диоптаз CuH_2SiO_4); 18 — 32 (калий дитионат $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$); 19 — $3m$ кислый натрий $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH}_4)(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$; 20 — $\bar{3}m$ (гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$); 21 — $\bar{6}$ (правая виннокислая (турмалин $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH}_4)(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$); 22 — $\bar{6}$ (кислое фосфорнокислое серебро Ag_3HPO_4); 23 — соль стронция и антимоната $\text{Sr}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$; 24 — $\bar{6}$ (кислое фосфорнокислое серебро Ag_3HPO_4); 25 — $6/m$ (апатит $\text{Ca}_5(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$); 26 — 622 (силико-молибдат калия $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{SiO}_2$); 27 — $6/mmm$ (подп-стое серебро AgI); 28 — $\bar{6}m2$ (бенитоит $\text{BaTiSi}_2\text{O}_9$); 29 — $6/mmm$ (берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$); 30 — 23 (прав-ый хлорноватокислый натрий NaClO_3); 31 — $m\bar{3}$ (ширит FeS_2); 32 — 432 (хлористый аммоний NH_4Cl); 33 — $43m$ (блеская руда $(\text{SbAs})_2(\text{Ce}_2\text{FeZn})_2\text{S}_7$); 34 — $m\bar{3}m$ (свинцовый блеск PbS)



Р и с. 154

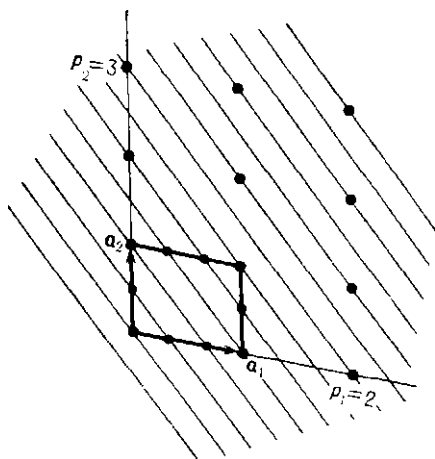
Вектор r_1, r_2, r_3 определяющий узловую прямую $[r_1, r_2, r_3]$ ($r_1 = 3$, $r_2 = 5$, $r_3 = 6$), заданный в системе координат с единичными векторами a_1, a_2, a_3



Р и с. 155

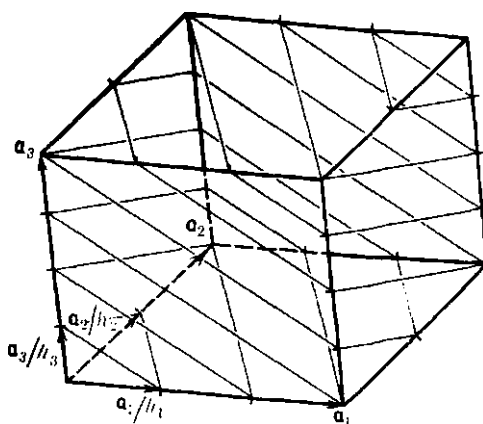
Узловые плоскости с индексами Вейсса p_1, p_2, p_3 (256), (324), (131)

($p_1 = 2$ на рис. 156), а эта совокупность повторится p_2 раз трансляцией a_2 ($p_2 = 3$ на рис. 156), и общее их число в двумерном случае равно $p_1 p_2$, а в трехмерном за счет повторения p_3 раз трансляцией a_3 $p_1 p_2 p_3$. Каждая из плоскостей будет покрывать трансляционно равные, т.е. параллельные и равноотстоящие друг от друга, сетки из бесконечного количества узлов. Таким образом, возможны любые целые $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ в (13). Когда в (15) $x_i =$



Р и с. 156

Связь индексов Вейсса p_1, p_2 и индексов Миллера h_1, h_2 в двумерном случае ($p_1 = 2$, $p_2 = 3$, $h_1 = 3$, $h_2 = 2$)



Р и с. 157

Семейство плоскостей решетки с индексами Миллера: $h_1 = 3$, $h_2 = 2$, $h_3 = 4$

$= p_i$, т. е. они целочисленны (p_i — это индексы векторов $t_{p_1 p_2 p_3}$, т. е. возможных ребер). мы получим условие того, что $t_{p_1 p_2 p_3}$ лежит в плоскости — грани $(h_1 h_2 h_3)$:

$$h_1 p_1 + h_2 p_2 + h_3 p_3 = 0,$$

т. е. закон поясов (4).

В пределах элементарной ячейки (см. рис. 156, 157) в зависимости от конкретных значений h_1, h_2, h_3 проходит в общем случае несколько плоскостей этого семейства и они делят ребра примитивной ячейки и ее диагонали на некоторые равные отрезки. Закономерности этого деления таковы: ребра a_1, a_2, a_3 пересекаются соответственно на h_1, h_2, h_3 частей, диагонали граней — на $h_2 + h_3, h_3 + h_1, h_1 + h_2$ частей, пространственная диагональ — на $h_1 + h_2 + h_3$ частей.

Действительно, для первой от начала координат плоскости $(h_1 h_2 h_3)$ в (13) величина $p = 1$ и отсекаемые этой плоскостью на осях отрезки равны $x_i' = 1/h_i$ (или $x_i = a_i/h_i$) (рис. 156, 157). Отсюда следуют и закономерности для диагоналей.

4.3. Обратная решетка. Расстояние между парой соседних плоскостей из семейства (hkl) называется межплоскостным расстоянием и обозначается d_{hkl} . Оно измеряется по нормали к плоскости (hkl) и зависит от метрических параметров a_1, a_2, a_3 элементарной ячейки.

Построим к каждой плоскости (hkl) нормальный вектор H_{hkl} и определим его длину как величину, обратную межплоскостному расстоянию d_{hkl} :

$$|H_{hkl}| = d_{hkl}^{-1}. \quad (16)$$

В общем случае косоугольной ячейки (рис. 158) нормаль к координатной плоскости задается векторным произведением вида $[a_i a_j]$ — вектором, модуль которого равен площади грани $a_i a_j$ ячейки, а межплоскостные расстояния между координатными плоскостями есть частные от деления объема ячейки на площадь этой грани. Объем ячейки определяется смешанным произведением

$$\Omega = a_1 [a_2 a_3] = a_2 [a_3 a_1] = a_3 [a_1 a_2]. \quad (17)$$

Таким образом,

$$d_{100} = \frac{\Omega}{|[a_2 a_3]|}, \quad d_{010} = \frac{\Omega}{|[a_3 a_1]|}, \quad d_{001} = \frac{\Omega}{|[a_1 a_2]|}. \quad (18)$$

Это определяет по (16) три вектора $H_{100} = a_1^*$, $H_{010} = a_2^*$, $H_{001} = a_3^*$:

$$a_1^* = \frac{[a_2 a_3]}{\Omega}, \quad a_2^* = \frac{[a_3 a_1]}{\Omega}, \quad a_3^* = \frac{[a_1 a_2]}{\Omega}, \quad (19)$$

нормальных к координатным плоскостям. Отсюда, следовательно,

$$d_{100} = a_1^{*-1}, \quad d_{010} = a_2^{*-1}, \quad d_{001} = a_3^{*-1} \quad (20)$$

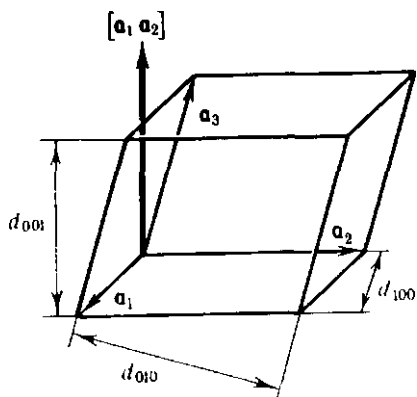
(рис. 158). В частном случае ортогональных решеток (рис. 159)

$$a_1^* = a_1^{-1} = d_{100}^{-1}, \quad a_2^* = a_2^{-1} = d_{010}^{-1}, \quad a_3^* = a_3^{-1} = d_{001}^{-1}. \quad (21)$$

Из (19) следует, что

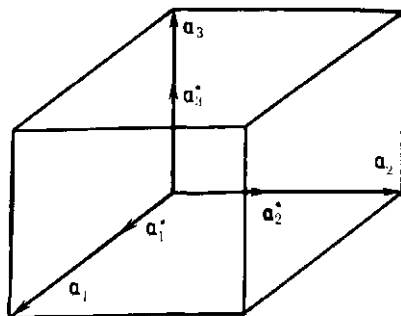
$$a_i a_j^* = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (22a)$$

$$(22b)$$



Р и с. 158

Межплоскостные расстояния d_{100} , d_{010} , d_{001} и нормаль $[a_1 a_2]$ к плоскости (001) в общем случае косоугольной ячейки



Р и с. 159

Совпадение по направлениям базисных векторов прямой a_1, a_2, a_3 и обратной a_1^*, a_2^*, a_3^* решеток в ортогональной ячейке

Найдем теперь Π для произвольной плоскости с миллеровскими индексами $(h_1 h_2 h_3)$ (рис. 160). Для этого поступим так же, как и для координатных плоскостей, но сделаем вспомогательное построение и вместо элементарной ячейки будем рассматривать маленькую ячейку с базисными векторами

$$a'_1 = \frac{a_1}{h_1} - \frac{a_3}{h_3}, \quad a'_2 = \frac{a_2}{h_2} - \frac{a_3}{h_3}, \quad a'_3 = \frac{a_3}{h_3}. \quad (23)$$

В сторонах плоскости $(h_1 h_2 h_3)$ лежат векторы a'_1 и a'_2 и векторное произведение $[a'_1 a'_2]$ определяет направление $\Pi_{h_1 h_2 h_3}$ и площадь маленькой грани, а $\Omega' = a'_3 [a'_1 a'_2]$, т. е.

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{\Omega'}{|[a'_1 a'_2]|}, \quad \Pi_{h_1 h_2 h_3} = \frac{[a'_1 a'_2]}{\Omega'}. \quad (24)$$

Пользуясь (22), (23), найдем, что $[a'_1 a'_2] = (h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^*) \Omega'$, $\Omega' = \Omega / hkl$, т. е. что

$$\Pi_{hkl} = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^*. \quad (25)$$

Получается замечательный результат — совокупность векторов Π_{hkl} (25) выражается через базисные векторы a_1^*, a_2^*, a_3^* с целочисленными координатами hkl , которые являются как раз миллеровскими индексами плоскостей (hkl) . Другими словами, концы векторов Π_{hkl} образуют решетку $T^*(S)$, построенную на векторах a_1^*, a_2^*, a_3^* (рис. 161), точно так же как вектор пространственной решетки $t_{p_1 p_2 p_3}$ (2) образует решетку $T(x)$, построенную на векторах a_1, a_2, a_3 (рис. 154):

$$T^*(S) = \sum_{hkl}^{+\infty} \delta(S - \Pi_{hkl}), \quad (26)$$

где δ — дельта-функция.

Решетка с вектором H_{hkl} , построенная на базисных векторах a_1^* , a_2^* , a_3^* , называется *обратной решеткой*, векторы a_1^* , a_2^* , a_3^* (обозначаемые также и a^* , b^* , c^*) — координатными векторами обратной решетки. При этом из (22), (25) следует, что

$$H_{hkl}a_1/h_1 = 1, \quad H_{hkl}a_2/h_2 = 1, \quad H_{hkl}a_3/h_3 = 1. \quad (27)$$

Обратная решетка определена в трехмерном обратном пространстве с размерностью «обратных длин». Чтобы отличать (тогда, когда это нужно) исходную решетку кристалла, определенную в реальном пространстве, от обратной решетки, первую в таких случаях называют «атомной» или «прямой» решеткой.

Из (22) следует, что атомная решетка является обратной по отношению к обратной решетке, т. е. они взаимно-обратны, и в соотношении (19) можно величины со звездочками заменить на таковые без звездочек и наоборот, в том числе и Ω на Ω^* , вычисляемое по (17) при замене a_i на a_i^* . Соотношение (22а) показывает взаимную обратность одноименных координатных векторов обеих решеток, а (22б) — перпендикулярность любой пары разноименных координатных векторов этих решеток.

Взаимосвязь атомной и обратной решеток может быть сформулирована и так: узловые прямые в одной решетке перпендикулярны плоскостям в другой, расстояния между узлами в одной обратной межплоскостным расстоя-

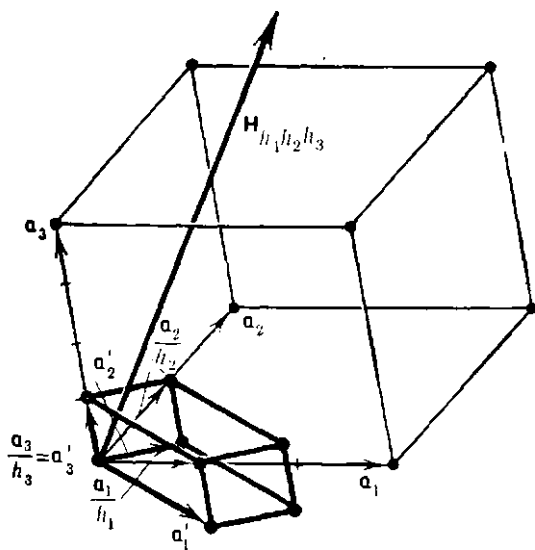


Рис. 160

Построение вектора $H_{h_1 h_2 h_3}$, нормального к плоскости $(h_1 h_2 h_3)$ в общем случае ($h_1 = 3$, $h_2 = 2$, $h_3 = 4$)

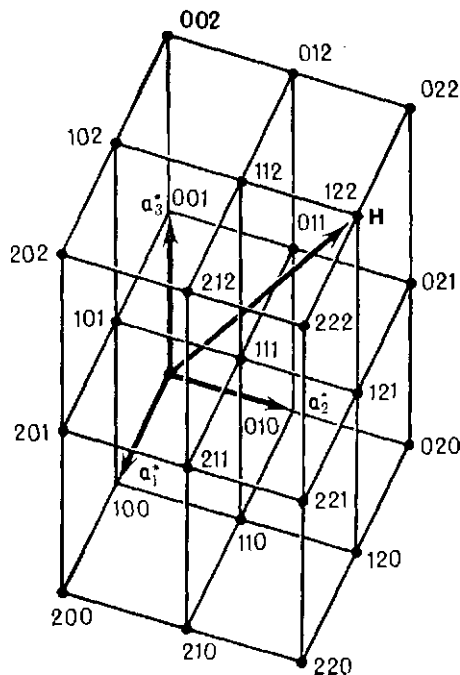


Рис. 161

Обратная решетка как совокупность узлов с базисом a_1^* , a_2^* , a_3^* и один из векторов H в ней (H_{111})

ниям в другой, индексом узловых прямых в одной являются «обратными» (т. е. миллеровскими) индексами плоскостей в другой.

Отсюда следует, например, что пучок нормалей к сеткам атомной решетки — граням — является пучком узловых прямых в обратной решетке и, наоборот, что узловые прямые атомной решетки перпендикулярны сеткам обратной решетки и т. п. Все это позволяет, пользуясь вектором $\mathbf{H}_{hkl}$ (16), (25), просто записывать многие соотношения, характеризующие атомную решетку. Так, уравнения плоскости (13) и (15) переписываются просто как скалярное произведение вектора $\mathbf{r}$, конец которого находится на этой плоскости, и вектора $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{r}\mathbf{H} = P, \quad \mathbf{r}\mathbf{H} = 0,$$

а закон поясов (4) как

$$t_{p_1 p_2 p_3}(\mathbf{H}_{hkl}/H_{hkl}) = 0. \quad (28)$$

Мы вывели обратную решетку, исходя из задания вектора $\mathbf{H}_{hkl}$, нормального к плоскости (hkl) атомной решетки и равного по длине d_{hkl}^{-1} (16), и получили ее свойства (19), (22), (25). Можно, наоборот, определить ее по (19) или по (22) и получить свойства (16) и (27). Еще один вывод обратной решетки возникает автоматически при рассмотрении явлений дифракции (см. гл. IV).

Обратная решетка является важным математическим образом, находящим многочисленные применения в геометрической кристаллографии, в теории дифракции и структурном анализе кристаллов, в физике твердого тела.

5. Преобразования решетки

5.1. Преобразование координат и индексов в атомной и обратной решетках. Элементарная ячейка в решетке может быть выбрана бесчисленным множеством способов, и любую такую ячейку можно преобразовать в любую другую (рис. 162). Практически важно перейти от произвольной ячейки к такой, которая задается правилами симметрии для данной сингонии (табл. 19) или алгоритмом приведения (см. п. 5.2). Возможны также случаи, когда нужно перейти от одной ячейки данного кристалла к другой, например от центрированной к примитивной, от ромбоэдрического описания к гексагональному и т. п. При рентгенографическом исследовании кристаллов нужно установить связь между собственной кристаллографической системой координат кристалла и ортогональной системой координат, связанной с прибором. При таких переходах от одной системы координат к другой изменяются координаты точек, индексы прямых и плоскостей. Рассмотрим, как определяются новые значения этих величин через старые.

Обозначив новые оси через $\mathbf{A}_i$ (они являются векторами решетки (2)) и старые через $\mathbf{a}_i$, получим:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \alpha_{11}\mathbf{a}_1 + \alpha_{12}\mathbf{a}_2 + \alpha_{13}\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{A}_2 &= \alpha_{21}\mathbf{a}_1 + \alpha_{22}\mathbf{a}_2 + \alpha_{23}\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{A}_3 &= \alpha_{31}\mathbf{a}_1 + \alpha_{32}\mathbf{a}_2 + \alpha_{33}\mathbf{a}_3, \\ \text{т. е. } \mathbf{A}_i &= (a_{ik})\mathbf{a}_k, \end{aligned} \quad (29)$$

где (α_{ik}) — матрица преобразования. В свою очередь

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \beta_{11}\mathbf{A}_1 + \beta_{12}\mathbf{A}_2 + \beta_{13}\mathbf{A}_3, \\ \mathbf{a}_2 &= \beta_{21}\mathbf{A}_1 + \beta_{22}\mathbf{A}_2 + \beta_{23}\mathbf{A}_3, \\ \mathbf{a}_3 &= \beta_{31}\mathbf{A}_1 + \beta_{32}\mathbf{A}_2 + \beta_{33}\mathbf{A}_3, \\ \text{т. е. } \mathbf{a}_i &= (\beta_{ik}) \mathbf{A}_k, \end{aligned} \quad (30)$$

где (β_{ik}) — матрица преобразования, обратная (α_{ik}) .

Коэффициенты прямой и обратной матриц удовлетворяют соотношениям:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1i}\beta_{k1} + \alpha_{2i}\beta_{k2} + \alpha_{3i}\beta_{k3} \\ \alpha_{i1}\beta_{1k} + \alpha_{i2}\beta_{2k} + \alpha_{i3}\beta_{3k} \end{aligned} \right\} = 1 \quad (i = k) \quad \text{или} \quad 0 \quad (i \neq k). \quad (31)$$

В этом нетрудно убедиться, подставив в (30) вместо $\mathbf{A}_k$ их выражения через $\mathbf{a}_i$ согласно (29).

Радиус-вектор точки X_1, X_2, X_3 (она же x_1, x_2, x_3 в старой системе) инвариантен при изменении системы координат:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{R} &= X_1\mathbf{A}_1 + X_2\mathbf{A}_2 + X_3\mathbf{A}_3. \end{aligned} \quad (32)$$

Отсюда при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ по (30) найдем:

$$\begin{aligned} X_1 &= \beta_{11}x_1 + \beta_{21}x_2 + \beta_{31}x_3, \\ X_2 &= \beta_{12}x_1 + \beta_{22}x_2 + \beta_{32}x_3, \\ X_3 &= \beta_{13}x_1 + \beta_{23}x_2 + \beta_{33}x_3, \\ \text{т. е. } X_i &= (\beta_{ki}) x_k. \end{aligned} \quad (33)$$

Строки β в (30) стали столбцами в (33), матрица (β_{ik}) отразилась в своей диагонали и стала транспонированной матрицей (β_{ki}) . Такое преобразование называют *контрвариантным* в противоположность *ковариантному* преобразованию (29), (30). Аналогично из (29), (32) получим, что

$$x_i = (\alpha_{ki}) X_k. \quad (34)$$

В частном случае, если $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, в (32) вектор решетки (2) $\mathbf{t} = \mathbf{T}$, то x_i — это индексы P_i прямых в старой системе, а также X_i — индексы P_i прямых в новой системе. Поэтому и для преобразования индексов прямых справедливы соотношения (33) и (34):

$$P_i = (\beta_{ki}) P_k, \quad (35)$$

$$p_i = (\alpha_{ki}) P_k. \quad (36)$$

Рассмотрим теперь преобразование индексов плоскостей h_1, h_2, h_3 (старых) в новые H_1, H_2, H_3 . Для этого подставим (34) в уравнение (15) для узловой плоскости и соберем в нем слагаемые при X_i :

$$\begin{aligned} (\alpha_{11}h_1 + \alpha_{12}h_2 + \alpha_{13}h_3)X_1 + (\alpha_{21}h_1 + \alpha_{22}h_2 + \alpha_{23}h_3)X_2 + \\ + (\alpha_{31}h_1 + \alpha_{32}h_2 + \alpha_{33}h_3)X_3 = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

Таким образом,

$$H_i = (\alpha_{ik}) h_k, \quad h_i = (\beta_{ik}) H_k. \quad (38)$$

Мы сразу записали и получающийся аналогично (37) обратный переход. Эти преобразования такие же, как (29), (30), ковариантные.

Найдем теперь правила преобразования векторов обратной решетки, для чего используем соотношение (22) и составим выражение

$$\sum_{i=1}^3 a_i a_i^* = 3 = \sum_{i=1}^3 A_i A_i^*. \quad (39)$$

Выразив слева a_i через A_k по (29) или справа A_i через a_k по (30), найдем

$$a_i^* = (\alpha_{ki}) A_k^*, \quad A_i^* = (\beta_{ki}) a_k^*, \quad (40)$$

т. е. эти преобразования контрвариантны, все с теми же коэффициентами α и β . Наконец, для координат x_i^* и X_i^* в обратном пространстве, так же как и для индексов h_i и H_i (38), которые являются и индексами прямых в обратной решетке:

$$X_i^* = (\alpha_{ik}) x_k^*, \quad x_i^* = (\beta_{ik}) X_k^* \quad (41)$$

— преобразования ковариантны.

При ориентировке кристалла в рентгенографии выражают координаты узлов $h_1 h_2 h_3$ в обратном пространстве в ортогональной системе X_i^* ($X_1^* = X^*$, $X_2^* = Y^*$, $X_3^* = Z^*$). При этом аналогично (41)

$$X_i^* = (\alpha_{ik}) h_k, \quad h_i = (\beta_{ik}) X_k^*, \quad (42)$$

где

$$(\alpha_{ik}) = \begin{vmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{vmatrix}. \quad (43)$$

Элементы этой матрицы являются проекциями ребер обратной элементарной ячейки на ортогональные оси.

Мы видим, что все преобразования в обратной решетке противоположны по вариантности аналогичным преобразованиям в атомной решетке. В рамках же каждой из этих решеток противоположны по вариантности преобразования осей и индексов плоскостей, с одной стороны, и координат или индексов прямых, с другой стороны. При этом автоматически выполняются правила взаимной обратности обеих решеток — индексы прямых в одной являются индексами плоскостей в другой.

Эти преобразования можно записать в единой символической форме:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \rightarrow h_1 & h_2 & h_3 \\ \rightarrow a_1 & a_2 & a_3 \end{array} \\ \begin{array}{l} H_1 A_1 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \end{vmatrix} \begin{array}{c} A_1^* X_1 \\ A_2^* X_2 \\ A_3^* X_3 \end{array} \\ H_2 A_2 = \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \\ H_3 A_3 = \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \end{array} \end{array} \quad (44)$$

$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ a_1^* & a_2^* & a_3^* \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ x_1 & x_2 & x_3 \end{array}$

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \hline & H_1 & H_2 & H_3 \\
 \hline & A_1 & A_2 & A_3 \\
 \hline
 \end{array} \\
 h_1 a_1 = \begin{vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{vmatrix} x_1 \\
 h_2 a_2 = \begin{vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{vmatrix} x_2 \\
 h_3 a_3 = \begin{vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{vmatrix} x_3
 \end{array} \quad (45)$$

Отметим, что X_i^* и x_i^* (41) преобразуются друг в друга так же, как H_i и h_i , а P_i и p_i (35), (36), как X_i и x_i . Знак $\rightarrow$ соответствует ковариантным преобразованиям, знак $\uparrow$ — контрвариантным.

Объемы ячеек, задаваемых векторами A и a , и соответствующих обратных ячеек относятся как

$$\Omega_A : \Omega_a = |a_{ik}| : 1 = 1 : |\beta_{ik}| = n = \Omega_{a^*} : \Omega_{A^*}, \quad (46)$$

т. е. это отношение определяется модулями детерминантов матриц преобразования и равно n — отношению числа узлов в соответствующих ячейках. Если a — примитивная ячейка, то n — число узлов в большой, не примитивной ячейке A .

Рассмотрим примеры некоторых преобразований. Например, если $A_1 = a_1$, $A_2 = a_2 + a_3$, $A_3 = -a_3$ (рис. 162), то матрица имеет вид

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (47)$$

Матрицы некоторых преобразований между примитивными P , объемно-центрированными I и гранецентрированными F ячейками таковы:

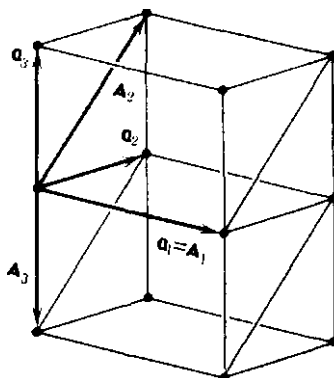
$$\begin{array}{ccc}
 P \rightarrow I & I \rightarrow P & P \rightarrow F & F \rightarrow P \\
 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}, & \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}, & \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{vmatrix}, & \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}.
 \end{array} \quad (48)$$

Другой пример — переход от ромбоэдрической ячейки R к гексагональной H втрое большего объема (рис. 94):

$$\begin{array}{ccc}
 H \rightarrow R & R \rightarrow H & \\
 \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{vmatrix}, & \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} & \\
 \end{array} \quad (49)$$

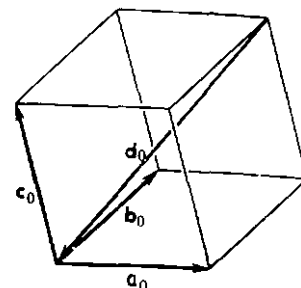
Р и с. 162

Пример выбора новой ячейки с базисными векторами A_1, A_2, A_3 в решетке, заданной ранее векторами a_1, a_2, a_3 .



Р и с. 163

Элементарная ячейка и обратная пространственная диагональ d_0 .



5.2. Алгоритм приведения. Каждая решетка однозначно определяется своей элементарной ячейкой. Но в одной и той же решетке возможен выбор элементарной ячейки бесконечным числом способов. Это может привести к тому, что при экспериментальных исследованиях — рентгенографических или гониометрических — один и тот же кристалл получит геометрически разные описания. Поэтому нужно иметь критерии, приводящие к однозначному описанию одной и той же решетки некоторой единственной ячейкой, и алгоритм, позволяющий перейти от любой ячейки данной решетки к этой единственной, или, как говорят, приведенной, ячейке. Такой алгоритм был дан Б. Н. Делоне.

Во всех кристаллах, исключая триклинные и моноклинные, выбор такой ячейки может быть сделан на основании симметрии и приведенной ячейкой является параллелепипед Браве. В моноклинной ячейке симметрия однозначно определяет одну ось b , которая совпадает с 2 или является нормалью к 2. Но и в симметричных решетках ячейка может быть сначала случайно выбрана не в соответствии с симметрией.

Рассмотрим (без доказательства) алгоритм приведения. Метрические и угловые параметры ячейки разнородны по своему характеру. Любая ячейка полностью определяется своими периодами и обратной пространственной диагональю d_0 (рис. 163), причем векторная сумма их равна нулю:

$$a_0 + b_0 + c_0 + d_0 = 0. \quad (50)$$

Опишем начальную произвольную ячейку шестью однородными параметрами — попарными скалярными произведениями векторов, входящих в (50):

$$\begin{aligned} P_0 &= b_0 c_0 \cos \alpha_0, & S_0 &= a_0 d_0 \cos \psi_{01}, \\ Q_0 &= c_0 a_0 \cos \beta_0, & T_0 &= b_0 d_0 \cos \psi_{02}, \\ R_0 &= a_0 b_0 \cos \gamma_0, & U_0 &= c_0 d_0 \cos \psi_{03}, \end{aligned} \quad (51)$$

где ψ — углы ребер с диагональю. При этом

$$\begin{aligned} a_0^2 &= -S_0 - Q_0 - R_0, & b_0^2 &= -T_0 - R_0 - P_0, \\ c_0^2 &= -U_0 - P_0 - Q_0, & d_0^2 &= -S_0 - T_0 - U_0. \end{aligned} \quad (52)$$

Приведенной ячейкой считают такую, для которой все углы

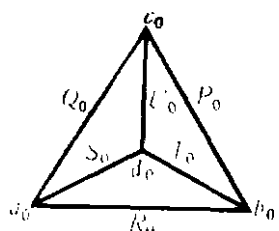
$$\alpha, \beta, \gamma, \psi_a, \psi_b, \psi_c \geq 90^\circ. \quad (53)$$

Следовательно, для нее согласно (51) все

$$P, Q, R, S, T, U \leq 0. \quad (54)$$

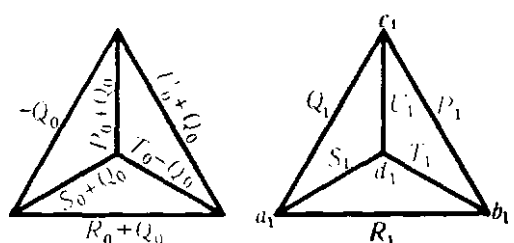
В исходной же ячейке, от которой нужно перейти к приведенной, некоторые углы могут быть острыми и соответственно некоторые $P_0, \dots, U_0$ (51) положительными.

Алгоритм приведения заключается в следующем. Однородные параметры исходной ячейки расставим на символе



$$(55)$$

который удобно мыслить себе как изображение тетраэдра, в вершинах которого стоят векторы (50), а на ребрах, соединяющих вершины, соответствующие скалярные произведения (51). Возьмем среди исходных параметров любой положительный, скажем, таковым является Q_0 (если таких нет, то по (54) ячейка уже приведенная), и перейдем к новому символу согласно следующей схеме:



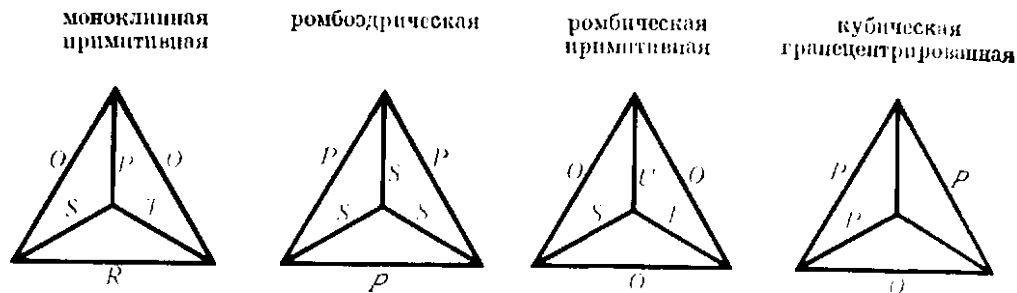
$$(56)$$

т. е. имеем $Q_1 = -Q_0$, $U_1 = P_0 + Q_0$ и т. д. В новой шестерке параметров Q_1 уже отрицательно. Правила перехода (55) — (56) таковы: 1) вычитаем выбранный положительный параметр из параметра, стоящего на противоположном ребре ($T_0 - Q_0$); 2) складываем его со всеми остальными параметрами ($S_0 + Q_0, \dots$); 3) меняем местами любые два из четырех последних и таких, которые стоят на ребрах, сходящихся в одной из вершин, прилегающих к исходному ребру Q_0 (т. е. меняем $P_0 + Q_0$ и $U_0 + Q_0$ в (56)); 4) меняем знак самого рассматриваемого параметра.

Такой переход даст новые a_1, b_1, c_1, d_1 и углы, ему соответствует некоторая матрица перехода (29). В нашем примере (56) $a_1 = a_0$, $b_1 = b_0 + c_0$, $c_1 = -c_0$, $d_1 = d_0 + c_0$, матрица перехода (47). Преобразование (55) — (56) следует повторять до тех пор, пока не получится символ со всеми неположительными $P_n, \dots, U_n \leq 0$ (54). Возможное равенство некоторых из них нулю означает, что соответствующие углы (51) — прямые.

Вид конечного символа — равенство нулю или друг другу некоторых $P, Q, \dots, U$ и их взаимное расположение — определяет принадлежность решетки к одному из 24 сортов Делоне (1934) (рис. 111), а тем самым к одной

из 14 группы Браве. Например, некоторые из этих символов имеют вид:



(57)

Кроме символов, приведенных Делоне, могут получиться еще пять символов, которые одним шагом приведения через нуль сводятся к табличным. Согласно определенным правилам значения приведенных a , b , c , d задают базисные векторы $a_{(B)}$, $b_{(B)}$, $c_{(B)}$ соответствующего параллелепипеда Браве. Это приведение не обязательно дает три кратчайших периода, но они содержатся среди семи векторов, приведенных четырех векторов a , b , c , d и $a + b$, $a + c$, $b + c$. Для триклинных решеток среди них нужно отобрать в качестве периодов три наименьших по длине некопланарных вектора. В примитивных моноклинных решетках среди приведенных векторов находится вектор, идущий по осям 2, что дает один период, а два других выбираются среди самых коротких векторов плоской сетки, перпендикулярной оси 2, которые образуют тупой угол. Если моноклинная решетка центрирована (по одной из прямоугольных граней), то за второй период выбирают наименьшее возможное ребро плоской сетки, перпендикулярной оси 2, при котором получается центрированная боковая грань, за третий период выбирают наименьший вектор этой плоской сетки, образующий тупой угол со вторым периодом.

Нужно отметить, что в некоторых случаях выбор моноклинной или триклинной ячейки целесообразно производить, руководствуясь не только формально-геометрическими правилами, даваемыми алгоритмом приведения, а опираясь на кристаллохимические особенности структуры, в которой направления осей будут соответствовать ясно выраженным направлениям, как, например, направлениям слоев полиэдров в слоистых силикатах, каких-либо цепей в кристаллах с цепочечной структурой и т. д.

В противоположность элементарной ячейке кристалла (в реальном пространстве) углы приведенной обратной ячейки не тупые: $\alpha^*, \beta^*, \gamma^* \leq 90^\circ$. Приведенную обратную ячейку можно найти из приведенной прямой ячейки.

5.3. Вычисление углов и расстояний в кристаллах. Пользуясь векторными формулами (2), (22) (23) и раскрывая соответствующие скалярные произведения, можно получить формулы для определения углов в атомной и обратной решетках, используемые, в частности, в геометрической кристаллографии — см. (6), (8). Так, из (27) следует, что угол между нормалью к плоскости (грани) (hkl) и осевым вектором (соотношение (8)) равен

$$\cos \varphi_{n, a_i} = h_i / a_i H_{hkl}.$$

Углы между узловыми прямыми, между нормальными к плоскостям, между плоскостями и прямыми определяются формулами:

$$\cos \varphi_{u'u'} = \frac{(u'u')}{u'u'}, \quad \cos \varphi_{nn'} = \frac{(nn')}{nn'}, \quad \cos \varphi_{un} = \frac{(un)}{un}. \quad (58)$$

Для произведений векторов одинаковых решеток формулы (58) в общем случае довольно громоздки, последняя формула проще, так как числитель ее равен $(p_1h_1 + p_2h_2 + p_3h_3)$. При практических вычислениях нужно перейти от этих и других выведенных выше формул, заданных в векторном виде, к формулам, в которые входят длины периодов a, b, c и углы между ними α, β, γ . Вычисления ведутся в кристаллографических координатах, т. е. элементарная ячейка задается согласно сингонии (табл. 19). Если необходимо, делается приведение ячейки или производится переход к более удобной установке по (43), (44).

Выпишем для каждой сингонии формулы, выражающие периоды и углы обратной ячейки через эти же величины атомной решетки. Эти формулы справедливы и для обратного перехода — тогда каждую величину со звездочкой следует заменить на величину без звездочки и наоборот.

Приведем также формулы для межплоскостных расстояний d_{hkl} , которые определяют и длину вектора $H = d^{-1}$, и для расстояний r_{jk} между точками в элементарной ячейке (межатомные расстояния), причем координаты $x_i, y_i, z_i, x_k, y_k, z_k$ выражаются в долях соответствующего периода (т. е. $x_i = x_{a0c}/a_i$ и т. п.). Если в формулах для r положить $x_i - x_k = p$ и т. д., то получим формулы для длин векторов $\mathbf{l}$ решетки.

1. Общий случай — триклинная решетка: a, b, c — любые; углы $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ или 60° :

$$\begin{aligned}\Omega &= abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}, \\ a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{\Omega}, \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{\Omega}, \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{\Omega}, \\ \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}; \\ H_{hkl}^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + \\ &\quad + 2lhc^*a^* \cos \beta^* = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \left[\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \right. \\ &\quad \left. + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right]; \\ r_{ik}^2 &= (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + 2(y_i - y_k)(z_i - z_k)bc \cos \alpha + \\ &\quad + 2(x_i - x_k)(z_i - z_k)ac \cos \beta + 2(x_i - x_k)(y_i - y_k)ab \cos \gamma.\end{aligned}$$

2. Моноклинная решетка: a, b, c — любые, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta > 90^\circ$:

$$\begin{aligned}\Omega &= abc \sin \beta, \\ a^* &= \frac{1}{a \sin \beta}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c \sin \beta}, \\ \alpha^* &= 90^\circ, \quad \beta^* = 180^\circ - \beta, \quad \gamma^* = 90^\circ; \\ H_{hkl}^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ca \sin^2 \beta}, \\ r_{ik}^2 &= (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + \\ &\quad + 2(x_i - x_k)(z_i - z_k)ac \cos \beta.\end{aligned}$$

3. Ромбическая решетка: $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\Omega = abc, \quad a^* = \frac{1}{a}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c}, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

$$r_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

4. Тетрагональная решетка: $a = b$, c — любое, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\Omega = a^2 c, \quad a^* = b^* = \frac{1}{a}, \quad c^* = \frac{1}{c},$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

$$r_{ik}^2 = [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2] a^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

5. Гексагональная решетка: $a = b$, c — любое, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$:

$$\Omega = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad a^* = b^* = \frac{2}{a \sqrt{3}}, \quad c^* = \frac{1}{c},$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ, \quad \gamma^* = 60^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2},$$

$$r_{ik}^2 = a^2 [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 - (x_i - x_k)(y_i - y_k)] + c^2 (z_i - z_k)^2.$$

Для вычислений нужны только индексы h и k , но существуют и формулы с использованием трех базисных векторов и трех индексов h , k и $i = -(h + k)$. Заметим, что три базисных вектора в обратной решетке расположены под углами 60° .

Ромбоэдрическая решетка: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, может быть сведена к гексагональному описанию a', c' : $a' = 2a \sin \frac{\alpha}{2}$, $c' = a \sqrt{3} \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$, с матрицей преобразования (49).

6. Кубическая решетка: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\Omega = a^3, \quad a^* = a^{-1}, \quad \alpha^* = 90^\circ; \quad H_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

$$r_{ik}^2 = [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2 + (z_i - z_k)^2] a^2.$$

Отметим, что при вычислениях косоугольных решеток на ЭВМ иногда удобнее использовать не кристаллографические, а декартовы координаты. Связь между ними определяется общими формулами (43), (44), но коэффициенты α_{ik} и β_{jl} в этом случае не являются целыми или рациональными дробями, а могут иметь любые значения.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ

1. Основы теории дифракции

1.1. Интерференция волн. Изучение атомной структуры вещества основано на явлениях дифракции в нем рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. Теория дифракции, изучающая связь картины рассеяния с пространственным расположением атомов, для всех трех излучений одинакова. Мы будем излагать ее в общем виде, но чаще всего имея в виду главный метод — рентгенографический и указывая там, где нужно, специфику электронографии и нейтронографии.

Если направить пучок рентгеновских лучей на скопление атомов, то их электронные оболочки будут взаимодействовать с падающей волной, рассеивать ее. Направление распространения волны задается волновым вектором $\mathbf{k}$, модуль которого равен

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda, \quad (4)$$

где λ — длина волны.

Общее выражение для плоской монохроматической волны имеет вид

$$A \exp i(\mathbf{kr} + \alpha), \quad (2)$$

где A — амплитуда, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор точек пространства, α — начальная фаза.

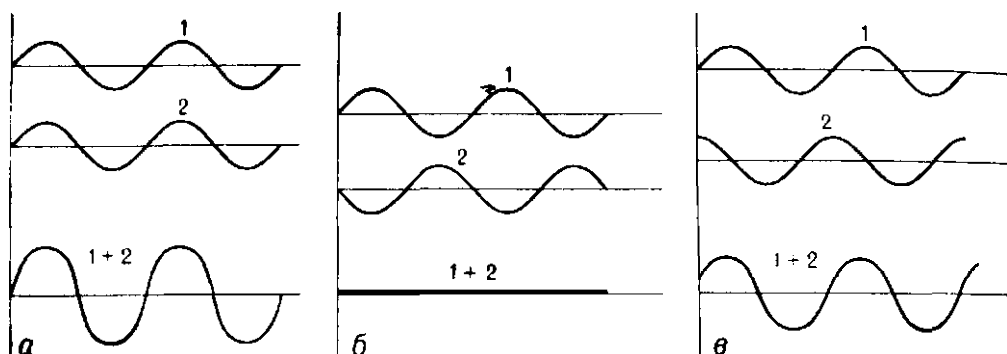
В этой записи не содержится параметра времени, поскольку для анализа интересующих нас явлений важен не процесс распространения волны во времени, а мгновенная картина дифракции в некоторый данный момент. Этого достаточно для установления взаимных фазовых сдвигов, возникающих при интерференции рассеянных волн, поскольку эти сдвиги зависят лишь от пространственного расположения атомов и постоянны во времени.

Так, если две идущие в одном направлении волны находятся в фазе, то они усиливают друг друга и дают волну с удвоенной амплитудой (рис. 164, а); если они в противофазе ($\alpha = \pi$), то гасят друг друга (рис. 164, б), в промежуточных случаях меняются и амплитуда, и фаза (рис. 164, в).

При рассеянии излучения объектом возникает как упругое рассеяние, происходящее без потери энергии и изменения длины волны λ , так и неупругое рассеяние. Основную роль играет упругое рассеяние, и именно оно определяет картину дифракции, анализ которой позволяет установить далее расположение атомов в объекте.

Дифракцию на кристаллах можно интерпретировать как «отражение» рентгеновских лучей плоскостями кристаллической решетки (рис. 165)-

«Отражение» происходит лишь тогда, когда волны, рассеянные параллельными плоскостями, оказываются в фазе и усиливают друг друга, т. е.



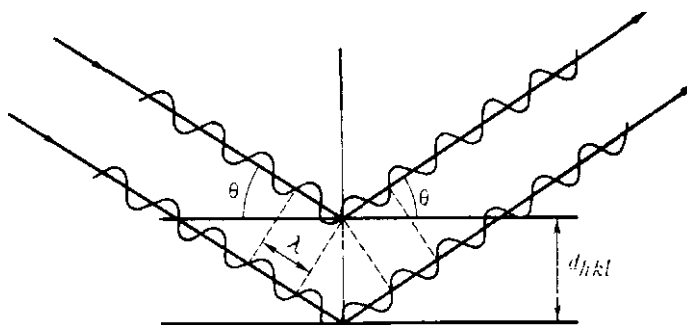
Р и с. 164

Взаимодействие двух волн (1) и (2) одинаковой амплитуды

- а — удвоение амплитуды при совпадении волн по фазе;
 б — взаимное уничтожение волн в противофазе;
 в — изменение амплитуды и фазы в общем случае фазового сдвига

Р и с. 165

К выводу формулы Брэгга—Вульфа



когда разность хода при рассеянии от соседних плоскостей равна целому числу n длин волн λ :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (3)$$

Это — формула Брэгга — Вульфа, связывающая направления распространения рассеянных пучков (углы θ) с межплоскостными расстояниями d_{hkl} (см. гл. III, формулу (24)) в решетке; n — порядок отражения. Если это условие не выполняется, то ввиду наличия в кристалле очень большого количества плоскостей возникающие при отражении от них разности фаз приводят к полному гашению рассеянных пучков при любых углах, отличных от даваемых условием (3). Хотя геометрический вывод формулы (3) и дает правильный результат, физическая сущность явления интерференции как взаимодействия вторичных волн, возникающих под действием начальной во всем объеме объекта, в нем не видна. Формула Брэгга — Вульфа, так же как и рассматриваемые ниже условия Лауэ (29), показывает, что дифрагированные пучки для данного d_{hkl} могут быть получены в монохроматическом излучении, т. е. при постоянном λ , за счет изменения ориентации кристалла, т. е. углов θ , а при неподвижном кристалле — в полихроматическом излучении, тогда отражение возникает при подходящих λ .

1.2. Амплитуда рассеяния. Общим является подход, при котором рассматриваются вторичные волны, исходящие из всех точек объекта. Пусть имеются два рассеивающих центра O и O' (рис. 166). Выберем начало координат ($r = 0$) в одном из них, тогда положение другого будет задано вектором $\mathbf{r}$. Падая на эти центры, начальная плоская волна возбуждает их, и каждый

становится источником вторичной волны. Начальная волна приходит в общем случае в оба центра с различной фазой, поэтому различную начальную фазу будут иметь и рассеянные волны. При их интерференции для одних направлений, для которых фазы совпадут, волны усилят друг друга; для других направлений, для которых рассеяние происходит в противофазе, — ослабят (рис. 164). Отметим, что если длина волны λ много больше расстояния r между рассеивающими центрами, то дополнительной разности фаз при рассеянии в любом направлении практически не возникает и интенсивность рассеяния в этом случае не зависит от угла.

Расстояния между атомами заключены в пределах 1—4 Å. Поэтому дифракция на скоплениях атомов не может наблюдаться, например в случае волн видимого света, имеющих длину в несколько тысяч ангстрем. Отсюда же следует и невозможность получения в оптическом диапазоне увеличенного изображения атомной структуры вещества, ибо образование изображения в конечном счете сводится к интерференционным явлениям.

Напротив, рентгеновские лучи, нейтроны и электроны имеют подходящую длину волны (~ 1 Å) и, следовательно, дают интерференционные эффекты при рассеянии скоплениями атомов. Эти излучения в принципе пригодны для получения изображения атомной структуры.

Найдем теперь разность хода между волной, рассеянной из точки, находящейся в положении r , в направлении k , и волной, рассеянной из точки $r = 0$ в том же направлении. Эта разность (рис. 166) равна $kr - k_0r = (k - k_0)r$. Таким образом, если начальная волна имела единичную амплитуду ($A = 1$), то рассеивающий центр, находящийся в положении r , дает волну

$$f \exp i(k - k_0)r = f \exp 2\pi i(Sr). \quad (4)$$

Коэффициент f указывает рассеивающую силу этого центра, которая, вообще говоря, может быть различной. В формуле (4) введен вектор S :

$$S = \frac{k - k_0}{2\pi}, \quad |S| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (5)$$

перпендикулярный к плоскости P на рис. 166, относительно которой можно отсчитывать угол рассеяния 2θ .

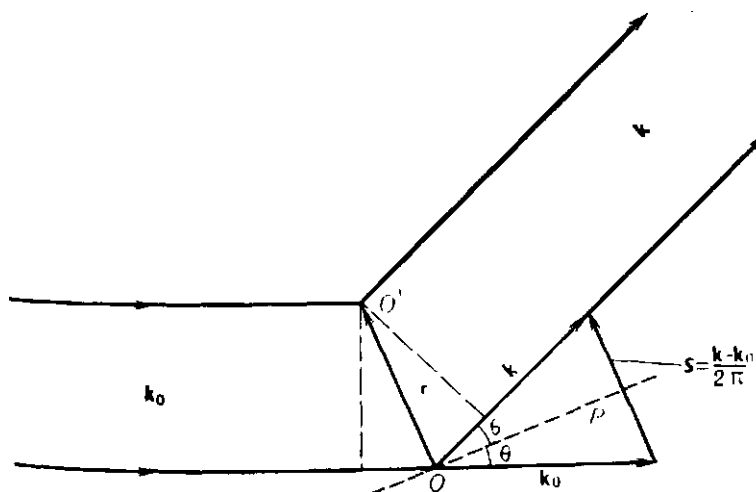


Рис. 166
Рассеяние на двух точечных центрах

Если объект, на который падает начальная волна, состоит из n рассеивающих центров с рассеивающей способностью f_j , расположенных в точках r_j , то амплитуда результирующей волны в соответствии с (4) будет

$$\sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (S r_j) = F(S). \quad (6)$$

Величина $F(S)$ носит название *амплитуды рассеяния* данного объекта. Для «точечного» рассеивающего центра величина f_j постоянна и не зависит от S . Выражение (6) для амплитуды рассеяния имеет универсальный характер в том смысле, что, усложнив соответствующим образом понятие рассеивающей способности f данного центра, можно за него принять, вообще говоря, любую физическую рассеивающую единицу — электрон, атом, молекулу, группу молекул и т. п.

При падении рентгеновских лучей — электромагнитных волн — на объект физическими «точками», рассеивающими эти волны, являются электроны¹. Каждый из них становится источником вторичной рассеянной волны той же частоты и той же длины волны, что и начальная. Амплитуда рассеяния электроном пропорциональна амплитуде начальной волны и определяется выражением

$$f_e = \frac{1}{R} \frac{e^2}{mc^2} \sin^2 \varphi, \quad (7)$$

где R — расстояние до точки наблюдения, e , m — заряд и масса электрона, c — скорость света, $\sin \varphi$ учитывает поляризацию падающей волны (подробнее см. п. 5.2).

Если принять амплитуду рассеяния одним электроном равной единице, то рассеяние любым объектом в этих «электронных» единицах будет описываться согласно (6) выражением

$$F(S) = \sum_{j=1}^n \exp 2\pi i (S r_j). \quad (8)$$

Для того чтобы выразить амплитуду рассеяния в абсолютных единицах, нужно умножить F на f_e :

$$F_{\text{абс}}(S) = F(S) f_e. \quad (9)$$

Далее мы будем пользоваться выражением (8) для расчета амплитуды рассеяния рентгеновских лучей в электронных единицах. При нахождении абсолютных значений интенсивности (см. § 5) нужно учитывать и величину f_e .

1.3. Функция электронной плотности. Интеграл Фурье. Вместо дискретного набора n точек, находящихся в положениях r_j , можно рассматривать непрерывно распределенную рассеивающую способность объекта. Поскольку, как мы только что отмечали, рентгеновские лучи рассеиваются электронами, «рассеивающей материей» для них является средняя во времени электронная плотность объекта $\rho(r)$. Эта функция равна среднему числу электронов $n_e(r)$ в элементе объема Δv_r около точки r , деленному на этот элемент объема:

$$\rho(r) = n_e(r)/\Delta v_r. \quad (10)$$

¹ Положительно заряженные ядра атомов также колеблются в электрическом поле первичного пучка и излучают вторичные волны. Но ввиду пачиния ионопителя m в знаменателе в (7) рассеяние на них будет в $m_e/m_p \approx 10^4$ раз меньше, и им можно пренебречь.

Такое описание соответствует и квантовомеханическому подходу — средняя во времени электронная плотность дается квадратом волновой функции данного объекта:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2. \quad (11)$$

При таком подходе выражение (8) — сумма по дискретным рассеивающим центрам — должно быть заменено интегрированием по непрерывно изменяющимся значениям функции $\rho(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{S}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp [2\pi i (\mathbf{S}\mathbf{r})] d\mathbf{v}_r = \\ &= \iiint_{x,y,z=-\infty}^{+\infty} \rho(xyz) \exp [2\pi i (xX + yY + zZ)] dx dy dz = \mathfrak{F}[\rho], \end{aligned} \quad (12)$$

где $d\mathbf{v}_r$ — элемент рассеивающего объема; X, Y, Z — три координаты вектора $\mathbf{S}$; $\mathfrak{F}$ — оператор Фурье. Это выражение задает амплитуду в функции вектора $\mathbf{S}$, т. е. определяет рассеяние в любом направлении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{S}$.

По своей математической форме этот интеграл, описывающий дифракцию, является интегралом Фурье. Функция $F(\mathbf{S})$, описывающая рассеяние, задана в пространстве вектора $\mathbf{S}$, так называемом обратном пространстве. $F(\mathbf{S})$ является «образом» в обратном пространстве функции $\rho(\mathbf{r})$, описывающей строение объекта в реальном пространстве, и однозначно с ней связана. С помощью (12) можно рассматривать самые разнообразные задачи — рассеяние от атомов, молекул, кристаллов, от сплошных объектов различной формы и с различным распределением рассеивающей способности внутри них.

Распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в объекте определяется распределением $\rho_j(\mathbf{r})$ электронов в атомах, его составляющих, и взаимным расположением этих атомов. Максимальные значения (пики) функции $\rho(\mathbf{r})$ соответствуют центрам атомов, малые значения — распределению внешних электронов, участвующих в химической связи между атомами. Если центры атомов расположены в точках $\mathbf{r}_j$, то электронная плотность такого скопления n атомов выражается непрерывной функцией

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (13)$$

При таком описании электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ кристалла или молекулы — как суперпозиции электронных плотностей отдельных атомов $\rho_j(\mathbf{r})$ — мы пренебрегаем тонкими эффектами перераспределения ρ_j во внешних валентных оболочках атомов при образовании химической связи. Функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ всюду положительна (неотрицательна).

Интеграл Фурье (12) пригоден для описания явлений дифракции любых излучений на объектах, неоднородности в которых соизмеримы с соответствующей длиной волны. Поэтому он используется как в теории всех дифракционных методов, так и в теории оптической дифракции, применяемой для моделирования явлений дифракции рентгеновских лучей и электронов (см. рис. 273).

1.4. Атомная амплитуда. Эта величина определяет рассеяние изолированным атомом, ее часто называют и атомным фактором. Подставляя в выражение (12) электронную плотность атома $\rho_a(\mathbf{r})$, получаем величину атомной амплитуды

$$f(\mathbf{S}) = \int \rho_a(\mathbf{r}) \exp [2\pi i (\mathbf{S}\mathbf{r})] d\mathbf{v}_r. \quad (14)$$

В достаточно хорошем приближении электронные оболочки атомов сферически-симметричны $\rho_a(r) = \rho_a(r)$. В этом приближении можно перейти к выражению интеграла Фурье (12) в сферических координатах, которое имеет вид

$$f(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (15)$$

Здесь $s = 2\pi|S| = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$. Таким образом, f зависит только от величины модуля s и является сферически-симметричной функцией в обратном пространстве. Для расчета $f(s)$ нужно знать значения электронной плотности атомов $\rho_a(r)$. Они в настоящее время вычислены методами квантовой механики с большой точностью для всех атомов (см. т. 2, гл. I, § 1). В соответствии с этим вычислены и табулированы $f(s)$ (International tables, 1974). Отклонения от сферической симметрии, например вследствие ковалентной связи, невелики, в случае необходимости их можно учесть как поправку к сферически-симметричной функции $f(s)$ (15). Однако для подавляющего большинства задач структурного анализа сферически-симметричное приближение (15) достаточно.

$$\text{При } s \rightarrow 0 \quad \sin sr/sr \rightarrow 1 \quad \text{и} \quad f(0) = \int \rho_a(r) dv_r = Z. \quad (16)$$

Таким образом, при нулевом угле рассеяния атомная амплитуда есть просто интеграл электронной плотности по объему атома, равный числу электронов в нем Z . С увеличением угла рассеяния функция f спадает. Такие функции, так называемые f -кривые, для некоторых атомов представлены на рис. 167. В специальном случае так называемого аномального рассеяния рентгенов-

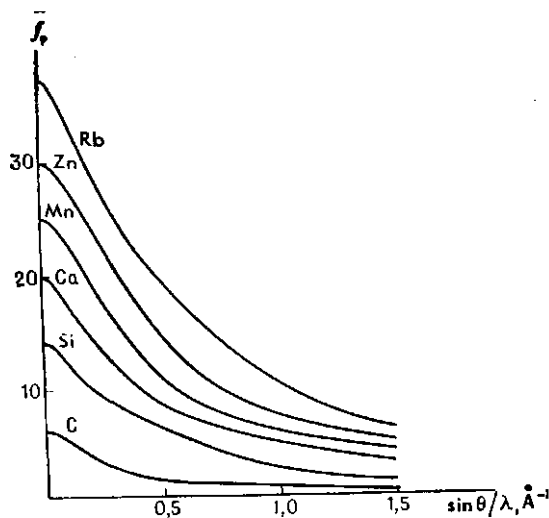


Рис. 167

Кривые атомных амплитуд рассеяния рентгеновских лучей f_r для некоторых элементов (по данным Doyle, Turner, 1968)

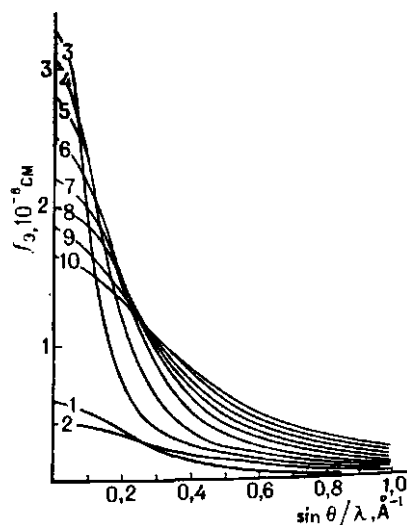
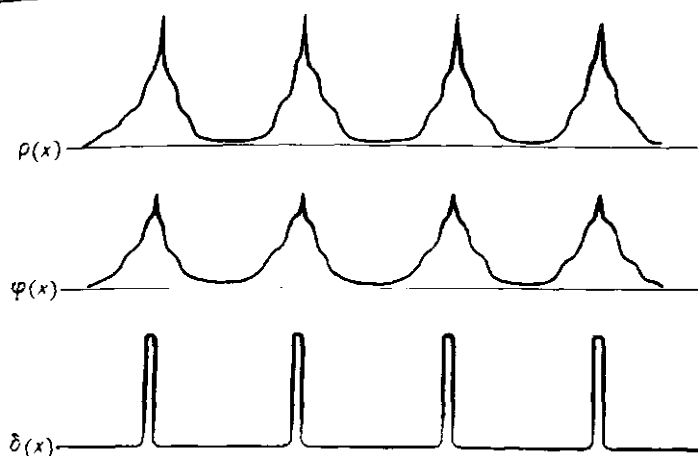


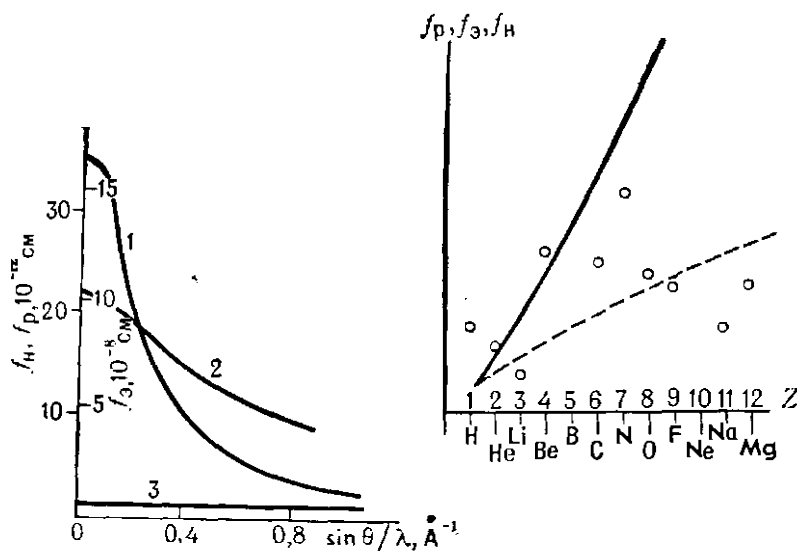
Рис. 168

Кривые атомных амплитуд рассеяния электронов f_e для некоторых элементов (по данным Doyle, Turner, 1968) Номер кривой соответствует номеру элемента



Р и с. 169

Одномерная схема распределения электронной плотности $\rho(x)$, электростатического потенциала $\varphi(x)$ и ядерной рассеивающей способности $\delta(x)$ в кристалле с покоящимися атомами



Р и с. 170

Сравнение зависимости абсолютных значений атомных амплитуд рассеяния рентгеновских лучей (1), электронов (2) и нейтронов (3) от $\sin \theta/\lambda$ (для Pb)

Р и с. 171

Относительная зависимость усредненных по $\sin \theta/\lambda$ атомных амплитуд рассеяния рентгеновских лучей (сплошная линия), электронов (штриховая) и нейтронов (кружки) от атомного номера для Z от 1 до 12

ских лучей атомный фактор f имеет небольшую добавочную комплексную составляющую — см. ниже (146).

Поскольку физическая картина рассеяния данного излучения веществом определяется атомным рассеянием, особенности двух других дифракционных методов — электронографии и нейтронографии — четко видны при сравнении атомных амплитуд для этих излучений f_e и f_n с амплитудами для рентгеновских лучей f_p .

Рассеяние электронов происходит вследствие взаимодействия их с электростатическим потенциалом атомов $\varphi(r)$, который определяется потенциалом положительно заряженного ядра и потенциалом экранирующих его отрицательно заряженных электронных оболочек. Если мы подставим в (14), (15) вместо функции электронной плотности $\rho_n(r)$ потенциал атома $\varphi_n(r)$, то получим атомные амплитуды f_e рассеяния электронов. Таким способом вычислены $f_e(s)$ для всех атомов — некоторые из них представлены на рис. 168. Вследствие того что потенциал определяется распределением зарядов, оказываются связанными также f_e - и f_p -амплитуды:

$$f_e(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \frac{Z - f_p(s)}{s^2}. \quad (17)$$

Здесь h — постоянная Планка.

Кривые $f_e(s)$ слабее зависят от атомного номера Z , в среднем $f_e(0) \sim Z^{1/2}$, тогда как $f_p(0) \sim Z$ (16). Поэтому относительный вклад в рассеяние легких атомов в присутствии тяжелых в электронографии больше, чем в рентгенографии. Отсюда следует, что электронографически легкие атомы в присутствии тяжелых исследовать легче.

Рассеяние нейтронов происходит на ядрах атомов, т. е. определяется силами ядерного взаимодействия, которые являются весьма короткодействующими, радиус их действия около 10^{-13} см. Поэтому для нейтронных волн с $\lambda \approx 10^{-8}$ см ядро представляется «точкой», внутри него интерференции практически не происходит — ядро рассеивает нейтроны во всех направлениях одинаково, т. е. амплитуды рассеяния нейтронов не зависят от угла рассеяния $f_n(\sin \theta/\lambda) = f_n(0)$.

Здесь действует общий принцип теории рассеяния, находящий свое выражение в свойствах интеграла Фурье (12): чем меньше объект, т. е. чем он компактнее, чем более сжата в реальном пространстве функция $\rho(r)$, тем в большей области обратного пространства, т. е. при больших значениях $|S|$, распространена амплитуда $F(S)$, и, наоборот, чем больше объект в реальном пространстве, тем меньше его образ в обратном пространстве. Так, потенциал атомов $\phi(r)$ — функция более «размазанная», чем его электронная плотность $\rho(r)$, а кривые $f_e(s)$, напротив, более сжаты к малым значениям S , чем $f_p(s)$ -кривые. В случае нейтронов, для которых рассеивающий объект (ядро атома) сжат в «точку», f_n -кривые не спадают, т. е. не зависят от угла рассеяния (рис. 169, 170).

Амплитуды нейтронного рассеяния f_n слабо зависят от атомного номера Z , и в отличие от атомных амплитуд для рентгеновских лучей и электронов, всегда положительных, f_n некоторых ядер отрицательны. Все это позволяет успешно исследовать нейтронографически структуры, состоящие из атомов с сильно различающимися Z . Усредненная по углам рассеяния зависимость f_p , f_e и f_n от атомного номера Z для первых элементов периодической системы представлена на рис. 171.

Нейтроны имеют магнитный момент. Поэтому, кроме взаимодействия с ядрами, возникает дополнительное «магнитное» рассеяние нейтронов на электронных оболочках атомов, обладающих магнитным моментом. К такому относятся, в частности, d -оболочки переходных металлов. Соответствующая амплитуда $f_{n,m}$ определяется пространственным распределением электронов с нескомпенсированным моментом и может быть рассчитана по (12).

Характеристикой величины взаимодействия каждого излучения с веществом служит абсолютная величина амплитуд, которая для рентгеновских лучей $f_p \sim (10^{-12} \div 10^{-11})$ см, для электронов $f_e \sim 10^{-8}$ см, для нейтронов $f_n \sim 10^{-12}$ см. Следовательно, наиболее сильно взаимодействуют с веществом электроны — на несколько порядков сильнее, чем рентгеновские лучи или нейтроны. Подробнее особенности рассеяния электронов и нейтронов рассмотрены в § 8 и 9.

1.5. Температурный фактор. Атомы в кристалле находятся в состоянии теплового движения. Функция электронной плотности $\rho(r)$, которая определяет рассеяние, есть средняя во времени электронная плотность, длительность дифракционного эксперимента намного превышает периоды тепловых колебаний атомов. Чтобы учесть тепловое движение, нужно знать функции $w(r)$, дающие среднее во времени распределение центров атомов около их положения равновесия. Эта функция «размажет» электронную плотность (а также и потенциал, и ядерную плотность) покоящегося атома $\rho(r)$, которая определяет известные нам атомные амплитуды (14).

Найдем распределение электронной плотности в таком движущемся атоме, для чего умножим электронную плотность при сдвиге атома в точку $\mathbf{r}'$, т. е. $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, на вероятность его нахождения $w(\mathbf{r}')$ в этой точке и вычислим среднее значение плотности по всему объему

$$\rho_{aT}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (18)$$

Это частный случай задачи нахождения амплитуды рассеяния сложных систем, когда известна амплитуда для некоторой рассеивающей единицы и задан закон взаимного расположения этих единиц.

Если в общем случае одна функция $f_1(\mathbf{r})$ распределяется по закону, задаваемому другой функцией $f_2(\mathbf{r})$, то совместное распределение выразится интегралом

$$\int f_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Такой интеграл называется интегралом свертки, или просто сверткой функций f_1 и f_2 . Его очень важное свойство заключается в том, что если известны интегралы Фурье (12) каждой из функций, то интеграл Фурье от свертки есть произведение интегралов Фурье каждой из функций:

$$\mathfrak{F}[f_1(\mathbf{r})] = F_1(S), \quad \mathfrak{F}[f_2(\mathbf{r})] = F_2(S), \quad \mathfrak{F}[f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r})] = F_1(S) F_2(S). \quad (20)$$

Эти соотношения известны как теорема свертки.

Таким образом, (18) есть не что иное, как свертка

$$\rho_{aT}(\mathbf{r}) = \rho_a(\mathbf{r}) * w(\mathbf{r}). \quad (21)$$

Интеграл Фурье (12) от функции $w(\mathbf{r})$, описывающей тепловое движение, и есть температурный фактор:

$$f_T(S) = \int w(\mathbf{r}) \exp 2\pi i(\mathbf{r}S) d\mathbf{r}, \quad (22)$$

а функция рассеяния от атома, находящегося в тепловом движении, называемая атомно-температурным фактором, есть согласно (21) и теореме свертки (20)

$$f_{aT}(S) = f_a(S) f_T(S). \quad (23)$$

«Размазанность» функции $w(\mathbf{r})$, т. е. амплитуды тепловых колебаний атомов, зависит от многих факторов. Она приблизительно обратно пропорциональна силам химических связей атомов в молекулах и кристаллах, обратно пропорциональна массе атомов, прямо пропорциональна температуре. В большинстве случаев функция $w(\mathbf{r})$ анизотропна. Однако в первом приближении можно принять представление об ее изотропности, т. е. сферической симметрии тепловых колебаний атомов.

Сферически-симметричные колебания описывают гауссовским распределением со средним квадратичным смещением атома из положения равновесия $\sqrt{\overline{u^2}}$:

$$w(\mathbf{r}) = w(r) = \frac{1}{(2\pi\overline{u^2})^{3/2}} \exp(-r^2/2\overline{u^2}), \quad (24)$$

и соответствующий температурный фактор есть

$$f_T(S) = \exp(-2\pi\overline{u^2}S^2) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right], \quad B = 8\pi^2\overline{u^2}. \quad (25)$$

Выражение (25) получается из формулы (24) с учетом (15). Смещение $\sqrt{\bar{u}^2}$ для различных кристаллов составляет около 0,05—0,1 Å (для неорганических кристаллов) и доходит до 0,5 Å (для органических кристаллов).

В общем случае анизотропных колебаний атомов среднее квадратичное смещения зависят от направлений. Соответствующая функция $w(r)$ для гармонических колебаний имеет вид

$$w(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{\bar{u}_1^2 \bar{u}_2^2 \bar{u}_3^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x_1^2}{\bar{u}_1^2} + \frac{x_2^2}{\bar{u}_2^2} + \frac{x_3^2}{\bar{u}_3^2} \right) \right], \quad (26)$$

где x_1, x_2, x_3 — координаты вектора смещения r по осям эллипсоида, характеризующего тепловые колебания; $\sqrt{\bar{u}_i^2}$ — среднее квадратичное смещение вдоль этих осей. Оси этих эллипсоидов, вообще говоря, не совпадают с осями кристалла (рис. 172, а). Функция $f_T(S)$ имеет вид

$$f_T(S) = \exp[-2\pi^2(\bar{u}_1^2 S_{x_1}^2 + \bar{u}_2^2 S_{x_2}^2 + \bar{u}_3^2 S_{x_3}^2)], \quad (27)$$

где S_{x_i} — проекции вектора S на оси в обратном пространстве, параллельные главным осям x_i эллипсоида тепловых колебаний.

Таким образом, гармонические колебания каждого атома в кристаллической структуре в общем случае описываются тремя главными полуосями $\sqrt{\bar{u}_i^2}$ эллипсоида колебаний и тремя углами, характеризующими ориентацию этого эллипсоида, т. е. шестью параметрами. Естественно, что с понижением температуры тепловые колебания атомов уменьшаются, что фиксируется рентгеноструктурным анализом (рис. 172, б).

Усреднение (27) вернет нас к (25). В принципе возможен учет ангармонизма колебаний, поскольку кривая сил межатомного взаимодействия (см. т. 2, рис. 12), по крайней мере вдали от точки минимума, асимметрична. Такие поправки к амплитудам рассеяния атомов чрезвычайно малы и практически не используются.

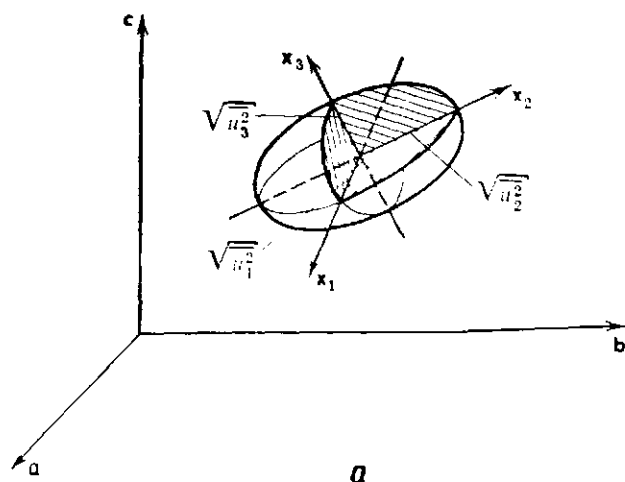
2. Дифракция от кристаллов

2.1. Условия Лауэ. Обратная решетка. Структура кристаллов — трехмерно-периодическая. Простейшим образом периодической структуры является одномерная точечная решетка с периодом a (рис. 173). Рассмотрим дифракцию монохроматической волны, падающей на нее под углом α_0 . Вторичные волны максимально усилят друг друга при рассеянии под такими углами α , для которых разность хода $BC - DB$ составляет целое число h длин волн λ :

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda. \quad (28)$$

При этом дифракция не зависит от угла ψ , описывающего «поворот» рассеянного луча вокруг оси рассматриваемого ряда точек, — рассеяние цилиндрически-симметрично, рассеянные пучки образуют конусы, осью которых является ось этого ряда.

Рассмотрим теперь дифракцию на трехмерно-периодической решетке. Совокупность ее точек описывается уравнениями (2), (11) гл. III с вектором решетки $t = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3$, и для каждого из ее координатных рядов справедливо (28). Таким образом, три уравнения (28) для $i = 1, 2, 3$ являются

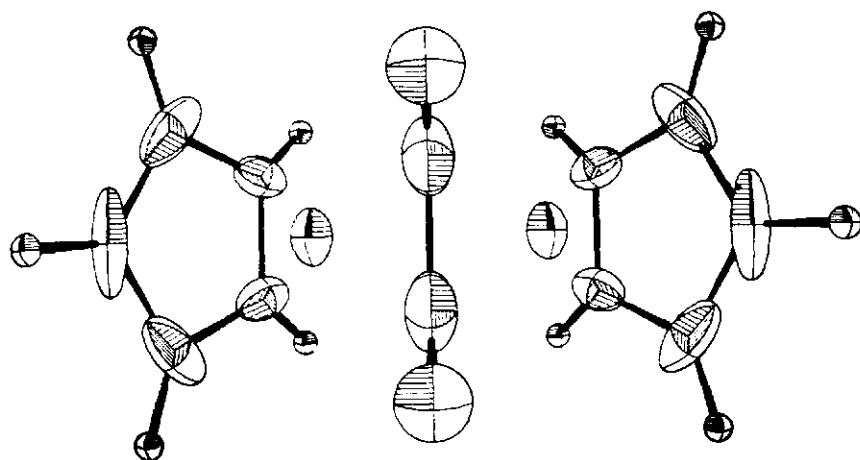


Р и с. 172

Эллипсоиды тепловых колебаний атомов в решетке

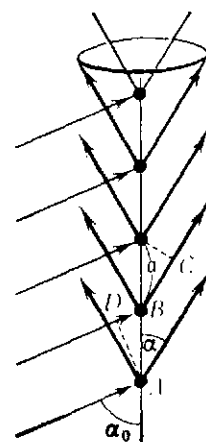
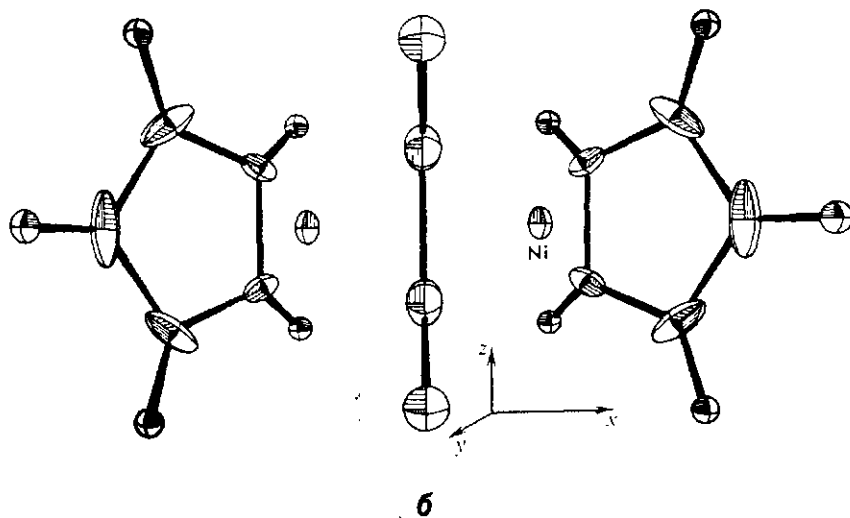
а — общий случай произвольной ориентации;

б — конкретный случай анизотропии колебаний в структуре *n*-ацетилена-*bis*-циклопентадиена низшая при 300° К (верх) и 77° К (низ). В центре молекулы ацетилена, по бокам — циклопентадиена (Wang, Coppens, 1976)



Р и с. 173

Дифракция на узловой прямой



условиями дифракции от решетки — это так называемые три условия Лауэ. Для каждого из рядов возможны направления рассеянных пучков по конусам (рис. 173). Но в трехмерной решетке условия Лауэ (28) должны выполняться для трех направлений одновременно. Это значит, что возможны только отражения, соответствующие прямым одновременного пересечения трех конусов, имеющих своими осями a_1 , a_2 , a_3 . Учитывая (1), перепишем три условия Лауэ в векторной форме:

$$\begin{aligned} a_1(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi h, & a_1 S &= h, \\ a_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi k, & a_2 S &= k, \\ a_3(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) &= 2\pi l, & a_3 S &= l, \end{aligned} \quad (29)$$

что даст возможные значения вектора S при рассеянии на трехмерной решетке. Но эти условия не что иное, как условия (27) гл. III определения вектора обратной решетки H_{hkl} (26) гл. III по основным векторам решетки кристалла a_i . Таким образом, при дифракции от кристалла направления рассеянных пучков определяются соотношением

$$S = H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + 2\pi H_{hkl}. \quad (30)$$

Мы рассмотрели в качестве простейшего образа кристалла трехмерно-периодическую решетку из точечных рассеивающих центров. Полное описание кристаллической структуры получим, если зададим ее функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Бесконечная точечная решетка $T(\mathbf{r})$ описывается уравнением (11) гл. III

$$T(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{p_1 p_2 p_3 \\ -\infty}}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{p_1 p_2 p_3}).$$

Бесконечный кристалл, каждая ячейка которого «наполнена» электронной плотностью $\rho_{\text{яч}}(\mathbf{r})$, запишется в виде свертки $T * \rho_{\text{яч}}$:

$$\rho_{\infty}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{яч}}(\mathbf{r}) * \left[\sum_{\substack{p_1 p_2 p_3 \\ -\infty}}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{p_1 p_2 p_3}) \right]. \quad (31)$$

Мы видели, что если функция $\rho(\mathbf{r})$ произвольна, то $F(S)$ существует при любых значениях S , интеграл (12) берется в бесконечных пределах. Однако если функция периодична, то интеграл Фурье берется в пределах периода и не равен нулю только при дискретных значениях S . Соответствующие выражения в одномерном случае таковы:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \exp(2\pi i x X) dx = F(X), \quad (32)$$

$$\frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \exp(2\pi i h/a) dx = F_h. \quad (33)$$

Таким образом, амплитуды рассеяния $F(X) = F(h/a)$ отличны от нуля только при $X = h/a$. Аналогично для трехмерного случая коэффициенты Фурье имеют вид

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(xyz) \exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) dx dy dz = \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp 2\pi i (\mathbf{r} H_{hkl}) dV_{\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (34)$$

где h, k, l — целые числа. Мы снова пришли к условиям (29), (30), ибо в показателе экспоненты (34) стоит скалярное произведение вектора $\mathbf{r}$ и вектора $\mathbf{H}_{hkl}$ обратной решетки, т. е. допустимые значения вектора $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$ (29), (30). Интеграл Фурье (34) определяет не только эти допустимые значения, но дает и возможность вычислить амплитуду рассеяния F_{hkl} .

Аналогично (33) в формуле (34) мы должны были бы написать перед интегралом множитель $1/abc = \Omega^{-1}$, где a, b, c — параметры элементарной ячейки, Ω — ее объем. Однако, чтобы выражение для структурной амплитуды F (34) имело одинаковую размерность с f (14) и интегралом Фурье (12), этот множитель принято опускать. Но его нужно будет ввести в окончательное выражение амплитуды рассеяния от кристалла.

Учитывая формулу (26) гл. III, описывающую совокупность узлов обратной решетки, получим, что выражение полной трансформанты Фурье бесконечного кристалла (нормированное на одну ячейку) имеет вид

$$F_{\infty}(\mathbf{S}) = \frac{f_{hkl}}{\Omega} T^*(\mathbf{S}) = \sum_{hkl} \frac{f_{hkl}}{\Omega} \delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl}). \quad (35)$$

Это — трехмерно-периодическая совокупность точечных узлов, описываемых каждой дельта-функцией и находящихся на концах векторов $\mathbf{H}_{hkl}$. Веса этих узлов различны и определяются комплексными величинами F_{hkl} — структурными амплитудами.

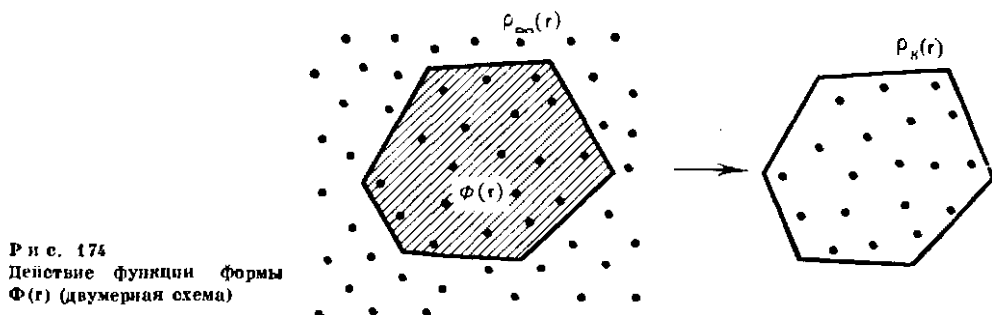
Обратная решетка была ранее введена нами формально как совокупность точек на концах векторов нормалей $\mathbf{H}_{hkl}$ к кристаллическим плоскостям с индексами (hkl) , причем длина нормалей обратна межплоскостному расстоянию d_{hkl} (см. (16) гл. III):

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = d_{hkl}^{-1}.$$

Теперь мы видим, что при рассмотрении явлений дифракции и интеграла Фурье представление об обратной решетке на векторах $\mathbf{H}_{hkl}$ возникает автоматически. Действительно, это можно было ожидать, имея в виду, что результат взаимодействия волны, имеющей периодический характер, с периодической же структурой кристалла должен сам иметь периодический характер. Разумеется, геометрический смысл обратного пространства и обратной решетки не зависит от того, каким путем они вводятся. Однако теперь это представление приобретает конкретный физический смысл — векторы $\mathbf{H}_{hkl}$ определяют направления рассеянных кристаллом пучков. Ниже мы увидим и другие физические реализации понятия об обратной решетке.

Таким образом, если в случае рассеяния от непериодического объекта (атома, молекулы и т. п.) распределение амплитуды $F(\mathbf{S})$ в обратном пространстве непрерывно, т. е. рассеяние с той или иной интенсивностью может происходить в любом направлении, то при рассеянии от кристаллов возможен лишь определенный — дискретный — набор направлений дифрагированных пучков, определяемый условиями (29), (30). Эти пучки можно трактовать и как «отражения» от кристаллических плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} , поскольку из формул (5), (30) этой главы и (19) гл. III следует, что $\sin \theta/\lambda = |\mathbf{H}_{hkl}|$, т. е. формула Брэгга — Вульфа (3).

2.2. Величина узлов обратной решетки. Интеграл Фурье (34) приводит к представлению о «точечном» узле $\delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl})$ обратной решетки, описываемом дискретными индексами h, k, l , поскольку подставленная в него периодическая функция бесконечно протяженная, а интегрирование ведется



Р и с. 174
Действие функции формы $\Phi(r)$ (двумерная схема)

в пределах ее периодов повторяемости. Однако в действительности кристалл, на котором происходит рассеяние, имеет конечные размеры и определенную форму и объем V , в нем заключено конечное число элементарных ячеек. Вследствие этого «узлы» обратной решетки в реальном дифракционном эксперименте не являются точками $\delta(S - H_{hkl})$, а имеют конечную величину и определенную форму, зависящую от формы кристалла.

Чтобы учесть конечность размеров кристалла и описать его форму, можно ввести функцию формы:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 1 & \text{внутри кристалла,} \\ 0 & \text{вне кристалла,} \end{cases} \quad (36)$$

и тогда функция $\rho_\infty(r)$ (31) бесконечного кристалла умножением на $\Phi(r)$ (36) будет превращена в функцию $\rho_K(r)$ кристалла (рис. 174) с формой $\Phi(r)$:

$$\rho_K = \rho_\infty(r) \Phi(r) = \left\{ \rho_\infty(r) * \left[\sum_{p_1, p_2, p_3}^{+\infty} \delta(r - t_{p_1 p_2 p_3}) \right] \right\} \Phi(r). \quad (37)$$

Амплитуда рассеяния бесконечного кристалла нам известна — это (35). Трансформанта Фурье (амплитуда) формы кристалла определяется выражением

$$\mathfrak{F}[\Phi] = D(S) = \int_V \Phi(r) \exp 2\pi i (Sr) dV_r = \int_\Phi \exp 2\pi i (Sr) dV_r. \quad (38)$$

По теореме свертки произведение $\rho_\infty(r)\Phi(r)$ в (37) при преобразовании Фурье заменится на свертку каждой из трансформант, которые нам известны, — это (35) и (38). Таким образом, для конечного кристалла

$$\mathfrak{F}_K(S) = \left[\sum_{hkl} \frac{f_{hkl}}{\Omega} \delta(S - H_{hkl}) \right] * D(S). \quad (39)$$

Свертка каждой из δ -функций $\delta(S - H_{hkl})$ точечных узлов обратной решетки с $D(S)$ означает, что каждый из этих узлов теперь примет форму D , т. е.

$$\delta(S - H_{hkl}) * D(S) = D(S - H_{hkl}).$$

Следовательно, узел обратной решетки реального ограниченного кристалла имеет распределение плотности $D(S)$, зависящее от формы кристалла; это распределение одинаково для всех узлов, в том числе и для начального

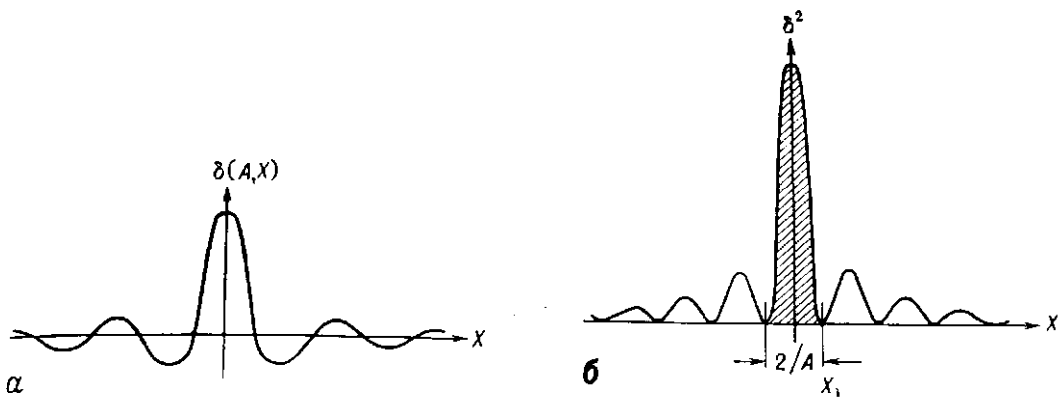


Рис. 175

Функция $\delta(A, x) = \frac{\sin \pi A x}{\pi x}$ (а) и ее квадрат (б)

узла 000. В итоге амплитуда рассеяния конечным кристаллом формы $\Phi(\mathbf{r})$ описывается выражением

$$F_{\mathbf{K}}(\mathbf{S}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl} F_{hkl} D(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl}). \quad (40)$$

Для исследования влияния размеров и формы кристалла $\Phi(\mathbf{r})$ на размеры и форму дифракционных пиков рассмотрим простейший пример — кристалл в виде параллелепипеда с ребрами $A_1 A_2 A_3$. Тогда

$$\begin{aligned} D(\mathbf{S}) &= \int_{-A_1/2}^{A_1/2} \int_{-A_2/2}^{A_2/2} \int_{-A_3/2}^{A_3/2} \exp[2\pi i(xX + yY + zZ)] dx dy dz = \\ &= \frac{\sin \pi A_1 X}{\pi X} \frac{\sin \pi A_2 Y}{\pi Y} \frac{\sin \pi A_3 Z}{\pi Z}. \end{aligned} \quad (41)$$

Один из сомножителей (41) и его квадрат изображены на рис. 175. Полуширина функции $D(\mathbf{S})$ обратно пропорциональна размеру A_i кристалла в соответствующем направлении. Таким образом, узлы обратной решетки в реальном дифракционном эксперименте представляют собой некоторые малые конечные области, линейные размеры которых в обратном пространстве равны A_i^{-1} . Это значит, что дифрагированные пучки имеют конечную угловую полуширину $\Delta\theta \sim A_i^{-1}$; пучки эти тем уже, чем больше кристалл. Значение каждого сомножителя (41) в максимуме равно A_i , и, следовательно, $D(\mathbf{S})$ в максимуме имеет значение $A_1 A_2 A_3 = V$ — объему кристалла.

Отметим также, что площадь под пиками квадрата каждого из сомножителей (41)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi A_i X}{(\pi X)^2} dX = A_i, \quad (42)$$

т. е. интеграл по значениям $|D|^2$

$$\int |D(\mathbf{S})|^2 dv_{\mathbf{S}} = A_1 A_2 A_3 = V \quad (43)$$

равен объему кристалла.

2.3. Сфера отражения. Возвратимся теперь к анализу условий дифракции (29), (30). В случае дифракции монохроматического излучения, т. е. при постоянном λ , эти условия реализуются красивым геометрическим построением, которое известно как сфера отражения (сфера Эвальда) в обратном пространстве (рис. 176). Если $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$ — направления начальной и рассеянной волн, то совокупность концов векторов $\mathbf{S}$ лежит на сфере отражения, или сфере Эвальда, описываемой вектором $\mathbf{k}$ и имеющей радиус λ^{-1} . Условие $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ соответствует значению $S = 0 = \mathbf{H}_{000}$ — нулевому узлу обратного пространства. Построим в обратном пространстве, откладывая от нулевого узла векторы $\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{a}_2^*$, $\mathbf{a}_3^*$, обратную решетку (рис. 177 — соответствующее двумерное построение). При этом ее ориентация будет определяться ориентацией кристалла относительно $\mathbf{k}_0$. Условие возникновения дифракционного пучка с индексами hkl заключается в пересечении сферой отражения узла hkl обратной решетки — это и есть условие $S = \mathbf{H}_{hkl}$ (31). Таким образом, возникновение дифракционных пучков зависит от ориентации кристалла и радиуса сферы λ^{-1} . В рентгенографии и нейтронографии $\lambda \approx 1 \div 2 \text{ \AA}$, что срав-

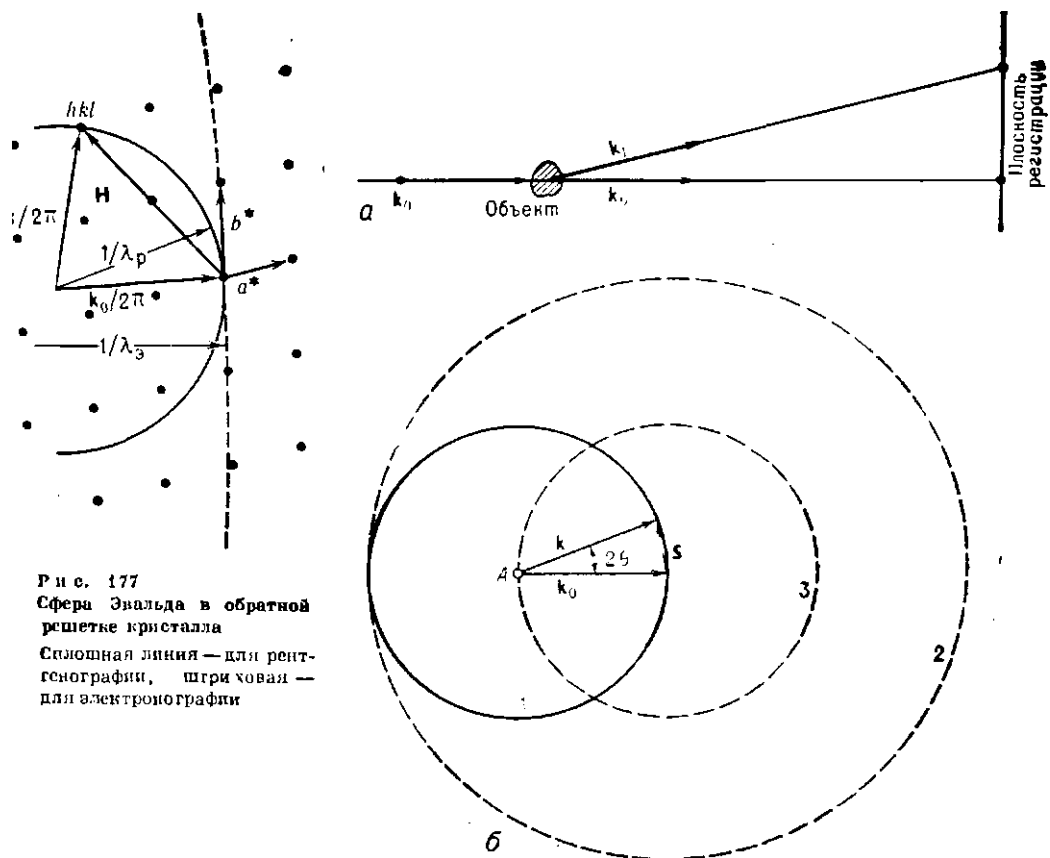


Рис. 177
Сфера Эвальда в обратной решетке кристалла
Сплошная линия — для рентгенографии, штриховая — для электрографии

Рис. 176
Образование дифракционной картины (а) и соответствующее ему построение Эвальда (б)
1 — сфера отражения; 2 — сфера ограничения; 3 — геометрическое место точек центров сфер отражений

нимо с периодом ячеек ($\sim 10 \text{ \AA}$), и сфера имеет заметную кривизну относительно плоскостей обратной решетки. Пересечение сферой узла 000 означает, что всегда наблюдается рассеяние в направлении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, т. е. в направлении начального пучка. В зависимости от ориентации кристалла и направления $\mathbf{k}_0$ сфера может пересечь какой-нибудь узел hkl , и тогда возникает дифракционный пучок — «отражение» hkl ; она может пересечь и два или, в некоторых случаях, несколько узлов, и тогда будет одновременно существовать ряд отражений, но может не пересечь ни одного (кроме узла 000), и тогда отражений вообще не будет.

Таким образом, если мы направим на неподвижный кристалл монохроматический пучок рентгеновских лучей или нейтронов, то, чтобы получить заданное отражение hkl , нужно определенным образом ориентировать кристалл. Различные методы рентгенографии (см. § 5) позволяют, выводя кристалл последовательно в разные отражающие положения, фиксировать всю совокупность узлов обратной решетки (рис. 178).

В электронографии $\lambda \simeq 0,05 \text{ \AA}$, кривизна сферы Эвальда мала, она почти плоская (рис. 177), и можно одновременно зафиксировать совокупность отражений, принадлежащих нулевой плоскости обратной решетки, т. е. плоскости, проходящей через узел 000.

При радиусе сферы отражения λ^{-1} , меняя направления пучка $\mathbf{k}_0$ (или объекта относительно него), мы можем получить сведения о значениях $F(S)$ внутри «сферы ограничения» с радиусом $S_{\max} = 2\lambda^{-1}$ (рис. 176, б). Таким образом, как мы уже отмечали, величина применяемой длины волны в принципе определяет объем информации, который можно получить из дифракционного эксперимента. Длину волны следует брать достаточно малой, чтобы вся функция $F(S)$ (т. е. та область, где она не равна нулю) оказалась внутри сферы ограничения. Практически вследствие спада атомных амплитуд с увеличением S и действия температурного фактора такой ход $F(S)$ и имеет место при обычно используемых в дифракционных методах длинах волн λ .

С другой стороны, если взять $\lambda > 2a_i$, где a_i — наибольший период решетки, то радиус сферы Эвальда будет таким маленьким по сравнению с a_i^* , что она не пересечет ни одного узла, и в этом случае дифракционные отражения от кристалла вообще не наблюдаются.

2.4. Структурная амплитуда. Мы установили, что направления возможных рассеянных пучков определяются геометрией обратной решетки, которая как геометрическое место точек в обратном пространстве с ячейкой $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ периодична. Однако в дифракционном эксперименте ее периодичность выражается только в расположении узлов hkl , в то время как их «веса» различны — они задаются величинами F_{hkl} (34). Эти величины определяются распределением $\rho(\mathbf{r})$ электронной плотности в элементарной ячейке кристалла (34) и являются интегралами (коэффициентами) Фурье электронной плотности ячейки и, следовательно, зависят от расположения в ней атомов.

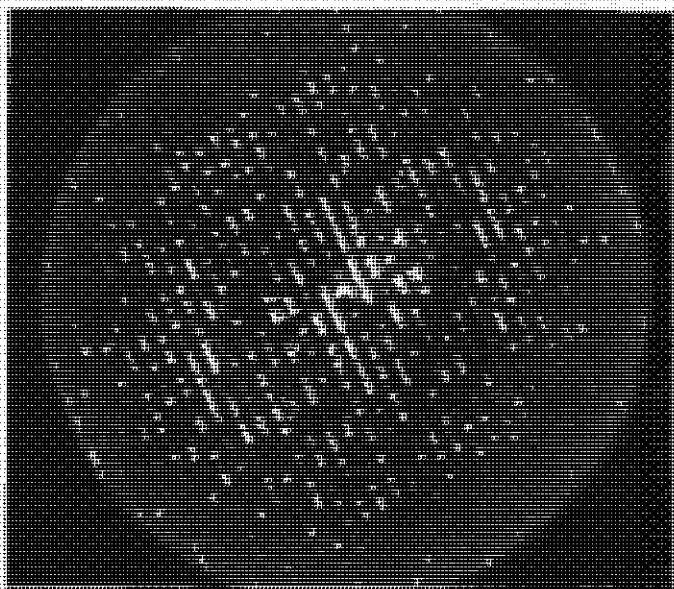
Выразим теперь ρ ячейки как сумму электронных плотностей $\rho_{(aT)j} = \rho_j$ каждого из ее атомов j с координатами $\mathbf{r}_j$ (13): $\rho = \sum_j \rho_j (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, и подставим это выражение в интеграл Фурье (34). Для каждого из ρ_j согласно (22) и (23) мы получим атомно-температурный фактор f_{jT} , но с добавочным, так называемым фазовым множителем $\exp 2\pi i(\mathbf{r}_j \mathbf{H})$, учитывающим положение атома в ячейке. Поэтому

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_{jT} (\sin \theta / \lambda) \exp 2\pi i(\mathbf{r}_j \mathbf{H}_{hkl}) = \sum_{j=1}^n f_{jT} \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j). \quad (44)$$

Рис. 158

Принципиальная решетка кристалла. Векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ и векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и векторы элементарной ячейки кристалла $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.



Здесь координаты выражены в долях периода $x_i = x_{\text{атом}}/a_i$. Это выражение и есть амплитуда рассеяния одной элементарной ячейки кристалла, или так называемая структурная амплитуда (структурный фактор).

Нужно отметить, что если принимать во внимание анизотропный температурный фактор (26), то расчет F_{hkl} (44) усложняется, поскольку тогда сами величины f_j вследствие «косой» в общем случае ориентации эллипсоида тепловых колебаний по отношению к осям координат (как атомной, так и обратной решеток) зависят от $\mathbf{H}_{hkl}$.

Условие появления сильного отражения от кристалла, т. е. большой величины F_{hkl} , — это плотная «заселенность» атомами данной системы кристаллографических плоскостей hkl , которой перпендикулярен вектор $\mathbf{H}_{hkl}$ (рис. 157, 161), и малое количество атомов между ними. Если же атомы равномерно распределены в таких плоскостях, и между ними, то волны, рассеянные ими в направлении hkl , оказываются в противофазе и ослабляют друг друга, что уменьшает амплитуду отражения или совсем его «гасит».

Амплитуда рассеяния F_{hkl} есть комплексная величина:

$$F = A + iB,$$

$$A = \sum f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (45)$$

$$B = \sum f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j).$$

Можно также записать F через модуль $|F|$ и через фазу α :

$$\operatorname{tg} \alpha = B/A, \quad |F| = \sqrt{A^2 + B^2},$$

$$A = |F| \cos \alpha, \quad B = |F| \sin \alpha, \quad (46)$$

$$F = |F| \exp i\alpha.$$

2.5. Интенсивность отражений. До сих пор мы все время говорили об амплитудах рассеяния в направлении, определяемом вектором S в общем случае, или вектором обратной решетки H для кристаллов. В эксперименте, когда рассеянное излучение фиксируется тем или иным детектором, регистрируется (средняя во времени) интенсивность рассеяния, пропорциональная квадрату модуля амплитуды:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 = F_H F_H^* = A^2 + B^2. \quad (47)$$

Отметим следующее важное обстоятельство. Как это следует из (47) в дифракционном эксперименте физически может быть реализовано измерение только модулей амплитуд рассеяния, а сведения об их фазах оказываются потерянными. Это, как мы увидим далее (см. § 7), осложняет структурный анализ кристаллов, т. е. вывод структуры из дифракционных данных.

Ниже мы более подробно определим понятие интенсивности рассеяния кристаллом в узел hkl , а сейчас оно нам нужно для установления некоторых закономерностей его связи с атомно-температурными факторами.

В выражения (45), (46) для структурной амплитуды, а значит также и для интенсивности (47), входят атомно-температурные факторы всех атомов f_{jT} (23) структуры, а также тригонометрический множитель для каждого из них. Этот множитель может принимать различные значения — от -1 до $+1$, что и дает разные значения F_{hkl} . В то же время f_{jT} монотонно спадают с увеличением $\sin \theta/\lambda$, т. е. к периферии обратной решетки. Среднее значение $[\exp 2\pi i(\mathbf{rH})]^2 = 1$, поэтому из (44), (47) следует, что спад интенсивностей с увеличением $\sin \theta/\lambda$ определяется формулой

$$I_{hkl}(\sin \theta/\lambda) = \overline{|F_{hkl}|^2} = \sum_{j=1}^N f_{jT}^2(\sin \theta/\lambda). \quad (48)$$

Таким образом, хотя интенсивности I_{hkl} и различны, они в среднем уменьшаются с увеличением $\sin \theta/\lambda$. «Граница» их наблюдаемости обычно лежит около $|H_{\max}| = d_{\min}^{-1} = 1 \div 2 \text{ \AA}^{-1}$, она определяется в основном спадом среднего температурного фактора (25). Поскольку кривые атомных факторов f_a известны и $f_{aT} = f_a f_T$ (23), можно, используя (48), по средним I и теоретическим f_a найти значение среднего температурного фактора.

Существует еще одно соотношение, связывающее интенсивности и f_{aT}^2 , называемое законом сохранения интенсивности. Из теории рядов Фурье известно, что сумма квадратов модулей $|F_H|^2$ всех коэффициентов Фурье есть величина постоянная, она определяется среднеквадратичным значением исходной функции $\overline{\rho^2(\mathbf{r})}$:

$$\sum_H |F_H|^2 = \frac{1}{\Omega} \int \rho^2(\mathbf{r}) dV_r. \quad (49)$$

С другой стороны, ρ можно выразить по (13) через электронные плотности отдельных атомов ρ_j , а последние, обращая интеграл Фурье вида (15), — снова через атомно-температурные факторы. В итоге с учетом (47) это даст

$$\sum_H I_H = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int f_{jT}^2(S) 4\pi S^2 dS. \quad (50)$$

Мы видим, что сумма интенсивностей, взятых по всем узлам H_{hkl} обратной решетки, есть величина постоянная, которая может быть заранее вычислена для кристалла согласно правой части выражения (50) на основе кривых атомно-температурного фактора.

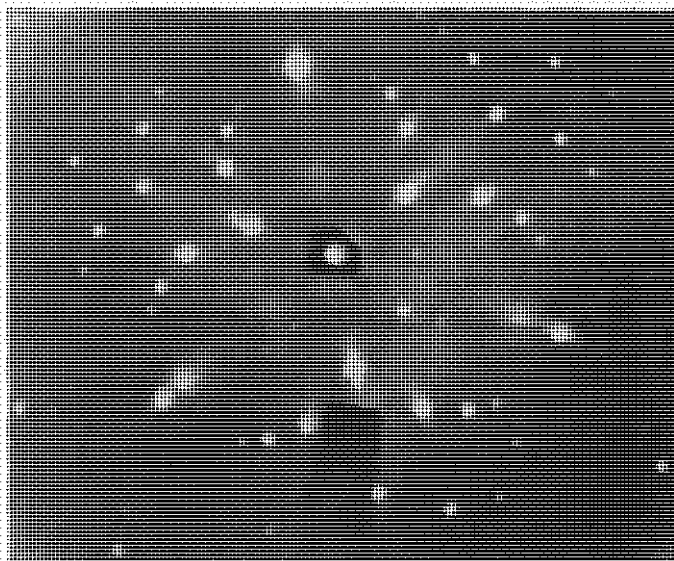


Рис. 179
Рентгенограмма кристалла
октаэдрического с тензорными
диффузными максимумами
(Е. В. Колосника)

2.6. Тепловое диффузное рассеяние. Все сказанное относилось к рассеянию, возникающему вследствие трехмерной периодичности кристаллической структуры, которое может быть зафиксировано в интенсивностях дифракционной картины I_{hkl} , сосредоточенных в узлах обратной решетки. Однако в решетке есть еще один вид периодичности. Мы говорили о тепловом движении атомов, учитываемых температурным фактором (22). Но этим выражением не была учтена еще одна составляющая теплового движения. Колебания атомов в решетке взаимно связаны. Эти связанные колебания рассматриваются как система акустических волн — фононов, которая характеризуется фононным спектром кристалла (см. т. 2, гл. IV). Длины волн Λ фононов кратны периодам a_1, a_2, a_3 . Преобразование Фурье (12) функции, описывающей совокупность таких волн, приводит к следующему. Максимумы рассеяния этих волн I_T располагаются вокруг узлов H_{hkl} обратной решетки и представляют собой размытые диффузные области. Интенсивность I_T на несколько порядков слабее, чем интенсивности I_{hkl} , обусловленные собственно структурой кристалла. Однако специальными методами съемки тепловое диффузное рассеяние обнаруживается (рис. 179). Естественно, что I_T зависит от температуры. Форма максимумов, их протяженность в различных направлениях определяются анизотропией амплитуд акустических волн в кристалле.

2.7. Симметрия дифракционной картины и ее связь с точечной симметрией кристалла. Обратная решетка (35) периодична, если не учитывать «веса» ее узлов F (или I); если же веса учитываются, то она является апериодической, и симметрия может быть описана одной из кристаллографических точечных групп K . Из (45), (46) видно, что структурные амплитуды отражений hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, т. е. узлов H и $\bar{H}$, centrosymmetrically расположенных в обратной решетке относительно узла 000 , являются комплексно-сопряженными величинами

$$F_H = F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* = F_{\bar{H}}^* \quad (51)$$

а значит, их модули $|F|$ и наблюдаемые интенсивности I (47) одинаковы:

$$I_{\mathbf{H}} = I_{\bar{\mathbf{H}}}^2. \quad (52)$$

Это соотношение известно как закон Фриделя: обратная решетка центросимметрична, ее узлы $\mathbf{H}$ и $\bar{\mathbf{H}}$ имеют одинаковый вес. Следовательно, группа симметрии распределения интенсивностей в обратной решетке — это одна из 11 центросимметричных (инверсионных) точечных групп K (см. табл. 4 гл. II), которые применительно к дифракционным явлениям называют лауэвскими классами. Центросимметричность дифракционной картины не зависит от того, принадлежит ли структура данного класса к центросимметричной или нецентросимметричной точечной группе K , а значит и пространственной группе Φ . Другими словами, по симметрии обратной решетки нельзя установить, имеет ли данный кристалл центр симметрии или не имеет, дифракция обязательно «добавляет» центр симметрии к точечной группе K . Таким образом, наблюдаемому лауэвскому классу K дифракционной картины может соответствовать кристалл либо той же центросимметричной группы K , либо какой-нибудь его нецентросимметричной подгруппы K (см. табл. 3).

Заметим, что, поскольку сингония определяется своей наиболее высокой центросимметричной группой, дифракционный эксперимент, дающий лауэвский класс кристалла, позволяет непосредственно найти и его сингонию.

Отметим, что если принять во внимание комплексный характер F_{hkl} , то для описания распределения этих величин в обратной решетке можно привлечь точечные группы антисимметрии K' и цветной симметрии $K^{(p)}$. Например, для нецентросимметричных групп F_{hkl} и $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* = F_{hkl}^*$ будут антиравны. Но для описания экспериментально наблюдаемого распределения интенсивностей I_{hkl} применимы только одиннадцать лауэвских центросимметричных классов. Определение лауэвского класса из дифракционной картины не исчерпывает возможностей получения из нее других сведений о симметрии кристалла, ведь мы говорим пока только о том, что можно извлечь из симметрии этой картины.

Закон Фриделя может при специальных условиях нарушаться. Одни из таких случаев — это так называемое аномальное рассеяние рентгеновских лучей, когда атомная амплитуда f (20), являющаяся действительной величиной, приобретает мнимую компоненту (см. § 7). Тогда перестает быть справедливой формула (52) и $I_{\mathbf{H}} \neq I_{\bar{\mathbf{H}}}$. Другие нарушения закона Фриделя связаны с учетом особенностей рассеяния от монокристалла в целом и описываются так называемой динамической теорией рассеяния (см. § 3).

2.8. Проявление пространственной симметрии кристалла в дифракционной картине. Погасания. В выражение для структурного фактора (44) входят координаты атомов $\mathbf{r}_i$ в элементарной ячейке. Если пространственная группа кристалла асимметричная, $P1$, то выражение (44) является окончательным. Во всех других группах есть симметрические связи между координатами точек, т. е. есть правильные системы точек (ПСТ) (см. гл. II, § 5). Атомы в ячейке могут занимать одну или несколько таких PST. На рис. 103 дан пример PST для одной из пространственных групп — D_{2h}^{18} . Поскольку координаты $x y z$ всех n атомов данной PST могут быть выражены через координаты $x y z$ одного атома в независимой области ячейки, удобно, используя соответствующие тригонометрические соотношения, преобразовать общее выражение для структурного фактора (44) так, что каждая PST n атомов (где n — кратность позиции) будет представлена одним выражением. Тогда

структурный фактор разобьется на k слагаемых, каждое из которых будет представлять совокупность атомов, занимающих одну правильную систему точек с кратностью n , так что сумма $k_1 n_1 + k_2 n_2 + \dots + k_i n_i = N$ есть общее число атомов в элементарной ячейке.

Простейший пример влияния симметрии — наличие центра симметрии. Если в структуре есть центр симметрии $\bar{1}$ и в нем выбрано начало координат, то вместе с атомом в положении $x y z$ имеется центросимметричный ему атом в положении $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$. Тогда в (44) $\exp$ заменяется на $\cos$ и F становится действительной величиной со знаком плюс или минус, $B = 0$, $a = 0$:

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi (hx + ky + lz), \quad (53)$$

суммирование ведется только по симметрично-независимым атомам. Другие операции симметрии с учетом положения соответствующих им элементов симметрии в ячейке, что, как мы уже говорили, непосредственно выражается в совокупности координат ПСТ, приведут к иным упрощениям в формулах для F (44), (45). Так, наличие простых или скользящих плоскостей симметрии сказывается таким образом, что (44), (45) преобразуются к множителям вида

$$\begin{array}{ccc} \cos & \cos & \cos \\ 2\pi hx & 2\pi ky & 2\pi lz \\ \sin & \sin & \sin \end{array} \quad (54)$$

На рис. 180 воспроизведены общий и специальные виды структурного фактора для группы D_{2h}^{16} согласно Интернациональным таблицам. Такие формулы имеются для всех пространственных групп. Нужно отметить, что при расчетах на ЭВМ иногда проще использовать основную формулу (45) или, при наличии центра симметрии, (53) и координаты всех точек.

Если пространственная группа Φ кристалла такова, что в ней есть элементы симметрии с трансляционной компонентой — винтовые оси или плоскости скользящего отражения, или трансляционная подгруппа T группы Φ центрированная, то это непосредственно проявляется в строении обратной решетки в виде так называемых погасаний — систематического обращения в нуль некоторых F_{hkl} , т. е. отсутствия соответствующих отражений.

Рассмотрим, например, действие винтовой оси 2_1 , совпадающей с осью z . Тогда наряду с атомом в позиции $x y z$ в ячейке будет атом в позиции $\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2$. Подставим эти координаты в выражение для структурного фактора (44) для отражений $00l$, расположенных на оси c^* обратной решетки. Поскольку $h = k = 0$, то эти отражения нечувствительны к координатам x, y атомов и

$$F_{00l} = \sum f_j \left[\exp 2\pi i l z + \exp 2\pi i l \left(z + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (55)$$

Для нечетных l это выражение обращается в нуль, а для четных оно не равно нулю. Другими словами, наличие винтовой оси проявляется в обратной решетке погасаниями рефлексов (отражений) на соответствующей координатной оси обратной решетки. Если бы винтовая ось была осью 3_1 , то присутствовали бы рефлексы $00l$ только с $l = 3n$, а рефлексы с $l \neq 3n$ были бы погашены и т. п.

Допустим теперь, что у нас есть перпендикулярная оси b плоскость скользящего отражения a , выводящая из любой точки $x y z$ точку с коорди-

$Pnma$
 D_{2h}^{16}

No. 62

Origin at $\bar{1}$.

$$\pm \left[x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \right]$$

$$A = 8 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz + \frac{h+l}{4} \right); B = 0$$

$$\begin{cases} h+l=2n \\ k=2n \end{cases} \quad \begin{aligned} A &= 8 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ F(hkl) &= F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(hk\bar{l}) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} h+l=2n \\ k=2n+1 \end{cases} \quad \begin{aligned} A &= -8 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz; \quad A=B=0 \text{ if } h=0 \\ F(hkl) &= F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}l) = F(hk\bar{l}) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} h+l=2n+1 \\ k=2n \end{cases} \quad \begin{aligned} A &= -8 \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz; \quad A=B=0 \text{ if } h=0 \text{ or } l=0 \\ F(hkl) &= F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = -F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = -F(hk\bar{l}) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} h+l=2n+1 \\ k=2n+1 \end{cases} \quad \begin{aligned} A &= -8 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz; \quad A=B=0 \text{ if } l=0 \\ F(hkl) &= F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}l) = -F(hk\bar{l}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho(XYZ) = \frac{8}{V_c} & \left\{ \sum_0^\infty \sum_0^\infty \sum_0^\infty \begin{matrix} h+l=2n, k=2n \\ h+l=2n, k=2n+1 \\ h+l=2n+1, k=2n \\ h+l=2n+1, k=2n+1 \end{matrix} F(hkl) \cos 2\pi hX \cos 2\pi kY \cos 2\pi lZ - \right. \\ & - \sum_0^\infty \sum_0^\infty \sum_0^\infty \begin{matrix} h+l=2n, k=2n+1 \\ h+l=2n+1, k=2n \\ h+l=2n+1, k=2n+1 \end{matrix} F(hkl) \sin 2\pi hX \sin 2\pi kY \cos 2\pi lZ - \\ & - \sum_0^\infty \sum_0^\infty \sum_0^\infty \begin{matrix} h+l=2n+1, k=2n \\ h+l=2n+1, k=2n+1 \end{matrix} F(hkl) \sin 2\pi hX \cos 2\pi kY \sin 2\pi lZ - \\ & \left. - \sum_0^\infty \sum_0^\infty \sum_0^\infty \begin{matrix} h+l=2n+1, k=2n+1 \end{matrix} F(hkl) \cos 2\pi hX \sin 2\pi kY \sin 2\pi lZ \right\} \end{aligned}$$

Рис. 180

Общее и специальное выражение структурного фактора функции электронной плотности для пространственной группы $Pnma - D_{2h}^{16}$ (International tables, 1952)

натами $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$. Составляя для этих двух точек сумму подобно (55), найдем, что в нулевой плоскости $k = 0$ обратной решетки (параллельной плоскости скольжения в атомной решетке), которой принадлежат рефлексы F_{h0l} , те из них, у которых нечетные $h \neq 2n$ (т. е. которые расположены вдоль оси a^* , соответствующей компоненте скольжения), будут погашены. Непогашенными же останутся отражения F_{h0l} с четными $h = 2n$.

Объяснение действия элементов симметрии с трансляционной компонентой на дифракционную картину, которое мы вывели формально из выражения для структурного фактора (44), очень просто. При «отражении» рентгеновских лучей от кристаллической плоскости для величины структурного фактора существенным лишь координаты атомов вдоль вектора H_{hkl} , т. е. в проекции на этот вектор, нормальный данной плоскости, а координаты

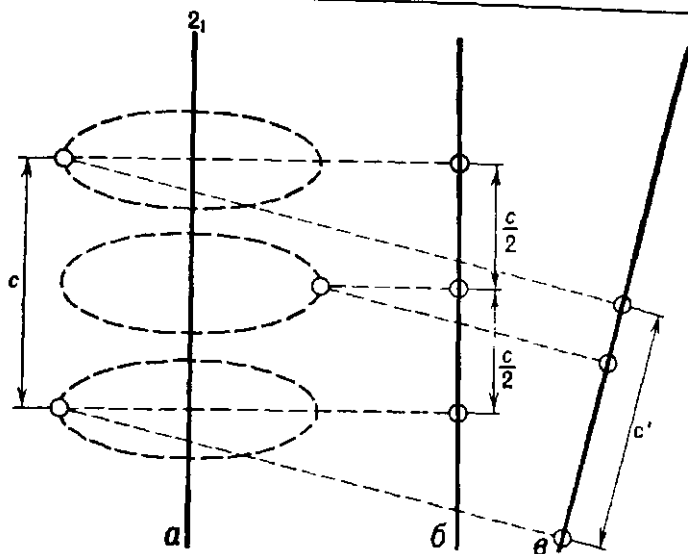


Рис. 181
Проектирование структуры
с осью 2_1 (а) на эту ось (б)
и на произвольное направ-
ление (в)

атомов вдоль плоскости роли не играют. Но в проекции, например, на винтовую ось 2_1 вследствие наличия трансляционной компоненты структура фактически имеет период вдвое меньший (рис. 181), а это значит, что период в обратной решетке для этого направления вдвое больший, т. е. равен не c^* , а $2c^*$, при этом узлы с нечетными l отсутствуют. Аналогично и действие скользящих плоскостей объясняется тем, что структура в проекции на такую плоскость имеет вдвое меньший период вдоль компоненты скольжения и соответственно удваивается период в обратной решетке на соответствующей координатной плоскости, т. е. имеют место погасания для нечетных рефлексов. Важно отметить, что погасания, обязанные винтовым осям или скользящим плоскостям, возникают соответственно только на координатных осях или плоскостях обратной решетки, так как для проекций вдоль других направлений кратного уменьшения периода не получается (рис. 181, в).

Погасания, обязанные центрированности атомных решеток: A , B , C , I , F , касаются уже всей совокупности рефлексов hkl обратной решетки, а не только ее координатных осей или плоскостей. Допустим, что решетка есть C -решетка, т. е. центрирована по грани ab . каждой точке x, y, z соответствует точка $x + 1/2, y + 1/2, z$. Аналогично (55) мы получим, что для любых hkl не обращаются в нуль лишь те F_{hkl} , для которых $h + k = 2n$, а если $h + k \neq 2n$, то $F_{hkl} = 0$, т. е. соответствующие рефлексы погашены. Отсутствие этих рефлексов, их погашение здесь просто следует из существования примитивной ячейки с $a' = (a - b)/2$, $b' = (a + b)/2$, где a и b — периоды центрированной ячейки (рис. 182, а). Примитивные обратные векторы в этом случае равны $a'^* = 2(a^* - b^*)$, $b'^* = 2(a^* + b^*)$ (рис. 182, б); все эти отражения в обратной решетке с примитивной обратной ячейкой наблюдаются, но если перейти к непримитивному ее индцированию, то получится упомянутое условие $h + k = 2n$. Если решетка центрирована по всем трем граням, то будут наблюдаться лишь отражения, для индексов которых выполняются одновременно условия $h + k = 2n$, $h + l = 2n$, $k + l = 2n$, а если решетка объемноцентрированная, то наблюдаются лишь отражения, для которых $h + k + l = 2n$. Два последних случая соответствуют тому, что обратная решетка имеет узлы hkl : в первом случае лишь на верши-

нах и в центре обратной ячейки с удвоенными периодами, а во втором — на вершинах и в центрах граней (рис. 183). Поэтому иногда говорят, что обратная решетка базоцентрированной атомной решетки — базоцентрированная (рис. 183, б), объемноцентрированной — гранецентрированная (рис. 183, в), гранецентрированной — объемноцентрированная (рис. 183, г).

Таким образом, если точечная группа кристалла K выражается в симметрии обратной решетки как один из лауэвских классов, то группа Браве и элементы симметрии группы Φ с трансляционной компонентой обнаруживают себя в дифракционной картине погасаниями (по точечные элементы симметрии группы Φ при этом не проявляются). Следовательно, каждая группа Φ представлена в обратной решетке некоторым определенным набором или отсутствием погасаний. Например, для $D_{2h}^{16} - Pnam$ (полное обозначение $P2_1/n 2_1/a 2_1/m$) трансляционная группа примитивная, следовательно, погасаний для рефлексов общего вида hkl нет, плоскость n вызывает погасания рефлексов $0kl$ при $k + l \neq 2n$, плоскость a — рефлексов $h0l$ с $h \neq 2n$. Но те же погасания характерны и для другой группы $C_{2v}^9 - Pna2_1$, поскольку m в первом случае на погасания не влияет, а ось 2_1 присутствовала в первой группе. Таким образом, одна и та же совокупность погасаний характеризует в общем случае не одну, а несколько групп Φ (хотя некоторые Φ определяются ими однозначно). Всего известно 120 «рентгеновских групп», отличающихся по лауэвскому классу и совокупности погасаний, по ним распределены 230 групп Φ . Следовательно, дифракционный эксперимент дает возможность определить принадлежность кристалла к какой-то из нескольких групп Φ , а иногда и однозначно ее указать. Таблицы погасаний и соответствующих им групп Φ приведены в Интернациональных таблицах и многих других изданиях.

Однако дифракционные данные содержат еще один вид информации о симметрии кристалла, заключенный уже в совокупности величин структурных факторов. Координаты атомов в ячейке симметрически связаны, и они входят в тригонометрический множитель (44), (45). Но в эти формулы входят еще атомно-температурные факторы f_{JT} (23), систематически уменьшающие F с увеличением $\sin \theta/\lambda$. Чтобы получить величины, зависящие только от

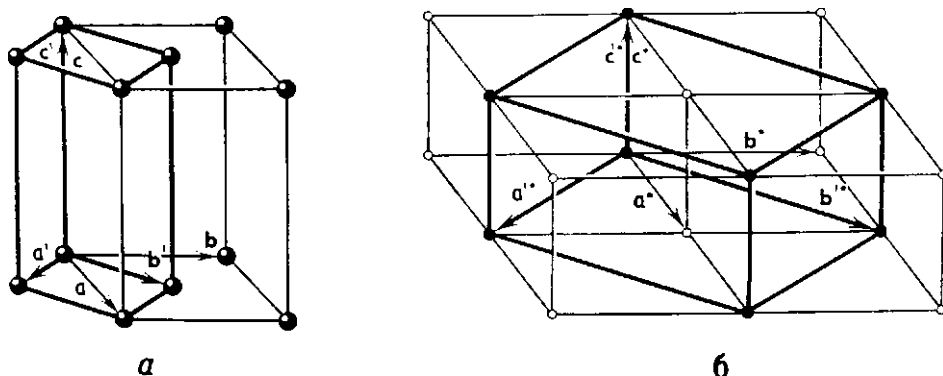


Рис. 182

Базоцентрированная ячейка a, b, c в прямом пространстве (а) и соответствующая ей ячейка a^*, b^*, c^* в обратном пространстве (б)

Жирными линиями проведены примитивная ячейка a', b', c' и соответствующая ей ячейка a'', b'', c''

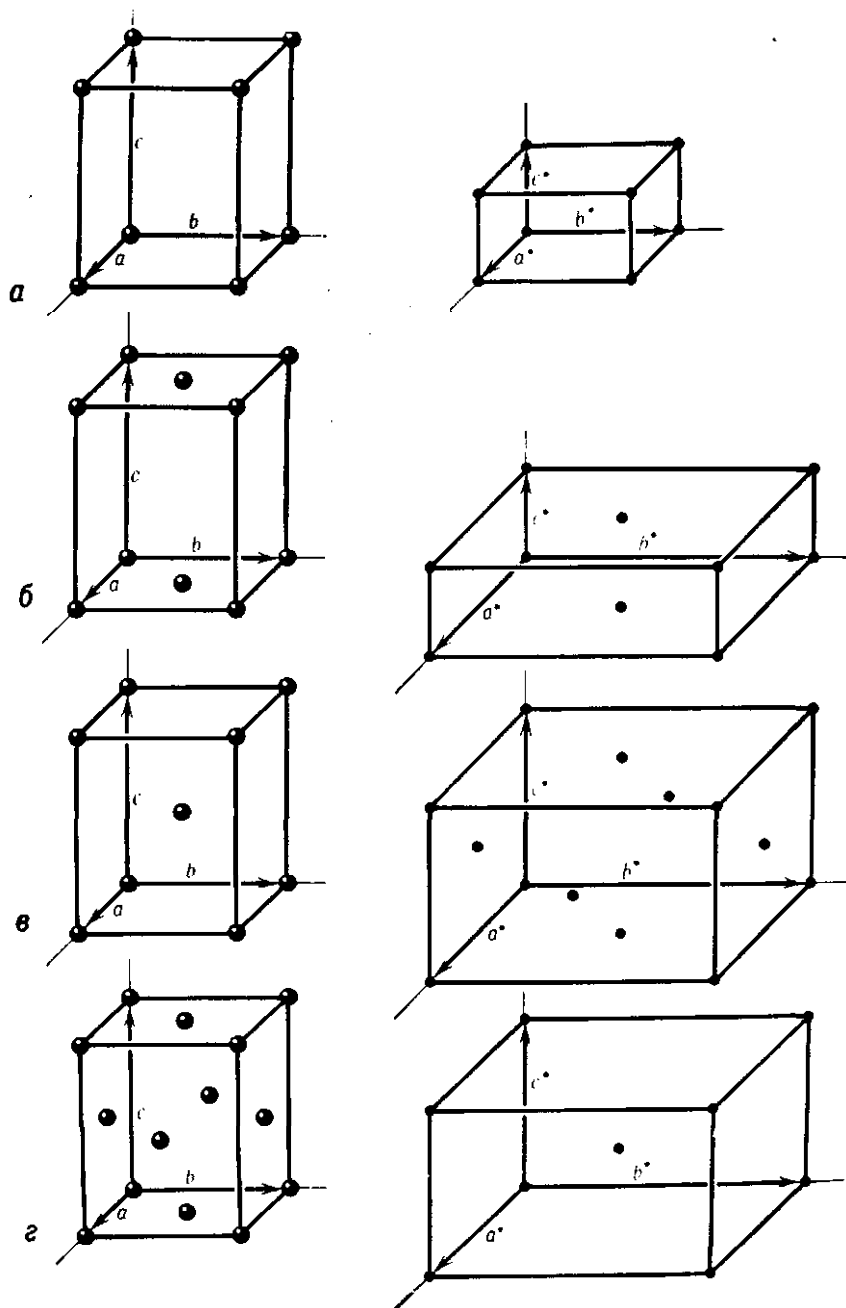


Рис. 183

Атомные и соответствующие им обратные решетки

а — примитивная; б — базоцентрированная; в — объемноцентрированная; г — гранцентрированная

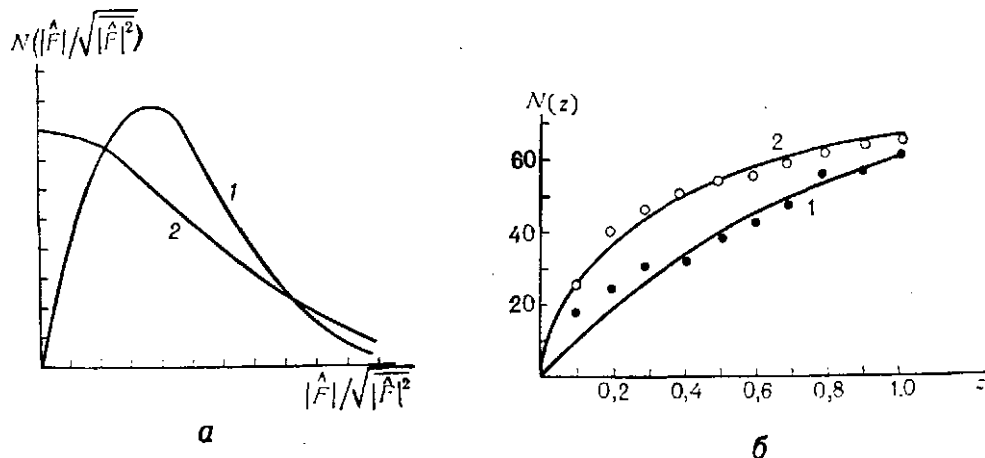
расположения атомов, вводят так называемые единичные структурные факторы $\hat{F}_{hkl}$:

$$\hat{F}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_{jT}} = \sum_{j=1}^N n_j \exp 2\pi i (hx + ky + lz),$$

$$n_j = \frac{f_{jT}}{\sum_{j=1}^N f_{jT}}. \quad (56)$$

Здесь n_j — постоянные числа, если все атомы в ячейке одного сорта, и практически постоянные числа, если они разного сорта, так как в удовлетворительном приближении можно принять, что f_{jT} -кривые для разных атомов подобны друг другу.

Рассмотрим совокупность $|F|$ независимо от их индексов hkl , сделав естественное предположение, что аргумент тригонометрического множителя принимает с равной вероятностью все значения от 0 до 2π . Все $|\hat{F}_h|$ заключены в пределах значений $0 \leq |\hat{F}_h| \leq 1$, и согласно (56) среднее значение квадрата $|\hat{F}|^2 = \sum n_j^2$. Симметрия скажется на характере функции, описывающей статистическое распределение $|\hat{F}_h|$ между этими значениями. Действительно, если в ячейке нет никакой симметрии, то F_{hkl} по (45) распределены на комплексной плоскости в пределах единичного круга. Если есть центр симметрии $\bar{1}$ (52), то они распределены уже на действительной оси вдоль прямой $(+1, -1)$. Различие это сказывается на виде интегральной функции распределения $N(\xi)$, $\xi = |\hat{F}|^2 / |\bar{F}|^2$, показывающей долю от-



Р и с. 184

Функции распределения интенсивности для кристаллов с центром симметрии и без него

а — кривые распределения структурных амплитуд для нецентросимметричного (1) и центросимметричного (2) кристаллов; б — сравнение экспериментального распределения интенсивностей $N(\xi)$ (точки) с теоретическим (сплошная линия) для центросимметричного (2) и нецентросимметричного (1) кристаллов; темные точки — метгемоглобин лошади при разрешении $> 8 \text{ \AA}$ (Bragg, e. a., 1952); светлые точки — В-нафтол, проекция $[100]$ (Hargreaves, Watson, 1957)

ражений, для которых структурные факторы меньше или равны ζ , а также на величине $x = |\hat{F}|^2 / |\hat{F}|^2$, а именно:

$$\begin{aligned} {}_1N &= 1 - e^{-\zeta}, & {}_1x &= \pi/4 = 0,785, \\ {}_2N &= \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\zeta}{2}}, & {}_2x &= 2/\pi = 0,637. \end{aligned} \quad (57)$$

Наиболее эффективно для обнаружения центра симметрии построение кривых $N(\zeta)$ по $|\hat{F}_{\text{эксп}}^2|$ и сравнение их с теоретическими (рис. 184). Таким же способом можно установить (если это не следует из других данных) наличие оси 2 (или 2_1), действие которой в проекции аналогично действию центра симметрии, по зоне отражений вида $h0l$. Еще одно проявление симметрии в величинах $|F|^2$ мы рассмотрим в § 7 — оно связано с построением так называемой функции межатомных расстояний.

3. Интенсивность рассеяния монокристаллом.

Кинематическая и динамическая теории¹

3.1. Кинематическая теория. В предыдущем параграфе мы рассмотрели рассеяние коротких волн в кристалле, сосредоточив внимание на тех особенностях рассеяния, которые являются следствием периодической структуры кристаллической решетки. В сущности наш расчет заключался в суммировании элементарных волн, возникающих во всем объеме кристалла под действием начальной, падающей волны. Теория рассеяния, основанная на этом подходе, называется кинематической теорией. Она объясняет фундаментальную особенность дифракции от кристаллов — дискретность направлений рассеянных пучков — и позволяет рассчитывать интенсивность этих пучков, но лишь в некотором приближении, которое справедливо при определенных условиях.

Кинематическая теория не учитывает следующие обстоятельства. При распространении падающей волны в кристалле ее амплитуда должна постепенно уменьшаться, поскольку энергия теряется на возбуждение вторичных, рассеянных волн, и, таким образом, к «дальним» по ходу следования волны ячейкам кристалла начальная волна приходит ослабленной. Кроме того, она ослабляется и за счет истинного поглощения. Наиболее важен тот, не описываемый кинематической теорией, факт, что возникшие вторичные, дифрагированные волны сами интерферируют как с начальной волной, так и между собой и испытывают в свою очередь дифракционное рассеяние и истинное поглощение.

Теория, в которой принимается во внимание вся совокупность этих явлений, называется динамической теорией, а кинематическая теория является приближением этой более общей теории.

Однако, поскольку динамические эффекты развиваются постепенно, по мере проникновения начальной волны в глубь кристалла, для достаточно малых толщин кинематический подход дает практически точные результаты. Действительно, при малых толщинах первичная волна еще не успевает значительно ослабиться, вторичные волны еще не накопили интенсивность, эффекты поглощения также не существенны.

Другими словами, кинематическая теория справедлива тогда, когда абсолютная интенсивность возникших рассеянных пучков еще слаба по сравнению с интенсивностью начальной, падающего пучка. Оценки (мы их

¹ Этот параграф написан совместно с З. Г. Пивскером.

сделаем ниже) показывают, что кинематическое приближение применимо для расчета интенсивности рентгеновских отражений при толщинах кристаллов, меньших критической:

$$A^k < 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ см.} \quad (58)$$

Если же толщина рассеивающего кристалла больше A^k , то необходимо пользоваться динамической теорией.

Однако кристаллы, используемые в рентгенографических исследованиях структуры, имеют линейные размеры в несколько десятых миллиметра, что значительно превышает A^k (58), и тем не менее, как показывает измерение наблюдаемых интенсивностей, последние хорошо описываются формулами кинематической теории. Это объясняется реальным строением кристаллов. Такой кристалл представляет собой мозаику из кристаллических блоков размером около 10^{-5} см, более или менее разориентированных друг относительно друга на углы порядка долей минут (см. т. 2, гл. V). Такой кристалл называют идеально-мозаичным. Когерентное взаимодействие рассеянных волн в таком кристалле, т. е. интерференция, происходит в пределах одного блока, таким образом условие применимости кинематической теории выполняется. Рассеяние же мозаичным кристаллом в целом определится суммой интенсивностей рассеяния каждым блоком. Учет мозаичности производится путем введения некоторых поправок.

Если кристалл имеет «идеальное», немозаичное строение, то при толщинах $A > A^k$ рассеяние описывается формулами динамической теории.

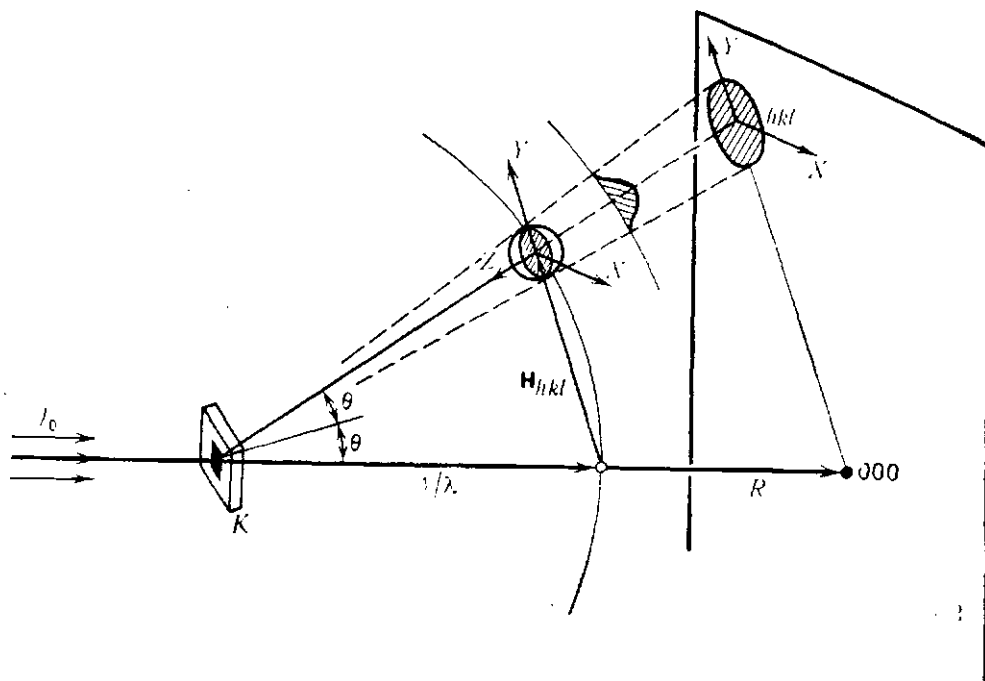
3.2. Интегральная интенсивность отражения при кинематическом рассеянии. Рассмотрим интенсивность отражения монокристаллом при кинематическом рассеянии. Пусть кристалл находится в отражающем положении под углом Брэгга и дает рефлекс hkl , фиксируемый на рентгенограмме (рис. 185). При этом сфера Эвальда пересекает узел hkl , как это показано на рис. 177. Амплитуда рассеяния кристаллом формы Φ определяется выражением (40), а интенсивность рефлекса hkl — одним его членом $\Omega^{-2} |F_{hkl}|^2 |D(xyz)|^2$, где D — амплитуда формы.

Распределение интенсивности в дифракционном пятне определяется распределением значений этой функции в сечении ее сферой Эвальда. проекцией каждой точки сечения на плоскость рентгенограммы и, естественно, зависит от угла поворота кристалла. Найдем интегральную интенсивность рефлекса от неподвижного кристалла, т. е. суммарную интенсивность, попавшую во все точки рефлекса, или, что то же, интенсивность, рассеянную в телесный угол, охватывающий рефлекс.

Интегрирование по координатам рентгенограммы x, y в реальном пространстве можно заменить, принимая участок сферы Эвальда плоским, интегрированием по сечению узла hkl в обратном пространстве с координатами X, Y . Как это видно из рис. 185, коэффициентом пропорциональности между этими координатами является множитель $R/\lambda^{-1} = R\lambda$, где R — расстояние от кристалла до рентгенограммы (детектора), а $L(\theta)$ — угловой множитель, зависящий от взаимной угловой ориентации кристалла и детектора. Рассеянная волна сферически-симметрична, т. е. ее интенсивность спадает $\sim R^{-2}$. Таким образом, с учетом (7)

$$I(\theta_Z) = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{|F_{hkl}|^2}{\Omega^2} L(\theta) |D(XYZ)|^2 (R\lambda)^2 dX dY. \quad (59)$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего пучка.



Р и с. 185

Сечение сферой Эвальда узла hkl в обратном пространстве по плоскости XY и образование соответствующего рефлекса hkl на рентгенограмме

Узел и рефлекс даны в увеличенном масштабе. K — кристалл с поверхностью $S = A_1 A_2$, облучаемый первичным пучком интенсивности I_0

Для кристалла в виде параллелепипеда интегрирование по X и Y даст значения A_1 и A_2 (42). Сомножитель $|D|^2$ определяется углом поворота кристалла θ и соответствующей величиной $(\sin \pi A_3 Z / \pi Z)^2$, как это следует из (41). При пересечении сферой центра узла ($Z = 0$) этот сомножитель равен A_3^2 . Тогда вместо (59) получим такую формулу:

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 L(\theta) \lambda^2 \left| \frac{F_{hkl}}{\Omega} \right|^2 V A, \quad (60)$$

где $V = A_1 A_2 A_3$ — объем кристалла, $A_3 = A$ — его толщина.

Вводя величину $A_1 A_2 = S$ — площадь облучаемой поверхности кристалла, имеем, что отношение рассеянной интенсивности к интенсивности $I_0 S$, получаемой кристаллом из начального пучка, т. е. коэффициент интегрального отражения неподвижного кристалла при брэгговском угле, есть

$$\frac{I_{hkl}}{I_0 S} = L(\theta) \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \lambda^2 \left| \frac{F_{hkl}}{\Omega} \right|^2 A^2. \quad (61)$$

Это выражение, выведенное в кинематическом приближении, показывает, что коэффициент интегрального отражения пропорционален квадрату толщины кристалла A . Естественно, это может быть справедливо лишь до некоторых толщин A^k , иначе рассеянная интенсивность стала бы больше начальной. Критерием применимости кинематического приближения поэтому может служить соотношение

$$\lambda \left| \frac{F_{a\bar{0}c}}{\Omega} \right| A^k \leq 1, \quad (62)$$

где $F_{hkc} = F_{hkl}^2 / mc^2$. (Множитель $L(\theta)$ имеет величину порядка единицы.)

Принимая для простоты, что все атомы в ячейке рассеивают в фазе, т. е., что $F = \sum f_e$, и величина $f_e \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ см, объем на один атом $\sim 10^{-23}$ см³, $\lambda \approx 10^{-8}$ см, получим из (62), что $A^k \lesssim 10^{-4}$. Это и есть предел толщин, при которых перестает быть справедливой кинематическая теория. Разумеется, для конкретных кристаллов A^k имеет разные значения, поскольку величина структурных амплитуд зависит от расположения атомов в ячейке, а через f_e — и от атомного номера.

Формула (60) дает интегральную интенсивность рефлекса hkl от неподвижного кристалла, находящегося в отражающем положении, соответствующем точному пересечению сферой Эвальда центра узла hkl . Однако при определении интенсивностей в структурном анализе практически невозможно для измерения каждого рефлекса вывести кристалл в точное отражающее положение. В действительности все методы регистрации и измерения интенсивностей основаны на том, что кристалл поворачивают под пучком. При этом по мере пересечения сферой Эвальда узлов обратной решетки будут возникать и исчезать различные рефлексы, поочередно фиксируемые на рентгенограмме. Интенсивность каждого отдельного рефлекса, по мере того как сфера «проезжает» поперек узла hkl в третьем направлении (рис. 185), будет согласно функции $(\sin^2 \pi A_z Z / (\pi Z)^2)$ (рис. 175, б) возрастать, доходить до максимума и далее спадать. Тем самым осуществляется интегрирование интенсивности по третьему направлению, т. е. по всему объему узла обратной решетки. На рентгенограмме при детекторе фиксируется именно такая интегральная интенсивность $I_{hkl}^{\text{инт}}$. Нужно отметить, что интегрирование по углам автоматически учитывает и разориентацию блоков мозаики друг относительно друга, которые «отражают» соответственно под очень мало различающимися углами, так что все эти отражения попадают в общую область обратной решетки hkl и дают на рентгенограмме один рефлекс.

Интегрирование по третьему направлению исключает (в рамках кинематической теории) зависимость от толщины кристаллов A , и остается только зависимость от суммарного объема мозаичного кристалла V . Естественно, что формулы интегральной интенсивности зависят от конкретной геометрии метода съемки, что учитывается угловым фактором (фактором Лоренца) L (см. ниже (96)), а также от угловой скорости поворота кристалла ω . В итоге для интегральной интенсивности получают выражение

$$I_{hkl}^{\text{инт}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 p L \frac{\lambda^3 V}{\omega \Omega^2} |F_{hkl}|^2 B \mathcal{E} G. \quad (63)$$

Здесь p — поляризационный множитель, B — множитель пропускания (зависящий от коэффициента поглощения μ), G — поправка на аномальное рассеяние, $\mathcal{E}$ — так называемый коэффициент экстинкции. Этот коэффициент зависит от мозаичности кристалла и имеет две составляющие. Одной из них учитывается некоторое ослабление интенсивности за счет динамических эффектов в каждом отдельном блоке. Это так называемая первичная экстинкция. В то же время первые по ходу распространения волны блоки мозаики, от которых происходит отражение, отбирают часть энергии падающей волны от последующих, и это дает так называемую вторичную экстинкцию. Суммарное действие обоих этих эффектов (большую роль играет второй) и дается коэффициентом $\mathcal{E}$, который определяют экспериментально.

Реальные монокристаллы, изучаемые рентгенографически, имеют кроме мозаичности и много других нарушений строения внутри каждого блока —

точечные дефекты, дислокации и т. п. Обычно число таких дефектов не очень велико (меньше 10^{10} см^{-3}), и, как показывают теоретические оценки и экспериментальные данные, это практически не сказывается на формуле (63).

Таким образом, для интегральной интенсивности в кинематической теории справедливо соотношение $I_{hkl}^{\text{инт}} \sim |F_{hkl}|^2$. Этот факт служит экспериментальной основой рентгенографического и других дифракционных методов исследования структуры кристаллов.

Если кристалл очень насыщен различного рода дефектами, как, например, в твердых растворах внедрения и замещения или в напряженных кристаллах, когда имеют место искажения решетки и сдвиги атомов из равновесных положений, то рассеяние рентгеновских лучей становится чувствительным к такого рода искажениям. Статические сдвиги атомов статистически действуют так же, как их тепловое движение, что приводит согласно уравнению (22) для температурного фактора к дополнительному уменьшению интенсивности дальних отражений. Искажения решетки вызывают разброс периодов и тем самым влияют на форму узлов обратной решетки (см. § 6). Изучение нарушений структуры кристаллов составляет специальный раздел рентгенографии (см. т. 2, гл. V).

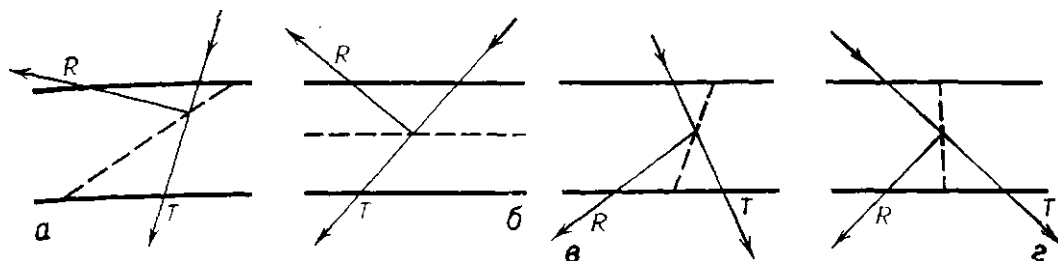
3.3. Принципы динамической теории. Эта теория описывает рассеяние коротких волн в идеальных и почти идеальных кристаллах. Основой динамического рассмотрения является учет взаимодействия с обменом энергией всех волн в кристалле, как начальной, так и дифрагированных.

Теория динамического рассеяния рентгеновских лучей со времени своего появления, в 20-х годах, развивается в двух формах. В одной из них — теории Эвальда—Лауэ — рассматривается общая задача распространения электромагнитных волн в периодической среде. Истоки другой теории восходят к идеям Дарвина, который начинал с кинематического приближения и далее учитывал многократное рассеяние, взаимодействие и поглощение волн, рассеянных плоскостями кристалла. В принципе обе теории эквивалентны для идеальных кристаллов, но применительно к разным конкретным задачам более удобным оказывается тот или иной подход.

При изучении дифракции рентгеновских лучей на идеальных кристаллах рассматривают два основных случая (рис. 186) для интенсивности дифрагированных пучков: случай Лауэ — интерференция прошедших через кристаллическую пластинку пучков, и случай Брэгга — интерференция пучков, вышедших через ту же поверхность кристалла, на которую падал первичный пучок.

При динамическом рассмотрении устанавливают связь кривых отражения от кристаллов с шириной фронта волны, формой и ориентацией кристалла, степенью его совершенства. Другими важными проблемами здесь являются интерпретация изображения внутреннего строения кристалла, получаемого в дифрагированных лучах, а также интерферометрия рентгеновских лучей. В классическом структурном анализе — определении координат атомов в элементарной ячейке кристалла — динамическая теория практически не используется. Вместе с тем в этой теории заложены интересные возможности определения симметрии, а также прецизионного определения величин модулей структурных амплитуд $|F_h|$ для простых структур прямо из геометрии дифракционной картины.

3.4. Рассмотрение Дарвина. Дарвин построил теорию динамического рассеяния для случая Брэгга, пользуясь тем, что для отдельных тонких «отражающих плоскостей» кристалла справедлив кинематический подход. Эти плоскости заполняют кристаллическое полупространство и параллельны его



Р и с. 186

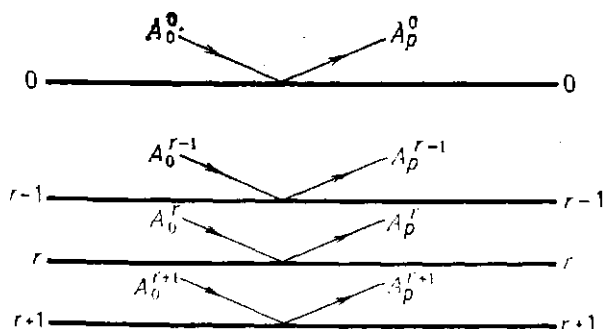
Схема взаимного расположения поверхности кристалла и отраженного луча: R — отраженный пучок, T — прошедший

Случай Брэгга: a — асимметричный; $б$ — симметричный. Случай Лауэ: $в$ — асимметричный; $г$ — симметричный. Штриховая линия указывает ориентацию отражающей плоскости

плоской поверхности (рис. 187). Падающая волна отражается от этих плоскостей согласно условию Брэгга—Вульфа (3). Отношение амплитуды отраженной волны A_p к амплитуде начальной A_0 определяется структурным фактором и равно некоторому коэффициенту $iq(0)$. С другой стороны, прошедшая волна, «рассеянная» в направлении начальной, несколько ослабилась, и соответствующее отношение амплитуд равно $iq(0)$ (величина i учитывает фазовый сдвиг). То же самое можно сказать относительно любой волны, входящей в плоскость номера r внутри кристалла. Однако благодаря повторным брэгговским отражениям и прохождением амплитуда волны от $(r-1)$ -й плоскости, падающей на плоскость r , не совпадает с начальной. Используя рекуррентные соотношения для коэффициентов отражения R и прохождения T через плоскости $(r-1)$, r и $(r+1)$, можно получить выражение для интенсивности отраженного толстой пластинкой пучка. Если кристалл медленно поворачивать яблизи брэгговского угла, то кривая коэффициента отражения R для такого идеального кристалла (без поглощения) имеет вид, показанный на рис. 188. Коэффициент R в области максимума равен единице, но угловая ширина этой области мала — порядка $10-40''$.

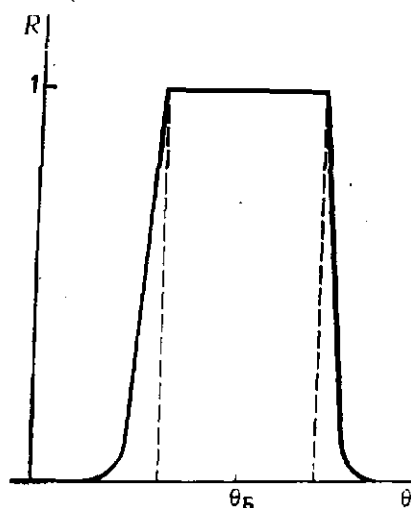
Р и с. 187

К формированию рефлекса при последовательном отражении от атомных плоскостей, параллельных поверхности кристалла



Р и с. 188

Кривая отражения для идеального кристалла без поглощения



Для кристаллической пластины толщиной $A = Nd$, где d — межплоскостное расстояние и N — число плоскостей, и неполяризованной начальной волны интегральный коэффициент отражения выражается так:

$$R^{\text{инт}} = \frac{8}{3\pi} \frac{v^2}{mc^2} \frac{1 + |\cos 2\theta|}{2 \sin 2\theta} N\lambda^2 |F_H|. \quad (64)$$

Мы видим, что в отличие от кинематической теории для мозаичного кристалла, когда интенсивность пропорциональна $|F_H|^2$ (63), здесь она пропорциональна первой степени $|F_H|$.

Вследствие динамического взаимодействия первичной и отраженных волн прошедшая в начальном направлении волна ослаблена. Это явление — первичная экстинкция — особенно выражено для сильных отражений, однако для достаточно малых кристалликов, например блоков мозаики идеально-мозаичного кристалла, им практически можно пренебречь.

3.5. Рассмотрение Лауэ — Эвальда. В этой теории анализируется взаимодействие электромагнитной волны с кристаллической средой, имеющей периодическую электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$, диэлектрическую проницаемость ϵ и поляризуемость $\chi = \epsilon - 1$. Явления дифракции в таком случае описываются решением уравнения Максвелла для вектора индукции $\mathbf{D}$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = -c^2 \text{rot rot } \mathbf{D}/\epsilon. \quad (65)$$

В результате интерференции начальной и всех возбужденных ею вторичных волн в кристалле устанавливается определенное электромагнитное поле. Амплитуда его изменяется с периодичностью самой решетки, и, следовательно, решение можно представить как сумму ряда плоских волн

$$\mathbf{D} = \sum_m \mathbf{D}_m \exp 2\pi i [v t - (\mathbf{k}_0 \mathbf{r} + \mathbf{H}_m \mathbf{r})], \quad (66)$$

где $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор вошедшей в кристалл начальной (преломленной) волны, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор в решетке, $\mathbf{H}_m$ — вектор обратной решетки.

Поляризуемость χ можно разложить в ряд Фурье и в итоге получить соотношения

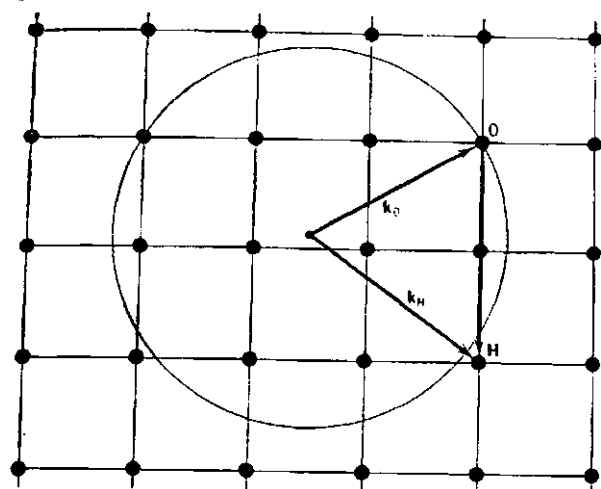
$$\frac{k_m^2 - K^2}{k_m^2} \mathbf{D}_m = \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_n [m]. \quad (67)$$

Здесь $\mathbf{K}$ — волновой вектор падающей волны в вакууме; $\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{H}_m$ — волновые векторы в кристалле; $\mathbf{D}_n [m]$ — слагающая $\mathbf{D}_n$, перпендикулярная вектору $\mathbf{k}_m$; χ_{m-n} — фурье-компонента поляризуемости χ для отражения $\mathbf{H}_{m-n}$:

$$\chi_H = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_H}{\Omega}. \quad (68)$$

Система (67) формально содержит бесконечное число уравнений, однако ввиду резкого уменьшения $\mathbf{D}_m$ с увеличением разности $k_m^2 - K^2$ число уравнений практически ограничено.

Наибольшее значение имеет случай, когда в кристалле наряду с начальной (преломленной) возникает еще одна сильная взаимодействующая с начальной дифрагированная волна. Это — так называемое двухволновое ре-



Р и с. 189
Возникновение рентгеновского дифракционного максимума согласно динамической теории при точном пересечении сферой Эвальда узла Н

шение. Как и в кинематической теории, динамическое отражение также можно трактовать с помощью сферы Эвальда в обратной решетке (рис. 189), но с тем отличием, что сфера не обязательно пересекает узел Н, он может находиться от сферы на некотором расстоянии. Это связано с тем, что в результате преломления волны на границе вакуум — кристалл вектор $\mathbf{K}$ не совпадает с $\mathbf{k}_0$, хотя и близок к нему. При двухволновом решении вместо векторов D_0 и D_h рассматриваются их скалярные σ - и π -слагающие $D_{0\perp}$, $D_{0\parallel}$, $D_{h\perp}$ и $D_{h\parallel}$ с поляризацией, перпендикулярной и параллельной плоскости падения.

Уравнения для амплитуд имеют вид (обозначения $\perp$ и $\parallel$ опускаются):

$$\frac{k_0^2 - K^2}{k_0^2} D_0 = \chi_0 D_0 + \chi_h D_h, \quad \frac{k_h^2 - K^2}{k_h^2} D_h = \chi_h D_0 + \chi_0 D_h. \quad (69)$$

Решение этой системы дает по четыре волны для каждого состояния поляризации. При этом в результате взаимодействия этих четырех волн возникают два различных интерференционных эффекта.

Первый обязан тому, что в прозрачном кристалле (без поглощения) взаимодействуют преломленные и дифрагированные волны. В простейшем случае centrosymmetричного кристалла и симметричного отражения от системы плоскостей, перпендикулярных входной грани, кривая отражения имеет конечную ширину и симметрична относительно брэгговского угла.

Для некоторой фиксированной точки максимума амплитуды преломленной и дифрагированной волн внутри кристалла являются периодическими функциями глубины z , отсчитываемой перпендикулярно входной грани. Периодом изменений этих амплитуд служит экстинкционное расстояние

$$\tau_y = \tau_0 (1 + y^2)^{-1/2}, \quad (70)$$

где τ_0 — экстинкционное расстояние при точном условии Брэгга, y — некоторая функция угла отклонения от θ внутри максимума.

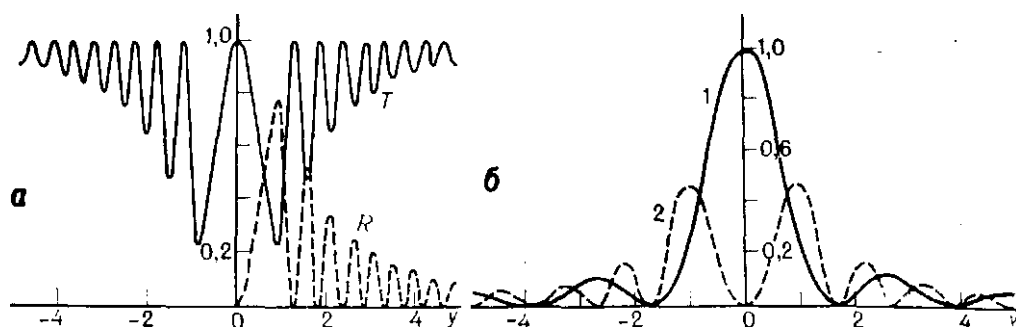


Рис. 190

Изменения величин R и T в области максимума в случае прозрачного кристалла

a — кривые R и T соответствуют толщине $A = 2\pi t_0$ (Hashimoto *et al.*, 1962); b — кривые при различных значениях толщины кристалла, показаны побочные максимумы «матрасной» {решения: 1 — $A = (2n + 1)t_0/2$; 2 — $A = \pi t_0$ (Zachariasen, 1945)}

Величина y определяется формулой

$$y = \frac{1}{2C \left[\frac{\gamma_h}{\gamma_0} (|\chi_{hr}|^2 - |\chi_{hi}|^2) \right]^{1/2}} \left\{ 2\Delta\theta \sin 2\theta + |\chi_{0r}| \left(1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right) \right\}. \quad (71)$$

Здесь C — поляризационный фактор, равный единице для σ -поляризации и $\cos 2\theta$ — для π -поляризации; $\gamma_{0,h} = \cos(\mathbf{k}_{0,h}, \mathbf{n})$, $\mathbf{n}$ — единичный вектор внутренней нормали к поверхности кристалла; χ_{hr} и χ_{hi} — действительная и мнимая части фурье-компоненты поляризуемости кристалла соответственно.

Периоды τ_0 — это величины порядка 10^5 – 10^6 Å, они возрастают для слабых отражений.

Другой интерференционный эффект, возникающий в волновом поле кристалла, обязан взаимодействию двух преломленных волн, так же как и двух дифрагированных волн. Здесь периоды изменений амплитуды по глубине равны d_h отражающих плоскостей.

Значения коэффициентов отражения R и прохождения T для случая Лауэ — прохождение через прозрачную кристаллическую пластинку (толщины A) — вычисляются с учетом граничных условий на выходной грани. Для плоскопараллельного кристалла оказывается, что величины R и T являются периодическими функциями толщины кристалла и угла падения внутри углового интервала соответствующего максимума. Это — так называемое «матрасное решение» (рис. 190):

$$R_h(y) = \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \left| \frac{D_h^{(d)}}{D_0^{(a)}} \right| = \frac{\sin^2 \frac{\pi d}{\tau_0} \sqrt{1 + y^2}}{1 + y^2}, \quad (72)$$

$$T_h(y) = \left| \frac{D_0^{(d)}}{D_0^{(a)}} \right| = 1 - R_h(y). \quad (73)$$

Побочные максимумы этого решения для R_h при фиксированном значении A убывают. При небольшом увеличении толщины A (в приближении прозрачного кристалла) осцилляции на кривых R и T исчезают, соответствующие величины обозначаются $\bar{R}$ и $\bar{T}$ (рис. 191).

Если кристаллическая пластинка имеет форму клина, значения величин R и T на выходной грани представляют периодическую функцию с периодом $\tau' \approx \tau \sin \mu$, где μ — угол клина, и возникающая картина дает линии равной толщины. Этот эффект можно использовать для определения структурных амплитуд, поскольку согласно формулам (68), (71), (72) и (73) величины $|F_H|$ связаны через $|\chi_h|$ с величинами D . Такие измерения дают высокую точность и используются для прецизионных исследований распределения электронной плотности в кристаллах с простой структурой (см. т. 2, гл. II).

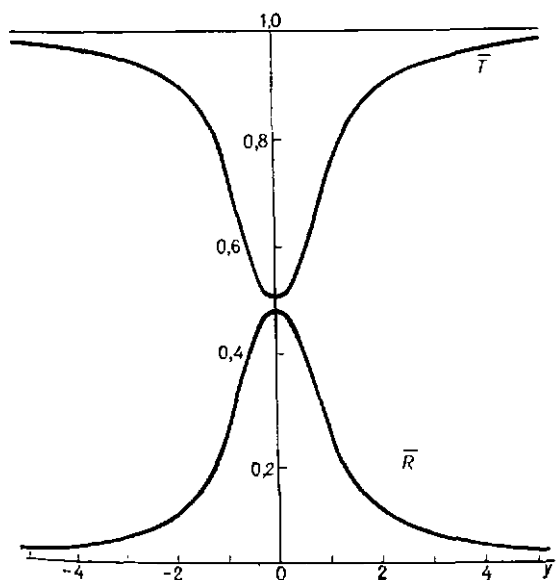
Интегрирование по всему максимуму интенсивности отражения от прозрачной плоскопараллельной кристаллической пластинки в случае Пауэ дает значение интегральной интенсивности отражения

$$R_{\text{внт}} = \frac{\pi}{2} \int_0^{2\alpha} J_0(x) dx, \quad \alpha = \frac{\pi AC}{\lambda \gamma_0 \gamma_h} |\chi_h|. \quad (74)$$

Интеграл от функции Бесселя $J_0(x)$ зависит только от верхнего предела 2α , и величина R_i с увеличением α в области малых значений α линейно возрастает, а затем осциллирует с убывающей амплитудой вблизи среднего значения $\pi/2$ (рис. 192). Область линейного возрастания R_i и есть не что иное, как область применимости кинематической теории. Рассматривая в качестве предельного значения $\alpha \approx 0,7$, получаем (для симметричного отражения), что для толщины кристалла A^k , до которой справедливо кинематическое приближение, значение

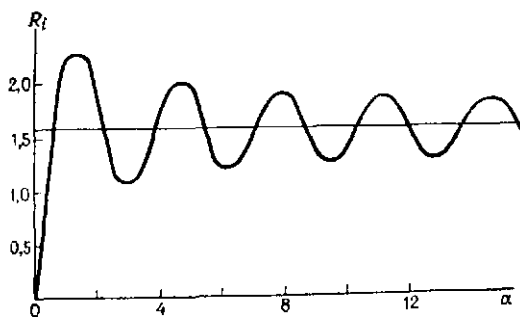
$$A^k = \frac{0,7 \cos \theta}{(e^2/mc^2) |F_H| \Omega / \lambda}, \quad (75)$$

что практически совпадает с (62). Это дает, например, для отражения 333 излучения $\text{MoK}\alpha$ от Si $A \approx 1,25 \cdot 10^{-3}$ см и для отражения 220 излучения $\text{CuK}\alpha$ от Ge $A \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$ см. Из (75) следует, что для тяжелых элементов с простой структурой, т. е. больших значений $|F_H|/\Omega$, A^k уменьшается.



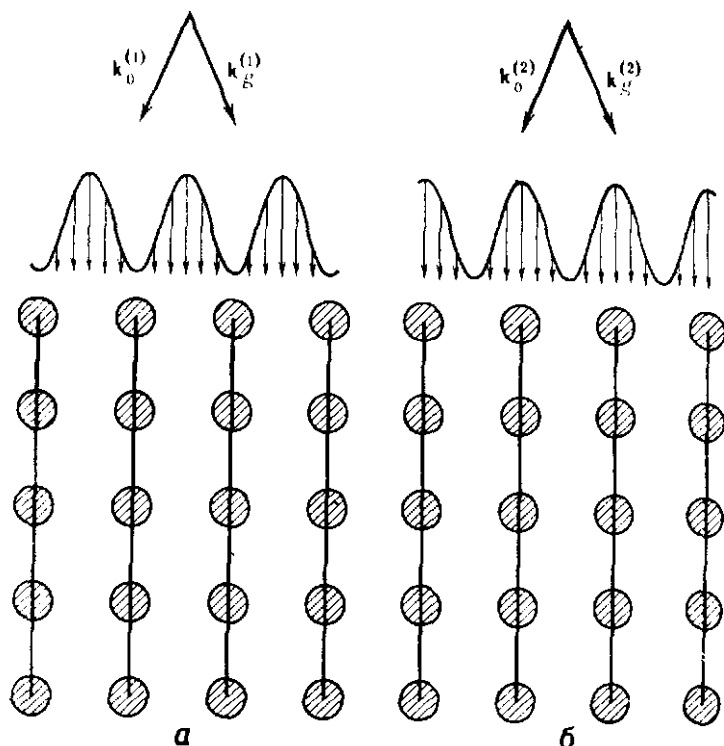
Р и с. 191
Профиль максимумов усредненных функций $\bar{R}$ и $\bar{T}$ (James, 1963)

Р и с. 192
Кривая изменения интегрального отражения (Zachariasen, 1945)



Р и с. 193
Физическая модель эффекта Бормана

а — аномальное прохождение, на атомные плоскости приходится узлы квазистоячих волн;
б — аномальное поглощение, на атомных плоскостях — пучности (Hashimoto e. a., 1962)



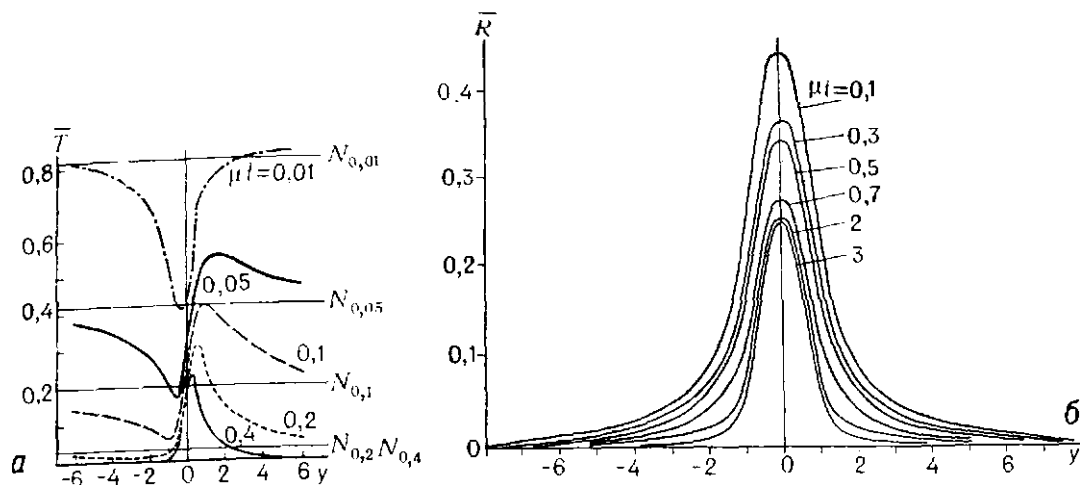
Наоборот, для сложных органических кристаллов A^* сравнительно велико и может достигать 10^{-2} см.

3.6. Динамическое рассеяние в поглощающем кристалле. Эффект Бормана. При переходе к толстым кристаллам картина рассеяния существенно определяется дифракционным механизмом поглощения рентгеновских лучей.

Наиболее интересное явление при динамическом рассеянии в поглощающем кристалле — это эффект аномального прохождения, или эффект Бормана. Полное значение коэффициента поглощения для величин H и T алгебраически складывается из среднего σ_c и дифракционного ($\sigma_h + \sigma_h^*$). При этом для одного поля возникает аномально большое поглощение, а для второго поля, наоборот, резкое снижение поглощения — аномальное прохождение.

Наглядная физическая модель эффекта Бормана связана с интерференцией преломленной и дифрагированной волн для каждого из двух полей. В результате этой интерференции максимумы амплитуд квазистоячих волн в первом поле совпадают с заполненной атомами системой плоскостей (hkl), что приводит к сильному поглощению этого поля. Максимумы для второго поля приходятся на середину между указанными плоскостями, что и дает аномальное прохождение (рис. 193).

Для данного линейного коэффициента поглощения μ эффект Бормана достаточно сильно проявляется уже при значениях $\mu A > 10$, где A — толщина кристалла. Так, для кристалла Ge для излучения $\text{CuK}\alpha$ это соответствует $A > 0,28$ мм, для излучения $\text{MoK}\alpha$ — $A > 0,35$ мм, для кристалла Si соответственно $A > 0,7$ и 7,0 мм. Результатами эффекта Бормана являются исчезновение побочных максимумов и резкая асимметрия кривой проходе-



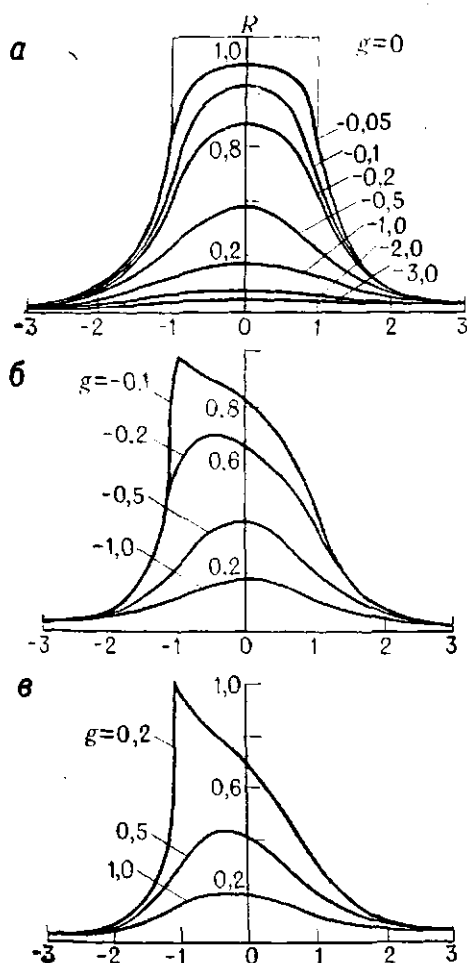
Р и с. 194

Кривые прохождения и отражения для поглощающего кристалла при симметричной съемке для ряда возрастающих значений μl (— толщина)

а — максимумы прохождения $\bar{T}$ (отражение 200 NaCl, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\mu = 160 \text{ см}^{-1}$) (James, 1963);

б — максимумы отражения (отражение 220 Si, излучение $\text{MoK}\alpha$, $\mu = 13,4 \text{ см}^{-1}$). (Tefeld-Sosnovska, Ziclińska-Rohosińska, 1962).

Уровни N отвечают значениям нормального поглощения при соответствующих толщинах



Р и с. 195

Кривые отражения по Брэггу от толстого поглощающего кристалла, отвечающие различным значениям параметров g и x

$$g = - \frac{x_{0i} \left[1 + \frac{|x_{hi}|}{\gamma_0} \right]}{2C |x_{hr}| \sqrt{\frac{|x_{hi}|}{\gamma_0}}},$$

$$x = \frac{|x_{hi}|}{|x_{hr}|}.$$

α — $x = 0$;

β — $x = 0,1$;

γ — $x = 0,2$ (Hirsch, Ramachandran, 1950)

ния в области средних толщин. Кривые отражения остаются симметричными относительно оси ординат (рис. 194).

При отражении от тонкой кристаллической пластинки (случай Брэгга) существенно изменяются граничные условия и имеют место два эффекта. Часть волнового поля отражается обратно и, интерферируя с исходным волновым полем, дает при выходе через входную грань побочные максимумы в боковых частях общего максимума. Другая часть выходит через нижнюю границу пластины, что приводит к эффекту прохождения для случая Брэгга.

Характерная для прозрачного (с малым поглощением) полубесконечного кристалла симметричная форма максимума (рис. 190) с плоской вершиной в области полного отражения становится с возрастанием поглощения все более и более асимметричной с острым максимумом на одной из границ указанной области (рис. 195).

В описанных здесь кратко задачах классической динамической теории рассматривались случаи падения плоской волны на кристалл в виде бесконечной пластины или полупространства. В настоящее время разрабатывается так называемая обобщенная динамическая теория, в которой падающая волна может иметь любую форму поверхности равной фазы и любую ширину фронта, а кристалл — произвольную форму (рис. 196).

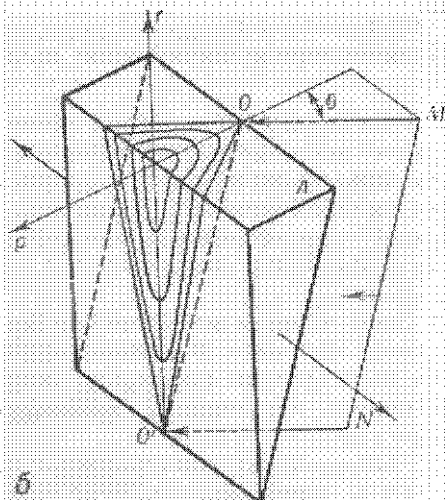
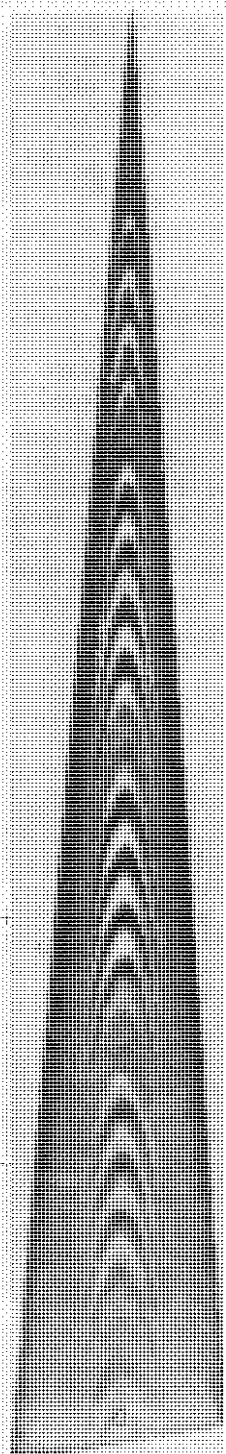
3.7. Экспериментальные исследования и применения динамического рассеяния. Одна из важнейших задач исследования динамического рассеяния рентгеновских лучей в реальных кристаллах — установление точной корреляции между экспериментально измеряемыми параметрами рассеяния и их теоретическими аналогами.

При экспериментальном изучении динамического рассеяния на исследуемый кристалл, установленный в отражающее положение, падают рентгеновские лучи определенной длины волны. При этом, если кристалл неподвижен, можно изучать пространственное распределение интенсивности дифрагированных лучей (на этом основана рентгеновская дифракционная топография). Поворачивая же кристалл вблизи точного положения отражения, изучают распределение интенсивности в кривых качания (метод кривых дифракционного отражения).

Кривые качания измеряются в двух- и трехкристалльных рентгеновских спектрометрах, в которых пучок рентгеновских лучей, падающий на исследуемый кристалл, предварительно коллимируется и монохроматизируется с помощью отражения от кристалла-монокроматора или двух таких кристаллов.

Измеряемая в классической схеме двухкристалльного спектрометра по Брэггу (рис. 197) кривая качания представляет собой свертку кривых отражения обоих кристаллов и не совпадает с теоретическим значением дифракционного максимума. Увеличение угловой ширины экспериментальной кривой обусловлено угловым и спектральным размытием (т. е. непараллельностью и немонахроматичностью) падающего пучка.

Влияние названных факторов на форму и ширину кривой отражения можно практически исключить, используя трехкристалльный рентгеновский спектрометр (рис. 198). Комбинируя различные взаимные положения двух неподвижных кристаллов — монокроматоров 1 и 2, используя асимметричное отражение, можно получить практически параллельный, монохроматический и полностью поляризованный пучок лучей, падающих на исследуемый кристалл. Иными словами, в трехкристалльном спектрометре экспериментально реализуется упомянутое выше приближение плоской падающей волны.

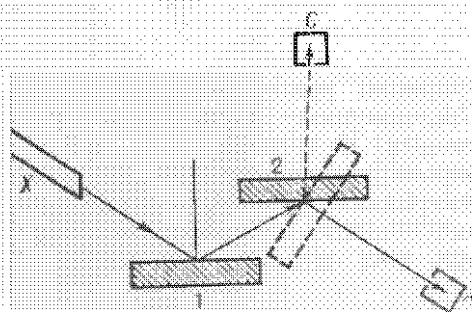


Р и с. 166

Мягкие полосы в виде гипербола, возникающих при прохождении сферической волны через кристаллический клин

а — фотография интерференционной картины (Като, 1969),

б — схема распространения волнового фронта в клинообразном кристалле и образования гиперболических максимумов на выходной грани (Шингер, 1974)



Р и с. 167

Схема двухкристального спектрометра по Бреггу

X — источник рентгеновского излучения;

C — детектор;

1 — кристалл-монокроматор;

2 — исследуемый кристалл.

Сплошной и пунктирной линиями показаны соответствующие параллельные и перпендикулярные направления поляризации кристаллов 1 и 2

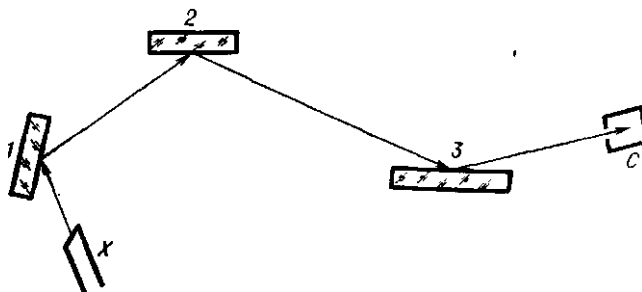
С помощью такого пучка можно измерять так называемые «собственные» кривые дифракционного отражения, совпадающие с соответствующими теоретическими значениями, изучать тонкие дифракционные эффекты, требующие высокого углового разрешения. Так, например, асимметрия кривой отражения, предсказываемая теорией для поглощающего кристалла, была впервые обнаружена экспериментально лишь с помощью трехкристального спектрометра.

Прецизионное исследование формы кривой качания и ее изменений позволяет получать количественную информацию о структурном совершенстве исследуемого кристалла, поскольку все изменения параметров кривой полностью обусловлены теми или иными нарушениями кристаллической структуры.

Рентгеновская топография — это получение изображения всего кристалла в одном каком-нибудь брэгговском отражении. Представим себе, что имеется начальный рентгеновский пучок большого сечения с параллельным ходом лучей. (Это реализовано в последнее время с помощью пучков рентгеновского синхротронного излучения — см. § 5.) Если поместить в него кристалл в отражающем положении, то «рефлекс» будет иметь величину кристалла и отображать его внутреннее строение. Практически при наличии обычных источников это осуществляется для тонких кристаллических пластин с помощью так называемого метода Лауэ — сканированием пластины по схеме Лауэ под падающим на нее тонким рентгеновским пучком при синхронном движении под отраженным тонким пучком фотопластины (рис. 199, а).

Таким образом получают изображение — топограмму всего кристалла (рис. 199, б).

Если в кристалле имеется какое-нибудь нарушение, например дислокация, то при прохождении сквозь него волны возникает фазовый сдвиг по сравнению с волной, не прошедшей через такое нарушение. Такой фазовый контраст приводит к изменению изображения соответствующего места на топограмме по сравнению с другими областями кристалла. Каким именно образом проявится дефект — просветлением или почернением, зависит от толщины кристалла и экстинкционной длины. Например, при $\mu A < 1$ («прозрачный» кристалл) дислокации с вектором Бюргерса, параллельным вектору H_h используемого отражения, предстают как темные линии. Применяется и съемка в режиме «поглощающего» кристалла ($\mu A \gg 1$). На топограммах наблюдают также границы крупных блоков мозаики, полосы скольжения, интерференционные эффекты маятникового решения. Изучение этих явлений — предмет так называемой теории изображения, интен-



Р и с. 198
Схема трехкристального спектрометра

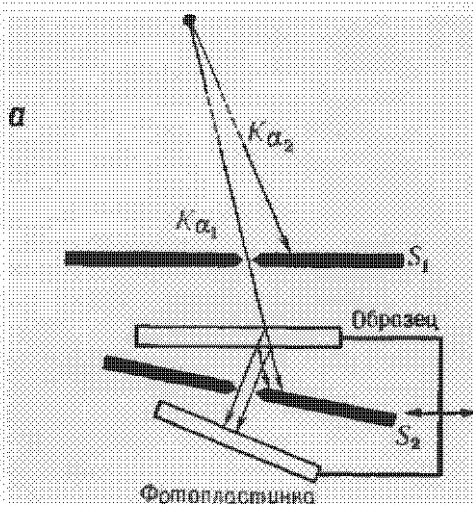
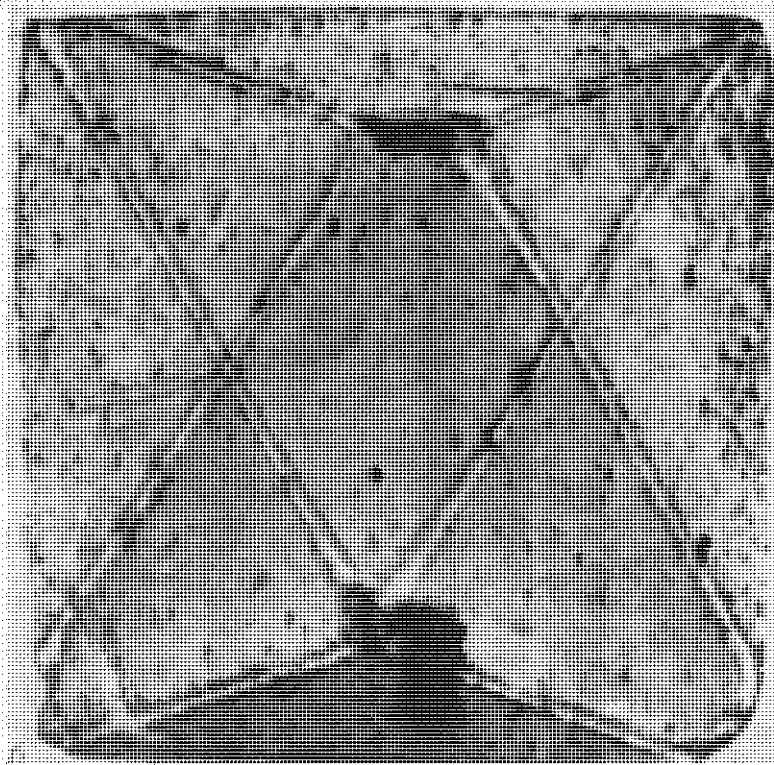


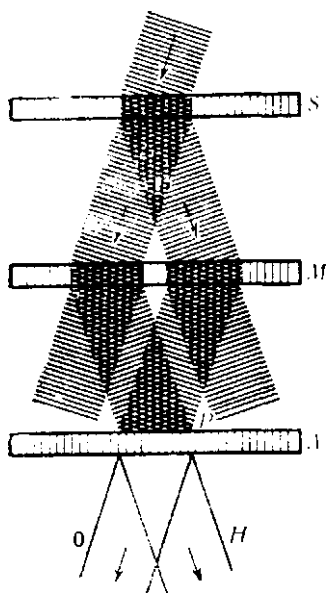
Рис. 199

Метод рентгеновской топографии по Лангу

a — схема съемки

b — топограмма природного алмаза, полученная по методу Ланга, $\times 15$ (В. Ф. Миусов)





Р и с. 200

Схема интерферометра с отражением по Лауэ (Hart, 1968)

сивно развиваемой в последние годы не только для дифракции рентгеновских лучей, но и для дифракции электронов и нейтронов¹.

Съемка по методу Лауга требует суммарной экспозиции несколько часов, при съемке в пучке синхротронного излучения время экспозиции — секунды, что позволяет в принципе изучать процессы изменения реальной структуры при деформации, фазовых переходах и т. п.

Весьма интересны получившие развитие в последние годы методы рентгеновской интерферометрии и муара. При этом наблюдают повторную интерференцию рентгеновского пучка, прошедшего через систему кристаллических пластин с совершенной структурой.

Схема рентгеновского интерферометра дана на рис. 200. Весь прибор — три кристаллические пластинки: разделитель S , зеркало M и анализатор A и их общее основание — вырезаются из единого крупного совершенного кристалла. Выбираются такие толщины пластинок $\mu A \approx 20$, при которых каждая из них является аномально прозрачной лишь для второго поля согласно классической теории. Падающий на S рентгеновский луч разделяется на два и при прохождении через эту и остальные пластинки отражается от одной и той же системы плоскостей, последовательно образуя преломленные и дифрагированные волны. Если решетка анализатора A сдвинута или повернута относительно «общей» решетки S , M и A или в ней есть нарушения, то в картине вышедших пучков обнаружится муар. Прибор может быть также использован для наблюдений и интерпретации картин муара при заданных условиях смещения или поворота пластинки анализатора. При параллельном расположении отражающих плоскостей в S и M , если они отличаются значениями межплоскостных расстояний d_h , возникает дилатационный муар с периодом $\Lambda = d_1 d_2 / \Delta d$. Это позволяет фиксировать исключительно малые нарушения периодичности, порядка 10^{-8} от периода d_h , т. е. $\Delta d \approx 10^{-16}$ см. Если периоды совпадают, но кристаллы имеют небольшой относительный поворот вокруг оси, перпендикулярной пластинкам, возникает поворотный муар с периодом $\Lambda_R \approx d/\varphi$, где φ — угол поворота (рис. 201). И в этом случае порог чувствительности картины муара к изменению φ исключительно высок, улавливается $\Delta\varphi = 10^{-8}$ рад. В изображениях муара визуализируются и дефекты решетки, а именно дислокации (рис. 201, б).

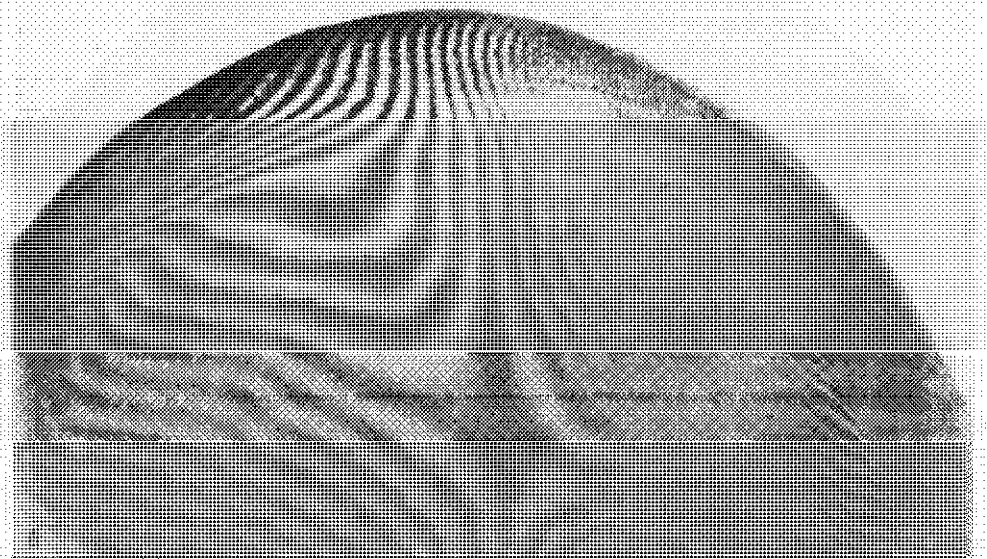
¹ Вопросы рентгеновской топографии дефектов и интерферометрии освещаются также в т. 2, гл. V.



Р и с. 201

Картина рентгенодифракционного муара кристалла кремния

- а — волоротный муар от двух пластинок Si, угол поворота $2,5^\circ$ (Bradler, Lang, 1968);
 б — картина сложного муара; в левом верхнем углу — муар от дислокаций, справа и слева внизу — почти волоротный муар, в центре — дислокационный муар, в центре — смешанный муар (В. Ф. Моусин)



Таким образом, динамическая теория, развитая сначала применительно к идеальным совершенным кристаллам, становится и инструментом рассмотрения несовершенств в кристаллах. Нужно отметить, что наиболее сложной для анализа является дифракция от кристаллов, промежуточных по размерам между областями применимости кинематической и чисто динамической теорий.

4. Рассеяние на некристаллических веществах

4.1. Интенсивность рассеяния от неупорядоченных систем. Функция межатомных расстояний. Рентгенография и другие дифракционные методы дают наиболее точные сведения о структуре кристаллов, однако с их помощью можно изучать строение и менее упорядоченных систем — полимеров, жидких кристаллов, аморфных тел, жидкостей и газов. Чем система ближе по упорядоченности к кристаллу, тем больше особенностей, присущих дифракции от кристалла, сохраняется и в рассеянии от такой системы.

Ввиду отсутствия дальнего порядка у конденсированных некристаллических систем оказывается практически невозможным вычислять для них амплитуды рассеяния, однако непосредственное вычисление интенсивности рассеяния осуществимо.

Рассмотрим такую возможность. Интеграл Фурье (12) или вытекающие из него с учетом (25) выражения вида (44)

$$F(S) = \sum_{j=1}^N f_{jT} \exp 2\pi i (\mathbf{r}_j S) \quad (76)$$

универсальны — они дают амплитуду рассеяния от скопления любых N атомов с атомно-температурными факторами f_{jT} , находящихся в положениях $\mathbf{r}_j$. Однако если для кристалла возможны лишь строго дискретные направления рассеянных пучков согласно условию $S = \mathbf{H}_{hkl}$ (30), то для произвольного объекта в общем случае S — любое, т. е. рассеяние с той или иной интенсивностью возможно в любом направлении $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + 2\pi S$ (рис. 176). Интенсивность аналогично (47) определяется как

$$I(S) = |F(S)|^2 = F(S) F^*(S). \quad (77)$$

Ее можно, разумеется, вычислить, найдя сначала $F(S)$ (76). Но как задать все положения атомов $\mathbf{r}_j$, скажем, в такой системе, как жидкость? Однако можно получить иное выражение для I , если сразу подставить в (77) амплитуду рассеяния по формуле (76), имея в виду, что для F^* расстояние $\mathbf{r}_j$ заменяется на $-\mathbf{r}_j$. Это даст

$$I(S) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_{jT} f_{kT} \exp 2\pi i [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) S]. \quad (78)$$

Структура формулы (78) точно такая же, как и (76), но атомно-температурные множители, входящие в (76), заменены теперь на их произведения, а координаты атомов $\mathbf{r}_j$ — на разности координат $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{jk}$. Но разности координат есть не что иное, как межатомные расстояния. Следовательно, интенсивность можно вычислить, зная совокупность межатомных расстояний в объекте, но не зная координат атомов. Это очень важно для большинства некристаллических веществ, ибо в них как раз трудно указать расположение атомов, но можно задать функции, статистически описывающие все возможные межатомные расстояния.

Совершенно аналогичные выражения получаются, если исходить из описания рассеивающей плотности вещества как непрерывной функции $\rho(\mathbf{r})$, амплитуда рассеяния которой есть $F(S)$ (12). В (77) входит как амплитуда $F(S)$, так и $F^*(S)$. Первая из них есть интеграл Фурье от $\rho(\mathbf{r})$: $F(S) = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, вторая же — от функции $\rho(-\mathbf{r})$: $F^*(S) = \mathcal{F}[\rho(-\mathbf{r})]$, т. е. от той же функции, но инвертированной. По теореме свертки (20) произведение амплитуд есть интеграл Фурье от свертки соответствующих функций:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})] = F(S) F^*(S) = I(S), \quad (79)$$

и такая свертка (ср. (19)) имеет вид

$$Q(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (80)$$

Функция Q — это так называемая функция межатомных расстояний в объекте. Она принимает большие значения, когда есть атомы в точках $\mathbf{r}'$ и $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Но это и значит, что $\mathbf{r}$ в этом случае межатомное расстояние. Интенсивность же — интеграл Фурье (79) от функции $Q(\mathbf{r})$ (80).

4.2. Сферически-симметричные системы: газ, жидкость, аморфные тела. Вернемся к выражению (78). Оно содержит N^2 членов, из которых N при $j = k$ выделяются в «нулевой» член $\sum f_{jj}^2$ с экспоненциальным множителем, обращаемым в единицу, так как $\mathbf{r}_{jj} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j = 0$. Этот член соответствует расстояниям атомов до «самых себя». Применим выражение (78) для вычисления интенсивности рассеяния от молекул в газе. Расположение атомов в молекуле описывается набором $\mathbf{r}_j$, а значит и межатомных расстояний $\mathbf{r}_{jk}$. Но в газе молекулы имеют любые ориентации, и соответственно функция $I(S)$ (78) должна быть сферически усреднена. Аналогично (15) такое усреднение дает

$$I(S) = \sum_{j=1}^N f_{jT}^2 + \sum_{j \neq k}^{N, N-1} f_j f_k \frac{\sin 2\pi S r_{jk}}{2\pi S r_{jk}}. \quad (81)$$

Наиболее эффективным методом изучения строения свободных молекул в газе или в парах разнообразных веществ является электронография ввиду сильного взаимодействия (большой абсолютной величины f) электронов с атомами. Электронограмма от молекул в парах представляет собой совокупность диффузных колец (рис. 202, з). Измерение $I(S)$ позволяет найти совокупность межатомных расстояний $\mathbf{r}_{jk}$ в молекуле и в итоге дать модель ее структуры.

Рассеяние конденсированными некристаллическими системами зависит от характера их упорядоченности и симметрии. Представим себе, что строящая кристаллическая упорядоченность нарушается постепенно, периодичность существует, но приблизительно (см. рис. 22). Такие «паракристаллические» системы будут в обратной решетке представлены размытыми узлами обратной решетки, размытие их быстро увеличивается по мере перехода к более дальним от начального узлам и $F(S)$ при некоторых $|S_{\max}| = R^{-1}$ обращается в нуль. Здесь R — средний радиус упорядоченности, т. е. расстояние, на котором еще можно найти корреляцию в расположении атомов объекта. Структура и размытие функции интенсивности рассеяния $I(S)$ будут отражать и анизотропию упорядоченности — интерференционные пики «острее» в тех направлениях, в которых объект более упорядочен, и размыты в тех, в которых он менее упорядочен. Рассчитать интенсивность можно, если

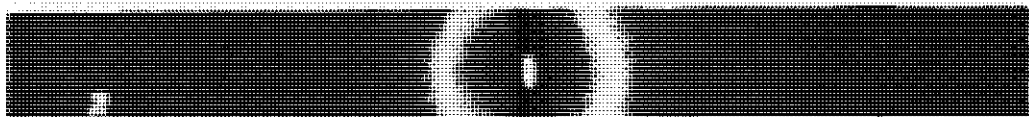
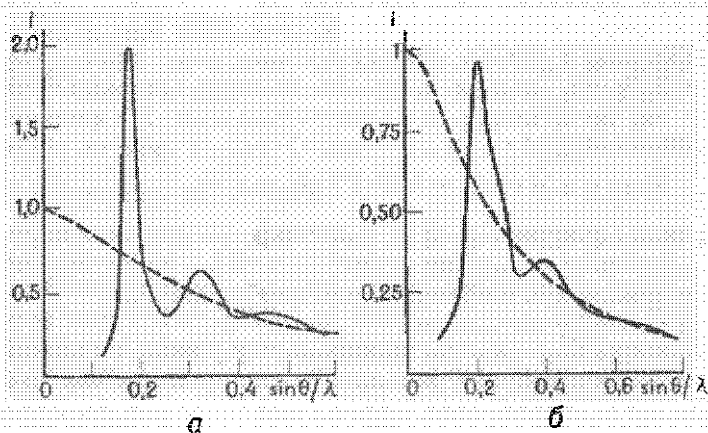
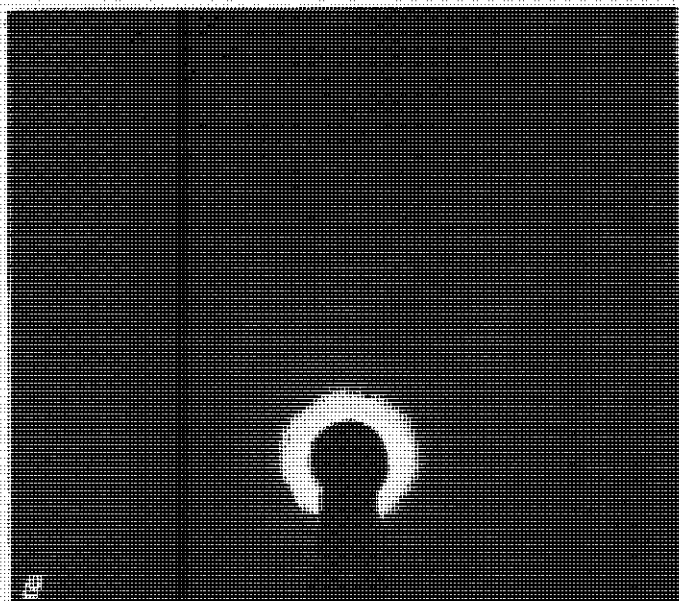


Рис. 103

а — дифракция на поверхности
б — дифракция на поверхности
в — дифракция на поверхности
г — дифракция на поверхности
д — дифракция на поверхности
е — дифракция на поверхности
ж — дифракция на поверхности
з — дифракция на поверхности
и — дифракция на поверхности
к — дифракция на поверхности
л — дифракция на поверхности
м — дифракция на поверхности
н — дифракция на поверхности
о — дифракция на поверхности
п — дифракция на поверхности
р — дифракция на поверхности
с — дифракция на поверхности
т — дифракция на поверхности
у — дифракция на поверхности
ф — дифракция на поверхности
х — дифракция на поверхности
ц — дифракция на поверхности
ч — дифракция на поверхности
ш — дифракция на поверхности
щ — дифракция на поверхности
ъ — дифракция на поверхности
ы — дифракция на поверхности
э — дифракция на поверхности
ю — дифракция на поверхности
я — дифракция на поверхности



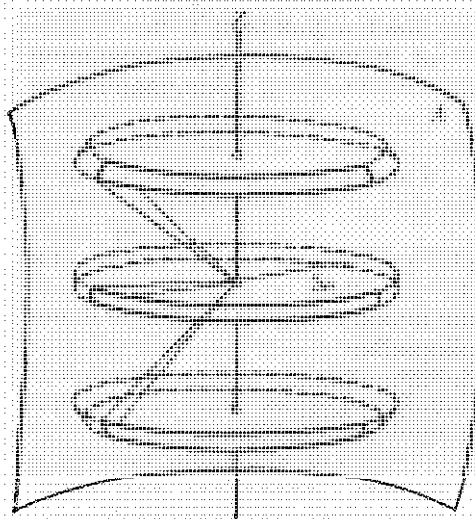


Рис. 203

Образование размытых колец из узлов обратной решетки в случае цилиндрической симметрии объекта и пересечение их сферой Эвальда A

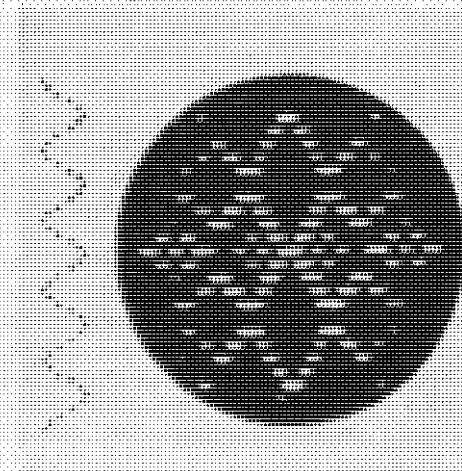


Рис. 204

Спиральная структура (слева, симметрия z_{20}) и картина оптической дифракции от нее (справа)

функция межатомных расстояний задана набором $r_{jk} = r_j - r_k$ по (78) или как непрерывная функция $Q(r)$ (80).

Газы, жидкости и аморфные твердые тела статистически изотропны, и строение их описывается функцией радиального распределения $Q(r) = W(r)$, дающей вероятностное описание величин межатомных расстояний r , но без указания пространственной ориентации (рис. 22). Тогда и $I(S) = I(S)$ является сферически-симметричной функцией, экспонента в (78) заменяется на уже известный нам множитель $(\sin 2\pi\delta r)/2\pi\delta r$. Рентгенограмма, нейтроннограмма или электронограмма в этом случае аналогична дифракционной картине от молекул в газе и представляет собой набор сильно размытых диффузных колец (рис. 202).

4.3. Системы с цилиндрической симметрией — полимеры, жидкие кристаллы. Симметрия функции $I(S)$ зависит от симметрии объекта, определяющей и симметрию $Q(S)$. Характерной упорядоченностью для полимеров, как природных, так и синтетических, является укладка их цепных молекул параллельно друг другу, но с произвольной угловой (азимутальной) ориентацией этих молекул или их групп. Такую же приблизительно параллельную укладку молекул имеют жидкие кристаллы. Подобные объекты обладают статистически цилиндрической симметрией. Такая же симметрия характерна и для функции $I(S)$ — она состоит из более или менее размытых кольцевых областей в обратном пространстве. Вектор S в этом случае задается лишь двумя цилиндрическими координатами: $S = S(S_R, Z)$, ось Z является осью цилиндрической симметрии, обратного пространства. Сечение таких кольцевых областей сферой Эвальда и определяет вид рентгенограммы, которая представляет собой набор более или менее диффузных пятен, расположенных

вдоль так называемых **слоевых линий** (рис. 203). Расстояние между ними s^* обратно пропорционально периодичности цепных молекул s .

Структурная амплитуда при дифракции от цепных молекул получается в результате преобразования общего выражения (44) к цилиндрическим координатам, что дает

$$F(R, \psi, Z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp \left[i\pi \left(\Psi + \frac{\pi}{2} \right) \right] \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^c \rho(r, \psi, z) J_n(2\pi r R) \times \\ \times \exp \left[-i(n\psi) + 2\pi \frac{z l}{c} \right] r dr d\psi dz. \quad (82)$$

Здесь r, ψ, z — цилиндрические координаты в реальном, а $R, \psi, Z = l/c$ — в обратном пространстве, J_n — функция Бесселя.

Особый интерес представляет собой дифракция на спиральных молекулах. В этом случае в выражение (82) входят не все функции Бесселя, а лишь некоторые, определяющиеся так называемым правилом отбора

$$l = mp + (nq/N), \quad (83)$$

где l — номер слоевой линии, p, q, N — параметры спирали $s_{p/q}N$ (см. гл. II, § 7), m — целые числа. Правило отбора приводит к своеобразному расположению рефлексов в виде «косого креста» на рентгенограммах от спиральных молекул. Это иллюстрируется картиной оптической дифракции рис. 204, рентгенограммами рис. 216 т. 2.

Структурный анализ некристаллических тел основан на том, что обращением Фурье (80) из наблюдаемого распределения интенсивности можно находить функцию $Q(r)$, цилиндрически-симметричную для полимеров, или $W(r)$ -функцию радиального распределения для жидкостей и аморфных тел, молекул и газов. При сферической симметрии аналогично (15)

$$Q(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (84)$$

где r и s — сферические координаты. При некоторой нормировке интенсивности $Q(r)$ переходит в $W(r)$.

В случае цилиндрической симметрии

$$Q(r, z) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty I(R, Z) J_0(2\pi r R) \cos(2\pi z Z) 2\pi R dR dZ. \quad (85)$$

Здесь r, z и R, Z — цилиндрические координаты в реальном и обратном пространствах, J_0 — функция Бесселя нулевого порядка. Конечно, функции межатомных расстояний — это еще не структура, но они тесно с ней связаны и позволяют делать очень много заключений о структуре. Аналогичный подход — построение функций межатомных расстояний — используется при изучении структуры кристаллов, о чем мы будем подробно говорить ниже.

Таким образом, характер строения амплитуды $F(S)$ (и интенсивности $I(S)$) в обратном пространстве, выявляемый в дифракционном эксперименте, непосредственно связан со структурой рассеивающего объекта. Чем более упорядочен объект, т. е. более упорядоченно и более «контрастно» выражен он в обратном пространстве, тем более точные сведения можно извлечь о нем из дифракционного эксперимента. Чем менее упорядочен объект,

тем «глаже», размазанней становится его представление в обратном пространстве и тем меньше информации дает дифракционный эксперимент. Но это не означает, что возможности такого эксперимента ухудшились, а просто отражает факт его физической адекватности упорядоченности исследуемой структуры. Действительно, если строение кристалла с сотней атомов в ячейке описывается общим числом параметров до $10^3 - 10^4$ и он дает несколько тысяч I_{hkl} в обратной решетке, то строение жидкости описывается статистической функцией $W(r)$, состоящей из нескольких пиков, и соответственно бедна функция $I(S)$.

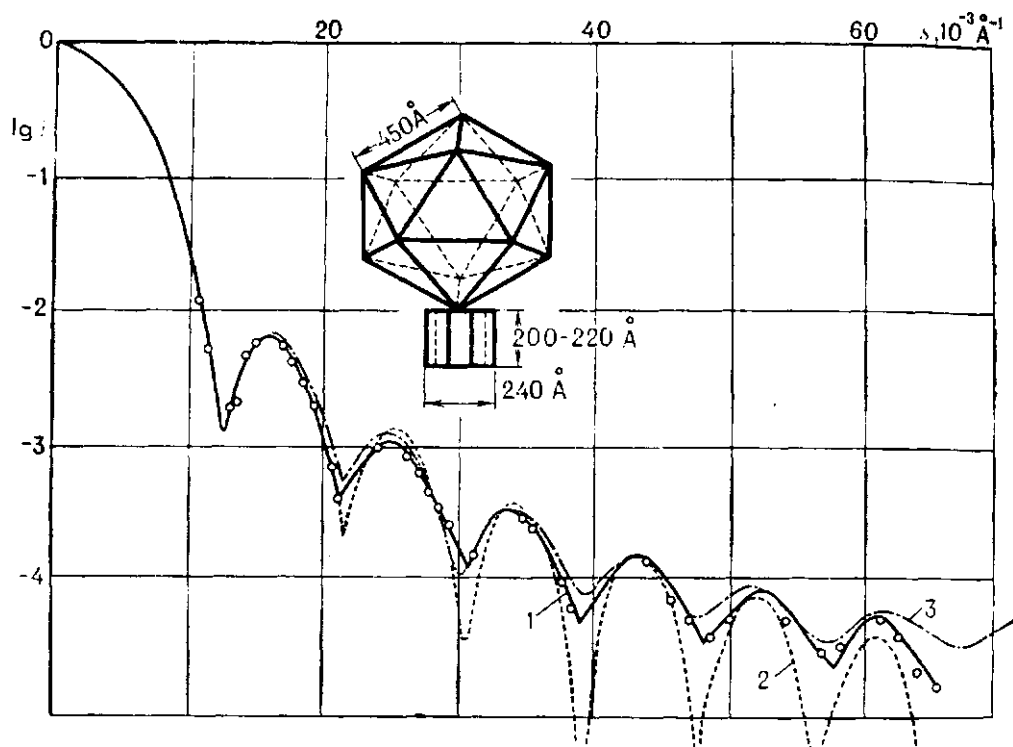
4.4. Малоугловое рассеяние. Дифракционные методы могут быть использованы не только на уровне атомного разрешения, но и на уровне разрешения $10-1000$ Å. Например, практически невозможно определить дифракционным методом атомную структуру громадных биологических макромолекул с молекулярными весами порядка 10^6 и более, но оказывается возможным определить с его помощью их форму, объем, взаимное расположение субчастиц макромолекулы, молекулярный вес. Аналогичной является задача определения формы и размера субмикроскопических выделений новой фазы в твердых растворах, размера частиц в разных дисперсных системах и т. п.

В этом случае электронную плотность интересующего нас объекта, вернее, ее разность с плотностью среды, в которой он находится, можно принять в первом приближении за постоянную величину $\rho(r) = \Phi(r) = \text{const}$, а вне объекта эта разность равна нулю. Такая функция формы $\Phi(r)$ задает форму и размер частицы (макромолекулы). Функция рассеяния от такого объекта определяется известным нам выражением (38)

$$D(S) = \int \Phi(r) \exp 2\pi i (Sr) dv_r = \int_{\Phi} \exp 2\pi i (Sr) dv_r.$$

Расчет $D(S)$ может быть выполнен аналитически или численно. Ввиду того что функция $\Phi(r)$ не равна нулю в большой по размерам (в «дифракционном» смысле) области, функция $D(S)$, наоборот, сосредоточена вблизи $|S| \rightarrow 0$, т. е. при малых углах рассеяния (вблизи первичного пучка). Для частиц с сечением A эта область определяется по (41) величиной A^{-1} , т. е., например, для $A \approx 100$ Å и $\lambda = 1,5$ Å $D(S)$ сосредоточена в угловом интервале $\sim 1^\circ$, тогда как рассеяние от обычных кристаллов захватывает «большие» углы до 90° .

Анализ формы нулевого пика $I_0(S) = K|D(S)|^2$ позволяет решать и обратную задачу — нахождение формы объекта рассеяния по интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния. При этом, используя (41) или аналогичные формулы, можно определить размеры частицы по различным направлениям. Задача нахождения формы частиц усложняется тем, что часто они беспорядочно ориентированы, а это существенно сглаживает кривую рассеяния. Однако ряд геометрических параметров частицы — ее радиус инерции $\int \rho(r)r^2 dv / \int \rho(r) dv$, объем, поверхность — находится из кривой малоуглового рассеяния однозначно. Измерения малоуглового рассеяния в абсолютной шкале позволяют определить молекулярные веса микрочастиц и массу на единицу длины для цепных молекул. Детали формы объекта можно выявить построением гипотетических моделей и сравнением рассеяния на них с экспериментом (рис. 205). В случае дисперсных систем из неодинаковых частиц — порошков, пористых тел, твердых растворов — возможно определить как средние размеры частиц, так и распределение частиц по размерам.



Р и с. 205

Экспериментальная кривая рентгеновского малоуглового рассеяния бактериальным вирусом C_{ϕ} (1) и теоретически рассчитанные на ЭВМ кривые рассеяния для однородных моделей: два соприкасающихся шара диаметром 720 и 240 Å (2) и икосаэдр с цилиндрическим отростком (3). Приведено схематическое изображение модели бактериального вируса C_{ϕ} , для которой получено наилучшее согласие с экспериментом (Бояринцева и др., 1977)

Измерение рассеяния в непосредственной близости от первичного пучка представляет сложную и специфическую задачу, для подобных исследований создаются специальные малоугловые камеры, оптическая схема которых позволяет измерять рассеяние, начиная с нескольких угловых секунд и минут.

Наряду с малоугловым рассеянием рентгеновских лучей в последние годы все больше используется малоугловое рассеяние нейтронов и электронов.

5. Экспериментальная техника рентгеновского структурного анализа монокристаллов¹

5.1. Получение и свойства рентгеновских лучей. Рентгеновскими лучами называют электромагнитные колебания с длиной волны λ от 10^{-2} до 10^2 Å. Для изучения структуры кристаллов применяют рентгеновские лучи с $\lambda \approx 1$ Å.

¹ Параграфы 5 и 6 написаны Д. М. Хейкером.

Показатель преломления q рентгеновских лучей меньше единицы, хотя и мало отличается от нее:

$$q = 1 - 1,3 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2, \quad (86)$$

где ρ — плотность вещества в г/см³, λ — в Å. Ввиду близости q к единице фокусировать рентгеновские лучи при помощи каких-либо линз невозможно. В рентгеновской оптике пучки формируются чаще всего с помощью диафрагм. Возможно и использование зеркал с полным внешним отражением и дифракционных методов фокусирования пучков.

Источником рентгеновского излучения служит электронная рентгеновская трубка (рис. 206). В ней электроны, испускаемые накалившимся катодом (вольфрамовой нитью или спиралью), ускоряются электрическим полем и направляются на металлический анод. Энергия электронов при их резком торможении в веществе анода преобразуется в фотоны рентгеновского излучения

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (87)$$

где E_1 , E_2 — энергия электронов соответственно до и после соударения с анодом.

Максимальная частота $\nu_{\max}$ (минимальная длина волны $\lambda_{\min}$) соответствует полной остановке электронов ($E_2 = 0$)

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = E_1 = eU, \quad (88)$$

где U — ускоряющее напряжение. Поскольку E_2 может иметь любую величину, меньшую E_1 , то непрерывный спектр со стороны длинных волн ограничен лишь поглощением мягких лучей в материале окошка трубки и в воздухе.

На рис. 207 показаны непрерывные спектры от вольфрамового анода. Интенсивность излучения определяется выражением

$$I = piU. \quad (89)$$

Здесь i — анодный ток, $p = 1,1 \cdot 10^{-9} ZU$ — доля энергии электронного пучка, преобразуемая в рентгеновское излучение, Z — атомный номер материала анода, U — напряжение на трубке в вольтах. Максимум интенсивности в сплошном спектре приходится примерно на длину волны $3/2\lambda_{\min}$.

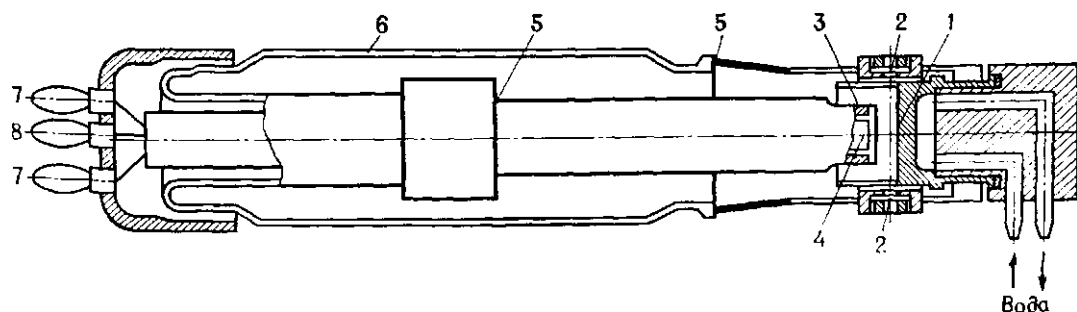
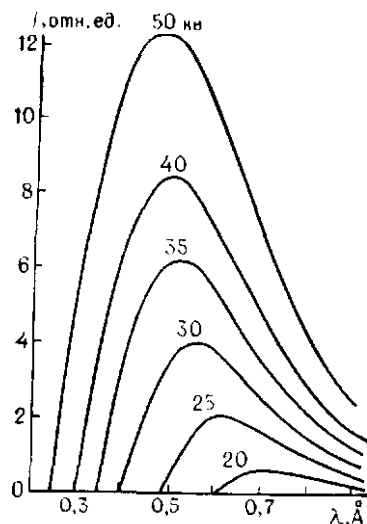


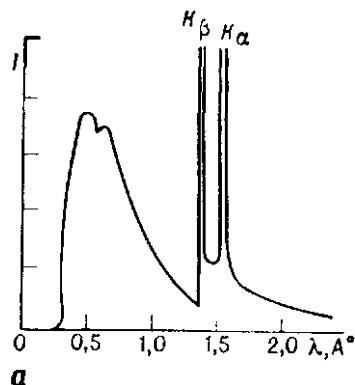
Рис. 206)

Рентгеновская трубка

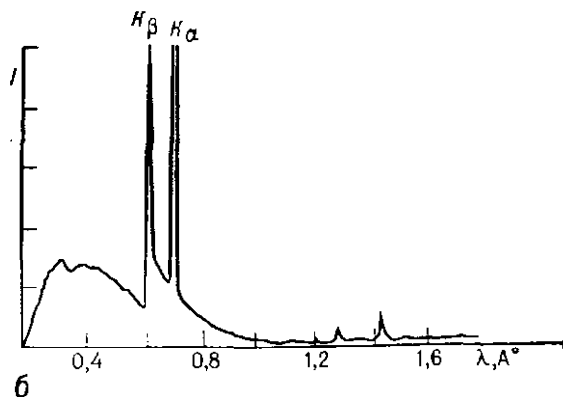
1 — анод; 2 — окошки; 3 — фокусирующий колпачок; 4 — нить накала; 5 — спай металлов — стекло; 6 — стеклянный корпус; 7 — выводы нити накала; 8 — вывод фокусирующего электрода



Р и с. 207
Непрерывные спектры рентгеновских лучей при различных ускоряющих напряжениях (анод вольфрамовый)



Р и с. 208
Спектры излучения рентгеновских трубок с медным (а) и молибденовым (б) анодами



Если ускоренные электроны обладают энергией, большей порога возбуждения, т. е. достаточной, чтобы выбить из атома электрон, находящийся на внутренней оболочке, на фоне непрерывного спектра возникают линии характеристического рентгеновского излучения (рис. 208). Электроны атома, переходя с внешних оболочек, имеющих большую энергию E , на вакантное место во внутренней оболочке, испускают фотоны:

$$h\nu = E - E_0. \quad (90)$$

Величина определяется характерной для каждого элемента системой его энергетических уровней. Линии спектра разделяются на серии K , L , M , N ,... в зависимости от того, с какой оболочки был удален электрон. Внутри каждой серии имеется несколько линий $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots$ в соответствии с уровнем, с которого совершился энергетический переход.

Наиболее интенсивными являются линии $K\alpha_1$ (переход электрона $L_{III} - K_I$) и близкая к ней несколько более слабая линия $K\alpha_2$ ($L_{II} - K_I$). Интенсивность линии $K\beta_1$ ($M_{III} - K_I$) составляет 15—25 % интенсивности $K\alpha_1$. Другие линии имеют еще меньшую интенсивность. Частота какой-либо линии

изменяется при переходе от одного элемента к другому по закону Мозли

$$\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma), \quad (91)$$

где c и σ — постоянные.

В рентгеноструктурном анализе в качестве монохроматического излучения чаще всего используются линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ металлов от хрома ($Z = 24$) до молибдена ($Z = 42$), длины волн которых лежат в интервале от 2,3 до 0,7 Å.

При постоянной мощности анодного тока $W = iU$ интенсивность характеристического излучения I_c растет как $(U - U_k)^{1,5}/U$, где U_k — порог возбуждения, интенсивность сплошного спектра I — как U (см. (89)). Максимум отношения I_c/I достигается при $U = 3U_k$.

подавляющая часть энергии электронного пучка тратится на нагревание анода, в рентгеновское излучение преобразуется менее 1% и в характеристическое излучение менее 0,1%. Выделяющееся на аноде тепло ограничивает мощность источника излучения, в связи с чем трубки приходится охлаждать. В зависимости от назначения существуют рентгеновские трубки различных конструкций и мощностей, с различными размерами фокального (излучающего) пятна — от нескольких микрометров в микрофокусных трубках до нескольких миллиметров в трубках с нормальным фокусом. Мощность трубок колеблется от 0,01 до 50 кВт, плотность потока квантов на расстоянии 100 мм от источника — от $0,002 \cdot 10^{12}$ до $3 \cdot 10^{12}$ см⁻²·сек⁻¹.

Чем меньше ширина штрихового фокуса, тем лучше условия отвода тепла и тем выше величина мощности, приходящаяся на единицу площади фокуса, а следовательно, и яркость источника рентгеновского излучения. Однако полная мощность трубки при этом уменьшается и уменьшается плотность потока квантов. Например, в микрофокусной трубке мощностью 20 Вт с фокусом диаметром 40 мкм удельная нагрузка составляет 15 кВт/мм², а плотность потока квантов на расстоянии 125 мм равна $0,006 \cdot 10^{12}$ см⁻²·сек⁻¹; в трубке мощностью 1,5 кВт с нормальным фокусом 1×10 мм² удельная мощность составляет 0,15 кВт/мм², а плотность потока квантов на том же расстоянии $0,45 \cdot 10^{12}$ см⁻²·сек⁻¹. Полная и удельная мощность трубок может быть повышена в 10—20 раз при вращении полого цилиндрического анода, охлаждаемого водой.

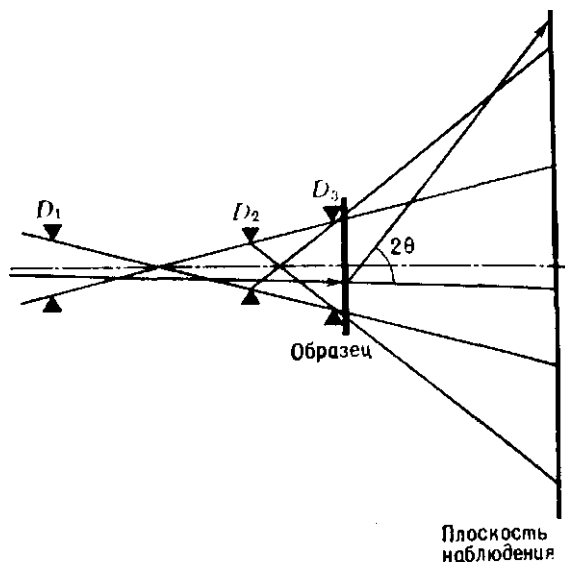
Современные рентгеновские аппараты для структурного анализа рассчитаны на напряжение до 60 кВ и дают стабильность излучения 0,03—0,3%. После выхода из трубки рентгеновский пучок коллимируют и монохроматизируют.

Наиболее распространена коллимационная система из трех диафрагм (или щелей). Входная диафрагма вырезает из проекции фокусного пятна необходимый участок, вторая диафрагма ограничивает размеры пучка, падающего на образец, третья диафрагма отсекает паразитное излучение, рассеиваемое второй диафрагмой (рис. 209).

Действие кристалла-монохроматора основано на отражении по закону Брэгга — Вульфа (3): при фиксированных d и θ кристалл выделяет из спектра узкий спектральный интервал с шириной, зависящей от мозаичности. Геометрия хода лучей в монохроматоре показана на рис. 210.

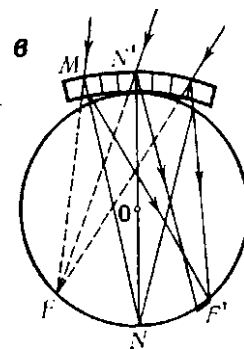
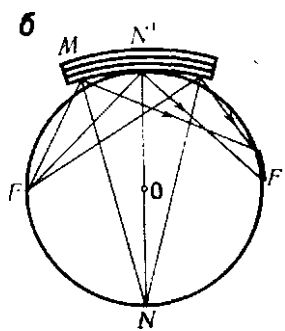
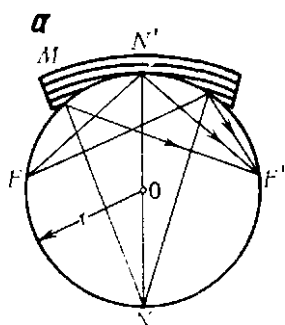
Для улучшения фокусировки применяются изогнутые кристаллы — монохроматоры. Изгиб должен быть такой, чтобы угол падения для всех лучей расходящегося пучка был постоянным, а отраженные лучи сходились в одну точку. Этого можно добиться, например, изогнув кристалл по окружности с радиусом, равным диаметру окружности фокусирования, на которой

Р и с. 209
Коллиматор первичного луча из трех диафрагм D_1 , D_2 , D_3



Р и с. 210
Методы монохроматизации изогнутыми кристаллами

a — Погансона;
 b — Поганна;
 $в$ — Кошуа.
 M — изогнутый кристалл-монокроматор; F — действительный (или мнимый) фокус; F' — изображение фокуса в дифрагированных лучах; O — центр окружности фокусировки; r — радиус этой окружности; NN' — радиус изгиба кристалла



располагается поверхность кристалла (метод Погансона) (рис. 210). Для монохроматоров используют совершенные монокристаллы кварца, пиролютитический графит и др.

В последнее время в качестве мощных источников рентгеновских лучей применяется магнитное тормозное излучение от кольцевых электронных ускорителей — синхротронов и так называемых накопителей к ним. Двигаясь по круговой орбите, электроны излучают квазинепрерывный электромагнитный спектр с $\lambda(I_{\max})$ А:

$$\lambda(I_{\max}) = 2,35R/E^3. \quad (92)$$

Здесь R — радиус орбиты электронов в м, E — энергия электронов в Гэв. Так, при $E = 1$ Гэв и $R = 0,3$ м $\lambda(I_{\max}) = 0,7$ А; такое излучение пригодно для рентгеноструктурного анализа. Излучение строго поляризовано в плоскости орбиты электронов и направлено по касательной к ней. После монохроматизации можно получать плотность потока фотонов 10^{15} см²·сек⁻¹, что на два-три порядка выше потока от мощных трубок.

В рентгенографии применяют и изотопные источники. Ядро такого изотопа захватывает К-электрон с ближайшей орбиты. При переходах на

такую освобожденную орбиту электронов с более высоких орбит возникает характеристический спектр. Эти источники портативны и стабильны, но обладают малой интенсивностью излучения. Специфическими источниками, дающими когерентные γ -кванты с подходящей для рентгеновского анализа длиной волны, являются мессбауэровские источники, например с ядрами ^{125}Te , ^{119}Sn .

5.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом. При прохождении рентгеновских лучей через вещество происходят следующие основные процессы:

1. Когерентное рассеяние, дающее дифрагированные пучки, при котором фотоны рентгеновского излучения меняют свое направление без потери энергии.

2. Некогерентное рассеяние, при котором фотоны отклоняются от первоначального направления и некоторая часть энергии фотона передается электрону отдачи (комpton-эффект).

3. Поглощение, когда часть энергии фотона тратится на вырывание электрона из атома, остальная энергия передается этому фотоэлектрону (фотоэффект). Возбужденный атом, возвращаясь в нормальное состояние, испускает фотон меньшей энергии (вторичное флуоресцентное излучение), или так называемый оже-электрон (вторичный фотоэффект).

В результате этих процессов интенсивность первичного пучка при прохождении слоя вещества толщиной l уменьшается экспоненциально

$$I = I_0 \exp(-\mu l), \quad (93)$$

где μ — суммарный коэффициент ослабления.

Коэффициент поглощения пропорционален приблизительно λ^3 , а также Z^3 . На эту зависимость накладываются скачки (края) поглощения, соответствующие энергиям фотонов, которые могут удалить электрон с какой-либо оболочки атома.

Применяя фильтры из элемента с подходящим Z и пользуясь его селективным поглощением вблизи K -края, можно на рентгенограммах уменьшить коротковолновую составляющую фона и исключить β -линии.

Рассмотрим когерентное рассеяние рентгеновских лучей, происходящее на электронах. Согласно классической электродинамике свободный электрон в переменном электромагнитном поле падающей рентгеновской волны приходит в колебательное движение с частотой колебания электрического вектора и становится диполем с переменным моментом, который в свою очередь будет источником рассеянного излучения с той же частотой. Интенсивность излучения колеблющегося электрона (см. (7)) при линейной поляризации первичного пучка с интенсивностью I_0 равна

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \sin^2 \varphi, \quad (94)$$

где φ — угол между рассеянным лучом и осью диполя, R — расстояние от излучающего электрона.

Если первичный пучок поляризован, а $K_{\parallel}$ и $K_{\perp}$ — коэффициенты поляризации в плоскости рассеяния и перпендикулярно ей, то интенсивность излучения электрона равна

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} (K_{\perp} + K_{\parallel} \cos^2 2\theta), \quad (95)$$

где 2θ — угол рассеяния ($\varphi_{\parallel} = 90^\circ - 2\theta$, $\varphi_{\perp} = 90^\circ$).

Если первичный пучок не поляризован, то $K_{\parallel} = K_{\perp} = 1/2$ и

$$I_0 = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (96)$$

Обычно полагают, что магнитная структура кристаллов не оказывает влияния на рассеяние рентгеновских лучей и может исследоваться только нейтронографически (см. § 9). В действительности же взаимодействие рентгеновских лучей с магнитным моментом атомов (т. е. атомов, имеющих неспаренные электроны) имеет место, хотя оно и очень слабое. Поэтому можно наблюдать «магнитные» пики рассеяния от ферро- или антиферромагнетиков.

5.3. Регистрация рентгеновских лучей. Измерение интенсивности картин рентгеновского рассеяния производится фотографическим методом или с помощью счетчиков фотонов. При фотографической регистрации пленка может одновременно или по очереди фиксировать рентгеновские пучки, рассеянные образцом под разными углами, т. е. она является двумерным детектором. Действие рентгеновских лучей на фотопленку такое же, как и видимого света, и заключается в фотохимическом разложении бромистого серебра. Почернение D определяется как логарифм отношения интенсивностей пучка света, прошедшего через данный участок пленки $\mathcal{I}$, и пучка, прошедшего через необлученный участок пленки $\mathcal{I}_0$:

$$D = \lg (\mathcal{I}/\mathcal{I}_0). \quad (97)$$

Почернение пленки в интервале от 0,3 до 1,2 пропорционально числу рентгеновских фотонов, упавших на единицу площади.

При визуальной оценке почернений используют метод марок почернения — стандартных пятен с постоянным отношением почернений $1:\sqrt{2}:2:2\sqrt{2}...$ или еще с меньшим интервалом, с которыми сравнивают наблюдаемые почернения рефлексов рентгенограмм.

Для точного измерения почернений служат оптические микрофотометры или микроденситометры с отсчетом почернения по шкале или записью профиля пиков в виде кривой и автоматические микроденситометры, соединенные непосредственно с ЭВМ.

Другой основной метод регистрации рентгеновских лучей — дифрактометрический, основанный на использовании различного рода счетчиков рентгеновских квантов — ионизационных, сцинтилляционных, полупроводниковых и др. Счетчик, как правило, может регистрировать узкий пучок лучей в конечном малом угловом интервале, т. е. является точечным детектором.

Наиболее употребительны газоразрядные пропорциональные счетчики и сцинтилляционные счетчики, которые представляют собой сочетание люминесцентного кристалла, светящегося под действием рентгеновских квантов, и фотоэлектронного умножителя. Применяются также полупроводниковые детекторы из Ge или Si.

Эффективность того или иного детектора определяется отношением числа зарегистрированных фотонов к числу фотонов, попавших на входное окно детектора, и составляет от 60 до 98 %. На дифрактометрических устройствах мы остановимся подробнее ниже.

5.4. Задачи структурной рентгенографии монокристаллов. Определение структуры монокристаллов, т. е. координат атомов и других параметров структуры, состоит из двух этапов: а) получение дифракционных данных (включая определение симметрии, элементарной ячейки) и б) нахождение

математическими методами координат атомов или распределения электронной плотности из картины дифракции.

Изложению проведения первого этапа посвящены § 5 и 6, второго — § 7.

Рентгеновский эксперимент в свою очередь складывается из двух этапов. Первый заключается в предварительном исследовании — определяются параметры решетки и ее симметрия, производится ориентировка кристалла, устанавливается его мозаичность, находятся кривые поглощения. Второй этап — это измерения интегральных интенсивностей всей совокупности отражений от кристалла.

Нужно отметить, что ориентировка кристаллов и прецизионное определение ячейки могут являться самостоятельной задачей. Определение параметров ячейки применяется для идентификации веществ, имеющих в виде малых монокристаллов. Ориентирование кристаллов используется при изучении направлений роста, исследовании эпитаксии и топотаксии, при технических применениях монокристаллов. Точное измерение параметров решетки применяется при исследовании твердых растворов, тензора теплового расширения и т. д. Съемка монокристаллов позволяет исследовать также тепло-вое диффузное рассеяние, т. е. фононный спектр кристаллов.

Рентгеновскому исследованию иногда предшествуют выбор образца и его предварительное обследование с помощью гониометрии и кристаллооптических методов.

Исследование структуры монокристаллов проводится в монохроматическом или полихроматическом (белом) излучениях. В первом случае, согласно построению Эвальда (рис. 176, б), мы можем одновременно фиксировать лишь один или несколько рефлексов, и поэтому всегда необходимо применять методы, в которых кристалл может по очереди занимать различные отражающие положения. Во втором случае построение Эвальда соответственно представляет собой непрерывный набор сфер отражения с радиусом от $r_{\min} = \lambda_{\max}^{-1}$ до $r_{\max} = \lambda_{\min}^{-1}$, так что одновременно возникает большое количество отражений.

5.5. Метод Лауэ. Этот метод представляет собой съемку неподвижного монокристалла в параллельном полихроматическом пучке. Построение Эвальда в этом случае можно заменить следующим. Примем, что сфера отражения одна и радиус ее равен единице, а набор λ заменим изменением масштаба векторов H_{hkl} . Тогда вместо узлов обратной решетки возникнут радиально направленные отрезки длиной

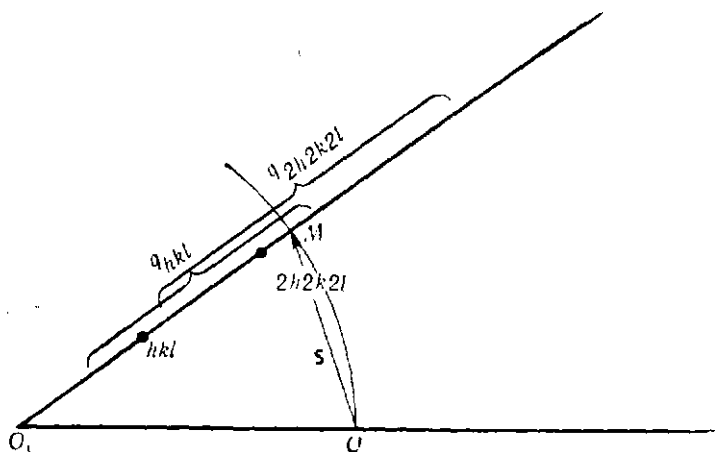
$$q_{hkl} = \{H_{hkl}\lambda_{\min}; H_{hkl}\lambda_{\max}\}.$$

Как следует из рис. 241, в точке M сферу пересекут отрезки, соответствующие нескольким порядкам отражения, в направлении O_1M будут рассеяны лучи с длиной волны $\lambda_1 = OM/H_{hkl}$, $\lambda_2 = OM/H_{2h2k2l}$ и т. д., т. е. последовательные порядки отражений hkl представлены одним пятном.

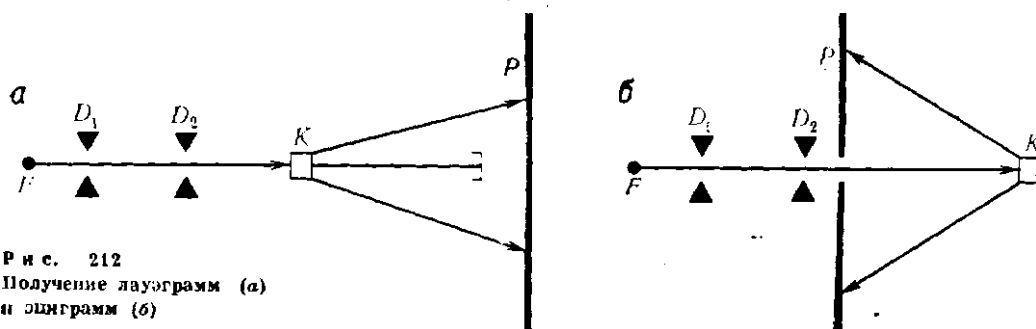
Съемка осуществляется следующим образом. Белое излучение вольфрамового или молибденового анода (иногда медного) вместе с характеристическими линиями через «точечный» коллиматор D_1D_2 направляется на образец (рис. 242). Пленка располагается за образцом, что дает собственно лауэграмму (рис. 242, а), или перед образцом, что дает лауэграмму-эпигramму (рис. 242, б). В последнем случае образец может быть массивным.

Главное назначение метода Лауэ — это выявление симметрии кристаллов и ориентирование их для различных целей: последующей съемки в других камерах, механической обработки и т. п.

Р и с. 211
Построение Эвальда для слу-
чая съемки лауэграмм



Р и с. 212
Получение лауэграмм (а)
и эшграмм (б)



Построение на рис. 211 указывает на простую связь между положением пятна на пленке и направлением нормали отражающей системы плоскостей. Рассматривается проекция пучка нормалей на плоскость — так называемая гномоническая проекция. Нормаль и отраженный луч лежат в одной плоскости, которая пересекает гномоническую проекцию по центральной прямой. Расстояние проекции нормали N_{hkl} от центра гномонической проекции O_2 для лауэграммы равно

$$O_2 N_{hkl} = 2 \operatorname{ctg} \theta = 2 \operatorname{ctg} \left(\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{OP}{L} \right), \quad (98)$$

где OP — расстояние пятна от следа первичного пучка на пленке, L — расстояние образец — пленка.

Симметрию обратной решетки кристалла устанавливают, анализируя гномонические или стереографические проекции и получая лауэграммы вдоль главных направлений. Совокупности отражений одной зоны располагаются на лауэграмме на коническом сечении — эллипсе, параболе или гиперболе, осью которого является ось зоны. При переходе к гномонической проекции зоны изобразятся прямыми.

Важным свойством лауэграмм (рис. 213) является то, что если кристалл снят вдоль оси или плоскости симметрии, то и лауэграмма имеет этот элемент симметрии. Поэтому после съемки кристалла при произвольной ориентиров-

ке и нахождения главных осей для окончательного установления симметрии можно снять лауэграммы вдоль них.

Лауэграмма является плоским двумерным изображением, и, следовательно, ее симметрия описывается одной из десяти двумерных кристаллографических групп. Сопоставляя лауэграммы, снятые вдоль разных направлений, можно установить принадлежность точечной группы K кристалла к одному из одиннадцати лауэвских классов, которые независимо от того, имеет ли K центр симметрии, «добавляют» его к симметрии обратной решетки (см. п. 2.6).

Наиболее быстрым способом ориентировки и установления симметрии на основе метода Лауэ является применение электронно-оптического преобразователя, с помощью которого яркость лауэвской дифракционной картины, возникающей на флуоресцирующем экране-конверторе, многократно усиливается, и исследователь на выходном экране преобразователя может непосредственно наблюдать дифракционную картину.

5.6. Методы вращения и колебания кристалла. Эти методы основаны на том, что при вращении кристалла вокруг не совпадающей с направлением первичного пучка оси узлы его обратной решетки будут по очереди пересекать сферу отражения. Для получения рентгенограмм этими методами параллельный монохроматический пучок направляется на небольшой монокристалл (0,2—1 мм). Во время съемки кристалл вращают в полном ($\omega = 360^\circ$) или ограниченном угловом интервале ω вокруг оси, перпендикулярной первичному пучку. Кристалл ориентируют так, чтобы ось вращения совпадала с какой-либо осью атомной решетки, например a_1 , тогда плоскости обратной решетки a_2, a_3 перпендикулярны оси вращения. При вращении эти плоскости, называемые слоевыми, пересекают сферу отражений по окружностям, отстоящим друг от друга на расстоянии a_1^{-1} (рис. 214). Дифрагированные лучи располагаются на конусах с вершинами в центре сферы отражения и осями, совпадающими с осью вращения. Угол раствора конусов $\pi - 2\chi$. Пленку можно применять плоскую, но лучше располагать ее в цилиндрической кассете, осью которой является ось вращения. Тогда конусы пересекают пленку по прямым слоевым линиям (рис. 215). Из расстояний

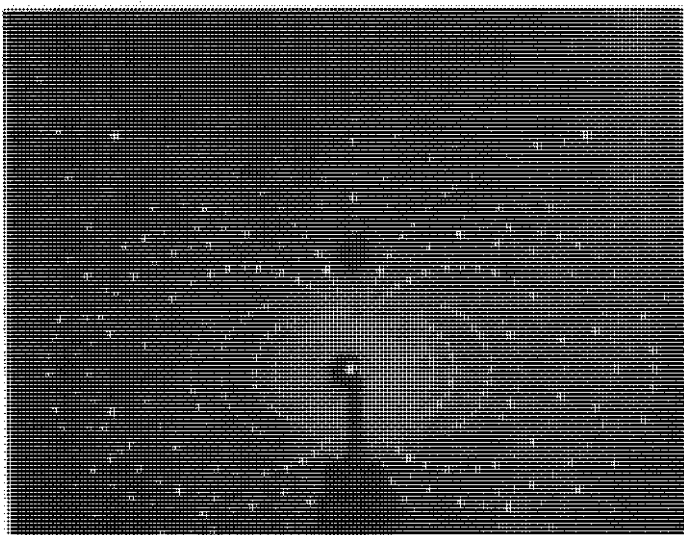
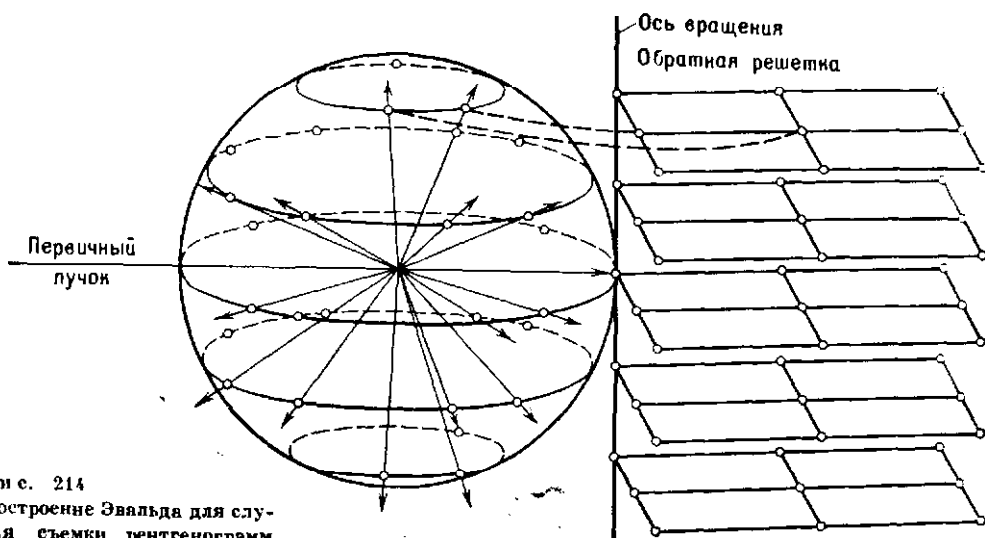
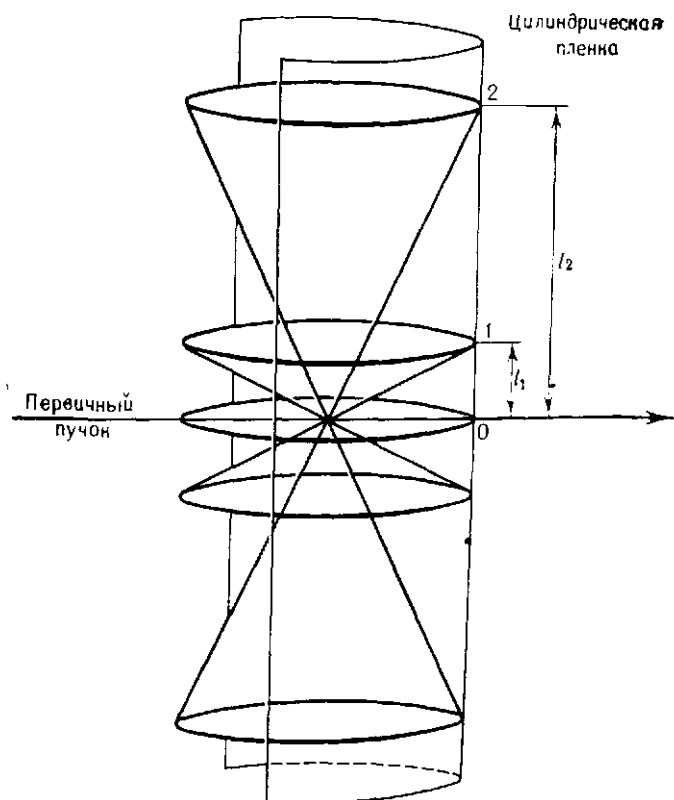


Рис. 213

Лауэграмма кристалла $[\text{C}(\text{NH}_3)_2]_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученная на неффиль-траванном молибденовом излучателе, след первичного рентгеновского пучка совпадает с линией пересечения двух плоскостей симметрии



Р и с. 214
Построение Эвальда для слу-
чая съемки рентгенограмм
вращения



Р и с. 215
Слоевые линии, на которых
располагаются рефлексы и
которые образуются при пе-
ресечении интерференцион-
ных конусов с цилиндриче-
ской пленкой, в методе вра-
щения

0, 1, 2 — номера слоев ли-
ний

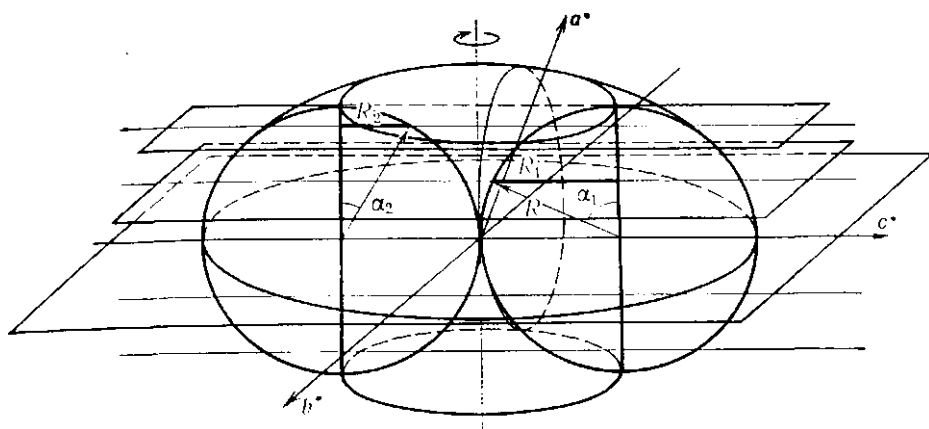


Рис. 216

Торонд, внутри которого находятся узлы обратной решетки, попадающие в отражающее положение при съемке методом вращения

R — радиус сферы отражения; R_1 и R_2 — радиусы сечений сферы соответственно первой и второй узловыми плоскостями; α_1 и α_2 — углы раствора конусов

между слоевыми линиями определяется период a_1 вдоль оси вращения:

$$v_i = \arctg \frac{l_i}{R}, \quad a_1^{-1} = \frac{\sin v_i}{i\lambda}, \quad (99)$$

где l_i — расстояние i -й слоевой линии от нулевой на рентгенограмме, R — радиус пленки.

В качестве оси вращения (колебания) можно выбрать не только координатные, но и другие простые рациональные оси, например $[110]$, $[111]$ и т. п.

При вращении кристалла в отражающее положение попадут все узлы обратной решетки, находящиеся в торонде, описываемом сферой отражения, поворачивающейся вокруг оси вращения; в слоевых плоскостях это будут кольца — сечения торонда (рис. 216). При колебаниях в отражающее положение попадает меньшее число узлов, располагающихся в сериюобразных областях на слоевых плоскостях.

Расстояние пятна от средней образующей пропорционально углу Γ . Пользуясь построением Эвальда, по углу Γ можно определить цилиндрическую координату узла обратной решетки ξ (расстояние до оси вращения):

$$\cos \Gamma = \frac{2 - \sin^2 v - \lambda^2 \xi^2}{2 \cos v}. \quad (100)$$

Таким образом, из рентгенограмм вращения можно установить две цилиндрические координаты узла в обратном пространстве: ξ и $\zeta = \lambda^{-1} \sin v$. Третья цилиндрическая координата, связанная с углом поворота кристалла ω , при котором возникает отражение,

$$\varphi = \omega - \arcsin \lambda \frac{\xi^2 + \zeta^2}{2}, \quad (101)$$

остается неизвестной. При небольших размерах элементарной ячейки эту координату можно установить, проводя в рассчитанной по параметрам a_2^* , a_3^* сетке слоевой плоскости окружности радиуса ξ . Координата φ и

индексы h, k узла, оказавшегося на окружности, приписываются соответствующему пятну на рентгенограмме.

Рентгенограмма вращения приведена на рис. 217. Проиндцированная рентгенограмма позволяет установить наличие погасаний, измерить интенсивности I_{hkl} . Но если элементарная ячейка велика, то обратная ячейка мала и пятна на слоевых линиях накладываются друг на друга, однозначное индцирование в этом случае становится невозможным.

Съемка рентгенограммы колебаний в узком интервале углов ω позволяет избежать наложений и неоднозначности при индцировании. Из серии рентгенограмм колебаний можно получить полный набор интенсивностей для структурного исследования. Для съемки серии рентгенограмм колебаний от монокристаллов с большими параметрами ячейки имеются специальные камеры, например камера по Аридту — Воннакоту. Все слоевые плоскости в этих камерах снимаются одновременно в узком интервале углов колебания. Индцирование и обработка таких снимков возможны лишь с помощью автоматических микроденситометров, сопряженных с ЭВМ. Пример рентгенограммы, полученной в камере по Аридту — Воннакоту, дан на рис. 218.

5.7. Метод рентгеновского гониометра. В этих приборах движение пленки дает возможность разделить отражения по их третьей координате и тем самым избежать наложений и однозначно проиндцировать рентгенограмму. В рентгенгониометре по схеме Вайсенберга геометрия съемки аналогична геометрии камеры вращения. Однако с помощью цилиндрического экрана выделяется только один конус дифрагированных лучей, соответствующий одной слоевой плоскости (рис. 219).

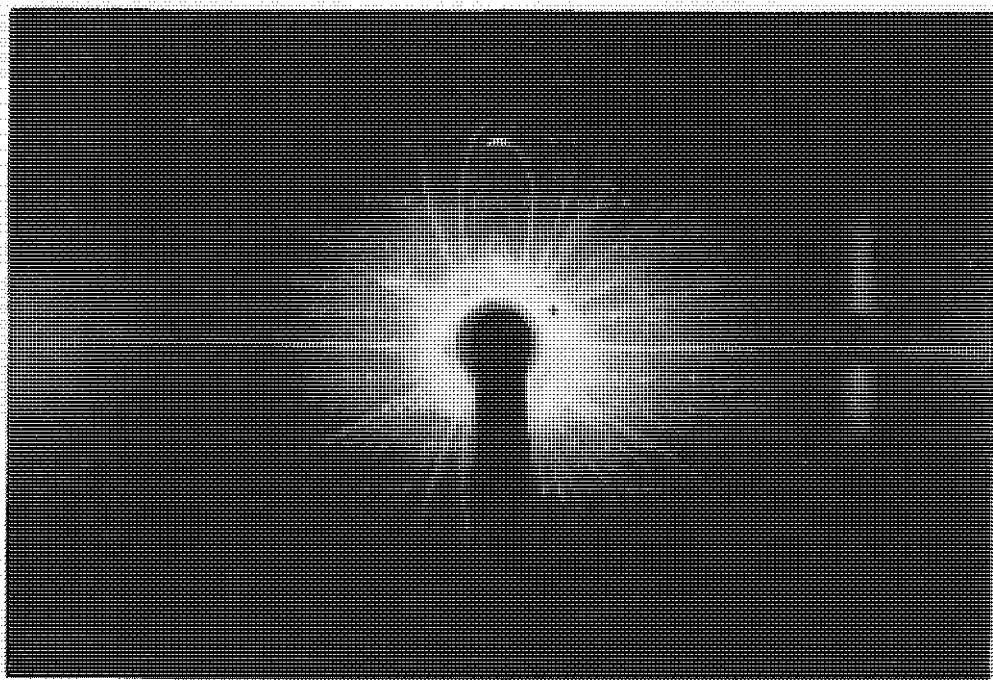
Синхронно с вращением кристалла вдоль оси вращения смещается цилиндрическая рентгеновская пленка (рис. 219). Координата на пленке, отсчитываемая вдоль образующей, непосредственно дает величину угла поворота кристалла ω . Таким образом, положение щели в экране определяет угол ψ и координату ξ , а две координаты на пленке позволяют вычислить, пользуясь выражениями (100) и (101), цилиндрические координаты узла обратной решетки ξ и φ . Ортогональные координаты узла таковы:

$$Z^* = \xi, \quad X^* = \xi \cos \varphi, \quad Y^* = \xi \sin \varphi. \quad (102)$$

Индексы плоскости (или координаты узла обратной решетки в косоголовных кристаллографических осях) рассчитываются по выражениям (42), (43) гл. III.

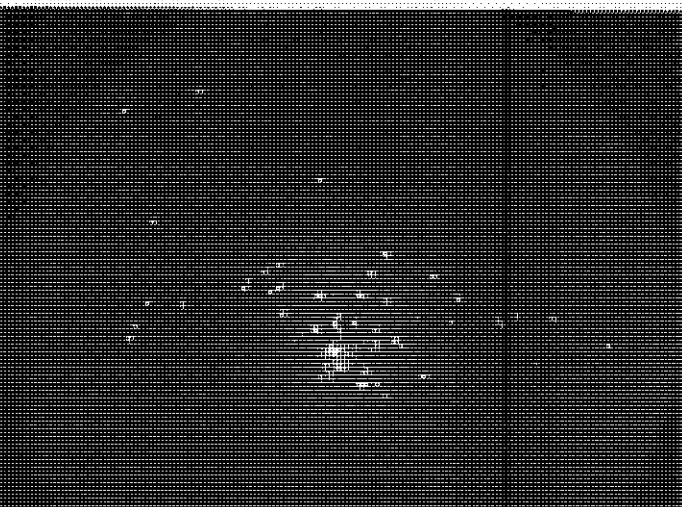
Так как в рентгеновском гониометре снимается одновременно только одна слоевая плоскость, первичный пучок может быть наклонен к оси вращения на угол $\mu = -\nu$, свой для каждой слоевой плоскости. В этом случае осуществляется эквинаклонная схема съемки (рис. 220). Вследствие такого наклона кольцо, ограничивающее на слоевой плоскости эффективную область, превращается в круг, а торонд в обратном пространстве — в сферу ограничения радиуса $2\lambda^{-1}$. В эквинаклонном гониометре в принципе отсутствуют мертвые (т. е. не фиксируемые в данном методе съемки) зоны в обратном пространстве. На рис. 221 приведена рентгенограмма, полученная в рентгенгониометре типа Вайсенберга.

Развертка слоевой плоскости может быть выполнена и другими способами. Один из них — вращение плоскости пленки в собственной плоскости вокруг оси, параллельной оси вращения кристалла (схема де Понга и Боумана), осуществляется в рентгеновских гониометрах КФОР (камера фотографирования обратной решетки) (рис. 222). Если расстояние между осями вращения кристалла и пленки выбрано надлежащим образом, на пленке



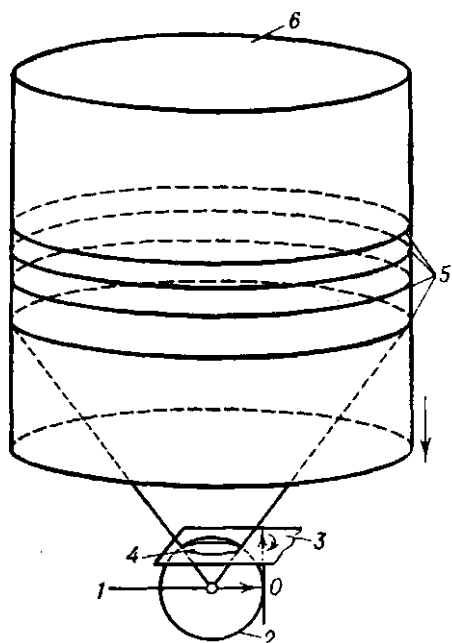
Р и с. 217

Рентгеновский снимок кристалла на карбиде вольфрама; излучение $\text{CuK}\alpha$



Р и с. 218

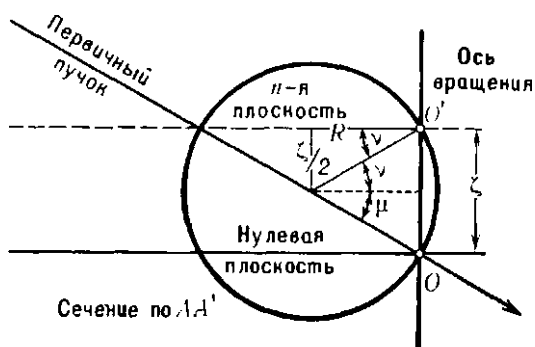
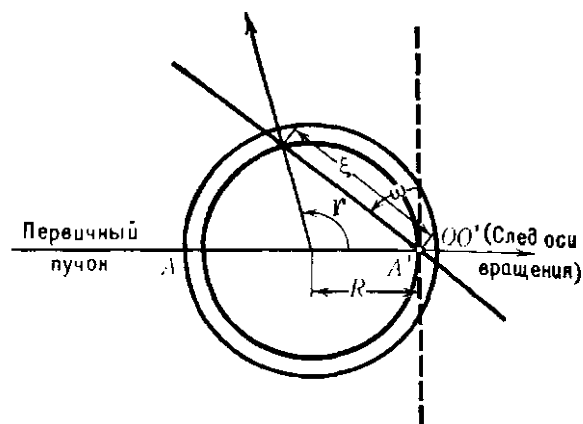
Рентгеновский снимок кристалла стали без гексагонального вольфрама ($a = 173$, $c = 237 \text{ \AA}$), снятая в камере колебаний в интервале углов $1,5^\circ$, излучение $\text{CuK}\alpha$, ось вращения с (В. Р. Мельник-Александр)



Р и с. 219

Принципиальная схема рентгенометрической развертки в методе Вайсберга

- 1 — первичный пучок;
- 2 — сфера отражения;
- 3 — n -я плоскость обратной решетки;
- 4 — сечение этой плоскостью сферы отражения;
- 5 — проекции сечений;
- 6 — цилиндрическая пленка



Р и с. 220

Схема съемки по аквипланному методу Вайсберга

получается неискаженное изображение слоевой плоскости обратной решетки (рис. 223). При этом положение оси вращения пленки относительно окружности, сечения дифракционного конуса пленкой, должно быть подобно относительному положению оси вращения кристалла и сечения сферы отражения слоевой плоскостью. Вследствие простоты индирования кфорограммы особенно удобны для определения систематических погасаний.

Другая схема реализуется в прецессионной камере Бургера, в которой кристалл и пленка совершают согласованное прецессионное движение (рис. 224), соответствующая рентгенограмма дана на рис. 178. При этом круг отражения перемещается относительно слоевой плоскости, подобно тому как это происходит в КФОРе. В отличие от КФОРа, где круг отражения неподвижен, в прецессионной камере круг отражения перемещается по сфере отражения, а на рентгеновской пленке получается неискаженное изображение плоскостей обратной решетки, параллельных оси гониометрической головки (рис. 178).

Из лауэграмм и рентгенограмм вращения, а также с помощью методов визуализации дифракционной картины устанавливают ориентировку кристаллов и определяют элементарную ячейку.

Во всех методах пятно на рентгенограмме имеет определенную форму и размеры, зависящие от самого кристалла (его формы, мозаичности и т. п.), от геометрии съемки и различного рода аппаратных функций. Интегральная интенсивность пятна, т. е. суммарное почернение всей площади под соответствующим пятном (число квантов, в него попавших), после исключения фона и представляет искомую величину, которая пропорциональна $|F|^2$.

Интегральная интенсивность определяется формулой (63)

$$I_{\text{инт}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 pL \frac{\lambda^3}{\omega \Omega^2} |F_{hkl}|^2 B \mathcal{E} G. \quad (103)$$

Множитель Лоренца L учитывает геометрию съемки в том или ином методе. Например, для метода наклонного рентгеновского гониометра он равен

$$(\cos \mu \cos \nu \sin \Gamma)^{-1}. \quad (104)$$

Индиферирование рефлексов и визуальная оценка их интенсивностей в настоящее время все более вытесняются автоматической обработкой на денситометрах, сопряженных с ЭВМ. Кроме измерения экспериментальных интегральных интенсивностей, ЭВМ производит и первичную их обработку, т. е. осуществляет переход от $I_{hkl}^{\text{инт}}$ к $|F_{hkl}|$ с учетом угловых факторов. В приборах такого типа рентгенограмма укрепляется на прозрачном враща-

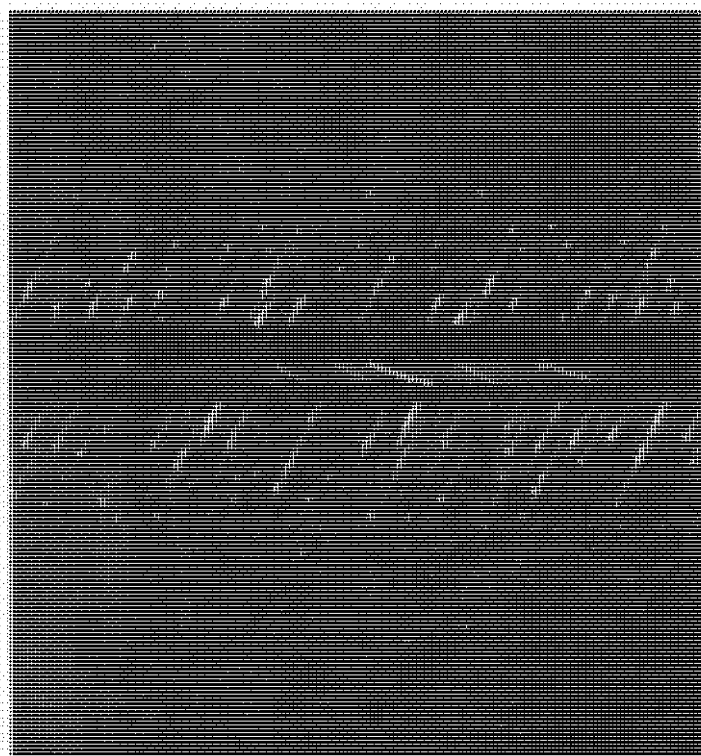


Рис. 221
Паттерн-диаграмма
 $K_2HPO_4 \cdot 10H_2O$ (излучение
 $MoK\alpha$)

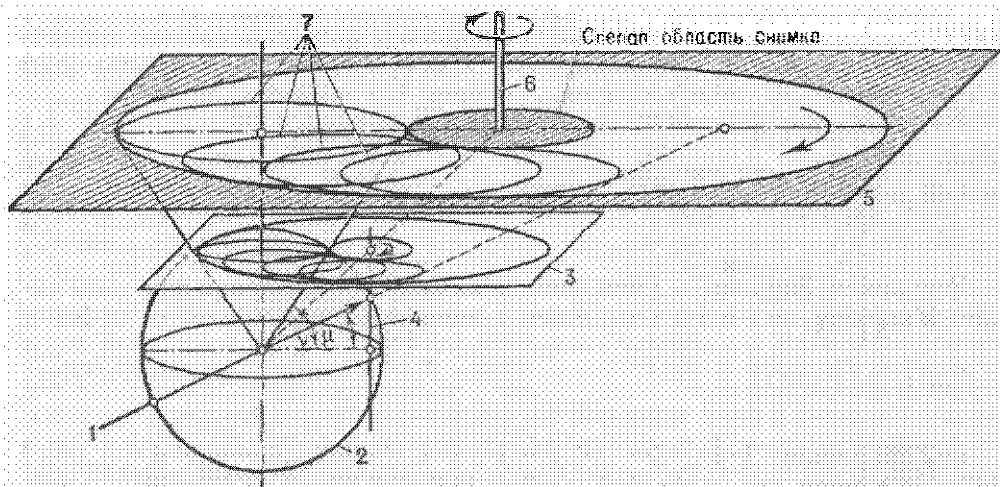


Рис. 222

Принципиальная схема получения неинвазивного изображения плоскости обратной решетки

- 1 — первичный пучок;
- 2 — сфера отражений;
- 3 — n -я плоскость обратной решетки;
- 4 — ось вращения обратной решетки;
- 5 — пленка;
- 6 — ось вращения пленки;
- 7 — проекция сечений.

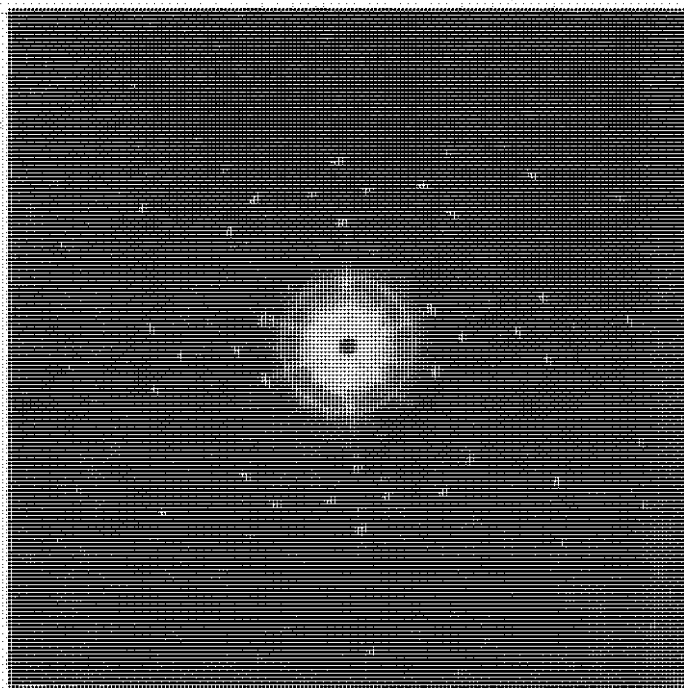


Рис. 223

Рентгенограмма (афтограмма) монокристалла SeGe_2O_6

Излучение Mo , рефлекс на рентгенограмме соответствует неинвазивному изображению обратной решетки

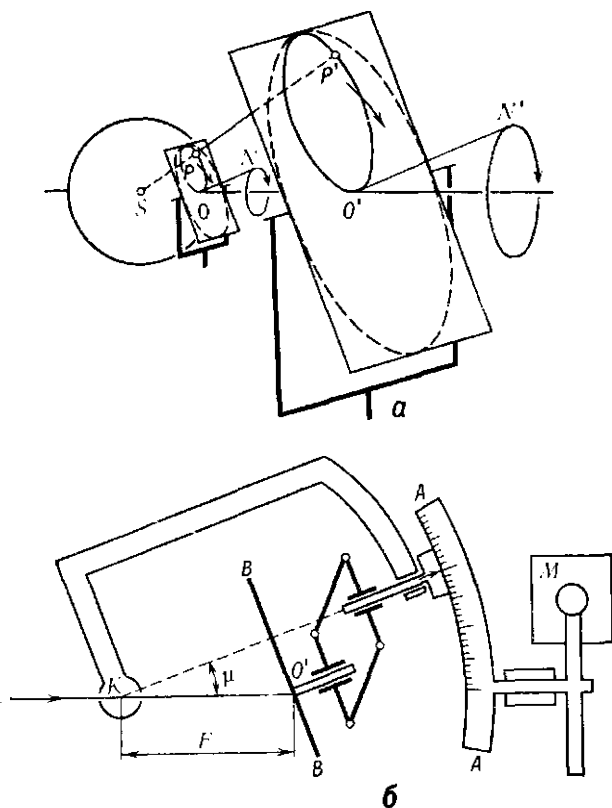
ющемся барабане и сканируется по всей своей площади. Число измеряемых точек достигает $10^6 - 10^7$.

Программы для ЭВМ предусматривают уточнение матрицы α_{ik} (43) гл. III, параметров ячейки и ориентировки кристалла по нескольким пятнам на рентгенограмме, расчет положений пятен по их индексам hkl , интегрирование интенсивности в некоторой области около пятна, определение и вычитание фона.

В автоматических микроденситометрах другого типа измерения производятся только в области пятен, рефлексы плоской рентгенограммы по очереди выводятся на оптическую ось и сканируются с шагом 50—100 мкм, т. е. приблизительно в 100 точках на рефлекс. Скорость измерения на денситометрах колеблется от 2—3 сек на одно отражение до нескольких минут на всю рентгенограмму. Интервал измеряемой интенсивности в фотометодах составляет $10 - 10^3$ сек $^{-1}$ с точностью 3—5%.

5.8. Рентгеновские дифрактометры для исследования монокристаллов. В этих приборах детектором служит сцинтилляционный или пропорциональный счетчик. Это позволяет измерять интенсивность потока фотонов в интервале $10^{-1} - 10^5$ сек $^{-1}$ с точностью 0,5—1%.

В дифрактометрах с наклонной схемой съемки используется геометрия, аналогичная рентгенгонометру Вайсенберга (рис. 220). Слоевая плоскость выделяется путем наклона счетчика на угол χ . Поворачивая счетчик на угол



Р и с. 224

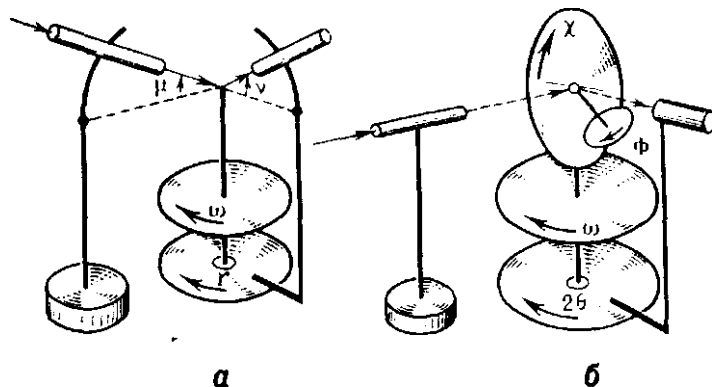
Схема получения неискаженного изображения плоскости обратной решетки в прецессионной камере

- а — принципиальная схема;
- б — схематическая схема;
- О — нулевой узел обратной решетки;
- S — центр сферы отражений;
- P — узел обратной решетки;
- P' — изображение этого узла;
- N — нормаль к регистрируемой плоскости обратной решетки;
- N' — нормаль к плоскости фотопленки;
- M — мотор;
- AA' — дуга для установки угла наклона первичного пучка;
- BB' — фотопленка;
- K — кристалл;
- F — расстояние кристалл—пленка;
- O' — точка на фотопленке, соответствующая нулевому узлу обратной решетки или ее проекции на i -ю плоскость

Р и с. 225

Установочные углы при съемке в дифрактометре

α — наклонные методы (μ, ν — углы наклона первичного пучка (трубки) и счетчика; ω, γ — углы поворота кристалла и счетчика вокруг главной оси гониометра); β — экваториальные методы (Φ — угол поворота кристалла вокруг оси гониометрической головки, χ — угол наклона оси Φ , ω — угол поворота χ -круга, 2θ — угол поворота детектора)



γ вокруг оси, коаксиальной с осью вращения кристалла ω , совмещают входную апертуру счетчика с дифрагированным лучом (рис. 225, а).

В экваториальных (четырехкружных) дифрактометрах (рис. 225, б) счетчик находится в экваториальной плоскости, ось гониометрической головки может наклоняться на угол χ , исследуемый узел обратной решетки путем вращения вокруг оси гониометрической головки на угол Φ приводится в биссекториальную плоскость, делящую пополам угол $180^\circ - 2\theta$ между первичным и дифрагированным лучами. Путем наклона оси гониометрической головки на угол χ узел обратной решетки приводится на биссектрису угла $180^\circ - 2\theta$. Далее счетчик поворачивается на угол 2θ , соответствующий условию $2\sin \theta/\lambda = H_{hkl}$, при этом биссекториальная плоскость автоматически повернется на угол $\omega = \theta$. Этот метод приведения плоскости (hkl) кристалла в отражающее положение, а счетчика на дифрагированный луч называется методом наклонов. Для этого метода установочные углы определяются следующим образом:

$$\Phi = \varphi, \chi = \rho, \omega = \theta,$$

$$2\theta = 2 \arcsin \lambda \frac{H_{hkl}}{2}, \quad (105)$$

где φ, ρ, H_{hkl} — сферические координаты узла обратной решетки.

При использовании метода поворотов путем вращения вокруг оси гониометрической головки Φ узел обратной решетки приводится в экваториальную плоскость, затем с помощью поворота вокруг вертикальной оси на угол ω — на биссектрису угла $180^\circ - 2\theta$:

$$\Phi = \varphi + 90^\circ, \chi = 90^\circ,$$

$$\omega = \theta + 90^\circ - \rho, \quad 2\theta = 2 \arcsin \lambda \frac{H_{hkl}}{2}. \quad (106)$$

В общем случае можно изменять все установочные углы $\Phi, \omega, \chi, 2\theta$. При этом можно задавать величину азимутального угла φ — угла поворота отражающей плоскости вокруг нормали.

Угловые установки кристалла и счетчика в автоматических дифрактометрах производятся следующими системами, включающими датчики угла с точностью $0,01-0,02^\circ$. При исследовании кристаллов с очень большими периодами ячейки, дающими 10^4 и более отражений, к которым относятся

многие кристаллы веществ биологического происхождения, оказывается возможным измерение возникающих одновременно многих отражений. Для этого служат многоканальные дифрактометры с агрегатами из нескольких счетчиков или координатными детекторами.

Наклонный дифрактометр ДАР-УМБ позволяет сочетать съемку по эквивалентной схеме в одноканальном варианте со съемкой по схеме «плоского конуса» в трехканальном варианте. Прибор измеряет соответственно 1200 и 3000 интегральных интенсивностей в сутки. Ось поворотов кристалла ω и счетчика Γ расположена вертикально и неподвижна, углы ω и Γ устанавливаются с помощью бесконтактной системы. Дифрактометр управляется малой управляющей ЭВМ типа М-6000 и снабжен низкотемпературным устройством и графитовым монохроматором.

Наиболее полно одновременные отражения могут быть зарегистрированы в дифрактометрах с одно- или двумерными координатными детекторами. В качестве одномерного детектора можно применять цепочку, а двумерного — мозаику из миниатюрных счетчиков. В детекторах другого типа — многоклеточных пропорциональных камерах — для определения координат могут использоваться линии задержки.

Применяются также двухкоординатные детекторы телевизионного типа, использующие тонкий экран-сцинтиллятор из поликристаллического ZnS. Экран оптически сопряжен с электронно-оптическим усилителем яркости и телевизионной трубкой.

При параметрах ячейки до 100 Å дифрактометр с одномерным детектором может иметь производительность в 10 раз выше, чем одноканальный дифрактометр, а дифрактометры с двумерным детектором — в 100 раз и более.

5.9. Дифрактометрическое определение ориентировки кристалла, ячейки и интенсивностей. Быстрое и точное определение ориентировки и ячейки может производиться в четырехкружном дифрактометре, управляемом ЭВМ, или в ручном с последующей обработкой результатов измерений на ЭВМ.

Сначала осуществляется поиск нескольких отражений путем систематического исследования некоторой области в обратном пространстве с помощью последовательного изменения установочных углов или сочетания фотографической съемки с поиском на дифрактометре. Далее уточняют углы установки кристалла циклами вручную или автоматически, например путем определения середины полуширины пика последовательно по всем установочным углам. По установочным углам на ЭВМ находят ортогональные координаты узлов в обратном пространстве ($X^*Y^*Z^*$).

Анализ решетки в обратном пространстве проводится следующим образом. Измеряются 5—15 векторов H_i ($i = 1, \dots, N$), к ним добавляются производные векторы $H_j = H_i - H_k$, представляющие разности исходных векторов. Радиус-векторы $|H_i|$ и $|H_j|$ выстраиваются в порядке возрастания и из них выбираются три наименьших некопланарных, которые принимаются за a^* , b^* , c^* . Векторы a^* , b^* , c^* определяют матрицу α_{ik} (43) гл. III. Инвертирование α_{ik} по (31) гл. III дает β_{ik} , что определяет пробную прямую ячейку компонентами проекций ее осей β_{ik} на ортогональные оси.

Используя полученные a , b , c и перебирая узлы в пробной прямой решетке в порядке возрастания p_1, p_2, p_3 , ЭВМ отбирает те радиус-векторы $t_{p_1 p_2 p_3}$, которые, будучи приняты за ребро элементарной ячейки, дадут близкий к целому числу индекс Миллера для всех исходных X^* , Y^* , Z^* :

$$h_i = \beta_{i1}X^* + \beta_{i2}Y^* + \beta_{i3}Z^*. \quad (107)$$

Например,

$$k = b_x X^* + b_y Y^* + b_z Z^*.$$

Окончательный выбор a , b , c , а следовательно и hkl , производится исследователем на основе анализа величин $t_{p_1 p_2 p_3}$ и углов между предполагаемыми ребрами ячейки.

Матрица β , построенная по окончательно выбранным a , b , c , содержит сведения о шести параметрах ячейки:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{[M]_{11}}, & \alpha &= \arccos \frac{[M]_{23}}{bc}, \\ b &= \sqrt{[M]_{22}}, & \beta &= \arccos \frac{[M]_{13}}{ac}, \\ c &= \sqrt{[M]_{33}}, & \gamma &= \arccos \frac{[M]_{12}}{ab}, \end{aligned} \quad (108)$$

где $M = \beta \beta^{\text{tr}}$ (β^{tr} — транспонированная матрица). Уточнение производят методом наименьших квадратов, сближая экспериментальные и рассчитанные координаты узлов.

Описанная процедура в дифрактометре, управляемом ЭВМ, осуществляется автоматически, в результате чего ЭВМ выдает данные о ячейке и использует полученную матрицу α для расчета ортогональных координат X_i^* , сферических координат и углов установки кристалла и счетчика. Дифрактометр устанавливает кристалл и счетчик в нужной ориентировке для последующей съемки. В эквипаклонном дифрактометре кристалл устанавливается заранее по оси c на основе использования данных фотометодов. Автоматическая процедура уточнения параметров a^* , b^* , γ^* и определения ориентировки возможна только в пределах плоскости a^*b^* .

Для измерения интегральных интенсивностей на дифрактометре предварительно определяют мозаичность исследуемого кристалла, его кривые пропускания. Далее на основе комплекса расчетных и управляющих программ производится:

расчет установочных углов и параметров измерения интегральной интенсивности;

установка углов поворота кристалла и счетчика с выбором оптимального сочетания различных скоростей установки; выбор фильтра-ослабителя;

оценка интегральной интенсивности и оптимизация измерений пика и фона, исключение измерения слабых отражений и их теоретическая оценка;

измерение интегральной интенсивности;

различного рода корректировки и контроль;

первичная обработка и оптимизация измерений отражений в зависимости от их интенсивности.

Полученная из опыта дифракционная функция является сверткой дифракционной функции самого кристалла и ряда инструментальных функций, которые связаны с неидеальностью прибора и условий измерения. Эти функции учитывают расходимость первичного пучка, спектр используемого излучения, блочно-мозаичную структуру образца, его конечные размеры. В итоге дифракционная интенсивность пропорциональна интегральной интенсивности $I_{hkl}^{\text{инт}}$ (103). Учет аппаратных функций позволяет определить все параметры эксперимента и сканируемый объем вокруг каждого узла в обратном пространстве.

Наиболее распространенная процедура учета фона — это его измерение на периферии дифракционных максимумов и линейная интерполяция на область под пиком. Ошибки учета фона связаны с его нелинейностью.

Учет поглощения можно произвести путем изготовления образцов точной геометрической формы (сфер, цилиндров, параллелепипедов), для которых интеграл поглощения табулирован. Другой путь — это расчет множителя поглощения на ЭВМ либо на основе знания формы, размеров и поглощения образца и стенок капилляра, либо на основе использования экспериментально полученных кривых пропускания при вращении кристалла около нормали к отражающей плоскости.

Поправка $\mathcal{E}$ в (103) на экстинкцию связана с тем, что мы вычисляем интегральную интенсивность дифракционного отражения в кинематическом приближении, а реальные величины лежат между значениями, полученными в кинематическом и динамическом приближении (см. § 3). Она зависит от среднего размера блоков и их углового разброса по ориентациям и может быть определена на основе расчетов $|F_H|$ и сравнения слабых и сильных (для которых она и существенна) экспериментальных $|F_H|_{\text{эксп}}$ или иными методами.

Несмотря на справедливость закона Фриделя (52), обычно измеряют интенсивности отражений как hkl , так и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, что повышает точность измерений. В то же время в случае присутствия аномально рассеивающих атомов различие $|F_H|$ и $|F_{\bar{H}}|$ часто экспериментально измеримо. Это обстоятельство может быть использовано для структурного анализа.

Таким образом, автоматизация рентгеновского эксперимента — на основе денситометрии или дифрактометрии — существенно ускоряет его и увеличивает точность. Отличие этих методов заключается в том, что в денситометре невозможна оптимизация эксперимента с обратной связью: эксперимент заканчивается в рентгеновской камере до проявления пленки, а в дифрактометрии это возможно. Кроме того, точность измерения интенсивностей в дифрактометре в несколько раз выше. Достоинство фотометода — сохранение документа об эксперименте (рентгеновской пленки, доступной для повторной обработки).

Системы автоматизации в структурном анализе позволяют свести продолжительность эксперимента для кристалла со структурой средней сложности (с 80—100 атомами в независимой области ячейки) к одной-двум неделям. Автоматическая система, ведущая эксперимент, может быть связана прямым каналом связи с большой ЭВМ, где происходит расшифровка структуры.

6. Рентгенография поликристаллических материалов

6.1. Возможности метода. Подлежащее исследованию вещество не всегда может быть получено в виде монокристалла. Более того, во многих природных и синтетических, технически важных материалах кристаллическое вещество находится в виде поликристалла, и важно иметь возможность изучить его структуру и свойства именно в таком состоянии. Поликристаллический материал состоит из множества мелких кристалликов. Такой материал может представлять агрегат плотно сцепленных между собой кристаллов, как, например, в металлах, сплавах, многих минералах, керамических материалах, либо измельченный порошок данного вещества. Кроме того, поликристаллическое вещество может состоять из кристалликов различных фаз.

С помощью рентгенографии на поликристаллических образцах можно решить следующие задачи: 1) определение элементарной ячейки неизвестного

вещества; 2) структурный анализ несложных структур; 3) фазовый анализ: качественный, т. е. идентификация кристаллических фаз в минералах, сплавах и т. п. на основе присущих им значений d_{hkl} и I_{hkl} , и количественный, т. е. установление количества тех или иных фаз в смеси их кристаллов, а также исследование фазовых переходов; 4) определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или функции распределения их по размерам, что производится на основании измерения профиля дифракционных линий; 5) изучение внутренних напряжений, это также делается по профилю линии и сдвигу линий; 6) изучение текстур, т. е. характера преимущественной ориентации в поликристаллических образцах.

Если в образце кристаллики имеют с равной вероятностью все возможные пространственные ориентации, то это эквивалентно сферическому вращению одного кристаллика и, следовательно, его обратной решетки, при котором каждый узел H_{hkl} занимает все положения на поверхности сферы радиуса H_{hkl} . Таким образом, обратная решетка поликристаллического образца представлена набором таких сфер радиуса H_{hkl} с весом, пропорциональным $|F_{hkl}|^2$.

Монохроматическому параллельному пучку соответствует сфера отражения с радиусом λ^{-1} . Она пересекает концентрические сферы обратной решетки по окружностям. Дифрагированные лучи, исходящие из центра сферы отражения, образуют семейство конусов с углами при вершине, равными $4\theta = 4 \arcsin(\lambda H_h/2)$. Из этого построения ясно, что поликристаллический образец дает одновременно все дифракционные пучки hkl . Рентгенограмму поликристалла часто называют дебаеграммой. Межплоскостные расстояния находятся по формуле Брэгга — Вульфа $d_{hkl} = \lambda/2 \sin \theta$.

6.2. Камеры для съемки поликристаллических образцов. В камере Дебая — Шеррера пленка располагается по цилиндру, ось которого совпадает с осью образца-столбика. При таком расположении пленка пересекает все конусы дифрагированных лучей по дугам — кривым четвертого порядка. По расстоянию между симметричными линиями на дебаеграмме легко определить угол θ :

$$\theta_{hkl} = \frac{l_{hkl}}{4R} \frac{180^\circ}{\pi}, \quad (109)$$

где R — радиус камеры. На рис. 226 представлена дебаеграмма $\alpha\text{-SiO}_2$.

В камере Дебая — Шеррера образец обычно представляет собой цилиндр из порошка. Образец готовится либо путем набивки порошка в капилляр, либо наклеиванием порошка на нить. Кристаллики должны быть как можно мельче (не более 0,01 мм), иначе набор ориентаций будет недостаточным, сфера H_{hkl} не сплошь будет заполнена узлами и дебаевская линия распадется на отдельные точки. Чтобы увеличить набор ориентаций кристалликов, формирующих линию на рентгенограмме, и сделать линию непрерывной, образец во время съемки иногда вращают вокруг своей оси. Имеются камеры с вращением вокруг двух осей (в этом случае дебаеграмму можно получить даже от одного кристаллика).

Разрешение на рентгенограмме тем выше и точность определения углов θ тем больше, чем тоньше образец-столбик и параллельнее первичный пучок. Но при этом уменьшается светосила дебаевской камеры и соответственно возрастает экспозиция. Этому недостатка лишены фокусирующие камеры по Зееману — Болину, Престону, Гинье.

Схемы камер с фокусировкой по Зееману — Болину и Престону показаны на рис. 227. Узкая щель — источник излучения, изогнутый образец и

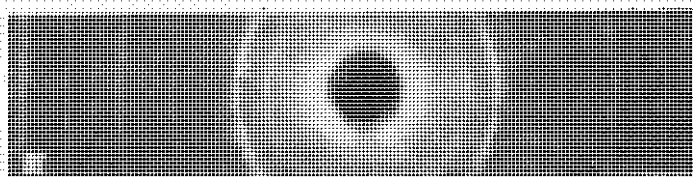
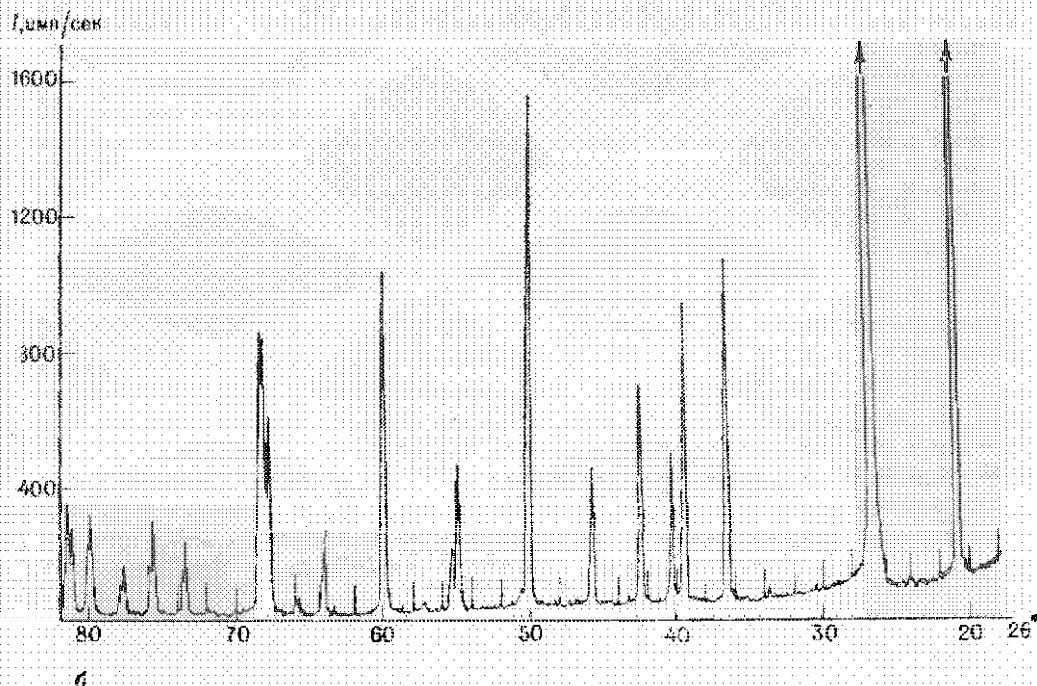


Рис. 223.
Дебаграмма α - SiO_2 , полу-
ченная в рентгеновской каме-
ре (а) и в дифрактометре (б).



фотоплёнка расположены на одной цилиндрической поверхности. Фокусировка основана на теореме о равенстве вписанных в окружность углов, опирающихся на одну дугу. Лучи, отражённые от разных точек образца, в некотором приближении сходятся в одну острую линию. Положение линии I_{hkl} отсчитывается от середины источника излучения, $\theta_{hkl} = I_{hkl}/4R$, где R — радиус фокусирующей окружности. Такой тип фокусировки не допускает регистрации отражений с углами $\theta < 15 - 20^\circ$.

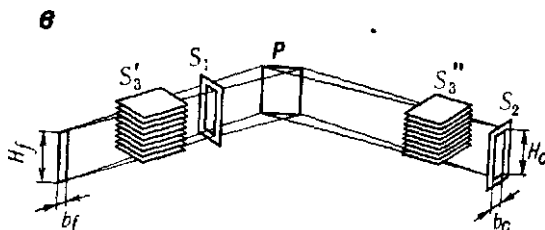
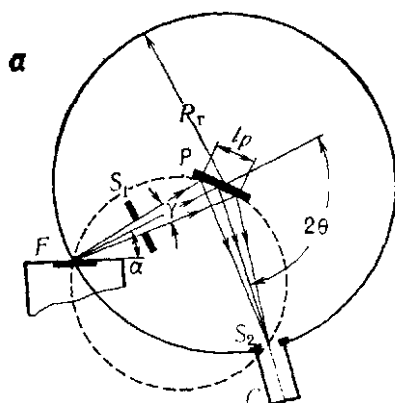
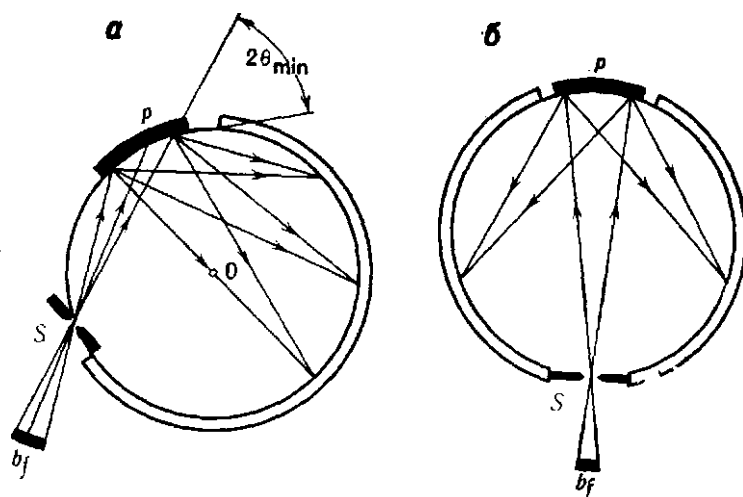
Если расходимость пучков не превышает $1 - 2^\circ$, изогнутый образец может быть заменён плоским, касающимся круга фокусировки. Если плёнку расположить на окружности радиуса R с центром в середине образца, фокусировка будет получена только для одной линии, для которой радиус R равен расстоянию от середины образца до точки фокусировки. Такая фокусировка называется асимметричной фокусировкой по Брэггу — Брентано. Если источник излучения (или щель) расположен на расстоянии R от середины образца, получим симметричную фокусировку по Брэггу — Брентано (рис. 228).

Обработка рентгенограмм в простейшем случае сводится к измерению расстояния между линиями и переходу к значениям θ , а далее к d_{hkl} по формуле Брэгга — Вульфа и визуальной оценке интенсивности.

Р и с. 227

Геометрические схемы фокусирующих камер

а — камера с фокусировкой по Зееману — Болину;
б — фокусирующая камера для обратной съемки (камера Престона) b_f — ширина проеции фокуса, S — входная щель, p — образец



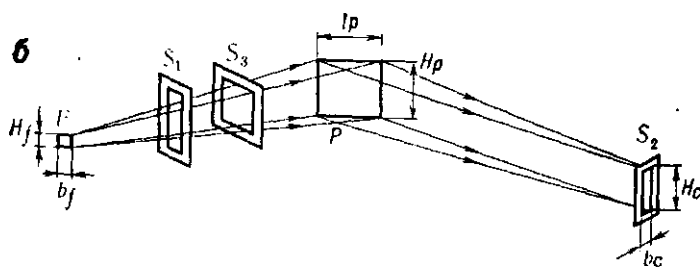
Р и с. 228

Ход лучей в дифрактометре с фокусировкой по Брэггу — Брентано

а — в экваториальной плоскости;

б — в случае низкой проекции фокального пятна;

в — в случае высокой проекции фокального пятна (S_1, S_2 — щели, формирующие пучки; S_3 — щель перед счетчиком C ; α — угол отбора первичного пучка; γ — угол расходимости; H_f, b_f — размеры проекции фокуса F ; H_c, b_c — размеры щели перед счетчиком; H_p, b_p — размеры образца; R_r — радиус гониометра



Микрофотометрирование дебаграмм (вдоль одной прямой, перпендикулярной дифракционным линиям) дает сразу положения линий, их интенсивности и профиль.

6.3. Индексирование дебаграмм и интенсивность их линий. Чтобы решить задачу определения элементарной ячейки по дебаграмме, необходимо прежде всего ее проиндексировать, т. е. приписать каждой линии индексы hkl . В принципе задача индексирования может быть решена всегда. Поскольку в общем случае триклинной ячейки d_{hkl} определяется шестью параметрами: тремя периодами и тремя углами, то, зная индексы шести линий из шести уравнений для общего вида квадратичной формы H_{hkl}^2 (см. п. 5.3 гл. III), можно определить параметры ячейки. Однако решение задачи затрудняется тем, что на дебаграммах практически отсутствуют отражения со слабыми F и многие отражения — обычно с малыми d — сливаются. Эти обстоятельства затрудняют индексирование или делают его неоднозначным, особенно для низкосимметричных больших ячеек.

В случае кристаллов высокой симметрии задача упрощается. Для кубических кристаллов

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad [(110)]$$

Поэтому для них отношения квадратов синусов определяются последовательностью целых чисел: для примитивной ячейки $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : \dots$, для гранецентрированной — $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : \dots$, для объемноцентрированной — $2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : \dots$. Если не удастся проиндексировать рентгенограмму для кубической ячейки, то предполагают гексагональную или тетрагональную. Для этих ячеек индексирование проводят графически по так называемым кривым Холла, дающим $\lg d_{hkl}^2$ для любых c/a . В случае любых ортогональных кристаллов используют свойство разностей квадратов $(d^{-1})^2 = H^2$:

$$\begin{aligned} H_{h_1 k_1 l_1}^2 - H_{h_2 k_2 l_2}^2 &= \frac{1}{a_{h_1 k_1 l_1}^2} - \frac{1}{a_{h_2 k_2 l_2}^2} = \\ &= \left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right) - \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right), \end{aligned} \quad (111)$$

которые по теореме Пифагора одинаковы для целых серий линий.

Наиболее часто встречаются разности типа h^2/a^2 (или k^2/b^2 , или l^2/c^2), соответствующие ортогональным базисным векторам H_{h00} , H_{0k0} , H_{00l} , откуда определяют параметры a , b , c .

Аналогичные приемы используют при анализе моноклинных кристаллов. Разработан ряд математических алгоритмов определения низкосимметричных ячеек. Правильность индексирования проверяют по сходимости рассчитанных и экспериментальных значений d_{hkl}^2 . В случае необходимости найденная ячейка может быть преобразована к стандартной установке по алгоритму приведения (51) — (57).

Применение ЭВМ для индексирования ускоряет и автоматизирует вычислительную работу, но не устраняет трудности, указанные выше.

Интегральная интенсивность дифракционной линии hkl дебаграммы — это площадь пика, профиль которого измеряется вдоль координаты θ . В сфере радиуса H_{hkl} , а значит и в данной линии, сливаются все симметрично равные узлы обратной решетки, или, другими словами, все отражения от

кристаллографически равных плоскостей. Число таких плоскостей зависит от симметрии кристалла и называется фактором повторяемости p , оно равно числу плоскостей в простой форме кристалла (см. табл. 15, 18) и, следовательно, зависит от индексов плоскостей и симметрии кристалла, факторы повторяемости имеют значения 48, 24, 16, 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1. В одной линии дебаеграммы в случае понижения симметрии могут сливаться равные по d_{hkl} , но не равные по $|F_{hkl}|$ отражения или налагаться друг на друга случайно совпавшие по d_{hkl} линии.

Интенсивность дебаевской линии дается выражением

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 - \cos^2 \theta}{32\pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta} \frac{\lambda^3 V}{\Omega^2} |F_{hkl}|^2 p B E G. \quad (112)$$

Здесь r — радиус дебаевского кольца на плоской пленке. Как мы уже отмечали, в случае простых структур набор I_{hkl} , полученный из дебаеграммы, может служить для полного структурного анализа.

6.4. Дифрактометрия поликристаллических образцов. В рентгеновских одноканальных дифрактометрах для поликристаллов фотографическая пленка заменяется детектором с узкой входной щелью. В качестве детекторов обычно используются сцинтилляционные и пропорциональные счетчики. Регистрация дифракционной картины происходит последовательно при перемещении детектора. Последовательный принцип регистрации позволяет применить симметричную фокусирующую схему съемки по Брэггу — Брентано. Аналитическая щель счетчика S_2 и источник излучения F , проекция фокуса трубки, располагаются на окружности гониометра с радиусом R , через центр которой проходит поверхность плоского образца p (рис. 228). При повороте счетчика на угол 2θ образец синхронно поворачивается на угол θ таким образом, что его поверхность все время касается круга фокусировки с переменным радиусом

$$r = R/(2 \sin \theta). \quad (113)$$

Гониометры могут быть снабжены приставками для вращения или колебания крупнозернистых образцов, исследования текстур, исследований под малыми углами рассеяния и при низких и высоких температурах. В многоканальных дифрактометрах с фокусировкой по Зеemannу — Болипу может регистрироваться одновременно ряд дифракционных линий несколькими счетчиками, в дифрактометрах с координатными детекторами — вся рентгенограмма.

Набор отражений hkl поликристаллического образца можно получить, снимая его в полихроматическом излучении. Полупроводниковый детектор с высоким амплитудным разрешением (1,5—3%) устанавливается под постоянным углом рассеяния $2\theta_{\text{const}}$. Накапливая с помощью многоканального амплитудного анализатора импульсы, соответствующие разным длинам волн, в различных каналах мы получим дифракционный спектр в функции λ , из которого по формуле Брэгга — Вульфа найдем межплоскостные расстояния $d = \lambda (2 \sin \theta_{\text{const}})^{-1}$. Это удобно при изучении образцов, например при высоких давлениях или температурах, так как при этих условиях съемки дифрагированные лучи выходят из гониометра через одно отверстие в одном направлении.

Для интенсивности дифракционного пика в поликристалльном дифрактометре справедливо выражение

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 p L \frac{\Omega_i^3 p_{hkl}}{\omega} A \frac{S}{e^2} F_{hkl}^2 \frac{1}{\rho_i}, \quad (114)$$

где S — поперечное сечение первичного пучка, p_{hkl} — фактор повторяемости, $A \approx (2\mu)^{-1}$ — множитель пропускания для плоского образца по Брэггу — Брентано, ρ — плотность вещества, L — множитель Лоренца, $\dot{\omega}$ — угловая скорость поворота образца.

Введение инструментальных функций позволяет учесть различные факторы, влияющие на положение и профиль дифракционного пика, а также оценить ошибки измерений.

6.5. Фазовый анализ. Рентгеновский фазовый анализ применяется в минералогии, металлостроении, техническом материаловедении и является универсальным и быстрым методом. Метод основан на том, что порошковая рентгенограмма данной фазы характеризуется своим набором d_{hkl} и I_{hkl} , а рентгенограмма многофазного образца представляет собой наложение рентгенограмм отдельных фаз.

Фазовый анализ может проводиться фотографическим методом или дифрактометрическим. Для фазового анализа необходимо иметь эталонные данные, которые собраны в специальных справочниках. Наиболее полные рентгеновские данные приведены в картотеке Американского бюро стандартов (ASTM). В настоящее время существует несколько разработок информационных систем на основе ЭВМ для автоматического проведения качественного фазового анализа.

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания x_j соответствующей фазы и в настоящее время производится только по дифрактометрическим данным. Выражение для интенсивности (114) можно переписать в виде

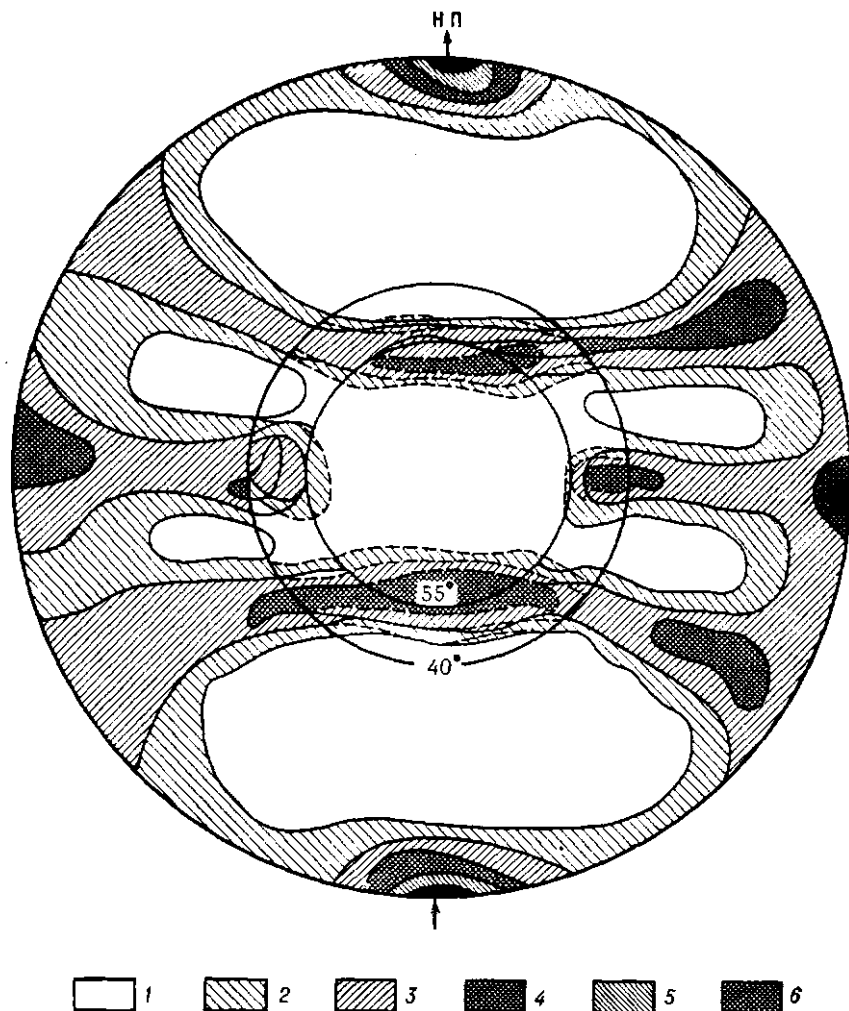
$$I_j(hkl) = I_0 m_j(hkl) \frac{S}{2\mu} \frac{\Omega}{\dot{\omega}} \frac{x_j}{\rho_j}, \quad (115)$$

где $m_j(hkl)$ — отражающая способность плоскости hkl j -й фазы. Отсюда следует, что I пропорционально x_j/ρ_j . Это позволяет, измеряя некоторые эталонные I_{hkl} и вводя необходимые поправки на поглощение, определять x_j .

6.6. Исследование текстур. В «истинно» поликристаллическом образце с равной вероятностью присутствуют кристаллики со всевозможными ориентациями. Такое вещество, несмотря на анизотропию свойств отдельных кристалликов, является статистически изотропным. В ряде же случаев, например при росте кристаллов в ориентирующих полях, при пластической обработке металлов (прокатка, волочение и т. д.), при волокнистом или пластинчатом строении кристалликов, возникает преимущественная ориентировка кристалликов, так называемая текстура.

Преимущественную ориентировку можно характеризовать распределением плотности нормалей $\mathbf{N}_{hkl}$ данной кристаллографической плоскости hkl на сфере. Такое распределение называют «полюсной фигурой», ее координаты ρ и φ . Полюсные фигуры строятся для некоторых особых направлений в образце, например координатных $[100]$, $[010]$, $[001]$, на основе фотографических или дифрактометрических данных.

Измерение в дифрактометре интенсивности дифракционной картины при неподвижном счетчике и образце дает величину, пропорциональную плотности нормалей в направлении биссектрисы угла $180^\circ - 2\theta$, образуемого первичным и дифрагированным лучами образца. Чтобы исследовать направления, составляющие угол ρ с направлением нормали к поверхности образца, необходимо отклонить нормаль к поверхности образца от указанной биссек-



Р и с. 229

Полусная фигура [110] сплава Fe — Si

Штриховка областей полусной фигуры обозначает различную плотность нормалей в единицах плотности полусной фигуры образца без преимущественной ориентации

1 — меньше $1/2$; 2 — $1/2-1$; 3 — $1-2$; 4 — $2-4$; 5 — 6; 6 — больше 8. НП — направление прокатки

трисы. Полусную фигуру можно исследовать, последовательно изменяя угол ρ и каждый раз записывая дифракционную диаграмму при медленном вращении образца в собственной плоскости. На рентгенограмме будет записана интенсивность в функции угла ϕ . Для исследования текстур разработаны автоматические текстур-дифрактометры. На рис. 229 показана полусная фигура текстуры прокатки.

6.7. Определение размеров кристаллов и внутренних напряжений. Ширина и форма профиля дифракционной линии рентгенограммы поликристалла зависят от величины кристалликов. Мы знаем, что размеры угла обратной

решетки обратно пропорциональны размеру рассеивающего кристаллика в соответствующем направлении (41). Размер кристаллика A в направлении нормали к плоскости hkl связан с полушириной размытой дифракционной линии β соотношением

$$A = nd = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (116)$$

где n — число межплоскостных расстояний d_{hkl} . Формула (116) дает усредненную величину A .

Эффект расширения дифракционной линии на дебаеграммах становится заметным, если размеры частиц меньше 10^3 А. Кристаллики размером более 10^4 А уже могут рассматриваться (в смысле влияния на ширину линий) как бесконечно большие. Нижняя граница размеров лежит в области ~ 10 А, когда ширина линий рассеяния становится близкой к таковой при дифракции на аморфных веществах.

В формуле (116), дающей средний размер кристалликов, не учитывается распределение кристалликов по размерам. Кроме того, в размытие дифракционной линии на дебаеграммах вносят вклад различные искажения трехмерной периодичности, свойственные реальному кристаллу: микронапряжения, ошибки в наложении слоев и другие, что по существу дает некий набор d около среднего значения d_{hkl} . Профиль линии сложным образом зависит от причин, вызвавших ее расширение. Это позволяет при прецизионных измерениях находить характер и количественные параметры дефектов и величины кристалликов. Так, метод фурье-преобразования профиля линий позволяет найти функции распределения кристалликов по размерам и распределения микродеформаций.

7. Расшифровка кристаллических структур

7.1. Предварительные данные о структуре. Экспериментальным материалом, по которому определяют кристаллическую структуру, т. е. находят расположение атомов в элементарной ячейке и другие характеризующие структуру параметры, является набор, или, как говорят, массив величин $|F_n|$. В предыдущих параграфах мы описали экспериментальную технику и процедуру определения ячейки, симметрии и нахождения величин $|F|^2$ из дифракционного рентгеновского эксперимента. В принципе любая структура может быть определена только по этим данным, однако привлечение других сведений облегчает структурный анализ.

К таким сведениям относятся прежде всего химический состав вещества. Химическая формула почти всегда известна, и в строительной единице кристалла — элементарной ячейке — может содержаться только целое число n «формульных единиц». Дифракционный эксперимент дает объем ячейки Ω , и если измерена плотность вещества ρ , то

$$n \approx \Omega \rho / M m_H, \quad (117)$$

где M — молекулярный вес «формульной единицы» (дальтон), m_H — масса атома водорода.

Данные о точечной симметрии K , получаемые из лауэграмм, могут быть дополнены гониометрическими, кристаллооптическими, кристаллофизическими измерениями. Последние могут помочь установить присутствие или отсутствие полярных направлений, центра симметрии, принадлежность

кристалла к классу симметрии первого или второго рода и т. п. (см. гл. II, а также т. 4).

Рентгеновская группа, определяемая по погасаниям, вместе со статистической интенсивностей (см. § 2) и данными о группе K нередко однозначно решает вопрос о федоровской группе Φ кристалла или сужает выбор Φ до двух-трех групп.

Число атомов каждого сорта, которые должны быть размещены в ячейке, известно из (117) и химической формулы; скажем, это n_1 атомов сорта A_1 , n_2 — A_2 , n_3 — A_3 , ... Числа n_i сравниваются с кратностями l позиций частных и общих положений правильных систем точек в данной группе Φ (см. рис. 103), и тем самым определяются возможные позиции. Нередко, особенно в органических структурах, когда химические формульные единицы структуры являются и физическими строительными единицами — молекулами, правильная система точек, по которым они могут разместиться в данной группе Φ , определяется однозначно.

При структурных расшифровках часто используются кристаллохимические данные: о радиусах атомов, упаковке атомов или молекул и форме последних, о координации, изоморфизме, аналогии с близкими структурами и т. д. (см. т. 2, гл. I). Такая информация особенно полезна при расшифровке относительно несложных структур и при недостаточно полных сведениях, даваемых дифракционным опытом, например, когда удается получить только рентгенограммы порошка.

Собственно структурное определение начинается после установления всех описанных геометрических, симметричных и кристаллохимических рамок, в которые должно уложиться искомое решение. Как уже было сказано, рентгеноструктурный анализ может быть проведен и без знания химической формулы либо с приблизительными данными о ней, и тогда он заменяет, кроме всего прочего, и химический анализ.

7.2. Синтез Фурье. Фазовая проблема. Интеграл (34), определяющий значение амплитуды рассеяния $F(S)$ для объекта с электронной плотностью $\rho(r)$, является интегралом Фурье, который обладает свойством обратимости. Это свойство состоит в том, что, зная функцию $F(S)$, можно вычислить из нее $\rho(r)$ с помощью обратного преобразования Фурье. Если $\rho(r)$ — электронная плотность кристалла, т. е. трехмерно-периодическая функция, то обратное преобразование Фурье есть ряд Фурье:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_h \sum_{k_l} \sum_l F_{hkl} \exp \left[-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right], \quad (118)$$

коэффициентами которого являются структурные амплитуды F_{hkl} ограниченный hkl . Таким образом, зная F_{hkl} , т. е. их модули и фазы α_{hkl} (46), можно, суммируя ряд (118), построить распределение электронной плотности $\rho(r)$, что и будет решением структурной задачи, поскольку пики $\rho(r)$ согласно (13) дают расположение всех атомов ρ .

Синтез Фурье представляет собой суперпозицию отдельных гармоник — членов ряда (118):

$$|F_{hkl}| \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} + \alpha_{hkl} \right), \quad (119)$$

каждая из которых является плоской пространственной волной плотности с длиной волны, т. е. расстоянием между ее гребнями, — d_{hkl} , нормалью H_{hkl} и величиной амплитуды $|F_{hkl}|$. Одна двумерная гармоника показана на рис. 230, а. Это как бы физическое воплощение системы параллельных от-

ражающих плоскостей (hkl) кристалла (ср. рис. 156), причем отражающая способность — заселенность такой системы атомами — выражается величиной амплитуды $|F_{hkl}|$. Одна и та же гармоника, будучи перпендикулярной U_{hkl} , может быть смещена вдоль этого вектора в любое положение, при этом ее d_{hkl} и $|F_{hkl}|$ не меняются. Но величина этого сдвига фиксируется значением фазы α_{hkl} . Наложение друг на друга гармоник, каждой со своими $|F|$ и α , дает все более усложняющуюся картину (рис. 230, б—в) и, наконец, полная их совокупность (118) соответствует распределению электронной плотности кристалла (рис. 230, г). Это распределение обычно изображают изолиниями (рис. 231).

Получение изображения объекта расчетным путем на основании дифракционных данных можно истолковать следующим образом. Образование изображения в оптике (например, в световом или электронном микроскопе) можно разделить на два этапа. Первый состоит в рассеянии падающего излучения объектом, образовании дифрагированных пучков с амплитудами $F(S)$. Этот этап точно такой же, как и при рассеянии рентгеновских лучей,

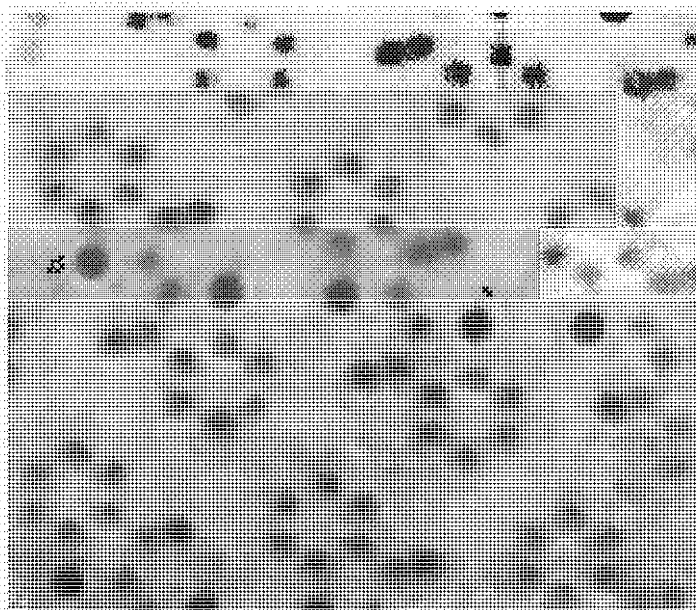
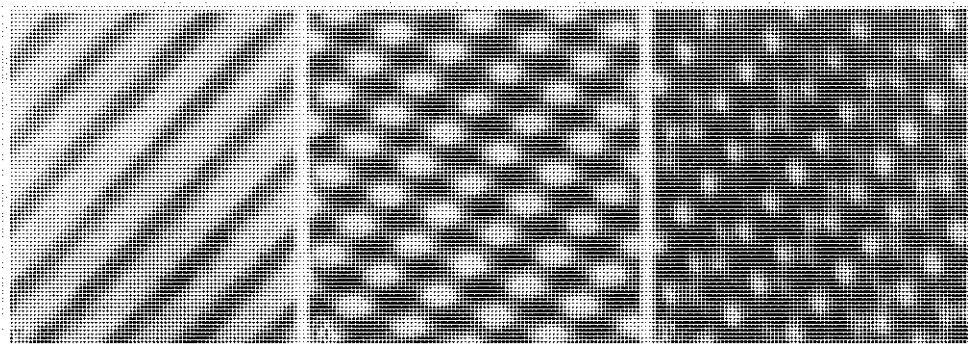


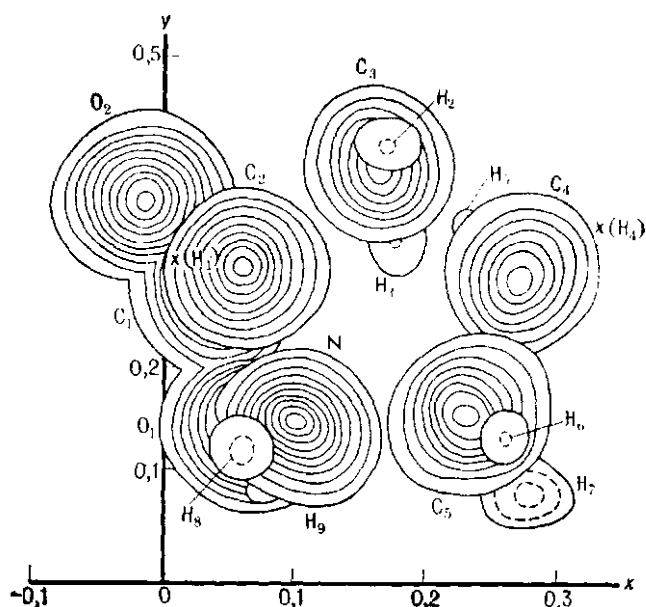
Рис. 230

Образование синтета Фурье как результат суперпозиции элементарных гармоник F_{hkl} (двухмерный случай)

Каждая гармоника изображена синусоидальным распределением оптической плотности (а). Наложение двух (б) и большего числа гармоник (в) усложняет картину. Совокупность всех гармоник — синтет Фурье — дает изображение структуры (г) (Gambier, Elter, 1957)

Рис. 231

Проекция (x, y) молекулы L -пролина в изолиниях, полученная путем наложения сечений трехмерного синтеза Фурье электронной плотности (Каюшина, Вайнштейн, 1965)



и соответствует разложению Фурье. На втором этапе в микроскопе рассеянные пучки с помощью линз сводятся в изображение объекта, что соответствует синтезу Фурье. Однако линз для рентгеновских лучей не существует, поэтому второй этап — образование изображения — здесь можно осуществить с помощью вычислений. Таким образом, синтез Фурье по найденным из опыта $|F_H|$ есть, в сущности, «математический микроскоп», имеющий разрешение атомных масштабов.

Ввиду спада атомно-температурного фактора f_{aT} интенсивности отражений в среднем постепенно ослабевают при увеличении $\sin \theta/\lambda$ (см. (48)) и при некоторых предельных $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1/2d_{\min}$ исчезают. Это — естественная граница дифракционного поля. Последние (с $d_{\min}$) гармоники разложения Фурье при дифракции определяются наиболее тонкими деталями строения электронной плотности, а при построении синтеза Фурье они и выявляют эти детали. Поэтому величину $d_{\min}$ принимают за меру естественного разрешения дифракционного эксперимента. Основной характеристикой, определяющей $d_{\min}$, является ширина пика распределения электронной плотности $\rho_{aT}(r)$ (21).

Тепловое движение размывает электронную плотность атома, при этом практически неразличимыми становятся отдельные электронные оболочки, которые в принципе могли бы быть выявлены дифракционным методом, если бы атомы покоились. (Исключение представляют самые внешние оболочки — см. п. 7.10.)

Таким образом, разрешение определяется спадом функции f_{aT} (23) и поэтому зависит как от распределения рассеивающей материи в атоме, т. е. от Z , и применяемого излучения (электроны, рентген, нейтроны — в этой последовательности разрешение улучшается), так и в основном от значения температурного фактора, т. е. величины $\bar{u}^2$, входящей в $w(r)$ (24). Так, для неорганических кристаллов $d_{\min}$ может достигать 0,5 Å; для органики обыч-

но $d_{\min} \approx 0,7 \div 1,5 \text{ \AA}$; для белков $d_{\min} \approx 1,5 \div 5 \text{ \AA}$, и для них, как правило, на синтезах Фурье отдельные атомы не разрешаются, а выявляются лишь их группировки.

По этим причинам в рентгенографии органических кристаллов и белков достаточно использовать излучение Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), что позволяет охватить сферой отражения рефлексы с $d_{\min}$ до $0,7 \text{ \AA}$, а для неорганических кристаллов этого недостаточно, и используют излучение Mo ($\lambda = 0,74 \text{ \AA}$, $d_{\min} = 0,37 \text{ \AA}$). Наиболее высокое разрешение дает нейтронография.

Иногда в ряд Фурье по методическим или иным причинам не вводят все наблюдаемые $F_{\text{эксп}}$, ограничиваясь амплитудами с некоторым предельным «искусственным» $d'_{\min} > d_{\min}$. Естественно, что разрешение в этом случае и определяется величиной $d'_{\min}$. Кроме того, на синтезе Фурье будут наблюдаться так называемые волны обрыва ряда, искажающие истинное распределение рассеивающей плотности.

Модули структурных амплитуд $|F_H|$, необходимые для построения ряда Фурье (118), непосредственно определяются из интенсивностей отражений (47): $|F_H| \sim \sqrt{I_H}$. Опыт дает относительные значения интегральной интенсивности, т. е. $|F_H|^2$, а значит и $|F_H|$. Чтобы выразить найденные из эксперимента $|F_H|_{\text{эксп}}^{\text{отн}}$ в электронных единицах, их приводят к абсолютной шкале или, как говорят, нормируют. Это можно сделать на основе выражений (48) или (50), в правые части которых входят известные заранее из таблиц абсолютные величины квадратов атомных факторов f_j^2 . Левая часть содержит $I_H \sim |F_H|^2$, и умножив $|F_H|_{\text{эксп}}^{\text{отн}}$ на нормирующий множитель k , определяемый по (48) или (50), левую часть приравливают к правой так, что $k |F_H|_{\text{эксп}}^{\text{отн}} = |F_H|_{\text{эксп}}^{\text{абс}}$. Если нормированные таким образом $F_{H,\text{эксп}}$ подставить в ряд (118), то получим значения электронной плотности $\rho(r)$ в электронных единицах. Это позволяет количественно анализировать функцию $\rho(r)$, например находить число электронов в каждом пике и тем самым идентифицировать данный атом и т. п.

Однако, чтобы построить ряд Фурье (118), необходимо знать не только модули $|F_H|$, но и фазы α_H отражений, которые в дифракционном эксперименте оказываются потерянными. Это и является основной проблемой структурного анализа. Чтобы решить структуру и построить ряд Фурье, нужно каким-либо способом найти фазы отражений. В нахождении фаз и заключается по существу задача определения структуры, ибо тогда расчет (118) непосредственно дает $\rho(r)$.

Все способы решения структур и определения фаз, используемые в структурном анализе, являются расчетными, экспериментальное измерение фаз отраженных пучков — проблема чрезвычайно трудная. Она решается в отдельных специальных случаях динамического рассеяния электронов и рентгеновских лучей (Post, 1978). Непосредственное измерение фаз можно в принципе осуществить, используя мессбауэровские источники когерентных рентгеновских квантов. Другая, пока не осуществленная возможность — создание рентгеновского лазера и использование идей голографии.

Ряд Фурье (118) дает трехмерное распределение электронной плотности $\rho(xyz)$. Можно строить также проекции трехмерного распределения на координатные или любые другие плоскости. Так, двумерный ряд

$$\sigma(xy) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F_{hko} \exp[-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b})] \quad (120)$$

представляет проекцию структуры вдоль оси c^* , и строится он по амплитудам F_{hko} волны отражения $hk0$, эти амплитуды согласно (44) не зависят от

координат z_j атомов. Аналогичны выражения для двух других координатных проекций, которые строят по F_{h0l} или F_{0kl} . Существует и много других вариантов построения рядов Фурье. Например, можно проектировать не всю структуру, а любым образом выбранную ее часть (поясные проекции), находить трехмерное распределение (118) не целиком, а по выбранным плоским — двумерным или одномерным сечениям.

7.3. Метод проб и ошибок. Фактор расхожмости. Метод проб и ошибок являлся основным в первые десятилетия развития структурного анализа. Для некоторой модели структуры, построенной согласно ее симметрии, химической формуле, кристаллохимическим данным, по координатам атомов r_j можно рассчитать структурные амплитуды F_{hkl} (44):

$$F_{\text{выч}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (121)$$

Если структура хотя бы приблизительно угадана, то

$$|F_{\text{н}}|_{\text{выч}} \approx |F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}, \quad (122)$$

особенно важно здесь совпадение больших по модулю, или, как говорят, сильных, $|F_{\text{н}}|$. Существенное расхождение между $|F_{\text{н}}|_{\text{выч}}$ и $|F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}$ показывает, что модель ошибочна, и тогда пробуют другие варианты расположения атомов. По мере приближения к истинному решению наилучшее сближение $|F_{\text{н}}|_{\text{выч}}$ и $|F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}$ получают уже небольшими смещениями атомов. Поскольку координаты x_j , y_j , z_j атомов входят в аргумент (121) в произведении с индексами h , k , l , «дальние» отражения, т. е. отражения с большими hkl (и малыми d_{hkl}), всегда более чувствительны к значениям координат. Это понятно и из рассмотрения отдельных гармоник (119) разложения Фурье — в более частой гармонике максимум острее, и она жестче фиксирует возможные сдвиги атомов (в направлении Π_{hkl}).

Методом проб и ошибок решались структуры, как правило, центросимметричные и с небольшим числом атомов, находящихся в общих положениях. Большое количество вычислений, производимых вручную, делало определение структур очень трудоемким. Для сокращения эксперимента и расчетов структуры определялись чаще всего по проекциям, т. е. с использованием лишь координатных зон отражений $h00$, $0kl$, $h0l$.

В настоящее время метод проб и ошибок почти не применяется, однако основная его идея — сравнение и сближение рассчитанных $|F|$ с экспериментальными (122) — как критерий правильности структуры и метод ее уточнения продолжает широко использоваться. Количественной мерой такого сближения может служить фактор расхожмости

$$R = \frac{\sum_{\text{н}} ||F_{\text{н}}|_{\text{эксп}} - |F_{\text{н}}|_{\text{выч}}|}{\sum_{\text{н}} |F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}} \quad (123)$$

или корреляционная функция общего вида

$$R' = \sum_{\text{н}} w_{\text{н}} (k |F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}^\alpha - |F_{\text{н}}|_{\text{выч}}^\alpha)^\beta, \quad (124)$$

где $w_{\text{н}}$ — весовой множитель, характеризующий, например, точность измерения $|F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}$ или достоверность вычисления $|F_{\text{н}}|_{\text{выч}}$; k — коэффициент приведения $|F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}$ к абсолютной шкале, α и β — некоторые постоянные; случай $\alpha = 2$ соответствует рассмотрению интенсивностей.

Если структура в общих чертах определена верно, т. е., как говорят, найдена ее предварительная модель, то R -фактор (123) по всем или по группе наиболее сильных отражений имеет величину 20—25 %. Тогда по (121) можно рассчитать $F_{H_{\text{выч}}}$ и, взяв из этого расчета фазы α_H и снабдив ими $|F_H|_{\text{выч}}$, построить спитес Фурье (118). При окончательном уточнении структуры с учетом анизотропного температурного фактора R -фактор снижается до 2—5 %.

7.4. Функция межатомных расстояний Паттерсона. Рассматривая рассеяние от произвольного объекта (см. § 4), мы видели, что интенсивность является интегралом Фурье от функции $Q(\mathbf{r})$ (79) межатомных расстояний в объекте, т. е. $Q(\mathbf{r})$ и $I(S) = |F(S)|^2$ — взаимные трансформанты Фурье. Для кристаллов функция межатомных расстояний была предложена А. Паттерсоном в 1935 г. Обозначим ее $P(\mathbf{r})$. Аналогично (80) эта функция имеет вид

$$P(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}'} = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}), \quad (125)$$

т. е. $P(\mathbf{r})$ — свертка электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ кристалла с самой собою, но инвертированной в пространстве свертки: $\rho(-\mathbf{r})^1$. Из теоремы свертки (20), как и из обратимости $|F(H)|^2$ и $P(\mathbf{r})$, следует, что эта функция может быть представлена рядом Фурье по величинам $|F_H|^2$:

$$P(\mathbf{r}) = 2 \sum_H \sum_H \sum_l |F_H|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz), \quad (126)$$

совершенно аналогично ряду Фурье электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ (118). Но для $P(\mathbf{r})$ коэффициентами ряда являются прямо находимые из опыта величины $|F_H|^2$, все положительные, т. е. с одинаковой фазой $\alpha = 0$. Поскольку $|F_H|^2 = |F_{\bar{H}}|^2$ (52), то ряд (126) строится по косинусам. Действительно, так как коэффициенты Фурье $\rho(\mathbf{r})$ есть F_H , то коэффициенты Фурье свертки — это произведения коэффициентов Фурье исходных функций, т. е. $F_H \cdot F_H^* = |F_H|^2$.

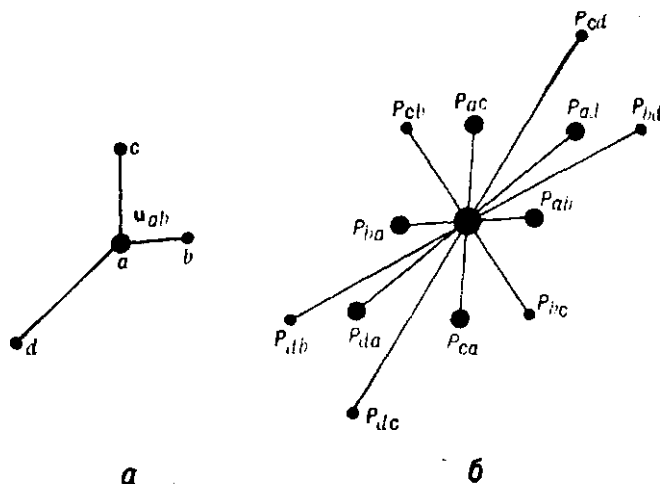
Рассмотрим свойства $P(\mathbf{r})$. Электронная плотность кристалла представляет собой совокупность атомных плотностей $\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ и принимает наибольшие значения в их центрах $\mathbf{r}_j$. Следовательно, $P(\mathbf{r})$ имеет максимумы в точках $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$, т. е. когда вектор $\mathbf{r}$ является каким-нибудь межатомным вектором. Соответствие между структурой и ее функцией межатомных векторов показано на рис. 232. Возможность непосредственно по данным опыта получить сведения о наборе всех межатомных расстояний в кристалле существенно упрощает задачу структурного определения. Поэтому построение функции Паттерсона широко используется в структурном анализе.

Основные свойства функции межатомных расстояний таковы:

1) вектор, соединяющий каждую пару атомов a и b в $\rho(\mathbf{r})$, представлен в функции $P(\mathbf{r})$ ликом $P_{ab}(\mathbf{u}_{ab})$, причем вектор $\mathbf{u}_{ab}$ отложен от начала координат (рис. 232);

2) эта функция всегда имеет центр симметрии $P(\mathbf{r}) = P(-\mathbf{r})$, если даже у исходной структуры его и нет, так как наряду с вектором $\mathbf{u}_{ab}$ всегда существует равный и противоположный вектор $\mathbf{u}_{ba}$. Это видно и из того, что все гармоники в (126) косинусные;

¹ Значение $P(\mathbf{r})$ не изменится при любых таких произведениях ρ , входящих в (125), при которых разность их аргументов равна $\mathbf{r}$. Поэтому под интегралом часто пишут и так: $\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$. Отметим также, что если ρ центросимметрична, то инвертированная $\rho(-\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$.



Р и с. 232

Связь расположения атомов $\rho(r)$ (а) с функцией межатомных расстояний $P(u)$ (б)

3) вес пика $P_{ab}(u_{ab})$, т. е. интеграл по его объему, равен произведению чисел электронов Z_a и Z_b атомов a и b , и если расстояния u_{ab} в структуре повторяются, то это произведение умножается на число повторений;

4) если $\rho(r)$ содержит n атомов, то $P(r)$ содержит n^2 пиков, из которых n сливаются в начале координат, давая пик u_{00} с весом $\sum Z_i^2$, представляющий расстояния атомов «до самих себя», а остальные $n(n-1)$ распределены в объеме ячейки.

Прежде чем обсуждать возможности вывода структуры из функции Паттерсона, отметим, что эту функцию можно анализировать с учетом симметрии кристалла. Допустим, например, что в кристалле есть ось 2, направленная вдоль оси c . Тогда любому атому с координатами x, y, z соответствует атом $\bar{x}, \bar{y}, z$, а межатомный вектор имеет координаты $2x, 2y, 0$. Это означает, что все межатомные векторы, обязанные действию оси 2, располагаются в перпендикулярной ей нулевой плоскости, т. е., как говорят, в сечении $P(x, y, 0)$ функции Паттерсона. Легко видеть, что межатомные векторы, обязанные действию, например, оси 2₁, располагаются в сечении $P(x, y, 1/2)$, действию плоскости m , перпендикулярной, скажем, x , в одномерном сечении $P(x, 0, 0)$ и т. п. Такие сечения называют сечениями Харкера. Эта информация облегчает определение структуры непосредственно из синтеза и в ряде случаев позволяет найти решение. Еще более общий подход к анализу функции $P(r)$ заключается в том, что каждая группа Φ имеет свои правильные системы точек, а значит и соответствующие им системы межатомных векторов, закономерно выступающие в картине $P(r)$.

Свойства функции $P(r)$ таковы, что в принципе от нее можно перейти непосредственно к распределению электронной плотности. Интеграл (125) можно рассматривать как поочередный сдвиг структуры целиком на вектор r , функция $\rho(r-r)$ умножается в каждой точке на вес, задаваемый $\rho(r)$.

Это видно особенно ясно, если представить $\rho(r)$ как совокупность n точек с некоторыми весами, т. е. как «точечную структуру» $\sum \rho(r-r_j)$ (рис. 233). Обратим внимание на то, что сдвиг ρ целиком, с помещением любого атома в начало координат, дает картину векторов от этого атома до всех остальных; следовательно, сдвиги структуры с поочередным совмещением всех ее атомов

с началом координат дадут все возможные расстояния. А это и есть функции $P(r)$ в точечном представлении.

Рассмотрим, с другой стороны, совокупность всех этих сдвигов. Это — сдвиги ρ на расстояния — r_j данного атома относительно начала координат (поскольку он занимал положение r_j). Следовательно, все n структур размещены соответственно структуре $\rho(-r)$, центросимметричной данной структуре $\rho(r)$. Отметим любой определенный атом в этих n структурах, можно получить изображение инвертированной структуры $\rho(-r)$. Это иллюстрирует рис. 233. Простейшим повторяющимся элементом в системе наложенных друг на друга структур является любой межатомный вектор. Возьмем в качестве примера структуру, изображенную на рис. 233, а, и в ее межатомной функции (рис. 233, б) проведем все векторы, равные, например, вектору 41 (рис. 233, в). Поскольку этот вектор имеется как в $\rho(r)$, так и в $\rho(-r)$ (рис. 233, а), система его повторений (например, все его левые концы) есть исходная структура плюс инвертированная $\rho(r) + \rho(-r)$. Для отделения $\rho(r)$ от $\rho(-r)$ в их общей совокупности точек достаточно повторить ту же операцию с другим вектором или с минимальной фигурой — парой векторов (рис. 233, г). Если структура сама имеет центр симметрии, т. е. $\rho(r) = \rho(-r)$, то выбор вектора, соединяющего центросимметричные атомы, в качестве исходного сразу выделяет ρ . Проведению параллельных векторов r' эквивалентен сдвиг на такой же вектор r' двух картин $P(r)$, их наложение (суперпозиция) и выделение совпавших при суперпозиции точек. Для центросимметричной структуры в случае выбора вектора сдвига r' , соответствующего расстоянию между центросимметричными атомами, это и дает структуру $\rho(r)$, как показано на рис. 233, в центросимметричном случае — $\rho(r) + \rho(-r)$.

Однако практическая реализация такого рода приемов затрудняется ввиду размытости пиков $P(r)$ и их неизбежного наложения друг на друга, поскольку число пиков $n(n-1)$ быстро растет с числом n атомов в структуре.

М. Бюргер предложил суперпозиционные функции, позволяющие в какой-то мере обойти эту трудность. Такая функция должна при наложении $P(r)$ и $P(r-u)$, где u — вектор сдвига, оставлять и усиливать только совпавшие пики, а не совпавшие уничтожать. Этим требованиям удовлетворяют функция минимализации

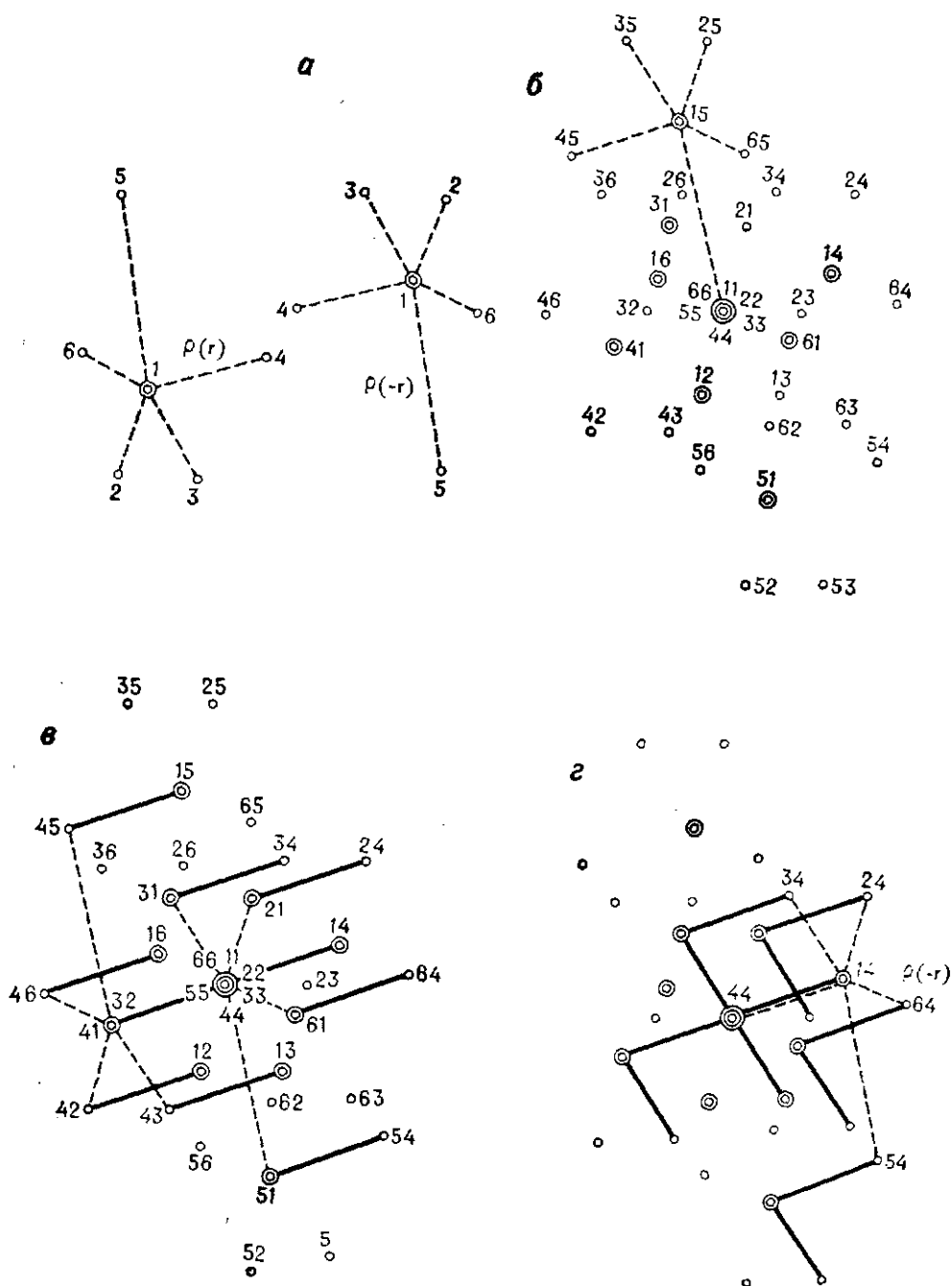
$$M(r) = \min \{P(r), P(r-u)\}, \quad (127)$$

в которой из обеих наложенных картин берутся минимальные значения, и функция произведения

$$\Pi(r) = P(r) P(r-u). \quad (128)$$

Произведение $\Pi(r)$ можно выразить аналитически и представить некоторым рядом Фурье. На рис. 234 дан пример использования M -функции. Можно усовершенствовать результат суперпозиции, проводя ее с различными векторами u .

Поскольку полученная по (127), (128) картина структуры является источной, она сама по себе представляет лишь промежуточный результат, дающий приблизительные положения основных атомов структуры. Но ее можно применять как средство для расчета знаков (а в общем случае — фаз) отражений. Полученный из такого расчета знак приписывается величине $|F_h|_{\text{экср}}$, и далее строится ряд Фурье (118). Результат показан на рис. 234. Разработаны методы усовершенствования таких синтезов методами последовательных приближений — обращения Фурье промежуточных синтезов со «срезкой фона»



Р и с. 233

К выделению структуры из векторной модели для системы точек

а — асимметричная структура $\rho(r)$ с одним «тяжелым» атомом (обозначенным двойным кружком) и антисимметричная ей структура $\rho(-r)$; б — векторная модель этой структуры, в) ней отмечена одна из сдвинутых структур; в — выделение $\rho(r) + \rho(-r)$ как системы одноименных (левых) концов равных векторов; г — выделение $\rho(-r)$ как системы минимальных фигур («уголочки»)

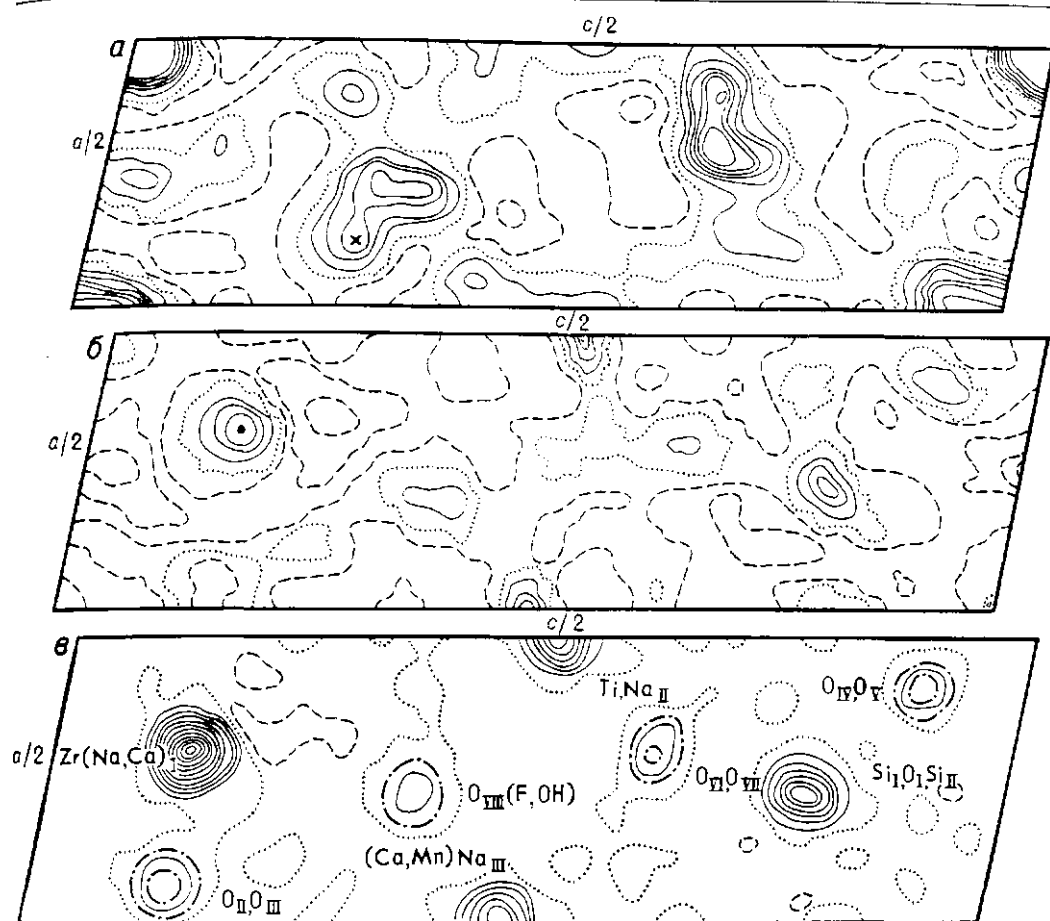


Рис. 234

Проекция $\rho(x, z)$ структуры Са-сейдозеритаа — паттерсоновская функция. $\times$ — положение центросимметричного вектора тяжелых атомов;б — бюргерова функция $M_2(x, z)$; в — заключительный синтез Фурье (Сирота, Симонов, 1970)

согласно условию неотрицательности $\rho \geq 0$ и постепенным исключением ложных пиков.

Описанные методы весьма эффективны при расшифровке структур и в разных вариантах находят широкое применение, особенно при анализе структур без центра симметрии. Однако долгое время их недостатком была необходимость сначала отыскать по картине $P(r)$ взаимное расположение по крайней мере трех (для центросимметричных структур достаточно двух) атомов. Разработаны многочисленные приемы исключения этой трудности, использования сильных «кратных» пиков, которые выделяют при суперпозиции не одну, а несколько структур, методы улучшения суперпозиционных функций для более точного расчета из них фаз и т. п.

В последнее время разработаны и реализованы на вычислительных машинах эффективные алгоритмы автоматического поиска по $P(r)$ взаимного расположения в структуре нескольких наиболее тяжелых атомов. Такие фрагменты структуры локализуются путем прямого и полного перебора вариантов. Далее вычислительная машина использует найденный фрагмент для автоматического построения суперпозиционного синтеза. Последний дает модель структуры, пригодную для уточнения ее методом наименьших квадратов.

Функция межатомных расстояний может быть использована еще в одном аспекте — если известно строение некоторых фрагментов структуры, например каких-нибудь группировок в крупных органических молекулах. Тогда эта группировка представлена в $P(r)$ известным заранее набором векторов. Найдя ориентацию этого набора в $P(r)$, мы тем самым определим ориентацию в структуре известной группировки. Другая аналогичная возможность возникает, если в структуре имеются одинаковые молекулы, но в разных ориентациях, так что они не связаны кристаллографической симметрией. Каждая из них имеет по-разному ориентированный, но одинаковый набор межатомных векторов в $P(r)$ (125). Тогда для нахождения их взаимной ориентации можно строить функцию вращения, поворачивая $P(r)$ вокруг точки $r = 0$ и отыскивая наилучшее совпадение ее с собой. Оно достигается при углах поворота, соответствующих взаимному повороту двух молекул. Такое вращение можно осуществлять непосредственно для функции $|F_H|^2$ в обратной решетке, поскольку она однозначно связана с $P(r)$. Этот метод находит применение в рентгенографии белковых кристаллов.

7.5. Метод тяжелого атома. Если в структуре есть один или несколько атомов с большим атомным номером Z , или, как говорят, тяжелых атомов, сильно рассеивающих рентгеновские лучи, а остальные атомы легкие, то проведение структурного анализа существенно облегчается. В этом случае тяжелые атомы (их f_a) вносят основной вклад в величину F_H (44), (121).

Рассмотрим функцию межатомных расстояний при наличии одного тяжелого атома. Тогда высота ее пиков $Z_i Z_j$ значительно выше, чем остальных пиков $Z_k Z_l$, и функция $P(r)$ прямо дает картину структуры с тяжелым атомом в начале координат. Правда, если эта структура была нецентросимметричной, то возникает картина структуры вместе с ее центросимметричным отображением (рис. 235). На идее «тяжелого атома» основан и метод изоморфных замещений, когда снимаются две изоморфные структуры (см. т. 2, гл. 1), отличающиеся только весом Z одного атома. Тогда разности ($|F_H|_I^2 - |F_H|_{II}^2$), взятые как коэффициенты Фурье в (126), дают функцию $P(r)$, аналогичную по свойствам таковой с «тяжелым атомом».

При наличии в структуре нескольких тяжелых атомов по функции Паттерсона устанавливают их положение, и это дает возможность вычислить фазы отражений, поскольку их вклад в $|F_H|$ (121) основной.

Метод тяжелого атома представляет ценность для анализа строения крупных органических и белковых молекул. В этом случае исследователя интересует структура кристалла главным образом потому, что она состоит из молекул, строение которых нужно выяснить. Определение же кристаллической структуры является одновременно и установлением строения образующих ее молекул. Таким путем, в частности, производится структурный анализ кристаллов белков, молекулы которых содержат 10^3 — 10^5 атомов.

В этом случае можно получить кристаллы белка B и изоморфные им кристаллы $B + T$ с введенными в них группировками, содержащими тяжелые атомы T , например $PtCl_4$ и т. п., причем необходимо иметь не менее двух разных производных. Кристаллы белков, как и почти всех других природных соединений, всегда нецентросимметричны (см. т. 2, гл. II, § 9), поэтому определению подлежат фазы α_H . Сначала из синтезов Паттерсона тяжелоатомных производных определяют координаты тяжелых атомов в $B + T_1$, $B + T_2$. Структурный фактор производных можно записать в виде

$$F_{B+T} = F_B + f_{T_1} \quad F_{B+T_2} = F_B + f_{T_2} \quad (129)$$

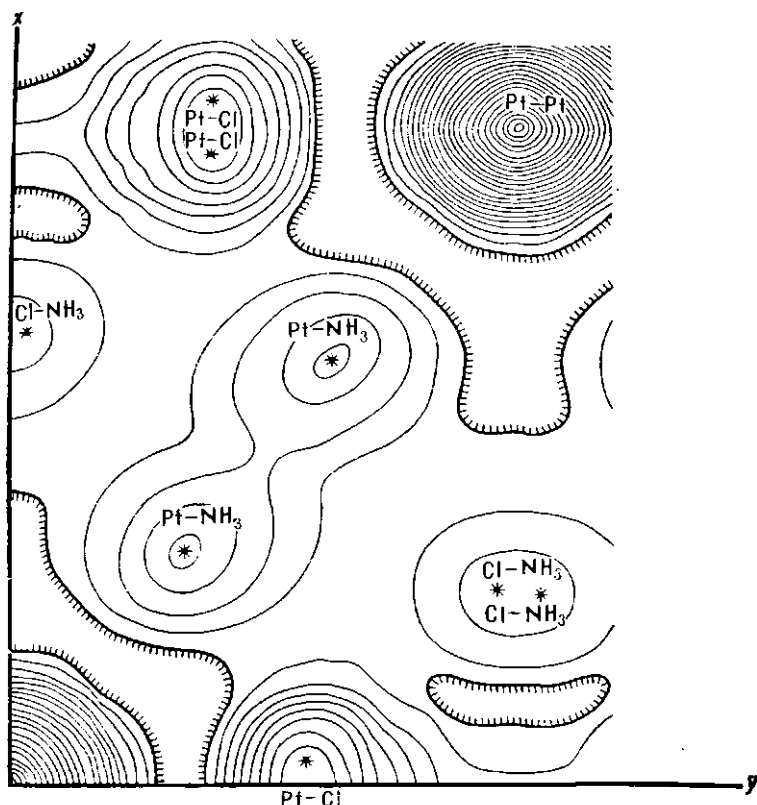


Рис. 235
Проекция (x, y) функции
Паттерсона кристаллов
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ — транс-дихлор-
диамин платины (Порай-
Кошиц, 1954)

где F_B — вклад всех легких атомов, составляющих белковую молекулу, а f_T — вклад атома T . Получая из опыта модули $|F_B|$ и $|F_{BT}|$, можно по фазовой диаграмме рис. 236 установить два возможных значения α_B , а использование $|F_{BT}| = |F_B + f_T|$ оставляет одно из них. Для исключения ошибок опыта и улучшения достоверности определения фаз лучше исследовать не две, а несколько производных. Ввиду трудности получения изоморфных кристаллов белков с тяжелыми атомами и необходимости измерить громадное число отражений (10^4 – 10^5) структурный анализ белков представляет собой весьма сложную задачу.

7.6. Прямые методы. Прямыми называются методы, позволяющие достоверно или с некоторой вероятностью определять фазы α_B отражений по некоторой совокупности величин $|F_B|$. Возможность существования таких методов

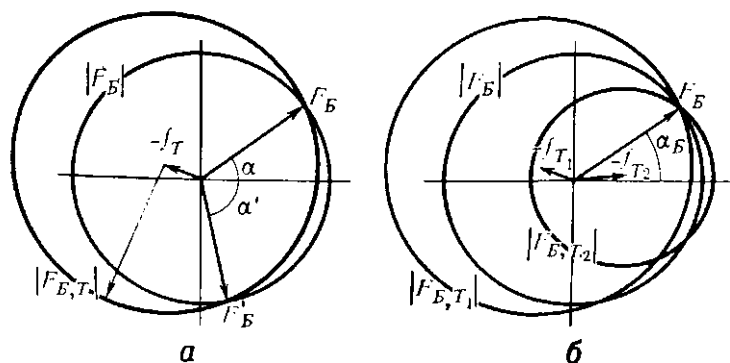


Рис. 236
Определение фазы отражения при изоморфном замещении

а — схема нахождения двух возможных значений фаз α_B из известных значений f_T , $|F_{BT}|$, $|F_B|$; б — однозначное определение фазы при использовании двух производных с тяжелыми атомами (кроме указанных на рисунке а величин, известны еще f_{T_1} и $|F_{BT_1}|$)

следует из того, что в принципе прямой вывод структуры из экспериментальных данных осуществим, например, в методе Паттерсона.

В общем случае симметрии 1 фаза α_n может принимать любые значения $0 \leq \alpha_n < 2\pi$, а при наличии центра симметрии 1 — всего два значения $\alpha_n = 0$ или π , что, конечно, существенно облегчает решение задачи. Последнему случаю соответствуют два возможных знака F_n : плюс или минус, знак F_n обозначают S_n .

Поскольку фазы определяются координатами атомов, для их нахождения используют единичные структурные амплитуды $\hat{F}_n$ (56), не зависящие от атомного фактора:

$$\hat{F}_n = F_n \left| \sum_{j=1}^N f_{aT_j} \right|$$

При этом $|F_n|_{\text{н.е.п.}}$ должны быть нормированы к электронным единицам по (48) или (50). Используются также так называемые нормализованные амплитуды

$$E_n = \hat{F}_n / \langle \hat{F}_n^2 \rangle^{1/2}. \quad (130)$$

В теории прямых методов рассматривают фазовые соотношения между амплитудами, модулями амплитуд или квадратами модулей совокупности отражений, индексы которых являются линейными комбинациями друг друга: например, для тройки отражений $h_1 k_1 l_1; h_2 k_2 l_2; (h_1 - h_2) (k_1 - k_2) (l_1 - l_2)$, или короче $H_1, H_2, H_1 - H_2$. Такого рода комбинации индексов соответствуют суммам или разностям векторов $H_1, H_2, \dots, H_n$ обратной решетки и могут быть записаны в виде матрицы

$$\begin{pmatrix} 0 & \bar{H}_1 & \bar{H}_2 & \dots & \bar{H}_n \\ H_1 & 0 & H_1 - H_2 & \dots & H_1 - H_n \\ H_2 & H_2 - H_1 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_n & H_n - H_1 & H_n - H_2 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (131)$$

Нужно отметить, что, поскольку в общем случае фаза зависит от выбора начала координат, определению подлежат именно соотношения между фазами α_n , а не абсолютные значения фаз. При наличии центра симметрии полагают, что начало координат выбрано в нем.

Теория прямых методов основана на некоторых общих математических идеях и использует следующие свойства функции электронной плотности: ее неотрицательность $\rho(r) \geq 0$ и ее атомность $\rho(r) = \sum \rho_{aj}(r - r_j)$, т. е. наличие в ней резко выраженных пиков.

Для установления фазовых соотношений применяется ряд подходов. Первый заключается в рассмотрении тригонометрических формул, неравенства Коши и детерминанта связи. Уже тригонометрические формулы показывают, что фазовые соотношения существуют. Например, для центросимметричной структуры с двумя атомами в ячейке $\hat{F}_n = \cos 2\pi H_j$ и с учетом равенства $2 \cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha$ следует

$$\hat{F}_n^2 = \frac{1}{2} + \hat{F}_{2n}. \quad (132)$$

К аналогичным соотношениям приводят и другие косинусные формулы. Обычно в элементарной ячейке кристалла содержится большее число атомов. Однако и в этом случае при использовании тригонометрических формул

с комбинациями $\hat{F}_N$, входящими в матрицу связи (131), и неравенства Коши

$$|\sum a_j b_j|^2 \leq \sum a_j^2 \sum b_j^2 \quad (133)$$

при подстановке в него, например, величин $a_j = \sqrt{n_j}$, $b_j = \sqrt{n_j} \cos \alpha_j$ получается ряд неравенств между $\hat{F}$ и $\hat{F}^2$. В наиболее общем и компактном виде любые неравенства содержатся в детерминанте связи:

$$\begin{vmatrix} 1 & \hat{F}_{N_1} & \dots & \hat{F}_{N_n} \\ \hat{F}_{N_1} & 1 & \dots & \dots \\ \hat{F}_{N_2} & \hat{F}_{N_2-N_1} & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{F}_{N_n} & \hat{F}_{N_n-N_1} & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0, \quad (134)$$

который, как можно показать, всегда неотрицателен. В нем можно брать и равные $N_i = N_j$ и т. п. Так, взяв детерминант третьего ранга с $N_1 = N_2$ и раскрывая его, вместо (132) получаем

$$\hat{F}_N^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{F}_{2N_1}^2 \quad (135)$$

Это простейшее неравенство, как и другие, дает сведения о знаках лишь при достаточно больших значениях $|\hat{F}_N|$, в него входящих. Например, $S_{2N} = +$, если $|\hat{F}_{2N}| = 0,5$, а $|\hat{F}_N| = 0,7$; но для малых $|\hat{F}_N|$ ответ получен быть не может. Дополнительные возможности даст учет симметрии. Например, при наличии оси 2

$$\hat{F}_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{F}_{2h02l}^2. \quad (126)$$

Особенно важное место занимают соотношения между тройками амплитуд, суммы индексов которых равны нулю: $N_1 + N_2 + N_3 = 0$, т. е. $N_3 = -N_1 - N_2$. Используя условие центросимметричности, можно представить $N_3 = \pm N_2 \pm N_1$ (вообще же можно принимать во внимание и другие симметрические связи, если они есть). Таким образом, раскрывая детерминант (134) для тройки $\hat{F}_{N_1}$, $\hat{F}_{N_2}$ и $\hat{F}_{N_2 \pm N_1}$, имеем

$$1 - \hat{F}_{N_1}^2 - \hat{F}_{N_2}^2 - \hat{F}_{N_2 \pm N_1}^2 + 2\hat{F}_{N_1}\hat{F}_{N_2}\hat{F}_{N_1 \pm N_2} \geq 0, \quad (137)$$

отсюда следует, что если $\hat{F}_{N_1}^2 + \hat{F}_{N_2}^2 + \hat{F}_{N_2 \pm N_1}^2 \geq 1$, то

$$S_{N_1} S_{N_2} = S_{N_2 \pm N_1}. \quad (138)$$

Соотношение (138) означает, что амплитуда $\hat{F}_{N_2 \pm N_1}$ имеет такой же знак, как произведение знаков амплитуд $\hat{F}_{N_1}$ и $\hat{F}_{N_2}$. Можно также рассмотреть линейные соотношения между амплитудами $\hat{F}_N$, входящими в матрицу детерминанта (134). Например, если $|\hat{F}_{N_1}| + |\hat{F}_{N_2}| + |\hat{F}_{N_1 \pm N_2}| \geq 3/2$, то мы снова приходим к соотношению (138). Тот же результат можно получить и из теории произведений: равенство выполняется, если $|F_{N_1} F_{N_2} F_{N_1 \pm N_2}| \geq 1/8$.

Другой подход заключается в использовании связи функций $\rho(\mathbf{r})$ и $\rho^2(\mathbf{r})$ и рассмотрении соотношения этих функций с $P(\mathbf{r})$. Так, Л. Сейр указал, что в случае одинаковых атомов функция $\rho(\mathbf{r})$ совпадает со своим квадратом

$\rho^2(r)$ (но форма пиков иная). Значения F для $\rho^2(r)$ находятся по теореме свертки (70), в итоге будем иметь

$$F_{\mathbf{H}} = \frac{q_{\mathbf{H}}}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}'} F_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'}. \quad (139)$$

Это даст связь данной амплитуды со всеми остальными. (Множитель $q_{\mathbf{H}}$ учитывает упомянутое различие формы пиков.) Аналогичное соотношение (так называемая Σ_2 -формула) было получено Дж. Карле и Х. Хауптманом. Другие закономерные связи между F устанавливаются на основе анализа функций распределения вероятностей значений различных комбинаций $|F_{\mathbf{H}_1}|$, $|F_{\mathbf{H}_2}|$, $|F_{\mathbf{H}_3}|$ и т. п. Наиболее общий вывод состоит в том, что неравенства, приводящие к достоверным знакам лишь при больших значениях входящих в них единичных структурных амплитуд $|\hat{F}|$, дают статистически верный результат и при применении их к малым амплитудам $\hat{F}$. Вследствие этого правильный результат получается при усреднении по совокупности. Например, (138) можно переписать как статистическое равенство Захариясена — Кокрона

$$\overline{S_{\mathbf{H}} S_{\mathbf{H}+\mathbf{H}_1}^{\mathbf{H}}} \approx S_{\mathbf{H}_1}. \quad (140)$$

Оно означает следующее. Возьмем все пары $\hat{F}$, отличающиеся друг от друга на вектор $\mathbf{H}_1$ в обратной решетке, образуем произведения их знаков, знак большинства произведений определяет знак амплитуды $\hat{F}_{\mathbf{H}_1}$. В наиболее общем виде фазовые соотношения могут быть записаны в виде

$$\alpha_{\mathbf{H}_1} + \alpha_{\mathbf{H}_2} + \alpha_{\mathbf{H}_3} \approx 2\pi n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 = 0. \quad (141)$$

Из (141) следует, что формула (138) является частным случаем более общей формулы для нецентросимметричной структуры $\overline{\alpha_{\mathbf{H}} + \alpha_{\mathbf{H}+\mathbf{H}_1}^{\mathbf{H}}} = \alpha_{\mathbf{H}_1}$. Связь между фазами может быть выражена и с помощью так называемой формулы тангенса

$$\operatorname{tg} \alpha_{\mathbf{H}_1} \approx \frac{\sum_{\mathbf{H}} |E_{\mathbf{H}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1}| \sin(\alpha_{\mathbf{H}} + \alpha_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1})}{\sum_{\mathbf{H}} |E_{\mathbf{H}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1}| \cos(\alpha_{\mathbf{H}} + \alpha_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1})}. \quad (142)$$

Соотношение (140) может быть записано как условие положительности структурного произведения

$$\hat{F}_{\mathbf{H}_1} \hat{F}_{\mathbf{H}_2} \hat{F}_{\mathbf{H}_2-\mathbf{H}_1} > 0 \quad (143)$$

с вероятностью P^+ выполнения этого неравенства

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} \left\{ \left[\left(\sum_{j=1}^N n_j^3 \right) / \left(\sum_{j=1}^N n_j^2 \right)^{3/2} \right] \|\hat{F}_{\mathbf{H}_1} \hat{F}_{\mathbf{H}_2} \hat{F}_{\mathbf{H}_2-\mathbf{H}_1}\| \right\}. \quad (144)$$

Если структура состоит из одинаковых атомов, то первый сомножитель под знаком th равен просто $N^{-1/2}$. Эта формула показывает, что чем больше структурное произведение (143), т. е. чем больше входящие в него $|\hat{F}|$, тем больше и вероятность P^+ , а при особенно больших $|\hat{F}|$ вступают в действие достоверные неравенства. Отсюда ясно, что и статистические суммы (142), (144) в основном зависят от входящих в них сильных пар $E_{\mathbf{H}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{H}_1}$.

В последние годы анализ вероятностных распределений фаз в совокупностях структурных амплитуд был распространен не только на тройки, но и на большее количество амплитуд. Мы видели, что классическая тройка может быть записана как удовлетворяющая условию $H_1 + H_2 + H_3 = 0$. Аналогичным образом могут быть исследованы квартеты, квинтеты и сочетания, содержащие еще большее число амплитуд. Рассмотрим, например, квартет амплитуд $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$, «прилегающую» к нему тройку $H_1 + H_2$, $H_2 + H_3$, $H_1 + H_3$ и фазу $\alpha = \alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_3} + \alpha_{H_4}$. Если модули амплитуд, входящих и в квартет, и в прилегающую тройку, велики, то наиболее вероятное значение $\alpha = 0$, если же модули прилегающей тройки малы, то наиболее вероятное значение $\alpha = \pi$. В этом заключается существенное отличие от первоначальных теорий, в которых можно было получать только значения сумм фаз, равные нулю.

Практически расшифровка ведется следующим образом. Выбирается группа, состоящая приблизительно из десяти опорных амплитуд. В эту группу включаются сильные амплитуды, которые входят в большое количество троек (или квартетов и т. п.), характеризующихся большими вероятностями P^+ . В зависимости от группы симметрии исследуемого кристалла фиксирование начала координат позволяет задать произвольно фазы не более чем трех амплитуд. Иногда удается применять симметрические связи между знаками отражений опорной группы, даваемые данной пространственной группой. Далее используют два пути.

Первый из них — символический метод — заключается в том, что фазы остальных амплитуд опорной группы обозначают буквенными символами, находят все возможные связи между ними и оставшимся свободным буквам последовательно приписывают различные значения фаз. Для нецентросимметричных кристаллов значения фаз дискретизируют, например $\alpha = 0, \pi/n, 2\pi/n \dots n \approx (8 \div 16)$, или, более грубо, $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$.

Второй — так называемый многовариантный метод — может быть реализован только на ЭВМ. Он состоит в прямом переборе всех допустимых вариантов фаз у амплитуд опорной группы. Для каждого варианта (число их достигает тысячи и более) вычисляются фазы нескольких сотен сильнейших амплитуд. По специальным критериям из всех вариантов выбираются 20—30 лучших, которые подвергают дальнейшему исследованию. В этом месте первый и второй подходы к решению фазовой проблемы вновь сходятся. Анализ варианта включает построение по установленным фазам приближенного распределения электронной плотности, локализацию максимумов такого распределения и попытку отождествления с этими максимумами атомов структуры. Критерием правильности служат число и сортировка размещения атомов, согласованность межатомных расстояний с принятыми в кристаллохимии стандартами, величина R -фактора и возможность уточнения модели структуры. Разумеется, здесь неопределенность больше, однако и в этом случае прямые методы оказываются эффективными.

Поскольку среднее значение $\bar{F}_H$ уменьшается с увеличением сложности структуры, этим ограничивается и эффективность прямых методов. В настоящее время они дают результаты для структур с числом атомов в независимой части ячейки до десятков (не более ста), причем, как обычно, наличие тяжелого атома улучшает условия применимости и этих методов.

7.7. Метод нелокального поиска. Формула для структурной амплитуды F_H (88) или ее модуля $|F_H|$ может рассматриваться как уравнение относительно неизвестных x, y, z — координат атомов. Аналогично общая формула

***R*-фактора (124)**

$$R = \sum_{\text{он}} ||F_{\text{н}}|_{\text{эксп}} - |F_{\text{н}}|_{\text{в.ч.}}|^2$$

может рассматриваться как функция координат всех атомов, которая достигает минимума, если $|F_{\text{н}}|_{\text{в.ч.}}$ соответствуют истинной структуре. Однако для более или менее сложной структуры число таких независимых координат, т. е. переменных, описывающих функцию *R*, составляет несколько десятков или более ста, и с вычислительной точки зрения нахождение абсолютного минимума такой функции практически невыполнимо.

Для молекулярных структур задача решается при следующем подходе. Положение молекулы в ячейке как некоторого твердого тела описывается шестью параметрами — тремя координатами ее центра тяжести и тремя эйлеровыми углами, задающими ориентацию. Часто расположение атомов в молекуле достаточно уверенно предсказывается на основании данных органической стереохимии (см. т. 2, гл. II), и тогда координаты всех атомов (а их может быть до двух-трех десятков) выражаются через указанные шесть обобщенных параметров. Если есть неизвестные степени свободы в молекуле, например возможность вращения вокруг некоторых химических связей (рис. 237), то вводятся дополнительные параметры. Если есть две независимые молекулы в ячейке, то их расположение описывается уже 12 параметрами. Таким образом, функция *R* может быть описана в итоге обобщенными параметрами $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$, число которых $n \approx 10 \div 20$. Строение *R*-функции таково, что, кроме абсолютного минимума, она обладает множеством локальных минимумов, менее глубоких, чем основной. Эти минимумы соединены между собой в *n*-мерном пространстве областями пониженных значений *R* — «оврагами».

Представим себе, что мы разрешаем молекуле поворачиваться и «плавать» по ячейке, этому будет соответствовать какая-то линия в пространстве *R*. Если же эту линию выбирать так, чтобы идти вдоль оврагов, не застревая в локальных минимумах, в направлении понижения *R*, то мы в итоге попадем в абсолютный минимум. В настоящее время для функций с $n \approx 10 \div 20$ разработаны методы нахождения абсолютного минимума, называемые методами целлокального (т. е. минуящего локальные минимумы) поиска, основанные на описанной идее движения по «оврагам».

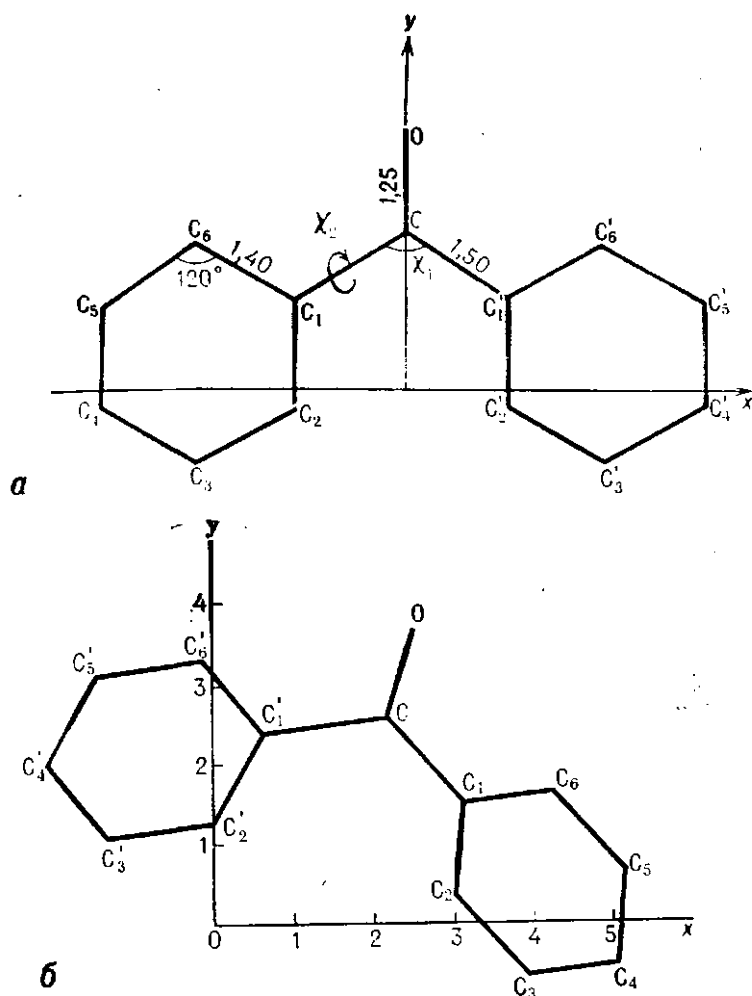
Вместе с тем «плавание» молекул по ячейке ограничено еще одним обстоятельством: расстояния между атомами соседних молекул $r_{j,k}$ не должны быть меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, молекулы не могут «проникать» друг в друга (см. т. 2, гл. 1, § 2, 4). Функция допустимых межмолекулярных контактов *M* выражается также через обобщенные параметры $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$. Она имеет малые значения при выполнении указанного условия и резко растет при его нарушении. Для подсчета *R* отбирают 100—200 наибольших по модулю $|F_{\text{н}}|_{\text{эксп}}$ и ищут абсолютный минимум функций *R* и *M*. Иногда удобно минимизировать функцию

$$S = R + \alpha M, \quad (145)$$

что и дает решение. Здесь α — постоянный коэффициент, обычно равный 0,1—0,2.

На рис. 238 дан пример следования по «оврагу» до точки решения, которая соответствует предварительной модели (значение $R \approx 20\%$), подлежащей уточнению.

7.8. Установление абсолютных конфигураций. Если структура относится к федоровской группе Φ^1 первого рода (а такие структуры образуют, в частно-



Р и с. 237

К поиску структуры бензо-
фенона

- а — исходная модель молекулы;
б — найденные методом не-
локального поиска по-
ложения молекулы и се-
форма. В качестве обобщенных переменных
поиска были выбраны
эйлеровы углы, ориен-
тация молекулы в
ячейке, положение нача-
ла координат молекулы
и дополнительные углы
 χ_1 и χ_2 (Вул, Лобанова,
1967)

сти, почти все природные органические молекулы), то структурный анализ ввиду теоремы Фриделя (52) дает решение с точностью до энантиоморфизма — «правые» и «левые» кристаллы дают одинаковую совокупность F_H , но между собой эти две совокупности связаны так, что $F_H^{\text{пр}} = F_H^{\text{лев}}$.

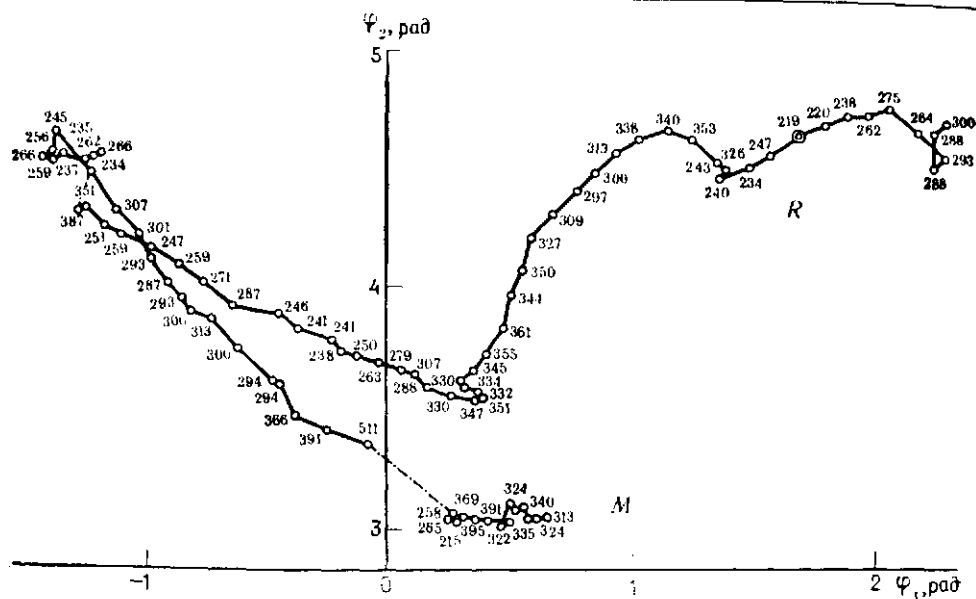
Возможность определения абсолютных конфигураций возникает при так называемом аномальном рассеянии рентгеновских лучей вблизи края их поглощения, так как при этом закон Фриделя нарушается. В этом случае атомный фактор f_a имеет добавочную комплексную составляющую

$$f = f_a + \Delta f' + i\Delta f'' = f_a (1 + \delta_1 + i\delta_2). \quad (146)$$

На рис. 239 даны зависимости $\Delta f'$ и $\Delta f''$ от отношения частоты падающего излучения ω_i к частоте ω_k края поглощения рассеивающего атома. Если в ячейке вместе с нормально рассеивающими атомами t имеются аномально рассеивающие атомы r , то структурную амплитуду можно разбить на две составляющие:

$$F_{hkl}(F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}) = A_t \pm iB_t + A_r \pm iB_r \quad (147)$$

(здесь и далее нижние знаки соответствуют $F_{\overline{h}\overline{k}\overline{l}}$).



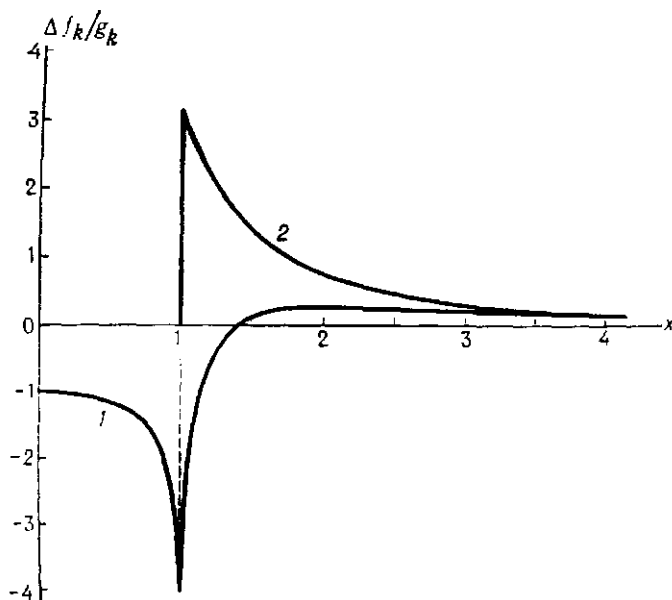
Р и с. 238

Этап решения структуры L-пролина методом неоптимального поиска

Последовательность градиентных спусков функции M и сврагов по функции R . Проекция на плоскость эйлеровых углов ψ_1 и ψ_2 (Гельфанд и др., 1966)

Р и с. 239

Зависимость $\Delta f_k/g_k$ (кривая 1) и $\Delta f_k/g_k$ (кривая 2) от частоты падающего излучения ω_i , выраженной в относительных единицах $x = \omega_i/\omega_k$ (g_k — осцилляторная сила K-электронов, ω_k — частота K-края полосы поглощения) (А. Н. Четлов)



Выделим аномальную составляющую:

$$F_{hkl}(F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}) = A_t \pm iB_t + A_{r_0} \pm iB_{r_0} + (\delta_1 + i\delta_2)(A_{r_0} \pm iB_{r_0}) = \\ = A \pm iB + \delta_1(A_{r_0} \pm iB_{r_0}) + \delta_2(iA_{r_0} \mp B_{r_0}). \quad (148)$$

Здесь A и B включают нормальные вклады всех атомов, в том числе аномально рассеивающих. A_{r_0} и B_{r_0} — это нормальные вклады аномально рассеивающих атомов. Структурный множитель — квадрат структурной амплитуды —

равен

$$F_{hkl}^2(F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^2) = A^2 + B^2 + 2\delta_1(AA_{r_0} + BB_{r_0}) \pm 2\delta_2(-AB_{r_0} + A_{r_0}B) + (\delta_1^2 + \delta_2^2)(A_{r_0}^2 + B_{r_0}^2). \quad (149)$$

Таким образом, $F_H \neq F_{\bar{H}}$ и, пользуясь (149), можно извлекать из экспериментальных данных нормальную составляющую. В то же время разность $|F_H|^2 - |F_{\bar{H}}|^2$, объясняемая аномальным рассеянием, дает сведения об абсолютной конфигурации — для энантиоморфных структур она имеет противоположный знак. Установление знака энантиоморфизма структуры можно произвести методом проб, рассчитывая R -фактор для каждой из энантиоморфных модификаций либо строя по указанным разностям синтеза, аналогичные (126), но по синусным гармоникам. Аномальное рассеяние может служить средством для определения фаз, в частности при исследовании тяжелоатомных производных белковых кристаллов.

7.9. Уточнение структуры. После нахождения модели структуры с $R \approx 20\%$ следует этап ее окончательного уточнения. Степень уточнения, естественно, связана с точностью определения $|F|_{\text{эксп}}$.

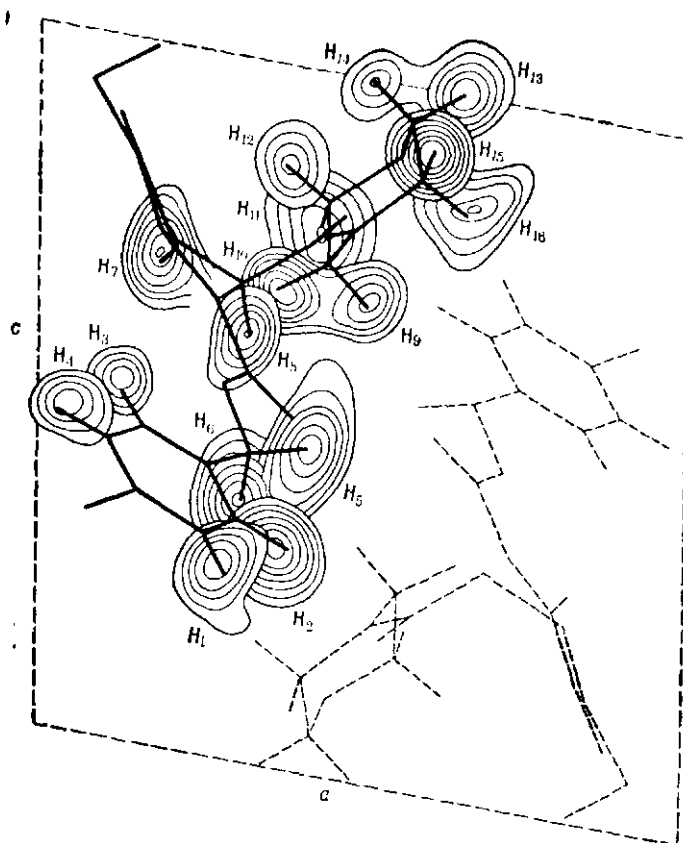
Из предварительной модели по (121) вычисляют знаки (или фазы), приписывают их $|F|_{\text{эксп}}$ и строят синтез Фурье. По синтезу с помощью имеющихся методов интерполяции определяют координаты пиков и по ним снова повторяют всю процедуру расчета F и построения $\rho(r)$. Если изменения знаков (фаз) нет, то полагают, что решение является окончательным.

Если ставится цель точного определения координат атомов x_j, y_j, z_j , а также других параметров структуры, то используется метод максимального сближения $F_{\text{выч}}$ и $F_{\text{эксп}}$. Правильной предварительной модели соответствует абсолютный минимум R (123), а процесс уточнения — это нахождение наиболее низкой точки корреляционной функции R' (124) методом наименьших квадратов и градиентного спуска. Степень сложности такой задачи зависит от числа минимизируемых параметров. Таковыми в первую очередь являются координатные параметры атомов x_j, y_j, z_j и средний температурный фактор B структуры. Далее можно вводить индивидуальные изотропные температурные факторы (25), индивидуальные анизотропные температурные факторы, которые ввиду разной ориентации осей эллипсоидов (26) относительно осей кристалла приобретают вид

$$T(\mathbf{H}) = \exp \left\{ -2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U^{ij} h_i h_j \right\}, \quad (150)$$

где h_i, h_j — координаты в обратном пространстве, U^{ij} — компоненты тензора колебаний, $U^{ij} = \overline{U^2} / (a_i^* a_j^*)$.

В минимуме функции R' (124) ее производная по параметрам уточнения x_i равна нулю, и согласно теории метода наименьших квадратов для нахождения N поправок Δx_i к варьируемым параметрам нужно решить систему N уравнений с коэффициентами $a_{ij} = \Sigma \omega_i (\partial |F_{\text{выч}}| / \partial x_i) (\partial |F| / \partial x_j)$, что сводится к обращению квадратной симметричной матрицы из таких коэффициентов. Если число параметров велико и обращение сразу всей матрицы на ЭВМ затруднительно (N может достигать нескольких сотен), то можно производить блок-диагональное уточнение циклами, например сначала уточнить координаты и потом параметры анизотропного температурного фактора, или



Р и с. 240

Набор сечений разностных синтезов, по которому локализованы атомы водорода (изолинии проведены в произвольной шкале) в структуре парабромбензильного эфира 2H-тиоприна (Smith *et al.*, 1972)

уточнять N' координатных и температурных параметров какой-нибудь группы атомов, затем другой группы и т. п. При наличии водородных атомов можно на последних этапах учитывать и их вклад в F . При уточнении структуры методом наименьших квадратов также вводится, если необходимо, индивидуальные весовые множители w_H , которые учитывают возможное различие в точности измерений F_H и регулируют вклад в минимизируемый функционал каждой из используемых структурных амплитуд.

7.10. Разностные синтезы. Для выявления деталей распределения электронной плотности кристаллов, которые трудно уловить на обычных синтезах, используют метод разностных синтезов Фурье. Этот метод заключается в построении синтеза Фурье

$$\rho_{\text{разн}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} \sum_{\mathbf{H}'} (F_{\text{эксп}} - F_{\text{выч}}) \exp[-2\pi i(\mathbf{r}\mathbf{H})], \quad (151)$$

коэффициентами которого являются разности экспериментальных $F_{\text{эксп}}$ и вычисленных $F_{\text{выч}}$ структурных амплитуд. Ясно, что в зависимости от того, какие $F_{\text{выч}}$ мы будем вычитать, $\rho_{\text{разн}}$ будет иметь тот или иной смысл. Например, если мы рассчитаем $F_{\text{выч}}$ по части атомов структуры, то на синтезе $\rho_{\text{разн}}$ останутся другие, «невычитенные» атомы. Практически это используют для выявления водородных атомов в органических и иных соединениях. В присутствии всех остальных, более тяжелых, атомов электронная плотность атомов водорода

мало заметна, но вычитание $F_{\text{выч.тяж}}$ оставляет только пики ρ_H (рис. 240)

$$\rho_H = \rho_{\text{поли}} - \rho_{\text{тяж}}. \quad (152)$$

Аналогичный прием используется в рентгеновской кристаллографии белков, когда разностный синтез выявляет небольшие молекулы, присоединенные к громадным молекулам белка.

Если взять в качестве $F_{\text{выч}}$ амплитуды, рассчитанные в приближении сферически-симметричного температурного фактора, то разностная плотность опишет отклонения ρ (как положительные, так и отрицательные), вызванные анизотропией колебаний атомов.

Особое значение имеет метод разностных синтезов в изучении тонких особенностей распределения электронов, обязанных химической связи между атомами. Для этого требуются максимальная прецизионность эксперимента, учет поправок (поглощение и др. — см. § 5), позволяющих уточнить $F_{\text{эксп}}$. В этом случае наиболее информативным является так называемый разностный деформационный синтез электронной плотности

$$\rho_{\text{деф}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} (F_{\text{эксп}} - F_{\text{выч}}) \exp[-2\pi i(\mathbf{rH})], \quad (153)$$

где $F_{\text{выч}}$ вычислены по f_r для сферически-симметричных изолированных атомов с учетом их позиционных x_i, y_i, z_i и анизотропных температурных $T(\mathbf{H})$ (150) параметров. Ясно, что такой синтез дает картину перераспределения электронной плотности, обусловленного химической связью, — положительные пики в местах повышения концентрации электронов, что характерно для ковалентной связи, и отрицательные пики в местах, где электронная плотность понизилась; и повышение, и понижение — по отношению к суперпозиции сферически-симметричных распределений электронной плотности

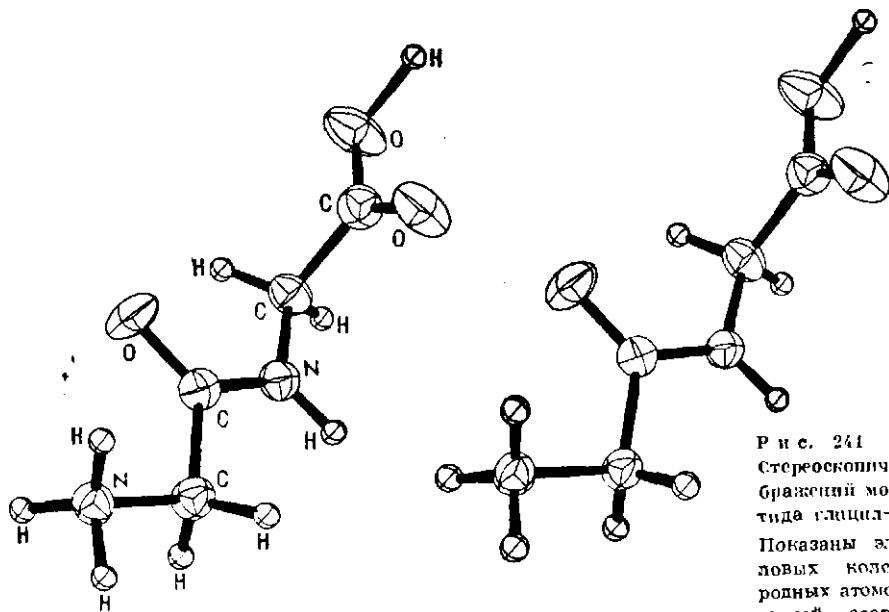


Рис. 241

Стереоскопическая пара изображений молекулы дипептида глицил-глицина

Показаны эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов. Размеры полусей соответствуют 50% вероятности нахождения атома. Водородные атомы представлены сферами радиуса 0,1 Å (Freeman *et al.*, 1972)

изолированных атомов. Такие синтезы часто строят по позиционным и температурным анизотропным параметрам атомов, полученным из нейтронографического эксперимента (где они находятся наиболее точно — см. § 9), и теоретическим f_a (14) для рентгеновских лучей. Пример разностного синтеза дан на рис. 240 (см. также т. 2, рис. 20, 28, 33).

Можно рассчитать $F_{\text{вал}}$ только на основе f_p внутренних электронных оболочек атомов, не участвующих в химической связи, подстановка таких F в (153) даст $\rho_{\text{вал}}$ — распределение валентных электронов. Такой синтез (см. т. 2, рис. 28) нагляден, но не выявляет столь тонких деталей, как $\rho_{\text{деф}}$ (153). В обоих случаях можно получить как распределение ρ в пиках, так и число входящих в них электронов.

В заключение структурного исследования производится оценка точности. Ошибка в определении координат атомов в современных исследованиях обычно составляет несколько тысячных ангстрема. В прецизионных исследованиях распределения электронной плотности ошибка в определении абсолютных значений ρ составляет $\Delta\rho \simeq 0,05 \text{ e/\AA}^3$.

Помимо координат атомов при завершении структурной расшифровки, приводят данные о длинах и углах связей, о плоскостях или прямых, аппроксимирующих расположение тех или иных атомов, иногда представляют распределение электронной плотности атомов в параметрическом виде. Рисунки распределения электронной плотности, стереопар изображения молекул (см., например, рис. 241), фрагментов структуры выполняются ЭВМ на графоопроизводителях и дисплеях.

7.11. Автоматизация структурного анализа. Рентгеноструктурный эксперимент, требующий измерения большого количества интенсивностей, весьма трудоемок. Еще большее время необходимо для расшифровки и уточнения атомной структуры. Поэтому, хотя до появления ЭВМ с помощью структурного анализа кристаллов и были получены замечательные результаты, они требовали очень большой затраты времени исследователей. Сложные же структуры практически решать было невозможно.

Появление ЭВМ полностью изменило ситуацию. Нужно отметить, что область структурного анализа кристаллов оказалась весьма подходящей для автоматизации. Действительно, экспериментальная процедура единообразна и может проводиться с помощью управляющих ЭВМ. В то же время, несмотря на отсутствие единого универсального алгоритма расшифровки структур (т. е. решения фазовой проблемы), который мог бы приводить к результату без участия исследователя, совокупность имеющихся методов позволяет практически решать любую структурную задачу. Поэтому можно говорить об автоматизации решения структур на обоих этапах, как экспериментальном, так и расчетном. ЭВМ легко справляется с огромным количеством расчетов: вычислением F , нахождением фаз, вычислением $\rho(r)$ в 10^3 – 10^6 точках путем суммирования ряда Фурье по 10^3 – $10^4 F$ и проведением наиболее длительной процедуры — уточнения структуры.

В современных комплексах программ стандартизуется организация массива F по индексам, имеются стандартные форматы для координат атомов, структурных амплитуд, распределений ρ и F , параметров ячейки. Такие комплексы открыты для пополнения любыми новыми программами. Набор программ для структурного анализа кристаллов обычно включает:

- 1) первичное обследование кристалла;
- 2) автоматизацию работы дифрактометров, в том числе расчет углов, оптимизацию измерений и т. п.;
- 3) управление автоматическим денситометром;

4) первичную обработку дифрактометрических или денситометрических данных;

5) анализ симметрии, редактирование данных, приведение к абсолютной шкале;

6) прямые методы определения фаз;

7) расшифровку функции Паттерсона;

8) метод нелокального поиска;

9) вычисление F_{hkl} , интеграла Фурье;

10) вычисление синтезов Фурье (обычных, разностных и т. д.);

11) локализацию максимумов (возможно, с алгоритмами автоматического присвоения сортности атомов), оценку точности;

12) геометрический анализ структуры (расстояния, углы, плоскости и т. д.);

13) метод наименьших квадратов (с полной матрицей; различные блок-диагональные варианты) с возможностью учета аномального рассеяния рентгеновских лучей, вторичной экстинкции, анизотропии тепловых колебаний атомов и т. д.;

14) распечатку различных таблиц, выполнение графических изображений структуры, представление ее целиком или по участкам на дисплеях; использование дисплеев для работы со сложными, в том числе подвижными, проекциями или сечениями моделей атомной структуры, заменяющими натурное моделирование;

15) процедуры, позволяющие исследователю вмешиваться в ход автоматического структурного определения на различных его этапах, например при использовании программ п. 6—8.

В структурном анализе применяются как ЭВМ с большой памятью и быстродействием, так и малые, но достаточно мощные ЭВМ, сблокированные или встроенные в дифрактометр или денситометр и проводящие и эксперимент, и многие расчеты.

8. Электронография

8.1. Специфика метода. Движение электронов описывается волновым уравнением Шредингера

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (154)$$

Здесь ψ — волновая функция, E — полная, U — потенциальная энергия. Падающая на объект волна имеет вид $\psi_0 = a \exp i(\mathbf{k}\mathbf{r})$. Если электроны ускоряются напряжением V , то $E = eV$,

$$k/2\pi = \lambda^{-1} = \sqrt{2mE}/h, \quad \lambda = \sqrt{150/V}, \quad (155)$$

где V выражено в вольтах, λ — в ангстремах. Различают дифракцию быстрых электронов (электронов высоких энергий — ДЭВЭ), когда $V \approx 50 \div 100$ кВ, и тогда $\lambda \approx 0,05$ Å, и медленных электронов (электронов низких энергий — ДЭНЭ), когда $V \approx 10 \div 300$ В, и тогда $\lambda \approx 4 \div 1$ Å. При рассеянии в каком-либо объекте $U(\mathbf{r}) = e\phi(\mathbf{r})$, где $\phi(\mathbf{r})$ — распределение электростатического потенциала.

Таким образом, «рассеивающей материей» при дифракции электронов является электростатический потенциал $\phi(\mathbf{r})$, играющий здесь такую же роль, как электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ при рассеянии рентгеновских лучей. Рассеяние электронной волны ψ_0 объектом $\phi(\mathbf{r})$ в кинематическом приближении описывается с помощью общих формул интеграла Фурье (12), атомной ампли-

туды (15), структурной амплитуды (34), (44), но в них всюду следует подставлять теперь величины потенциала $\varphi(\mathbf{r})$ и атомных факторов для электронов f_e , которые связаны с f_p соотношением (17). Точное решение уравнения Шредингера для кристалла (154) приводит к уравнениям динамической теории, на которых мы остановимся ниже.

Мы уже знаем, что электроны взаимодействуют с веществом намного сильнее, чем рентгеновские лучи (см. § 1). Основные особенности электронографического метода таковы. Дифракция электронов происходит в тонких слоях вещества толщиной 10^{-7} — 10^{-5} см. Зависимость f_e от атомного номера рассеивающих атомов слабее, чем в рентгенографии, $f_e \sim Z^{1/2}$. Исследование производится в высоком вакууме.

Рассеяние электронов на потенциале $\varphi(\mathbf{r})$ дает возможность из экспериментальных структурных амплитуд $\Phi_{\mathbf{H}}$ электронов получать путем построения рядов Фурье это распределение:

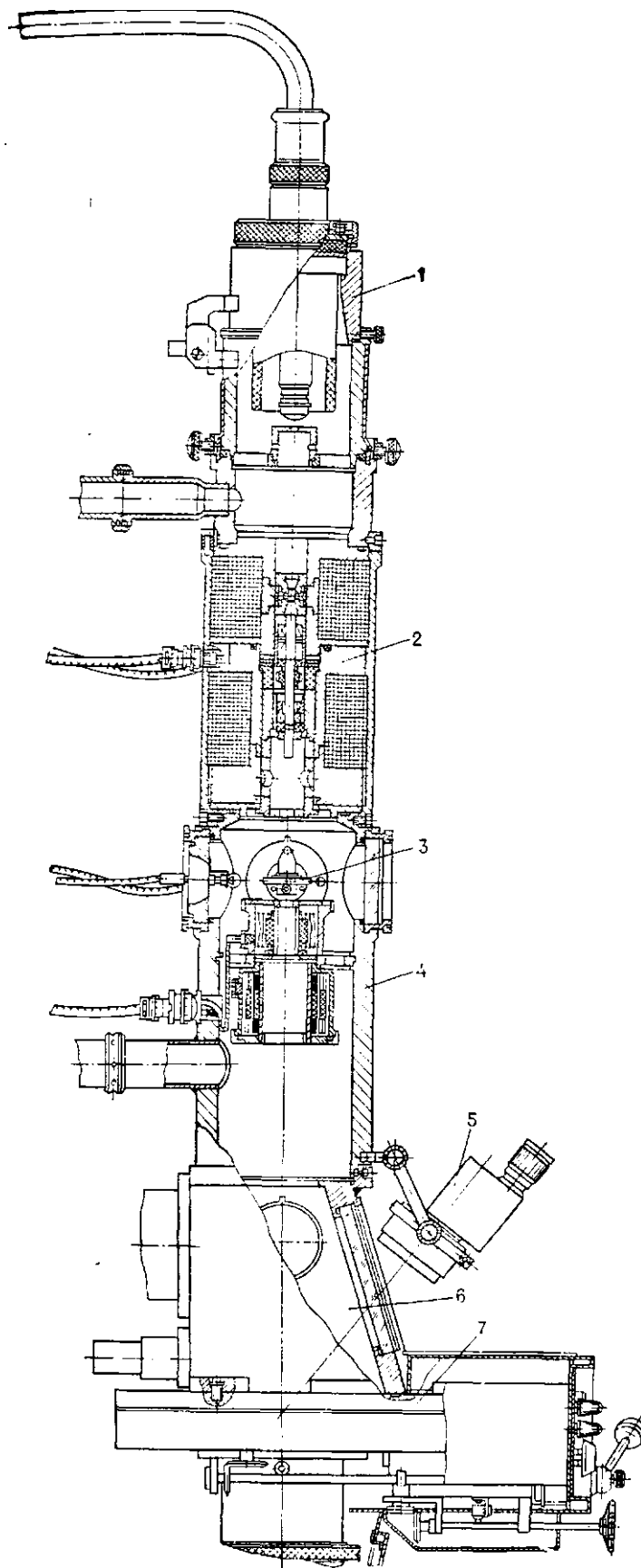
$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} \Phi_{\mathbf{H}} \exp[-2\pi i(\mathbf{rH})]. \quad (156)$$

Потенциал кристалла представляет собой, как и электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, всюду положительную трехмерно-периодическую функцию, максимумы пиков потенциала определяются положением ядер атомов. Соответствующей нормировкой можно выразить $\varphi(\mathbf{r})$ в вольтах. Вследствие относительно более слабой зависимости от атомного номера пики легких атомов в присутствии тяжелых в электронографии выявляются лучше, чем при рентгеновской дифракции. Это используется, например, для обнаружения атомов водорода в органических соединениях, углерода в карбидах металлов и т. п. Определение высот пиков позволяет оценивать ионизацию атомов, а в случае дефектных структур вычислять процент заселенности той или иной позиции.

8.2. Экспериментальная техника. Принципиальная схема электронографа ДЭВЭ дана на рис. 242. Электроны ускоряются в электронной пушке напряжением 50—100 кВ, проходят через диафрагмы, фокусируются магнитной линзой, рассеиваются образцом, находящимся на кристаллодержателе, который позволяет перемещать и поворачивать объект в пучке. Сечение пучка на образце — около 0,2 мм². Углы рассеяния не превышают 3—5°. Расстояние образец — экран L составляет обычно 500—700 мм. Дифракция наблюдается визуально на флюоресцирующем экране, который при съемке заменяется фотопластинкой. Экспозиции составляют несколько секунд. Возможна и электрическая регистрация счетчиком или фарадеевым цилиндром. В специальных приборах для изучения энергетического распределения рассеянных электронов и, в особенности, для удаления неупруго рассеянных электронов после их прохождения через образец применяют противополо.

Электронограф как прибор весьма близок к электронному микроскопу, в котором, однако, рассеянные пучки далее собираются в изображение электронной оптикой. Комбинация обоих методов дает богатые возможности параллельного наблюдения изображения рассеивающего участка и дифракции от него (микродифракция), формирования изображения из дифракционных пучков и т. п. Почти в каждом современном электронном микроскопе предусмотрена возможность электронографических исследований.

Препараты при исследовании на прохождении наносятся на тончайшую (до 10^{-7} см) органическую или угольную подложку из раствора или суспензии. Они могут быть поликристаллическими, текстурированными или монокристаллическими. Последние приготавливаются, как правило, конденсацией того или иного соединения в вакууме на скол ориентирующего



Р и с. 242

Схема колонный электронс-
графа

1 — электронная пушка; 2 —
блок электромагнитных
линз; 3 — столики для об-
разцов; 4 — камера; 5 —
микроскоп для рассматри-
вания изображения на эк-
ране; 6 — тубус; 7 — фото-
камера

Рис. 243

К расчету электрограмм

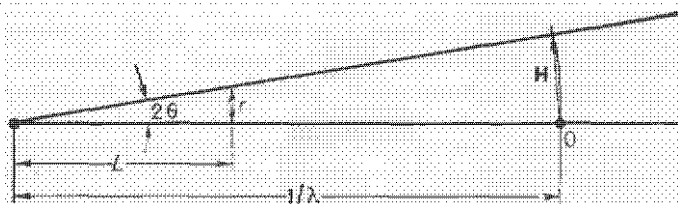
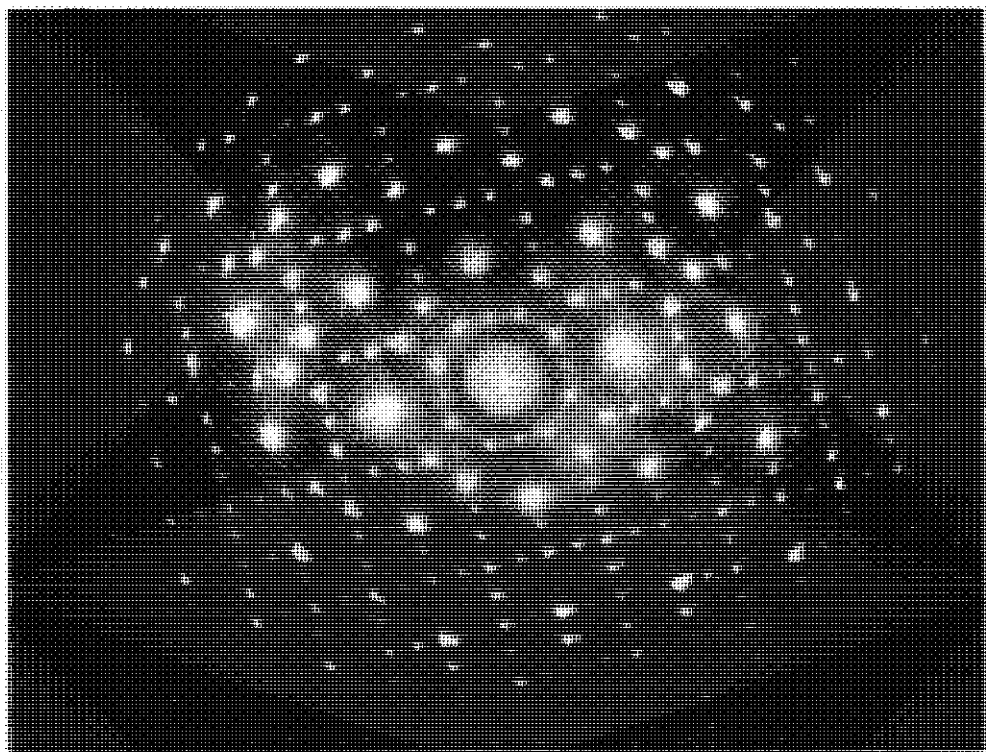


Рис. 244

Точечная электрограмма
от мозаичного кристалла
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ускоряющее на-
пряжение 60 кВ, $L = 700$ мм)

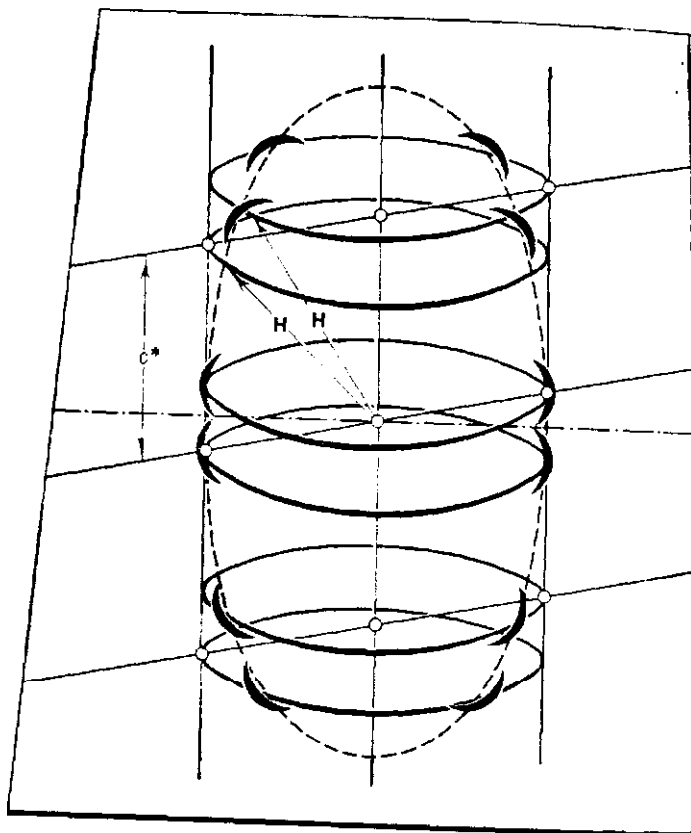


монокристалла (NaCl , CaF_2 или другого), обычно подогреваемого, и затем переносится на подложку. Другие методы основаны на утоньшении образцов путем травления.

При съемке на отражение исследуются массивные образцы, падающий пучок направляют почти параллельно поверхности, и он, проникая на очень небольшую глубину или проходя через микровыступы поверхности, испытывает дифракцию. В этом случае наблюдается только половина дифракционного поля. Имеются приборы с ускоряющим напряжением до нескольких сотен киловольт, что открывает ряд дополнительных возможностей.

В электрографии молекул (см. рис. 202, г) пучок электронов направляют на выпускаемую из сопла тонкую струю исследуемого газа или пара.

8.3. Определение структур. Малая длина волны быстрых электронов (0,05 Å) значительно упрощает геометрическую теорию электрограмм. Радиус сферы Эвальда велик, эта сфера практически вырождается в плоскость



Р и с. 246
К образованию интерференционных кривых — эллипсов на электронограммах от текстур

где L — расстояние препарат — фотопластинка. $L\lambda$ — параметр прибора. Другими словами, сечение обратной решетки непосредственно представлено на электронограмме в масштабе $L\lambda$. Выражение (157) получается из формулы Брэгга — Вульфа (3) в приближении $\sin \theta \approx \theta$, так как углы рассеяния электронов не превышают 5° .

Электронограммы от монокристалла (рис. 244, 245) выявляют, таким образом, соответствующую ориентации образца зону отражений, т. е. одну плоскость обратной решетки, проходящую через узел 000; поворотом образца можно выводить в отражающее положение другие плоскости. Одновременному выявлению всех рефлексов зоны способствует, кроме малости λ , мозаичность (некоторый угловой разброс) блоков «монокристалльного» образца. По точечным электронограммам легко определяются ячейка и лауэвская симметрия кристалла.

Большое распространение в электронографии получили электронограммы от текстур. При осаждении кристалликов на плоскую подложку они часто ориентируются какой-либо определенной, хорошо развитой гранью параллельно подложке, но азимутальная ориентация оказывается произвольной. Это эквивалентно вращению обратной решетки вокруг ее оси, перпендикулярной той грани, которая параллельна подложке. Обозначим эту ось c^* . Параллельно ей в обратной решетке располагаются узловые прямые, на которых находятся узлы с постоянными h и k и переменным l . При упомянутом «вращении» узлы превращаются в кольца, лежащие на коаксиальных цилиндрах (рис. 246). Если препарат наклонен к пучку, то сечение такой системы

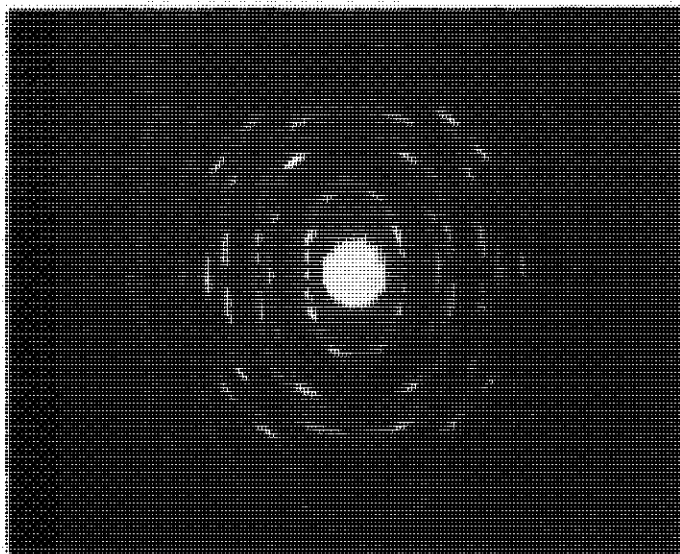
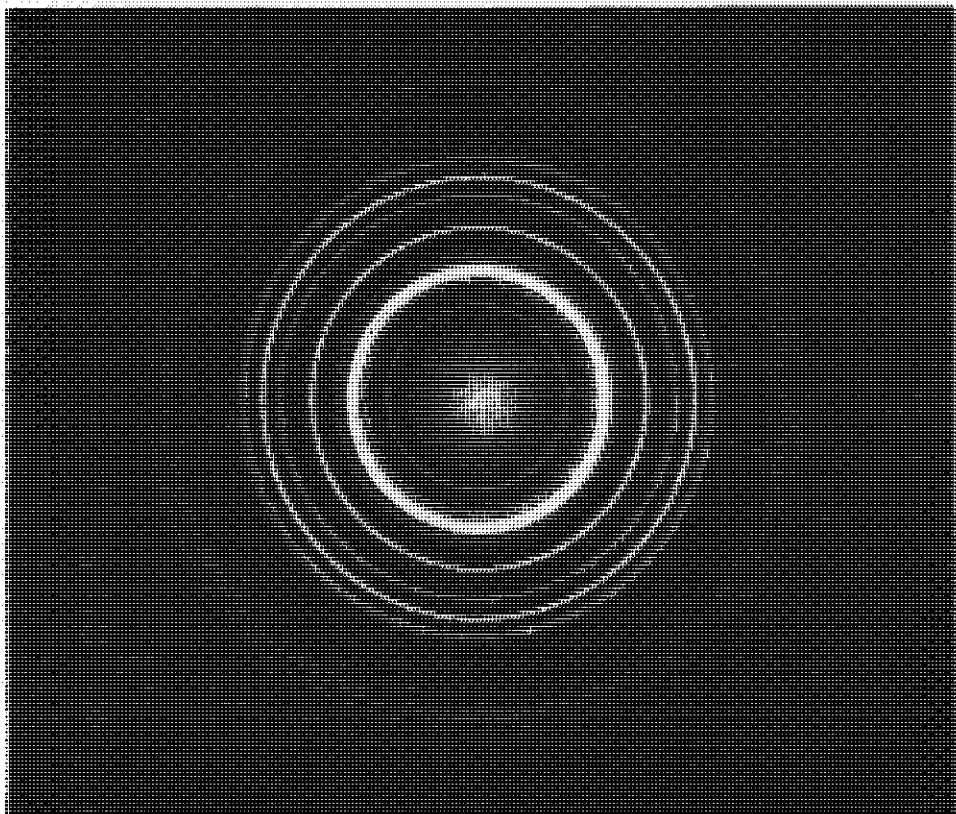


Рис. 117

Электроннографический снимок тонкого среза кристаллического вещества. В центре виден центр дифракции, вокруг него — дифракционные пятна. Масштаб — 100 мкм (1977)

Рис. 118

Электроннографический снимок тонкого среза кристаллического вещества. В центре виден центр дифракции, вокруг него — дифракционные пятна. Масштаб — 100 мкм (1977)



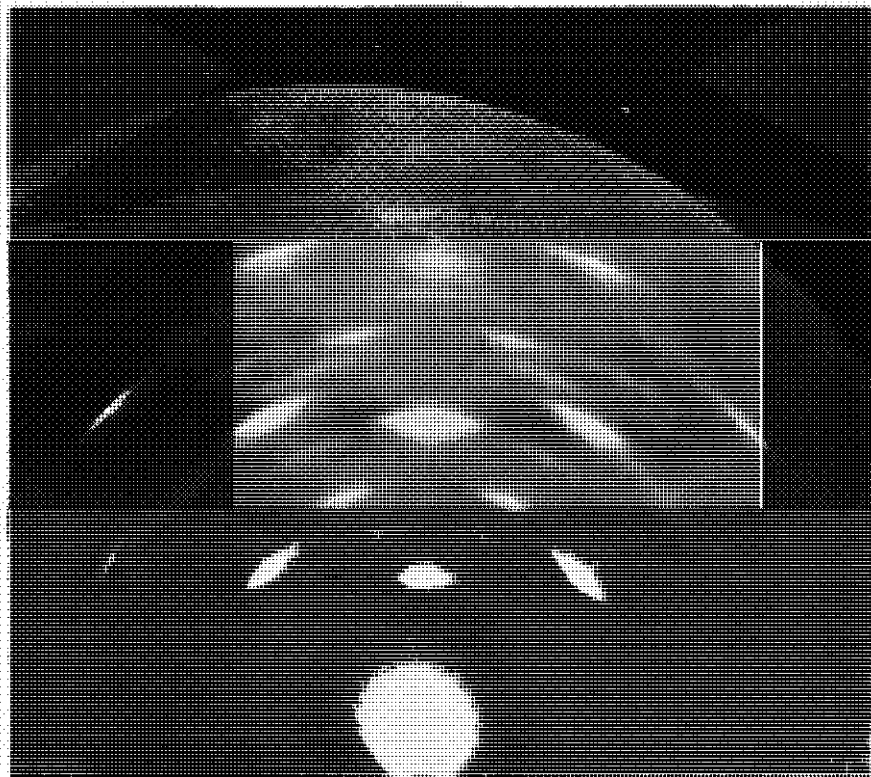


Рис. 214

Электроннограмма на отражение от мозаичной пленки серебра

Слабые дополнительные рефлексы указывают на присутствие в образце Ag_2O

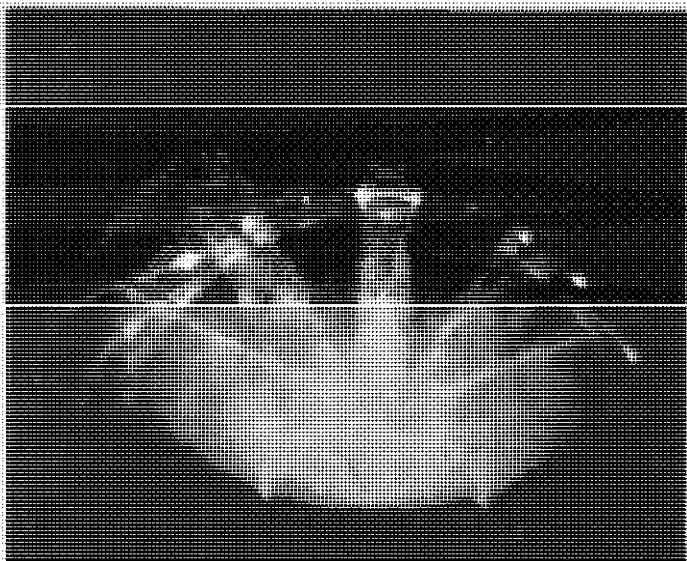


Рис. 256

Электроннограмма на отражение от монокристалла германия

Вследствие высокого совершенства структуры рассеяние имеет динамический характер. На дифракционной картине четко выявлены винтовые линии и полосы (В. П. Васильев)

дает группы рефлексов, расположенных по эллипсам, которые являются наиболее характерными интерференционными кривыми электронограмм от текстур (рис. 247). Если решетка ортогональная, то все узлы с постоянным l располагаются в слоевых плоскостях, и на электронограммах им соответствуют слоевые линии. Разработана полная теория индирования электронограмм косых текстур от кристаллов любых сингоний, определения по ним элементарной ячейки на основании измерения r рефлексов или малой полуоси эллипса и высот рефлексов над нулевой слоевой линией и т. п.

Электронограммы от поликристаллических образцов аналогичны дебаеграммам (рис. 248). Они представляют собой систему колец, но расшифровка их более проста из-за справедливости соотношения (157). Электронограммы на отражение (рис. 249, 250) используются главным образом для диагностики фазового состава и совершенства структуры поверхностей и эпитаксиальных пленок.

По снимкам аморфных веществ в прохождение (рис. 251), представляющим собой набор нескольких диффузных колец, делают заключение о ближнем порядке в их структуре. Электронограммы газов или паров (рис. 202, 2) позволяют определять строение молекул.

Интенсивности I_n отражений от кристалла определяются квадратом величины структурной амплитуды, вычисляемой аналогично (44) как

$$\Phi_{hkl} = \sum f_{j\sigma} \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (158)$$

где $f_{j\sigma}$ — атомный фактор для электронов с температурной поправкой (см. (23)).

Вследствие сильного взаимодействия электронов с веществом в электронографии уже при сравнительно малых толщинах A кристаллов наблюдается переход от кинематического к динамическому рассеянию. Оценку области

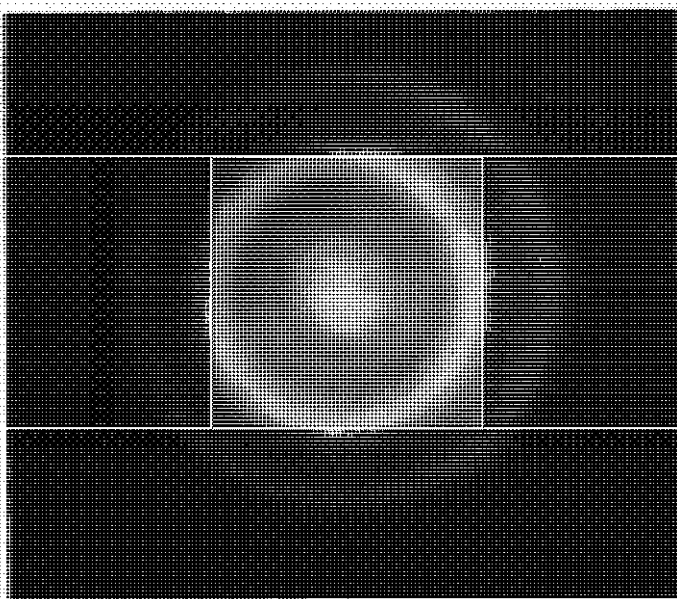


Рис. 251
Электронограмма от аморфной пленки CuSbSe_2 (Р. М. Имамю)

применимости кинематической теории дает соотношение

$$A = \lambda \frac{|\bar{\Phi}|}{\Omega} A \leq 1, \quad (159)$$

аналогичное таковому для рентгеновских лучей (62). Здесь $\bar{\Phi}$ — среднее абсолютное значение Φ_n (158).

Оценки показывают, что для не очень сложных структур из атомов со средними Z $A \approx 300 \div 500$ Å, для простых структур из тяжелых атомов $A \approx 100$ Å. Поскольку в электронографии образцы имеют толщины того же порядка, то динамические эффекты в ней выступают чаще, чем в рентгенографии. Формула интегральной интенсивности для монокристалльных мозаичных пленок и текстур имеет вид, аналогичный формуле (60) для рентгеновских лучей:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_{hkl}}{\Omega} \right|^2 \mathcal{L}, \quad (160)$$

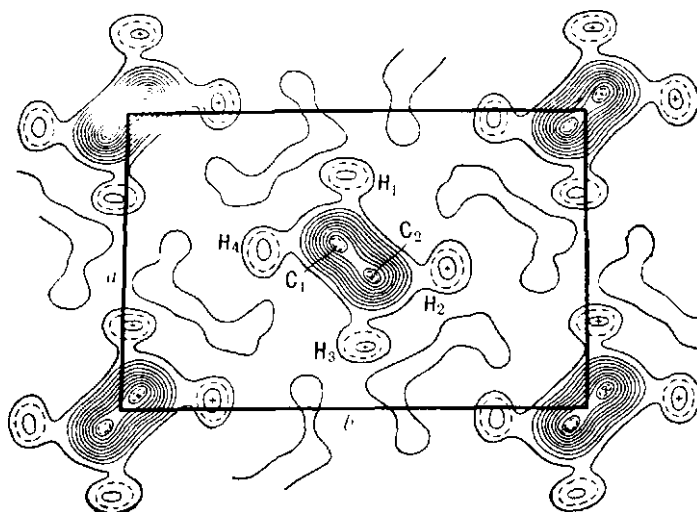
$$\mathcal{L}_m = A \frac{d_n}{\alpha}, \quad \mathcal{L}_t = \frac{A \lambda p}{2\pi R' \sin \varphi}, \quad (161)$$

где S — облучаемая площадь образца; $\mathcal{L}$ — множитель, учитывающий его строение ($\mathcal{L}_m$ — для мозаичных монокристаллов, $\mathcal{L}_t$ — для текстур); A — толщина образца; α — средний угловой разброс блоков мозаики; R' — горизонтальная координата рефлекса на электронограмме от текстур; φ — угол наклона прецарата; p — фактор повторяемости для метода текстур (число узлов, сливающихся в кольце).

Определение интенсивности производится по шкале почернений, по снимкам с кратными экспозициями или микрофотометрически. Иногда толщины кристалликов A в образцах больше, чем это дается условием (159) применимости кинематической теории. В случае динамического рассеяния в мозаичном монокристалле или текстуре $I_{hkl} \sim |\Phi_{hkl}|$, т. е. интенсивность пропорциональна первой степени структурной амплитуды. Нередко рассеяние носит промежуточный характер. Степень «динамичности» рассеяния можно оценить путем сравнения кривых спада средней интенсивности $I(\sin \theta/\lambda)$ и Σf_z или Σf_z^2 в том же угловом интервале. Вводя соответствующие поправки, и в этом случае получают значения $|\Phi_{hkl}|$ из I_{hkl} , о чем мы подробнее скажем ниже.

Основной путь структурного анализа — построение Φ^2 -рядов, их расщепление и последующее построение синтезов Фурье потенциала (156) (рис. 252). В электронографии применимы и прямые методы определения фаз.

Описанная выше специфика метода позволяет использовать его при исследовании ряда важных классов объектов, в том числе встречающихся только в высокодисперсном состоянии и поэтому малодоступных для рентгеновского метода. Электронографически изучены структуры многих слоистых ионных решеток, кристаллогидратов и гидроокисей, органических и неорганических соединений, содержащих атомы водорода. Широко применяется электронография при анализе слоистых силикатов и, в частности, глинистых минералов. Техника конденсации в вакууме оказалась удобной для изучения структуры различных фаз в двух- и многокомпонентных системах (карбиды и нитриды некоторых металлов, полупроводниковые соединения элементов III, IV, V групп и ряд других). В результате электронографического структурного анализа были получены интересные результаты в изучении строения полимеров, аморфных тел и жидкостей. Большой специальной областью является электронография молекул в парах и газах.



Р и с. 252

Синтез Фурье потенциала структуры парафина (проекция вдоль оси c)

Линии проведены через равные значения потенциала. В сильные пики проектируются атомы углерода, в слабые — атомы водорода

8.4. Динамическое рассеяние электронов. Мы уже говорили о том, что в мозаичных монокристаллических пленках или текстурах нередко происходит динамическое рассеяние электронов. Рассеяние в крупных совершенных монокристаллах может получить адекватное описание только в рамках динамической теории. При динамическом рассеянии все волны, как падающая, так и дифрагированные, взаимодействуют между собой с обменом энергией. При этом, кроме упругого рассеяния, возникает сильно выраженное неупругое когерентное и некогерентное рассеяние электронов.

Для динамического рассеяния электронов в совершенном кристалле как в методе прохождения, так и отражения по мере возрастания пути электронов в образце характерны следующие эффекты: сначала усиление отражений и относительная нивелировка интенсивностей, обязанная многократному рассеянию, далее возрастание эффектов неупругого рассеяния, вызывающее ослабление и перекачку интенсивности в общий фон, появление специфических экстинкционных линий и полос, так называемых кипучи-линий, которые связаны с расположением отражающих плоскостей кристалла (см. рис. 250).

Основы динамической теории были заложены работами Бете, который рассматривал решение уравнения Шредингера (154) для ψ в той же форме, как (67), с тем отличием, что в данном случае мы имеем скалярные волны.

Можно решать задачу в двухволновом приближении, рассматривая взаимодействие падающей и одной сильной рассеянной волн. Оно является несколько менее строгим, чем в рентгенографии, поскольку выродившаяся в плоскость сфера Эвальда может пересекать многие узлы обратной решетки или проходить вблизи них. В двухволновом приближении аналогично (69)

$$(K^2 - k_0^2)\psi_0 + v_H\psi_H = 0, \quad v_H\psi_0 + (K^2 - k_H^2)\psi_H = 0, \quad (162)$$

где

$$k_0 = k + v_0/2k, \quad k = \sqrt{2meE}/\hbar, \quad v_H = 4\pi|\Phi_H|/\Omega. \quad (163)$$

Волновое поле в прозрачном кристалле обнаруживает периодическое изменение значений волновых функций ψ_0 и ψ_H с глубиной проникновения. Дифракционные максимумы для электронов имеют полуширину порядка

угловых минут, в то время как для рентгеновских лучей она $\sim 10''$ и менее. Интегральная интенсивность оказывается пропорциональной $|\Phi|$.

Эффекты динамического рассеяния сказываются в структурной электрографии в возрастающей степени при переходе от съемки поликристалла к съемке мозаичного кристалла. Наиболее существенно здесь влияние экстинкции, т. е. ослабления сильных отражений (и их высших порядков) сравнительно со значениями, даваемыми кинематической теорией.

Формула интенсивности при динамическом рассеянии в двухволновом приближении такова (ср. (160)):

$$\frac{I_H}{I_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_H}{\Omega} \right|^2 R(\mathcal{A}) \mathcal{L}, \quad R(\mathcal{A}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} J_0(2x) dx. \quad (164)$$

Величина $\mathcal{A}$ определяется по (159), $\mathcal{L}$ — по (161); J_0 — функция Бесселя нулевого порядка; эта формула аналогична формуле (74). Обычно используется график функции динамической поправки $R(\mathcal{A})$, по которому находится значение $\mathcal{A}$, отвечающее наилучшей сходимости экспериментальных и вычисленных интенсивностей. При учете экстинкции в нескольких сильных отражениях окончательные значения $R(\mathcal{A})$ выбираются для усредненной величины $\mathcal{A}$.

Во втором приближении Бете вместо величин $v_H = 4\pi |\Phi_H| / \Omega$ с экспериментом сопоставляются величины

$$u_H = v_H - \sum_{g \neq 0, H} \frac{v_g v_{H-g}}{k^2 - k_g^2}. \quad (165)$$

Необходимость внесения указанных поправок зависит фактически как от точности измерения экспериментальных интенсивностей, так и от степени сложности структуры.

Более строгим является многоволновое решение уравнения (154). Оно требует учета матрицы рассеяния M , интенсивность отраженной волны выражается формулой

$$I_H = \left| \left[\exp i \frac{A}{2\kappa} M \right]_{H0} \right|^2. \quad (166)$$

Диагональные компоненты M определяются отклонением от точного значения угла Брэгга для всех возможных отражений, при установке кристалла в отражающее положение для отражения H .

Недиагональные компоненты матрицы образованы потенциалами взаимодействия $v_{HH'}$ любых двух отражений ($H \neq H'$), включая нулевое.

Уравнения динамической теории можно получить и в форме, близкой к теории Дарвина.

Разработана полуфеноменологическая теория неупругого рассеяния, как некогерентного, в виде общего сильного фона, так и когерентного, в виде кикучи-линий, полос и огибающих.

Экспериментальное исследование дифракции электронов на монокристаллах часто осуществляется в электронных микроскопах, где используются различные возможности, даваемые электронной оптикой. Так, в методе сходящегося электронного пучка, или изогнутого кристалла, можно наблюдать картины, в которых распределения контуров экстинкции и другие их особенности позволяют определять точечную симметрию кристаллов, а также

пространственную группу. Подобные исследования составили фундамент новой области, называемой дифракционной электронной микроскопией.

8.5. Дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ). Поскольку на поверхности кристалла происходит обрыв периодического потенциала решетки, расположение атомов на поверхности в принципе может отличаться от их расположения в объеме. Иными словами, структура тонкого поверхностного слоя может не совпадать со структурой остальной части кристалла. Между тем поверхность кристалла играет важную роль в таких процессах, как электронная и ионная эмиссия, адсорбция и катализ, зарождение новой фазы и диффузия (при эпитаксии), окисление и т. п. На поверхности могут упорядоченно конденсироваться атомы газов. Проникающая способность электронов с энергией 10—300 эв — порядка нескольких атомных плоскостей. Поэтому ДЭНЭ является эффективным методом исследования поверхностей кристаллов: расположения на ней атомов, характера их тепловых колебаний и т. д.

В электронограммах для ДЭНЭ начальный пучок падает нормально или под углом $\sim 45^\circ$ к поверхности образца. Исследование проводится в вакууме 10^{-10} — 10^{-12} мм рт. ст. Упруго рассеянные лучи, образующие дифракционную картину, дают информацию о структуре нескольких слоев, близлежащих к поверхности, а в пределе — о структуре монокристаллического поверхностного слоя.

Геометрия электронограмм в первом приближении определяется двумерной поверхностной решеткой. Ряд заключений можно сделать и из интенсивностей отражений. Однако однозначная интерпретация электронограмм сильно затруднена многократным рассеянием электронов. Дополнительные сведения об энергетическом спектре, химическом составе и валентных состояниях дает оже-спектроскопия рассеянных электронов.

Метод электронной оже-спектроскопии основан на том, что энергетический спектр оже-электронов (т. е. электронов, возбуждаемых с внутренних оболочек атомов), испускаемых с поверхности образца при падении на нее первичного пучка электронов ($E = 3 \div 10$ эв), зависит от природы или сорта атомов, находящихся на поверхности. Современные установки для ДЭНЭ обычно содержат оже-спектрометры. Чувствительность метода достаточно высока. С его помощью можно зафиксировать наличие до одного атома из ста в монослой посторонних атомов на той или иной поверхности. Если нужно получить данные о распределении примесей на глубине образца, то прибегают к последовательному распылению его поверхности с помощью ионной пушки.

В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию структуры атомарно-чистых поверхностей различных кристаллов (Ge, Si, CdS, GaAs, W, Mo, Au, Pb, NaCl и т. д.), адсорбированных слоев, начальных стадий роста эпитаксиальных пленок и т. д.

Наиболее интересный результат такого рода исследований полупроводников заключается в том, что в процессе отжига происходит изменение или реконструкция структуры поверхности, так что в итоге образуется та или иная сверхструктура. Предполагается, что в процессе этой реконструкции уменьшается свободная поверхностная энергия и «захлопываются» свободные химические связи.

На рис. 253 представлены дифракционные картины электронов с энергиями 22 эв от поверхности (100) GaP после очистки высокотемпературным нагревом в вакууме. Анализ дифракционных картин электронов низкой энергии показывает, что прогрев поверхности (100) GaP в вакууме при тем-

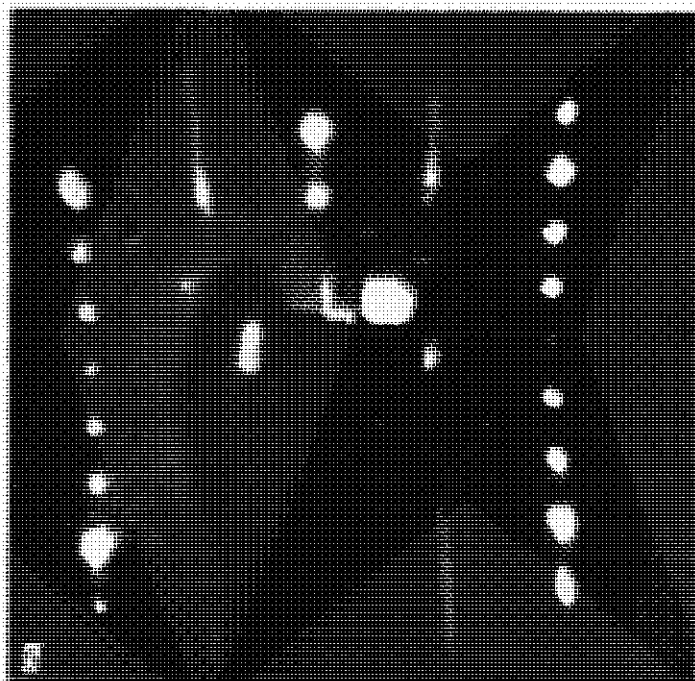


Рис. 253

Дифракционные картины
электронного луча на поверхности
кристалла германия (электронный пучок
22 кВ) на поверхности (111)
GaP

a — дифракционная картина
при 10 кВ

b — дифракционная картина
при 10 кВ (a, b)
Германий

температуре 600° С приводит к образованию атомной поверхности структуры (100) GaP (так называемый тип 2×4) (рис. 253, б). С повышением температуры нагревания до 630° С на (100) GaP наблюдается фазовый переход с образованием новой атомной поверхностной структуры (100) GaP (тип 4×4) (рис. 253, а).

На электронограммах от граней (100) ионных кристаллов (NaCl, LiF, KCl), а также полупроводников типа PbS сверхструктурных отражений не наблюдается, т. е. структура поверхности соответствует структуре объема. Такое соответствие имеет место и для металлических кристаллов (за исключением Pt и Au, где образуется сверхструктура, 1×5).

При адсорбции газов наблюдается беспорядочное или упорядоченное расположение их атомов или молекул на поверхности в зависимости от природы газа и степени покрытия им поверхности.

9. Нейтронография. мессбауэрография и рассеяние ядерных частиц в кристаллах

9.1. Принципы и техника нейтронографического метода. Нейтрон — тяжелая частица с массой 1,009 дальтона, спином $1/2$, магнитным моментом —1,91319 ядерного магнетона. При дифракции нейтронов реализуются волновые свойства этих частиц.

Для осуществления нейтронографических исследований необходимы мощные источники нейтронов. Ими служат высокопоточные ядерные реакторы на медленных нейтронах, могут быть также использованы импульсные реакторы. В ядерных реакторах нейтроны находятся в тепловом равновесии с атомами замедлителя. Согласно формуле де Бройля длина волны определяется соотношением

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}, \quad (167)$$

где m — масса нейтрона, v — его скорость, h , k — постоянные Планка и Больцмана, T — абсолютная температура. Спектр выпускаемого из канала реактора пучка вследствие максвелловского распределения скоростей является непрерывным — «белым», его максимум при 100° С соответствует $\lambda \approx 1,3$ Å.

В случае необходимости использования нейтронов с большими длинами волн (5—30 Å) весь спектр может быть сдвинут по энергиям путем пропускания нейтронов реактора через фильтры-замедлители. В качестве последних можно применять камеры, заполненные жидким гелием, водородом или другим замедлителем (например, бериллием), охлажденным до гелиевых температур.

В современных исследовательских реакторах в активной зоне создается поток тепловых нейтронов порядка 10^{15} см² · сек⁻¹. Однако коллимированный поток монохроматических нейтронов, который попадает на образец, имеет существенно меньшую интенсивность. На рис. 254 приведена схема установки для нейтронографических исследований. Пучок нейтронов с «белым» спектром проходит через защиту реактора по каналу, на выходе из которого устанавливается монохроматор. В канале производится первичная коллимация. Монохроматорами обычно служат крупные монокристаллы Si, Zn, Pb или других металлов или пластины пирографита. Интенсивность полученного монохроматического пучка сильно зависит от качеств монохроматора (его отражающей способности, мозаичности и др.), а также от задан-

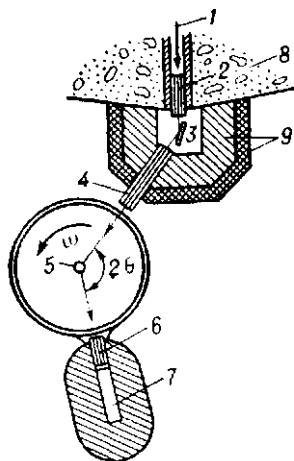
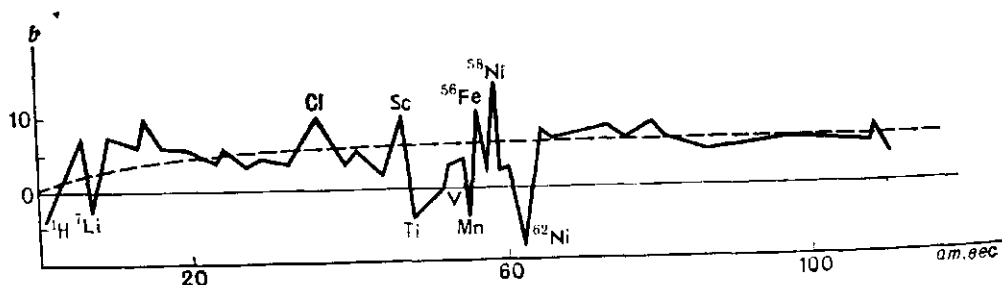


Рис. 254
Схема нейтронного дифрактометра

- 1 — пучок нейтронов из реактора;
- 2 — первичный коллиматор;
- 3 — монохроматор;
- 4 — вторичный коллиматор;
- 5 — образец;
- 6 — коллиматор перед детектором;
- 7 — детектор нейтронов;
- 8 — защита реактора;
- 9 — защита от нейтронов и γ -излучения

Рис. 255
Зависимость амплитуды когерентного ядерного рассеяния нейтронов от атомного веса элементов

Штриховая линия — рассеяние на ядерном потенциале (Васон, 1962)



ной коллимации, и в хороших установках поток нейтронов составляет $10^7 - 10^8 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Дифрактометрические устройства схожи по принципу и конструкции с рентгеновскими, но размеры установок обычно больше, так как детектор должен иметь мощную радиационную защиту. В качестве детектора обычно применяются пропорциональные газовые счетчики, наполненные ^3He или $^{10}\text{BF}_3$. Для поликристаллических образцов достаточно иметь однокружной дифрактометр, для монокристаллов наиболее удобной является четырехкружная схема. Приборы либо полностью автоматизируются, либо управляются дистанционно. В случае необходимости используются различные приставки: для охлаждения и нагрева образцов, их намагничивания, всестороннего сжатия и т. п. Ввиду меньшего, чем в рентгенографии, начального потока частиц и меньшего сечения рассеяния нейтронов исследуемые объекты имеют линейные размеры несколько миллиметров. Возможно использование дифракции нейтронов в полихроматическом варианте аналогично методу Лауэ в рентгенографии. Тогда при неподвижном детекторе и вращающемся кристалле отраженные пучки нейтронов с различными λ можно различить по их скорости, используя измерения времени пролета нейтронов через соответствующие устройства.

Мы уже знакомы с характером взаимодействия нейтронов с веществом (см. § 1). Ядерное взаимодействие описывается амплитудами ядерного рассеяния b , имеющими величину порядка 10^{-12} см и измеряемыми в единицах ферми f ($f = 10^{-13} \text{ см}$). Величины b немонотонно зависят от атомного номера Z (рис. 255). Изотопы одного элемента имеют отличающиеся значения b , для некоторых изотопов вследствие наличия резонансных уровней у их ядер величина b отрицательна (чего нет ни в рентгенографии, ни в электрографии). Так, для водорода ^1H $b = -3,74$, дейтерия ^2D $b = +6,67$, углерода ^{12}C $b = +6,6$, азота ^{14}N $b = +9,4$, марганца ^{55}Mn $b = -3,7f$. Вследствие малости размеров ядер (10^{-13} см)

по сравнению с длиной волны $\lambda \sim 10^{-8}$ см значения b не спадают с увеличением угла рассеяния, т. е. постоянны для всех $\sin \theta/\lambda$. Атомы или ионы, обладающие ненулевым спином и (или) орбитальным магнитным моментом, обнаруживают добавочное взаимодействие с магнитным моментом нейтрона, которое по величине того же порядка, что и ядерное. Атомная амплитуда f_m магнитного рассеяния зависит от формы соответствующей электронной оболочки и уменьшается с увеличением $\sin \theta/\lambda$. Температурный фактор учитывается так же, как в рентгенографии (22)–(27). Кроме того, имеют место эффекты поглощения, неупругого когерентного и некогерентного рассеяния.

Структурная амплитуда когерентного упругого рассеяния кристаллом имеет, таким образом, вид

$$F_{\text{вн}} = \sum_{j=1}^N [b_j f_T(\mathbf{H}) + f_{j\text{мт}}(\mathbf{H})] \exp 2\pi i (\mathbf{r}_j \mathbf{H}), \quad (168)$$

где $f_{j\text{мт}}$ относится только к магнитно-рассеивающим атомам, если они есть в структуре. Формулы интегральной интенсивности сходны с (77), (103), $I \sim |F_{\text{вн}}|^2$.

9.2. Изучение атомной структуры. В большинстве случаев нейтронография используется как метод уточнения или получения дополнительных сведений о структурах, изученных рентгенографически. Часто исследование ведется параллельно с рентгенографическим, и, таким образом, сведения о ячейке, симметрии и о размещении большинства атомов уже имеются. Тогда расчет фаз (46) позволяет строить синтез Фурье ядерной плотности

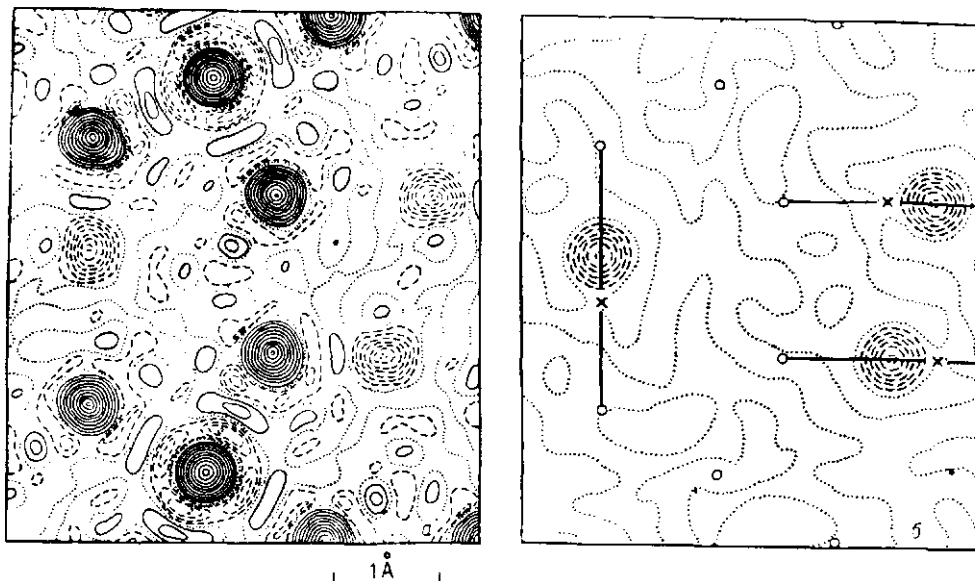
$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} F_{\text{вн}} \exp [-2\pi i (\mathbf{r} \mathbf{H})]. \quad (169)$$

Пики его в отсутствие магнитного рассеяния дают среднее во времени распределение ядер, обязанное тепловому движению, высоты пиков пропорциональны амплитудам рассеяния b соответствующих ядер, и если b отрицательна, то и пик отрицателен, т. е. выявляется как «провал» на синтезе Фурье (рис. 256). Для уточнения положений ядер используются разностные синтезы, а также метод наименьших квадратов в варианте с анизотропным температурным фактором. Для последнего метода нейтронографические данные особенно удобны, поскольку, как мы указывали, величины b постоянны, и спад интенсивностей обязан только тепловому движению.

Возможности структурной нейтронографии основаны на описанных ранее особенностях ядерных амплитуд b . Это, во-первых, наилучшая по сравнению с рентгенографией возможность определения положения легких атомов в присутствии тяжелых. Показательным является выявление атомов водорода в кристаллах различных модификаций льда, кристаллогидратах, сегнетоэлектриках и других соединениях. При этом можно замещать полностью или частично атомы водорода дейтерием, что дает дополнительные сведения. В соответствии со знаком амплитуды рассеяния на синтезах пики H отрицательны, а D — положительные.

Так были изучены различные модификации обычного и тяжелого льда, ряд кристаллогидратов, многие органические и неорганические соединения, в том числе гидриды металлов, водородсодержащие сегнетоэлектрики, фазовые переходы в них (рис. 257, 258). Другие примеры исследованных структур с резко различающимися по атомным номерам Z атомами — нитриды, карбиды, окислы тяжелых металлов и т. д.

Другое преимущество нейтронографии заключается в возможности исследования структур, содержащих атомы с близкими Z , почти неразличимые



Р и с. 256

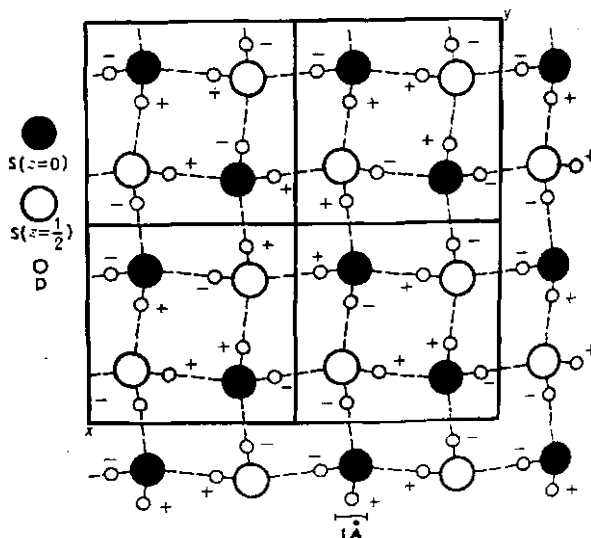
Структура K_2HPO_4 в сегнето-электрическом состоянии при -180°C

- а — проекция Фурье ядерной плотности на плоскость (001);
б — проекция разностного синтеза, на которой отчетливо видны атомы Н (при перемене знака внешнего электрического поля атомы Н смещаются в положения, отмеченные крестиками) (Bacon, Fease, 1955)

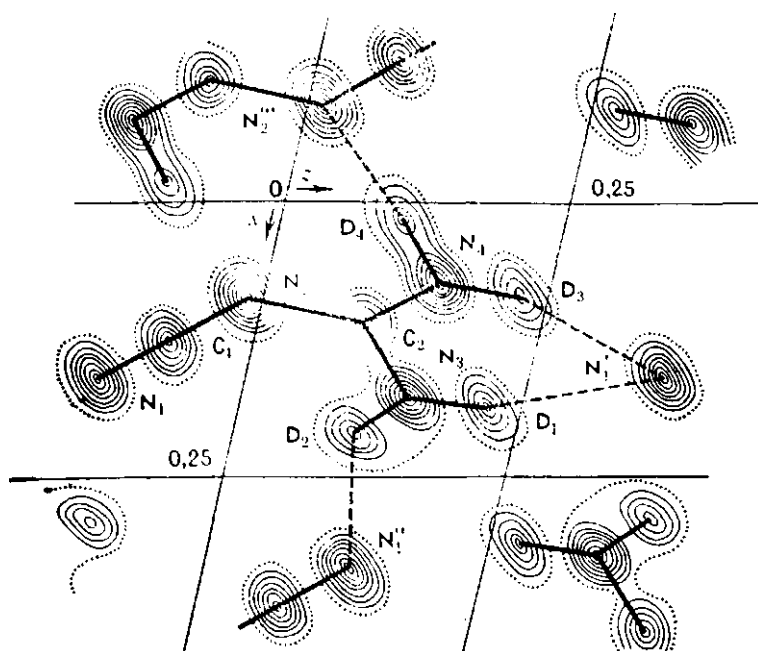
Р и с. 257

Схема структуры твердого D_2S при 102°K

Проекция на плоскость (001). Штриховые линии — водородные связи, образующие зигзагообразные цепи, параллельные осям [100] и [010] (Sandor, Ogunade, 1969)



рентгенографически. Примером могут служить сплавы элементов Fe, Ni, Co, Cr и т. п. или их соединения, например феррошпинели и другие сложные окислы, окислы и силикаты с Mg, Al и т. п. Амплитуды b для таких атомов или каких-либо изотопов различаются достаточно сильно, чтобы определить индивидуальные положения этих атомов. Различие b для изотопов данного элемента позволяет ставить задачи исследования распределения и упорядочения изотопных ядер в кристаллических структурах.



Р и с. 258

Проекция ядерной плотности кристаллической структуры дейтерированного [дицианди- амида] $C_2N_4D_4$

Пунктирные линии соединяют атомы, связанные водородной связью. Асимметрия форм пиков обусловлена анизотропией тепловых колебаний (Раннев и др. 1966)

Поскольку величины b не зависят от угла рассеяния, уменьшение структурных амплитуд $F_{\text{нн}}$ (168) при увеличении $|H|$ определяется только температурным фактором. Поэтому нейтронные структурные амплитуды удастся измерять до больших значений $\sin\theta/\lambda$, т. е. больших hkl (меньших d_{hkl}), чем в рентгенографии или электрографии. А это означает, что из нейтронографических исследований можно определять положение атомов (ядер) — позиционные параметры — и параметры их теплового движения с точностью, большей, чем в рентгенографии. Это, в частности, используется при построении разностных рентген-нейтронографических синтезов (см. (153)).

Нейтроннография дает дополнительные возможности определения кристаллических структур. Они заключаются в сравнении F_p и F_n . Поскольку входящие в формулу структурной амплитуды рентгеновские и нейтронные атомные (ядерные) амплитуды разных атомов различны, такое сравнение эквивалентно методу изоморфного замещения. Кроме того, для нейтронов имеется эффект, аналогичный аномальному рассеянию рентгеновских лучей — такими «аномальными» ядрами для некоторых λ являются, в частности, ^{113}Cd , ^{149}Sm . Изменяя длину волны, мы, таким образом, меняем b , а следовательно, и $F_{\text{нн}}$ (168) данной структуры, откуда можно определить положение аномально-рассеивающих атомов.

В ряде случаев может оказаться очень чувствительным метод «нулевых» матриц — использование изотопов или различных атомов, имеющих разные знаки b . Если их ядра размещаются в эквивалентных позициях элементарной ячейки, то при соответствующем подборе концентраций такие позиции могут быть «выключены» из дифракции. Тем самым дифракция от других атомов выступает независимо.

Наиболее сложными из исследованных нейтронографически соединений являются витамин B_{12} — уточнение рентгенографически изученной структуры с разрешением $1 \text{ \AA}$, и белок миоглобин.

Рис. 259

Модель магнитной структуры MnO

Магнитные моменты атомов Mn , находящихся в положениях $A (+)$ и $D (-)$, располагаются антипараллельно и лежат в плоскостях, перпендикулярных оси $[111]$ кристалла. Линейные размеры магнитной ячейки в 2 раза больше, чем ядерной (Shull c. a., 1951)

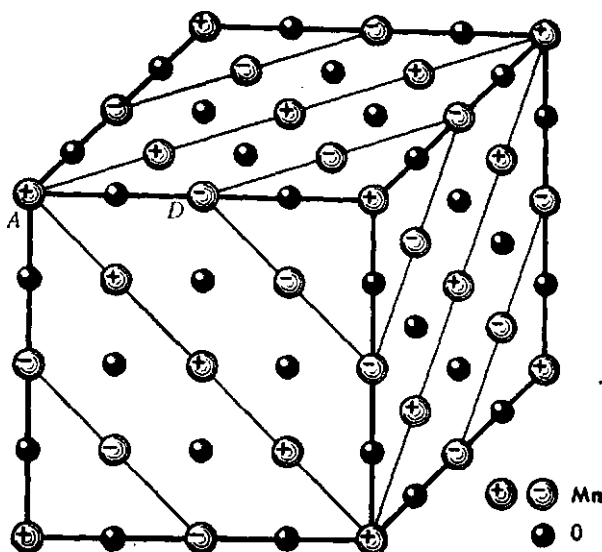
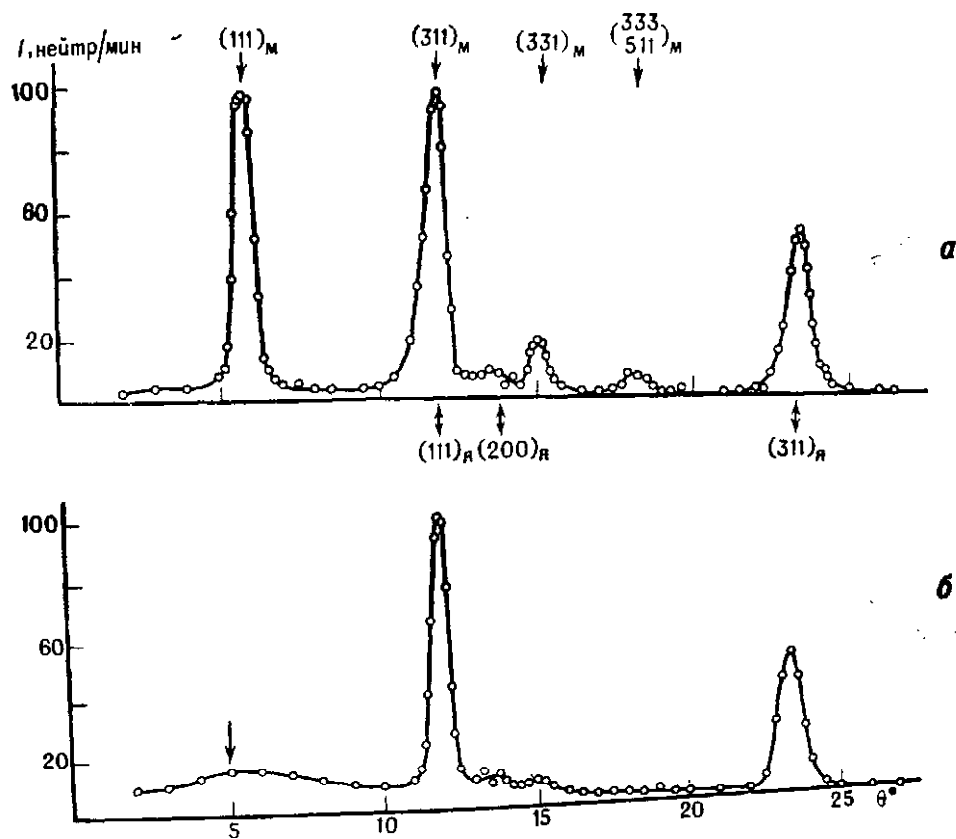


Рис. 260

Картинки дифракции нейтронов от порошка при 80 (а) и 203° К (б) (ниже и выше точки Кюри)

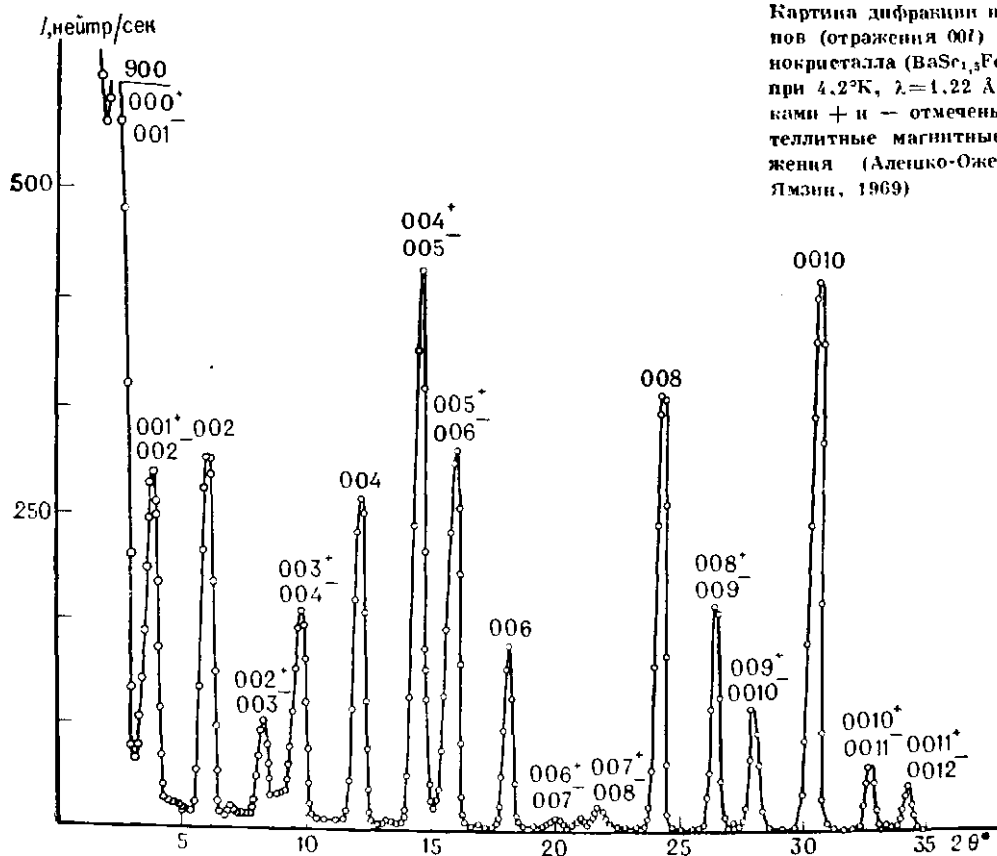
На низкотемпературной нейтронограмме появляются рефлексы, обусловленные рассеянием нейтронов на увеличенной по сравнению с ядерной элементарной ячейке. Стрелкой показано влияние на дифракцию остаточного магнитного упорядочения ближнего порядка



9.3. Изучение магнитной структуры. В таких исследованиях нейтронографический метод позволяет получить уникальную информацию. Различные виды спиновой упорядоченности магнитных атомов (переходных металлов, редкоземельных элементов, актинидов) с параллельной (ферромагнетики), антипараллельной (антиферромагнетики), наклонной, зонтичной, спиральной и т. п. ориентацией спинов сказываются на амплитуде рассеяния магнитными структурами (см. т. 2, гл. I, п. 2.41).

Возможны различные варианты упорядочения спинов магнитных атомов. В первом случае оно происходит в пределах «химической» элементарной ячейки данного соединения, определяемой рентгенографически. Тогда «магнитная» ячейка совпадает с «химической», и магнитный вклад в амплитуды F (168) представлен совместно с ядерным, так что для определения магнитной структуры ядерный вклад должен быть вычтен.

В другом случае магнитная структура описывается элементарной ячейкой, в кратное число раз превышающей обычную «химическую» ячейку, и ячейка является сверхструктурной по отношению к обычной (рис. 259). Тогда магнитный вклад в рассеяние проявляется в возникновении дополнительных чисто «магнитных» отражений, обязанных большой магнитной ячейке, и может отсутствовать в максимумах ядерного рассеяния (рис. 260). В обоих случаях для описания магнитной симметрии могут быть использованы пространственные группы антисимметрии $\Phi' \equiv III$ или цветной



Р и с. 261

Картина дифракции нейтронов (отражения 00l) от монокристалла $(\text{BaSc}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{10})$ при 4.2°K, $\lambda = 1.22 \text{ \AA}$. Знаками + и - отмечены спутные магнитные отражения (Алешко-Ожеревский, Лямин, 1969)

симметрии $\Phi^{(1)}$ и $\Phi^{(2)}$ (см. гл. II, § 9), связанные с группой Φ химической структуры.

Наконец, при некоторых видах геликоидального (спирального) упорядочения период спирали может быть несоизмерим с периодами «химической» структуры, тогда нет корреляции обычной симметрии Φ и магнитной симметрии, которая относится к типу G_1^3 . В этом случае вдоль оси обратного пространства, соответствующей оси спирального магнитного упорядочения, появляются соответствующие магнитные отражения (рис. 261).

Дополнительные возможности открываются при использовании пучка поляризованных монохроматических нейтронов, который может быть получен отражением первичного пучка от некоторых намагниченных ферромагнитных монокристаллов. При этом более четко разделяются магнитные и ядерные вклады и лучше, чем в случае неполяризованных нейтронов, выявляются детали магнитной структуры.

С помощью нейтронографии магнитных материалов были изучены многочисленные классы магнитных структур, фазовые превращения в них, поведение спинов вблизи точек Кюри и т. п. (см. т. 4).

Построение синтеза Фурье по F_m магнитного рассеяния дает распределение спиновой плотности магнитных атомов. На рис. 262 показана такая картина для объемноцентрированной структуры α -Fe после вычитания сферической составляющей. Электроны оболочки атома Fe с нескомпенсированным спином в α -фазе распределены сложным образом. Кроме положительных областей, связанных с $3d$ -электронами, выявились трехмерные цепочки кольцеобразных областей отрицательной намагниченности, которые пока не удалось однозначно истолковать. Аналогичные исследования проведены для некоторых других металлов. Они, как мы видим, дают сведения о распределении электронов магнитных оболочек.

Неупругое когерентное магнитное рассеяние нейтронов, аналогичное рассеянию рентгеновских лучей на фоновых, позволяет исследовать спиновые волны в кристаллах — магноны.

9.4. Другие возможности нейтронографического метода. Энергии тепловых нейтронов и колебаний решетки (фононов) близки, поэтому происходит обмен энергией нейтронов с решеткой, т. е. их неупругое рассеяние. При взаимодействии нейтрон—фонон возможна передача энергии как от нейтрона решетке, так и наоборот. Исследования углового и энергетического распределения нейтронов при рассеянии называют нейтронной спектроскопией. Измерение когерентного неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллах является эффективным средством изучения фононного спектра кристалла, а значит, и сил межатомного взаимодействия, ответственных за этот спектр. Аналогичные данные можно извлечь и из неупругого некогерентного рассеяния.

Как и другие дифракционные методы, нейтронография может применяться для изучения строения пекристаллических объектов. В случае изучения аморфных тел, стекол и жидкостей весьма ценной является возможность измерять кривые рассеяния до больших значений $\sin \theta/\lambda$, так как спад кривых обусловлен лишь температурным фактором, а ядерные амплитуды b постоянны. Поэтому удается получить кривые радиального распределения данного вещества с большей точностью.

Новые возможности открываются и для применения малоуглового рассеяния нейтронов. Изменение длины волны от 1 до 30 Å позволяет изучать неоднородности различных размеров. С помощью малоуглового метода получены данные по распаду металлических твердых растворов группы железа

(из атомов с близким Z) и выделения в них новых фаз, по изучению строения стекол, дислокационной структуры металлов, строения полимеров и биологических объектов.

При рассеянии нейтронов наблюдаются и используются и динамические эффекты.

9.5. Мессбауэрография. Некоторые ядра, например ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te , являются источниками мессбауэровского γ -излучения с энергией 1—100 кэв и соответственно длинами волн λ от нескольких до десятых долей ангстрема. Это как раз те же длины волн, которые применяются в классической рентгенографии, и поэтому возможно использование дифракции мессбауэровского излучения на кристаллах — мессбауэрография.

Мессбауэрография имеет ряд специфических особенностей и возможностей. Они основаны в первую очередь на чрезвычайно малой энергетической ширине γ -квантов — около 10^{-8} эв (для обычного характеристического излучения рентгеновской трубки около 1 эв). Поэтому наряду с обычным для рентгеновских лучей рассеянием на электронах атомных оболочек не меньшую роль играет резонансное рассеяние на ядрах. Если в кристалле есть мессбауэровские ядра, то явления возбуждения падающим излучением соответствующих их уровней и последующее испускание γ -квантов, что и является резонансным рассеянием, происходят с недостижимой в других методах временной и пространственной согласованностью. При этом использование вывода ядерного рассеяния из условий точного резонанса путем движения источника или детектора и наблюдения эффекта Доплера позволяет экспериментально определять фазы и амплитуды рассеяния. Схема эксперимента дана на рис. 263.

В отличие от обычного рентгеновского рассеяния, атомные амплитуды которого представляют собой скалярные величины, зависящие от электронной плотности $\rho_e(\mathbf{r})$ атома и угла рассеяния, в мессбауэрографии атомная амплитуда f_M :

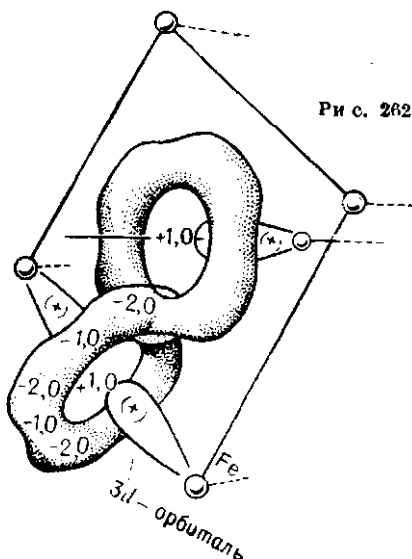
$$f_M(\mathbf{k}, \mathbf{P}, \mathbf{k}_0, \mathbf{P}_0) = f_e(\mathbf{k}, \mathbf{P}, \mathbf{k}_0, \mathbf{P}_0) + f_n(\mathbf{k}, \mathbf{P}, \mathbf{k}_0, \mathbf{P}_0), \quad (170)$$

состоит из электронной f_e и ядерной f_n составляющих, которые зависят от волновых векторов $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}$ падающих и рассеянных волн и соответственно их векторов поляризации $\mathbf{P}_0$ и $\mathbf{P}$ и в общем случае являются матричными величинами. Ядро в кристалле находится в электрических и магнитных полях окружающих атомов, уровни его соответственно расщеплены, что меняет f_n и тем самым f_M . Уравнения дифракции на кристалле в кинематическом приближении приобретают весьма сложный вид, и еще более сложным является рассмотрение динамических эффектов. В то же время благодаря указанной специфике возникает ряд замечательных явлений, которые находят все большие применения при изучении кристаллов. Возможности мессбауэрографии, к сожалению, ограничиваются относительно слабой мощностью мессбауэровских источников (приходится считать лишь десятки или единицы квантов в минуту), их относительной недолговечностью (периоды полураспада источников менее года). Ограничением метода является и то, что в изучаемом кристалле должны также содержаться мессбауэровские ядра.

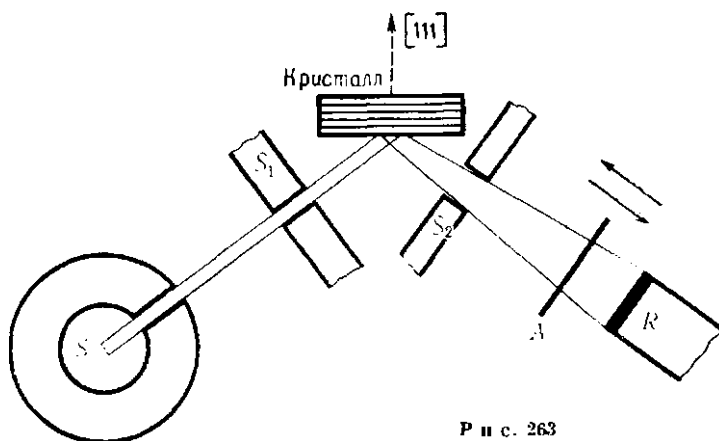
Особенности мессбауэрографии, таким образом, следующие:

1. Возможность экспериментального определения фаз структурных амплитуд путем наблюдения $f_M = f_e + f_n$ при различных (не менее трех) доплеровских сдвигах. Это реализовано для простейших структур, по имеются проекты такого рода для самых сложных структур, вплоть до белков.
2. Возможность изучения магнитной структуры кристаллов (что может дополнить или заменить нейтронографические исследования), поскольку f_n

Р и с. 262
Распределение спиновой плотности в α -Fe (Shull, Mook, 1966)



Р и с. 263
Принципиальная схема установки для мессбауэровской дифракции
 S — мессбауэровский источник;
 S_1 и S_2 — коллиматоры;
 A — колеблющийся (для измерения эффекта Доплера) резонансный поглотитель,
 R — детектор



Р и с. 263

зависит от магнитных полей на ядре, ориентации атомного магнитного момента.

3. Зависимость мессбауэровского рассеяния от градиентов электрического поля на ядрах позволяет изучать и эти тонкие явления, определять, в частности, различную ориентацию тензоров этого градиента в неразличимых (эквивалентных) с точки зрения обычной симметрии точках кристаллической решетки. Для описания этого можно использовать цветную симметрию.

Коллективный характер взаимодействия ядер кристалла с падающей и рассеянными волнами мессбауэровского излучения порождает ряд особенностей, причем амплитуды рассеяния от ядер в кристалле становятся отличными по энергетическим характеристикам от таковых для свободных ядер. Оказывается, что эффективными остаются только взаимодействия при упругом рассеянии, а при неупругом они подавляются. Вследствие этого при динамическом рассеянии под брэгговскими углами возникает явление аномально высокого прохождения — γ -ядерный аналог эффекта Бормана в рентгеновской дифракции.

При рассеянии на кристаллах, используя высокое энергетическое разрешение мессбауэровских детекторов, можно разделить упругие и неупругие составляющие дифрагированных пучков и из последних получать сведения о динамике решетки. Это можно реализовать даже для кристаллов, не содержащих мессбауэровских ядер.

В явлениях когерентного рассеяния γ -квантов проявляются также эффекты двупреломления и оптической активности.

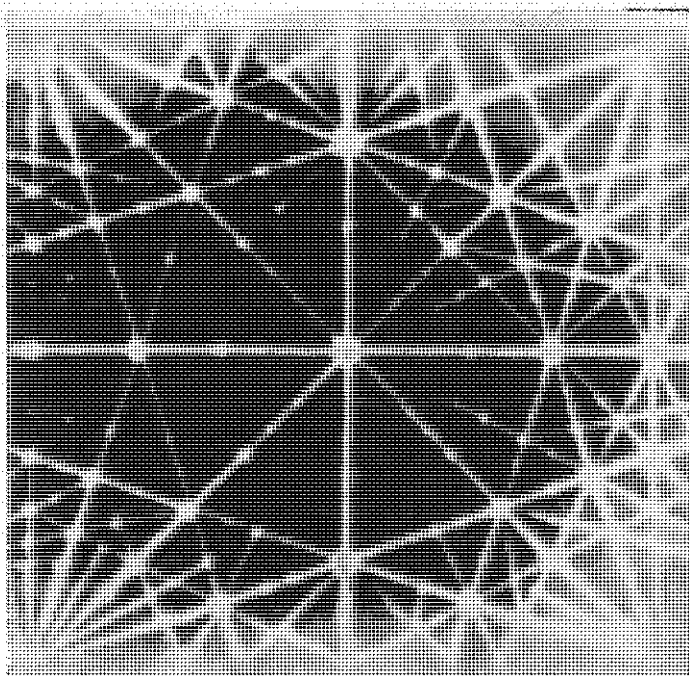
Таким образом, мессбауэрография является интересным и перспективным направлением исследования кристаллов. Однако ее широкое использование пока затруднено в связи с малой доступностью эффективных источников и рядом экспериментальных трудностей.

Отметим в заключение еще раз, что дифракционные методы структурного анализа (рентгенография, электронография и нейтронография, а также мессбауэрография) весьма близки по сущности используемого явления — рассеяния коротких волн в кристаллах или некристаллических средах — и по математическому аппарату теории. Однако различия физической природы взаимодействия с веществом приводят к тому, что каждый метод имеет наиболее целесообразную область применения. В принципе все эти методы независимы и самостоятельно применимы для решения почти любой структурной задачи, но фактически они во многих случаях взаимно дополняют друг друга. Разумеется, приходится считаться и с различиями при их экспериментальной реализации, так как каждый метод имеет в этом отношении свои преимущества и ограничения. С учетом всех особенностей следует выбирать путь для решения конкретной задачи.

9.6. Каналирование частиц и эффект теней. При прохождении тяжелых заряженных частиц — протонов, α -частиц, ионов — сквозь кристаллы с простой структурой при определенных условиях наблюдаются явления, не требующие волнового рассмотрения и просто интерпретируемые с точки зрения классической механики. Если рассмотреть кристалл с простой структурой, например построенный по принципу плотной упаковки, то кристаллографические плоскости в нем ясно выражены физически: имеются параллельные друг другу плоскости, заселенные ядрами атомов и центральными частями электронных оболочек, и между такими плоскостями располагаются плоскопараллельные «пустые» области с низкой или нулевой электронной плотностью, соответствующей периферии атомов (рис. 264). Ясно, что как «заселенные», так и «пустые» плоскости наиболее ярко выражены для низких кристаллографических индексов, т. е. больших межплоскостных расстояний. Аналогично в рациональных направлениях с низкими осевыми индексами имеются пустые «каналы» и плотные одномерные ряды атомов.

Явление каналирования и состоит в классическом прохождении заряженных частиц сквозь кристалл по его пустым плоскостям или осям — соответственно плоскостное и аксиальное каналирование. Находящиеся по обе стороны каждой пустой плоскости (или окружающие осевой канал) атомы своим электростатическим полем способствуют ходу частиц именно по этим направлениям. Прохождение частиц по каналам возможно лишь, если угол вхождения их в канал не превышает некоторого определенного значения (порядка 1°), зависящего от импульса, соотношения атомных номеров, величины межплоскостного расстояния.

Поскольку каналируемые частицы меньше участвуют во взаимодействии с атомами кристалла, «скользя» по их периферии, чем неканалируемые частицы, идущие по произвольным направлениям, то для первых меньше



Р и с. 265
Монограмма кристалла
(А. Ф. Тулинов)

вероятность любых взаимодействий с атомами кристалла, как ядерных, так и электронных.

Дефекты кристалла препятствуют каналированию, и поэтому это явление может служить для их изучения.

Эффект теней является как бы «негативом» эффекта каналирования. В этом случае центрами испускания быстрых заряженных частиц — протонов, дейтронов, тяжелых ионов — являются сами атомы кристаллической структуры. Этого можно достигнуть, либо введя в решетку α -радиоактивные ядра, либо возбуждая ядерные реакции в атомах решетки подходящим облучением. Поскольку атом (ядро) сам находится в центре «заселенных» кристаллографических плоскостей, то вылетающие из него частицы как раз встретят наибольшее число атомов вдоль этих плоскостей и других рациональных кристаллографических плоскостей и осевых направлений, не смогут сквозь них пройти и будут от них отклоняться. Таким образом, угловое распределение частиц, вылетающих из монокристалла, будет иметь резкие минимумы — «тени» вдоль выходов кристаллографических плоскостей и осей с низкими индексами. Интенсивность тени при этом составляет порядка 1% от средней интенсивности в других направлениях. Картина теней, фиксируемая на фотопластинке — рис. 265 (иногда такие снимки называют протоно- или ионограммами), фактически является не чем иным, как гномонической проекцией кристалла.

Эффект теней может быть использован для определения ориентации кристаллов и тонких монокристалльных пленок, изучения дефектов решетки, а также в ядерной физике.

10. Электронная микроскопия

10.1. Особенности и разрешение метода. В электронной микроскопии изображение получают с помощью электронов, прошедших сквозь объект, либо отраженных от него, либо им испущенных. Электронные пучки формируются электронно-оптическими системами с использованием магнитных или электростатических линз. Изображение фиксируется на люминесцентных экранах, фотопленке или иных чувствительных к электронам детекторах с возможностью запоминания, усиления, вывода на видеосистемы; используется и электрометрическая регистрация.

Основные особенности метода следующие:

а) возможность получения особо большого увеличения и высокого разрешения — вплоть до атомного при прямом наблюдении объекта;

б) прямая электронно-оптическая информация об объекте (изображение) может быть дополнена рядом других данных, основанных на физике взаимодействия электронов с веществом, в частности электронной дифракцией. Кристаллографические и иные характеристики дефектов структуры могут изучаться с помощью анализа дифракционного контраста изображения;

в) возможность изучения химического (элементного) состава образца по точкам с помощью спектрального анализа его рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным пучком;

г) широкие возможности воздействия на объект в процессе наблюдения (нагрев, деформирование, облучение, намагничивание и т. п.). Возможность наблюдения динамики процессов и фиксирования их с помощью киносъемки или видеозаписи;

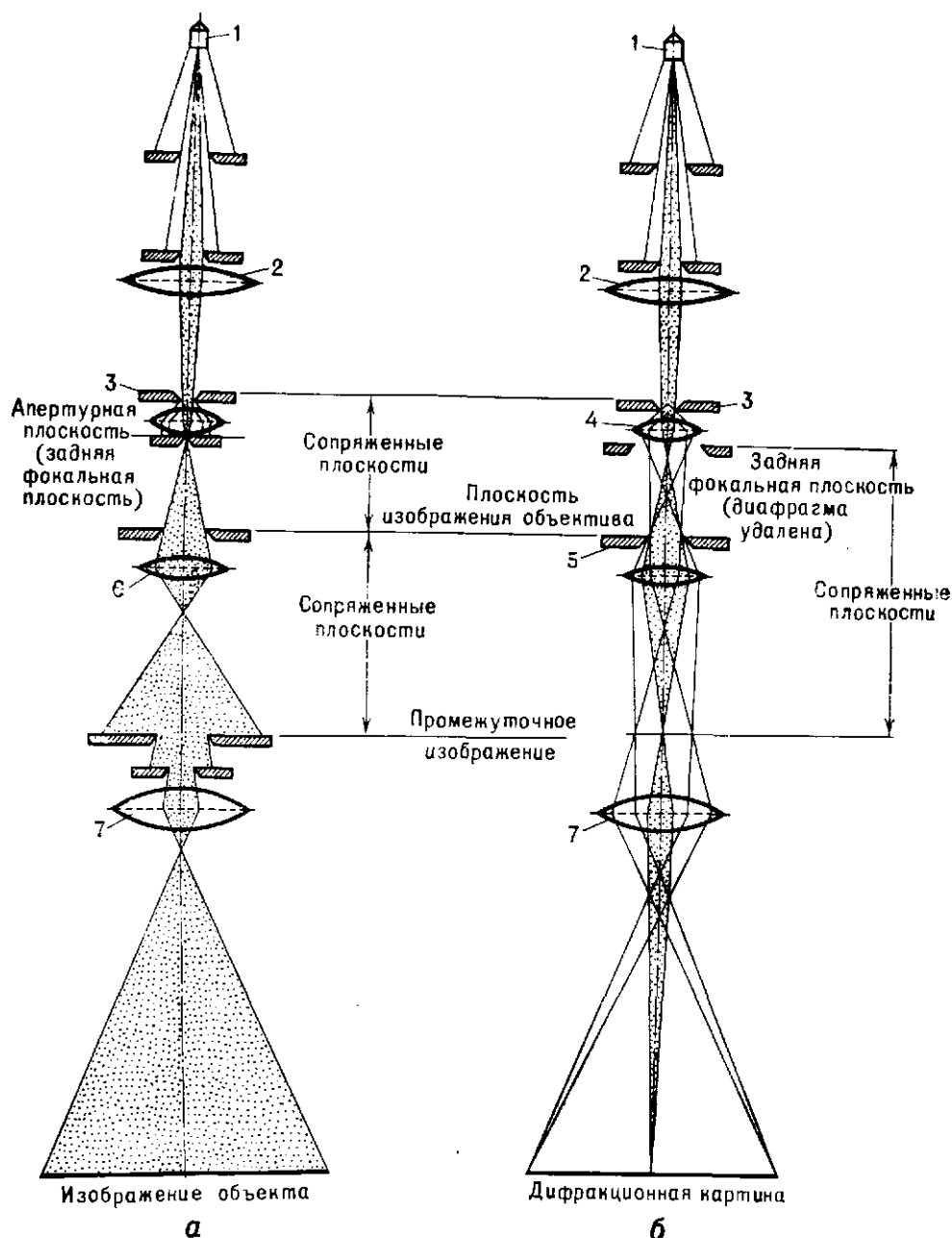
д) возможности наблюдения рельефа поверхности и анализа катодoluminesценции, в особенности в растровой электронной микроскопии.

10.2. Просвечивающая электронная микроскопия. Оптическая схема образования изображения и дифракции в просвечивающем электронном микроскопе дана на рис. 266. Конструктивно просвечивающие микроскопы оформляются в виде вертикальной колонны, вакуум внутри которой равен 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Электроны, испускаемые раскаленной нитью катода, ускоряются за счет разности потенциалов между катодом и анодом. Затем они проходят через две конденсорные линзы, с помощью которых достигаются уменьшение минимального сечения пучка и его фокусировка на объекте. Исследуемый препарат обычно располагают или непосредственно на микро-сетке из того или иного материала, или же на сетку предварительно наносят пленку-подложку. Проходя через объект, электроны рассеиваются в некоторый телесный угол. Этот угол ограничивается апертурной диафрагмой объективной линзы. Изображение объекта, формируемое объективной линзой, увеличивается промежуточной и проекционной линзами. Контраст изображения обуславливается поглощением и рассеянием электронов. Контраст, определяющийся поглощением, называют амплитудным, контраст, возникающий за счет разности фаз рассеянных электронов и основного пучка, — фазовым.

Длина волны электронов определяется ускоряющим напряжением V и равна λ (А) = $\sqrt{150/V}$ (н) (155). Для обычно используемого напряжения 100 кВ $\lambda = 0,037$ А. Разрешающая сила любой оптической системы ограничивается дифракционным размытием изображения точки и равна

$$\delta_D = 0,61\lambda/\alpha_0, \quad (171)$$

где $2\alpha_0$ — угловая апертура объективной линзы. Это соотношение можно



Р и с. 266

Ход лучей в просвечивающем электронном микроскопе

a — в режиме изображения; *b* — в режиме микродифракции; 1 — источник; 2 — конденсорная линза; 3 — объект; 4 — объективная линза; 5 — селекторная диафрагма; 6 — промежуточная линза; 7 — проекционная линза.

интерпретировать также с точки зрения фурье-преобразования объекта (12), (118) и формирования изображения как синтеза Фурье из гармоник с межплоскостным расстоянием d , определяемым формулой Брэгга—Вульфа $n\lambda = 2d\sin\theta$ (3), причем в нашем случае $2\theta \approx \alpha_0$. Подставляя (3) в (171),

получаем

$$\delta_D \approx 0,61d, \quad (172)$$

т. е. разрешение «по точкам» определяется минимальным «межплоскостным расстоянием» отклоненных электронов, которые еще не отсекаются угловой апертурой объективной линзы. В случае рассеяния от кристаллов в изображение собираются дифракционные пучки. Если сформировать изображение из двух пучков — начального (000) и одного дифрагировавшего, скажем (220), то получится картина синтеза Фурье по этим двум гармоникам — изображение системы плоскостей (220) (рис. 267).

Поскольку $\lambda \approx 0,04 \text{ \AA}$ а в мегавольтовых приборах и еще меньше (0,008 — 0,014 Å), то, на первый взгляд, нетрудно достигнуть прямого атомного разрешения, поскольку межатомные расстояния лежат в пределах 1—4 Å. Основным препятствием для этого являются aberrации линз, и прежде всего сферическая aberrация:

$$\delta_s = 1/4 C_s \alpha_0^3, \quad (173)$$

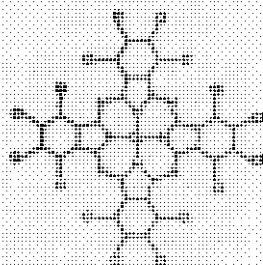
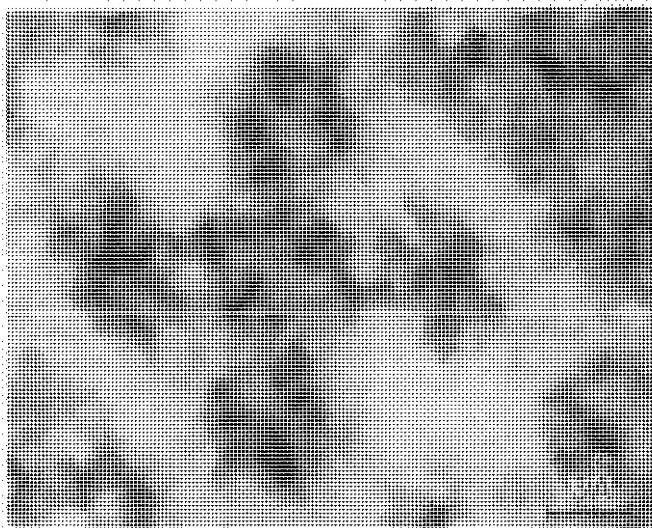
где C_s — инструментальная константа объективной линзы, обычно равная $2/3$ ее фокусного расстояния.

Таким образом, увеличивая апертуру α_0 , что необходимо с точки зрения улучшения дифракционного разрешения δ_D (171), мы одновременно (в кубе)



Рис. 267

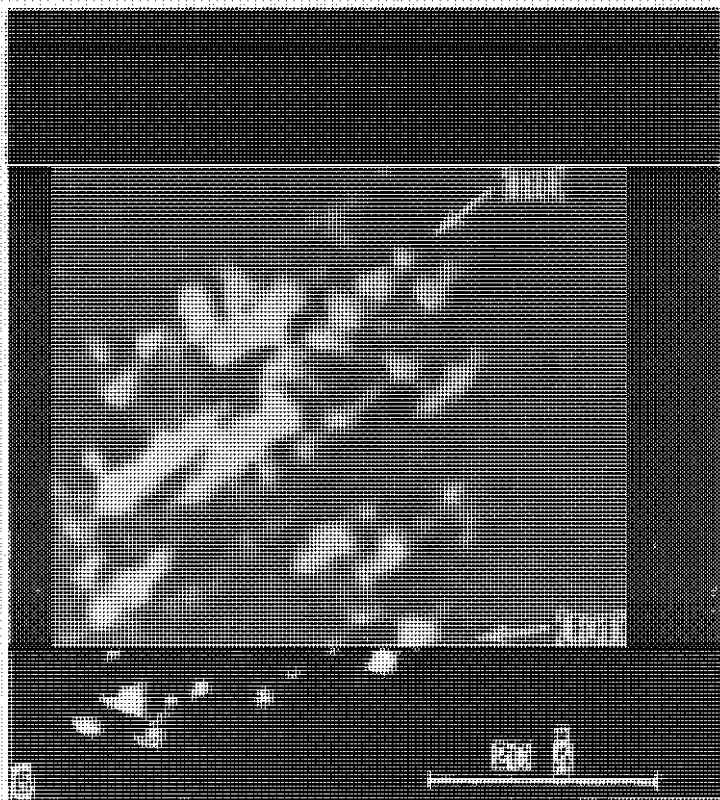
Электронная микрофотография кристалла золота — изображение системы плоскостей (220)



Р и с. 268
Электронные микрофотографии высокого разрешения

а — молекула хлорированного фталосианана ртути (Uyeda *с. а.*, 1974) и ее структурная химическая формула;

б — темнопольная микрофотография микрокристалла двуокиси тория, видны границы зольтория (Hashimoto *с. а.*, 1971)



Р и с. 269
Электронная микрофотография кристаллической структуры, образованной в системе $\text{MgF}_2 - \text{NbO}_5$ концентрованными участками различного состава: $\text{Me}_{10}\text{X}_{10}$ (А), $\text{Me}_{20}\text{X}_{10}$ (В), $\text{Me}_{30}\text{X}_{10}$ (С) (Hutchinson *с. а.*, 1974)

Р и с. 270
Наблюдения в темном поле в дифференциальной микроскопии кристаллов FeO , В. Бланш, П. Н. Ринкович

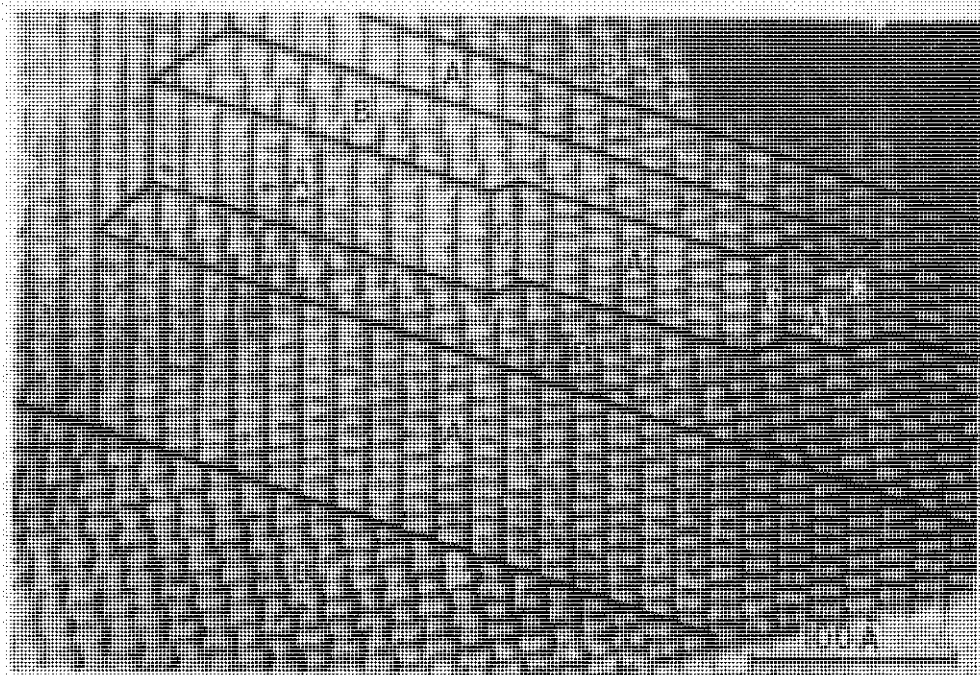
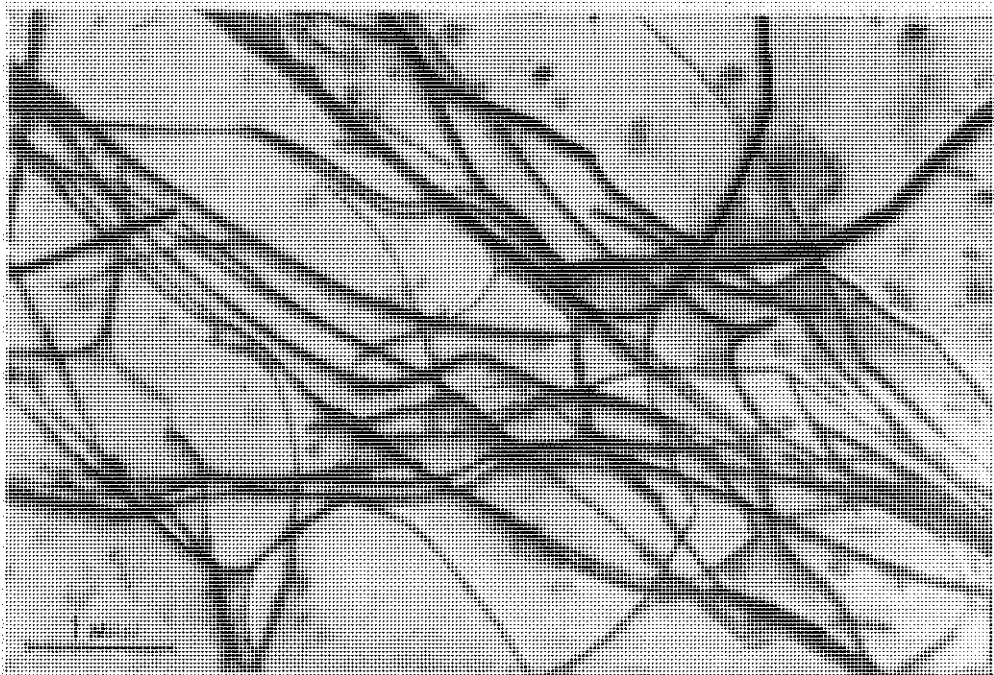


Fig. 269



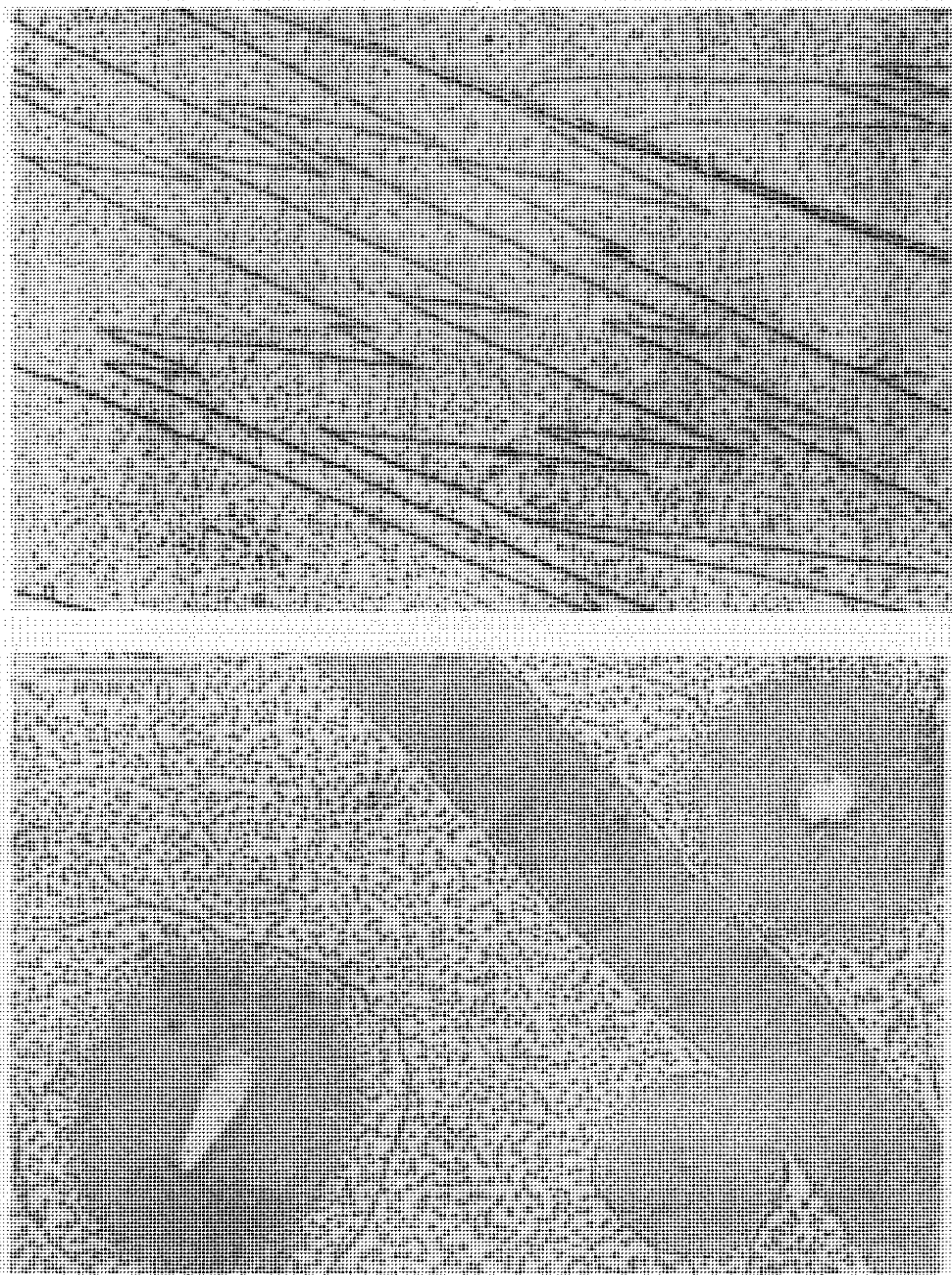


Рис. 271

Применение метода декорирования

а — элементарные ступени на поверхности скола кристалла NaCl (Dellbye, Keller, 1965/1966); б — визуализация декорирующими частицами золота электрически активных точечных дефектов поверхности скола кристалла NaCl, выращенного с примесью FbCl₂. Видны двойные электрические слои на границе включения FbCl₂ в кристаллическую решетку (Дистлер, 1972).

увеличиваем сферическую абберацию (173). Оптимальной апертура оказывается при $\delta_s \approx \lambda/\alpha$, и теоретическое разрешение электронного микроскопа равно

$$\delta_T \approx 0,4\lambda^{1/4}C_s^{1/4}. \quad (174)$$

Эта величина составляет для 100 кВ около 2 Å, но разрешение может быть повышено при использовании мегавольтных ускоряющих напряжений.

Лучшие модели современных просвечивающих микроскопов имеют гарантированное разрешение по точкам около 2 Å. В приборах среднего класса разрешение составляет ~ 5 Å, что достаточно для большинства исследований.

Атомное разрешение реализовано в настоящее время в отдельных исследованиях (рис. 268). Все больше появляется работ, которые фиксируют разрешение сильно рассеивающих группировок атомов в идеальной решетке (рис. 18) и нарушения решетки (рис. 269).

В обычной схеме наблюдения (рис. 268, а) светлые области изображения на экране соответствуют «прозрачным» местам объекта, темные области — местам объекта, поглощающим и рассеивающим электроны. Это — так называемое «светлопольное» изображение. Можно, наоборот, экранировать основной прошедший пучок и сформировать изображение из отклоненных рассеянных пучков. В таком «темнопольном» изображении контраст будет обращенным. Таким путем можно наблюдать изображение кристаллов в дифрагированных пучках с определенными индексами, что дает электронную дифракционную топографию объекта аналогично рентгеновской топографии (см. § 3).

Дефекты кристаллической структуры могут наблюдаться вследствие изменения дифракционных условий вблизи дефекта. Если кристалл находится вблизи отражающего положения, то небольшой поворот решетки вблизи дислокации переводит эту область в строго отражающее положение. В области вблизи дислокации произойдет перераспределение интенсивности из начального пучка в дифрагированный, и в светлом поле появится изображение дислокации (рис. 270). Так количественно определяют многие характеристики дефектов кристаллической решетки. Картины дифракционного контраста моделируются расчетами на ЭВМ.

Все большее распространение в исследованиях кристаллов получают высоковольтные (до 1—3 МэВ) электронные микроскопы. Помимо возможности работы с объектами большой толщины, изучения радиационных повреждений и т. п. эти микроскопы позволяют упростить операции, связанные с анализом дифракционного контраста¹.

Для исследования морфологии кристаллических и иных поверхностей, их электрического рельефа и других особенностей широко используются методы декорирования и реплик. В методике реплик в электронном микроскопе рассматривается не сам кристалл, а снятая с его поверхности тонкая пленка — отпечаток (реплика), передающая особенности строения поверхности кристалла. На поверхность или реплику под косым углом в вакууме напыляется тонкий слой тяжелого металла (метод оттеснения). Неравномерность его распределения по поверхности позволяет выявить тонкие детали поверхностного рельефа.

В методике декорирования на поверхность кристалла наносится вещество, избирательно кристаллизующееся на активных местах поверхности. На рис. 271, а представлена электронно-микроскопическая фотография кристалла

¹ Вопросы наблюдения дефектов с помощью просвечивающей электронной микроскопии изложены также в т. 2, гл. V.



Рис. 272

Схема положительного (а) и отрицательного (б) контрастирования биомолекул на подложке (К — контрастирующее вещество)

NaCl с продкорированными золотом ступенями монокристаллической высоты. На рис. 271, б декорирующие частицы золота отражают распределение примеси и заряженных точечных дефектов на поверхности кристалла NaCl.

Особая техника применяется в случае исследования полимеров и биологических объектов, слабо рассеивающих электроны. Здесь можно использовать метод оттенения белковых молекул или кристаллов, нанесенных на подложку. Во избежание искажений, возникающих в процессе вакуумирования, в последнее время используют предварительное замораживание объектов до азотных или гелиевых температур. Однако разрешение этого метода невысоко (20 Å), внутренняя структура полимеров вообще не выявляется.

Лучшие результаты дают методы объемного контрастирования. Для этого в препарат вводят вещества, сильно рассеивающие электроны, например уранилацетат, фосфорно-вольфрамовую кислоту и др. При положительном контрастировании (рис. 272, а) молекулы покрываются частицами контрастирующего вещества. В случае компактных молекул или их агрегатов положительное контрастирование происходит по всему объему. Более употребителен метод отрицательного контрастирования, когда препарат погружен в толщу контрастирующего вещества (рис. 272, б) или оно окружает его толстым слоем. При этом контрастер образует «слепую» с объекта, проникает и в его полости. Обычное разрешение отрицательного контрастирования составляет примерно 20—30 Å, в лучших исследованиях — до 10 Å. Для предохранения биологических кристаллов от радиационного воздействия и высушивания в препарат вводят также глюкозу или сахарозу. При этом достигают разрешения ~10 Å. Примерами электронно-микроскопических снимков биологических препаратов являются рис. 18; т. 2, рис. 218, 221, 224, 229, 235, 239.

10.3. Усовершенствование и интерпретация изображений. Трехмерная реконструкция. Электронный микроскоп является физическим инструментом, получаемые в нем изображения имеют ряд недостатков, которые связаны с различными «шумами»: нестабильностью и дискретностью пучка, нестабильностью питания линз, механическими вибрациями, влиянием посторонних полей, свойствами фотоэмульсий и т. п. Сюда накладываются инструментальные ошибки денситометрирования изображений, неточность знания зависимости почернения фотоматериалов. Многие из этих ошибок могут быть частично учтены и устранены с помощью методов математической обработки электронных микрофотографий. Систематические инструментальные эффекты, абберации линз, дефокусировка, фазовый контраст также могут быть учтены при анализе изображения и математически скорректированы. Поэтому многие микрофотометры снабжены мини-компью-

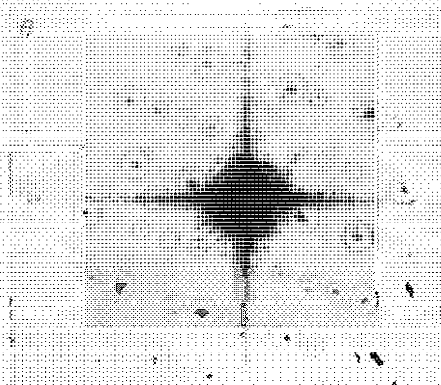
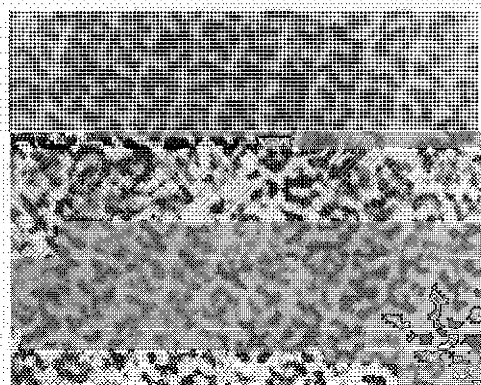
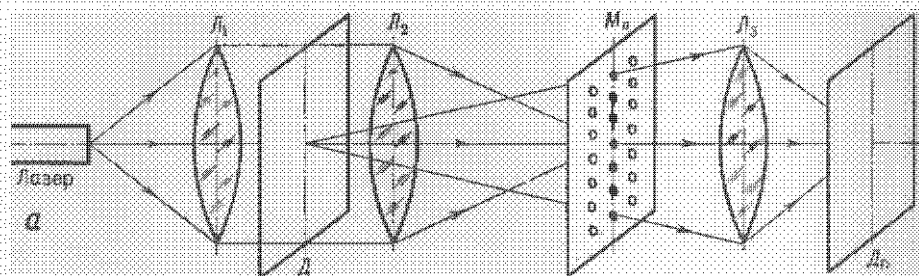


Рис. 273

Оптическая дифракция и фильтрация электронных микрофотографий

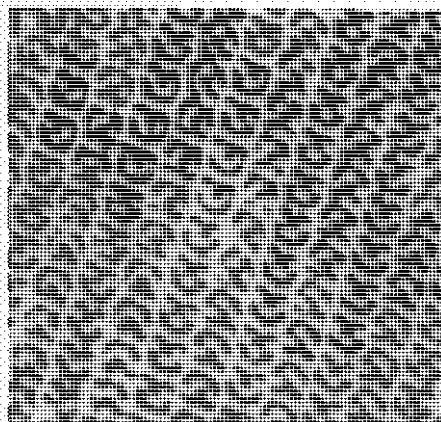
а — схема оптического дифрактометра;

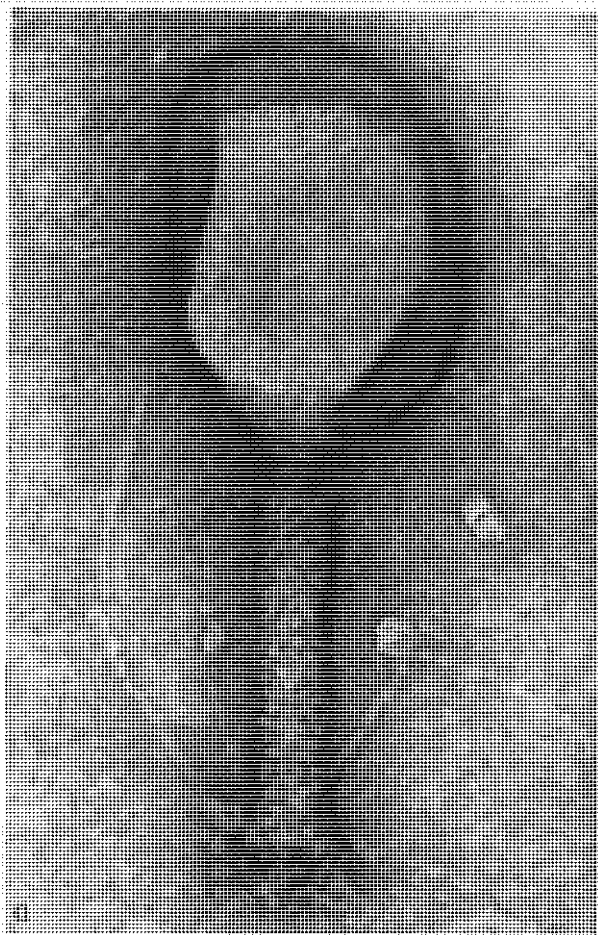
б — электронная микрофотография кристаллического слоя белая фосфоризации В;

в — дифракция от маск (крупные соответствуют отверстиям в маске);

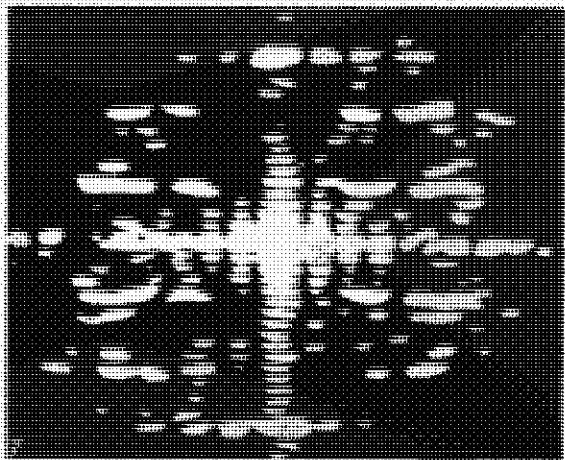
г — фильтрованное изображение;

L_1 , L_2 , L_3 — линзы оптической системы; D — объект (электронная микрофотография); M — дифракционная плоскость и маска, пропускающая лишь лучи, соответствующие периодической составляющей; D_n — плоскость (фильтрованного) изображения (Косоуров и др., 1971)





В 1974 году в Ленинградском государственном университете (ЛГУ) на кафедре физики металлов и металловедения под руководством профессора И. С. Савицкого проведены исследования по влиянию температуры на свойства металлов. В частности, изучены свойства металлов при низких температурах. Результаты исследований опубликованы в журнале "Физика металлов" (1974, № 1).



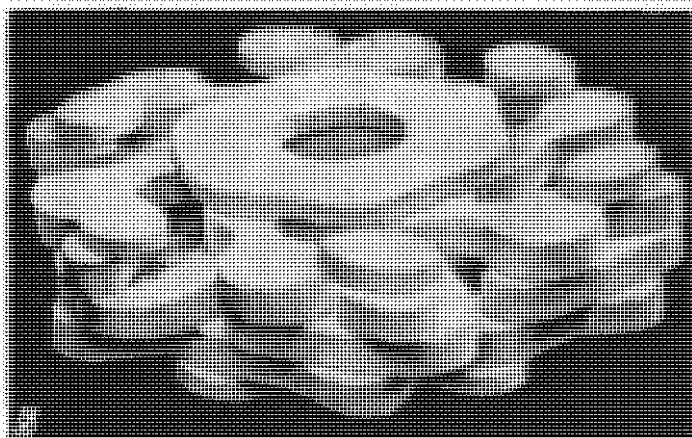
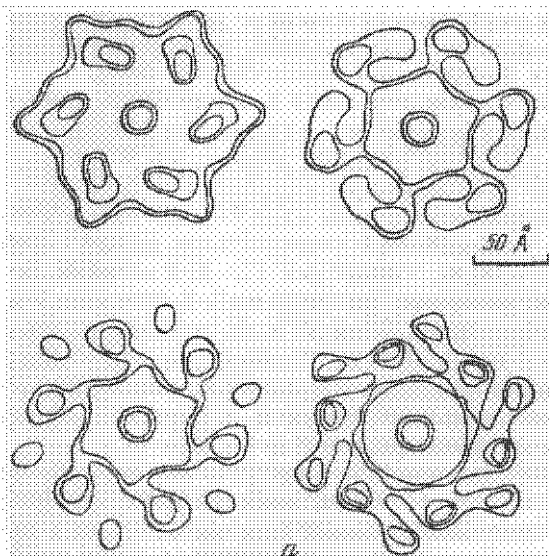


Рис. 275
Структура одного диска хвостового отростка бактерифага Т8

а — набор сечений диска, полученных методом трехмерной реконструкции;
б — совокупность этих сечений — элементарный дискоструктуры (Мичайлов, Рабиштейн, 1971)

терами, производящими такие операции и выдающими изображение с желаемой степенью контраста в виде цифровых данных или изолиний.

Процессы рассеяния, дифракции и формирования изображения всегда могут рассматриваться с общей точки зрения образования волнового поля, несущего информацию об объекте. Эта информация заключена в любом плоском сечении рассеивающей образцом волны — в ее интенсивности и фазах. Она может наблюдаться и фиксироваться в дифракционной плоскости — как дифракционное поле, и в плоскости изображения — как прямое изображение, и в любой другой плоскости, может регистрироваться и в суперпозиции с другой волной, например в виде голограммы.

Применение идей голографии в электронной микроскопии тормозится отсутствием когерентных источников электронов. Оценки показывают, что

в принципе можно надеяться с помощью голографических методов повысить разрешение до $0,4 \text{ \AA}^3$. Восстановление изображения по голограмме можно произвести оптико-аналоговым методом или расчетом на ЭВМ.

Поскольку принципы оптики видимого света и электронов одинаковы, для улучшения электронно-микроскопических изображений можно использовать экспериментальную технику оптической дифракции и фильтрации. Электронную микрофотографию кристалла или другого периодического объекта помещают в оптический дифрактометр (рис. 273). Оптическая дифракция от регулярной периодической составляющей сосредоточена в узлах (двумерной) обратной решетки (рис. 273, а; см. также рис. 15). Наблюдение дифракции позволяет установить геометрические характеристики объекта, периоды повторяемости, симметрию и т. п. (рис. 273, в, 274). В дифракционной плоскости можно поставить экран с отверстиями («маску») с координатами, соответствующими узлам обратной решетки, и пропустить далее только эти пучки, формирующие изображение периодической структуры, тем самым сняв «шумы». Это и есть оптическая фильтрация (рис. 273, в).

Принципиальное ограничение электронно-микроскопического изображения состоит в его двумерности, т. е. оно является лишь увеличенной «тенью» — проекцией объекта. Однако совокупность различных проекций трехмерного объекта позволяет математически воссоздать его пространственную структуру. Такие методы носят название методов трехмерной реконструкции и находят все большее применение, особенно при анализе биологических структур.

Математически трехмерная реконструкция может быть осуществлена алгебраически, методом двойного преобразования Фурье и методами прямой

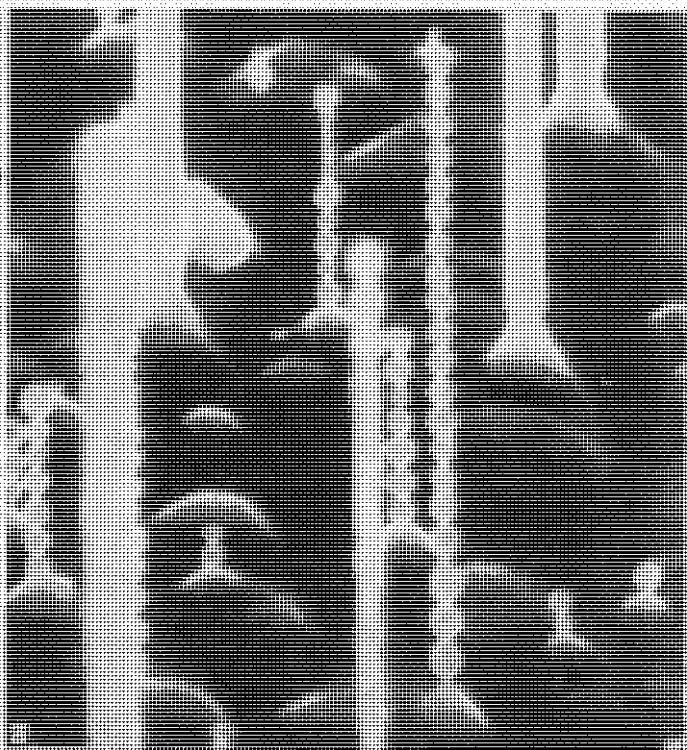


Рис. 276

Электронные микрофотографии, полученные в отражающем сканирующем микроскопе

а — нитевидные кристаллы кремния, демонстрирующие радиальную периодическую неустойчивость процесса их роста ($\times 30\,000$) (Otvarkov, 1973);

б — минерал миссерит ($\times 10\,000$) (Грицаенко, Ильин, 1973)

реконструкция. Если структура объекта описывается функцией $\rho(r)$, то двумерная его проекция вдоль вектора τ на плоскость с вектором x есть

$$L_{\tau}(x) = \int \rho(r) d\tau. \quad (175)$$

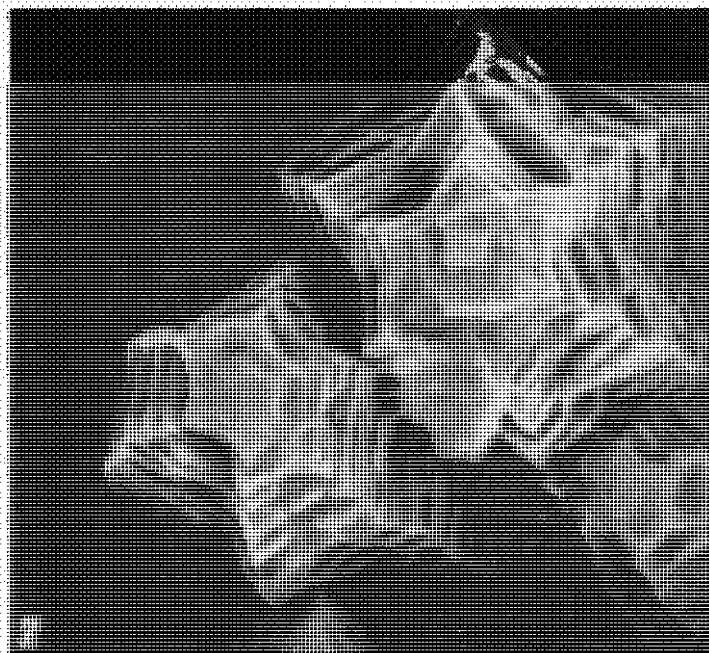
Меняя направление проектирования, мы получаем набор $L_{\tau i}$. Суммирование проекций $L_{\tau i}$, модифицированных с помощью так называемого оператора Гадаона R , дает трехмерную структуру

$$\rho(r) = \sum_i R[L_{\tau i}]. \quad (176)$$

На рис. 275 дан результат трехмерной реконструкции элемента хвостового отростка бактериофага — одного «диска» из белковых молекул (ср. рис. 274, см. также т. 2, рис. 240).

Дополнительные возможности здесь возникают при совместном анализе дифракции электронов и электронно-микроскопических фотографий от одного образца. Тогда из изображения можно рассчитать фазы структурных амплитуд и построить трехмерную структуру методом синтеза Фурье. Таким образом, электронная микроскопия — это не только способ получения двумерных изображений, но и метод анализа трехмерной структуры кристаллов и макромолекул, подобный другим методам структурного анализа.

10.4. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В просвечивающей электронной микроскопии изображение формируется за счет одновременного облучения всей поверхности образца пучком электронов. Но возможен и иной принцип: на поверхность образца (как в случае прохождения, так и отражения) конденсорная система фокусирует очень тонкий электронный луч. Специальная система развертки обеспечивает сканирование электронного луча на поверхности образца. Таким образом, изображение формируется поочередной фиксацией различ-



ных его участков. Разрешение определяется диаметром зондирующего пучка. В уникальных просвечивающих приборах оно составляет 3—5 А, в лучших серийных отражающих приборах достигает 30—50 А. Специальные приемники фиксируют прошедшие или вторичные электроны, выбиваемые из объекта (наиболее употребительный способ регистрации), катодolumинесценцию, рентгеновские лучи и т. п. Изображение наблюдается на экране электронно-лучевой трубки. Сигнал от соответствующего приемника управляет яркостью луча электронно-лучевой трубки, который сканируется по ее экрану синхронно с лучом, падающим на объект.

Растровый электронный микроскоп — наиболее эффективный прибор для исследований морфологии и микрорельефа монокристаллов. Глубина резкости изображения в растровом микроскопе значительно превышает глубину резкости оптических микроскопов, что позволяет наблюдать объемные структуры с глубоким рельефом (рис. 276).

При регистрации рентгеновского характеристического излучения, возбуждаемого в точках поверхности падающим сканирующим пучком электронов, с помощью кристалл-анализаторов на экране катодно-лучевой трубки можно наблюдать распределение на поверхности объекта любого выбранного химического элемента. При регистрации светового излучения удобно изучать с высоким разрешением катодolumинесценцию, причем применение светочувствительных фотопленок позволяет получать цветные фотографии распределения свечения разного спектрального состава. В отдельных случаях контраст изображения отражает распределение на поверхности электрических зарядов.

Многие просвечивающие электронные микроскопы снабжены приставками, позволяющими проводить исследования в сканирующем режиме на просвет и на отражение, производить рентгеновский микроанализ и другие измерения. Приборы снабжаются мини-ЭВМ, обрабатывающими изображение и дающими автоматически сведения о распределении частиц по размерам и форме, о распределении химических элементов и т. п.

Кроме указанных основных типов приборов, существуют эмиссионные и зеркальные микроскопы. В первом электроны испускаются образцом под влиянием нагрева или облучения ультрафиолетовым светом. Электронно-оптическая система проецирует испускаемые объектом электроны на флюоресцирующий экран, формируя на нем изображение объекта. В специальных условиях эмиссионный микроскоп дает изображение на атомном уровне (см. рис. 19).

В зеркальном электронном микроскопе образец находится под потенциалом, тормозящим движение электронов. Электронный пучок не достигает поверхности, а вблизи нее поворачивается в обратном направлении и направляется в электронно-оптическую систему, формирующую изображение объекта на светящемся экране.

Основная литература

- Азаров Л., Бургер М. Дж. Метод порошка в рентгенографии. М., ИЛ, 1961.
- Аншелес О. М. Начала кристаллографии. Изд-во ЛГУ, 1952.
- Багавантам С., Венкатарайуду Т. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., ИЛ, 1959.
- Бани Ч. Кристаллы и их роль в природе и науке. М., «Мир», 1970.
- Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Белов Н. В. Классный метод вывода пространственных групп симметрии.— Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 6, 25; Кристаллография, 1959, 4, вып. 4, 473.
- Беляков В. А. Дифракция мессбауэровского гамма-излучения в кристаллах.— Усп. физ. наук, 1975, 115, 553.
- Бернал Дж. Д., Карлайл С. Х. Поля охвата обобщенной кристаллографии.— Кристаллография, 1968, 13, вып. 5, 927.
- Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., Гостехиздат, 1953.
- Богомолов С. А. Вывод правильных систем по методу Федорова, т. 1. Л.— М., ОНТИ, 1932; т. 2, 1934.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971.
- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, т. 1. Изд-во МГУ, 1964.
- Болдырев А. К. Кристаллография. Ленинград — Москва — Грозный — Новосибирск, Горгеонефтеиздат, 1934.
- Браве О. Избранные научные труды. Кристаллографические этюды. Л., «Наука», 1974.
- Брэгг В. Л. Кристаллическое состояние. Т. 1. Общий обзор. М.— Л., ОНТИ, 1938.
- Бургер М. Дж. Рентгеновская кристаллография. М., ИЛ, 1948.
- Бургер М. Дж. Структура кристаллов и векторное пространство. М., ИЛ, 1961.
- Бэкон Дж. Дифракция нейтронов. М., ИЛ, 1957.
- Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Вайнштейн Б. К. На пятидесятилетнем рубеже.— Кристаллография, 1967, 12, вып. 5, 747.
- Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М., «Металлургия», 1977.
- Вейль Г. Классические группы, их инварианты и представления. М., ИЛ, 1947.
- Вейль Г. Симметрия. М., «Наука», 1968.
- Вигнер Е. Этюды о симметрии. М., «Мир», 1971.
- Вигнер Е. События, законы природы и принципы инвариантности.— Усп. физ. наук, 1965, 85, вып. 4, 727.
- Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.— Л., Гостехиздат, 1952.
- Вустер У. А. Диффузное рассеяние рентгеновых лучей в кристаллах. М., ИЛ, 1963.
- Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. М., «Мир», 1977.
- Габолин А. В. Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Гаюи Р. Ж. Структура кристаллов. Избранные труды. Л., Изд-во АН СССР, 1962.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., Физматгиз, 1961.
- Гриценко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969.
- Делоне Б. И. Геометрия положительных квадратичных форм.— Усп. мат. наук, 1937, вып. 3, 16; 1938, вып. 4, 102.

¹ Литература по кристаллографии огромна. В настоящем издании сначала приводится список книг и обзорных статей по теме тома. Далее дается список некоторых важных статей по затрагиваемым вопросам, а также работ, из которых заимствованы оригинальные рисунки или фотографии.— специальная литература по главам.

- Делоне Б. П., Галулин Р. В., Штогрин М. И.* Теория Браве и ее обобщение на n -мерные решетки. — В кн.: *Браве О.* Избранные труды. Кристаллографические этюды. Т. 1. «Наука», 1974, с. 333.
- Делоне Б. П., Падунов Н., Александров А.* Математические основы структурного анализа кристаллов. М.—Л., Гостехиздат, 1934.
- Джеймс Р. В.* Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей. М., ИЛ, 1953.
- Доливо-Добровольский В. В.* Курс кристаллографии. Л.—М., ОНТИ, 1937.
- Желудев И. С.* Симметрия и ее приложения. М., Атомиздат, 1976.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П.* Геометрическая микроренталлография. Изд-во МГУ, 1976.
- Заморзаев А. М.* Теория простой и кратной антисимметрии. Кишинев, «Штиница», 1976.
- Заморзаев А. М., Галарский Э. И., Палистрант А. Ф.* Цветная симметрия, ее обобщения и приложения. Кишинев, «Штиница», 1978.
- Заягин Б. Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
- Ивернова В. И., Ревякин Г. П.* Теория рассеяния рентгеновых лучей. М., «Наука», 1972.
- Илюмов Ю. А., Озеров Р. П.* Магнитная нейтронография. М., «Наука», 1966.
- Киселев Н. А.* Электронная микроскопия биологических макромолекул. М., «Наука», 1965.
- Китайгородский А. И.* Рентгеноструктурный анализ. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
- Китайгородский А. И.* Теория структурного анализа. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Костов Н.* Кристаллография. М., «Мир», 1965.
- Ковалев О. В.* Неприводимые представления пространственных групп. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
- Кончик В. А.* Шубниковские группы. Изд-во МГУ, 1966.
- Кончик В. А.* Очерк развития теории симметрии и ее приложений в физической кристаллографии за 50 лет. — Кристаллография, 1967, 12, вып. 5, 755.
- Куров А. Г.* Теория групп. М., «Наука», 1967.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика, релятивистская теория. М., Физматгиз, 1963.
- Лауэ М.* История физики. М., Гостехиздат, 1956.
- Лейдзганс З.* Электронная микроскопия. М., ИЛ, 1960.
- Леушин А. М.* Таблицы функций, преобразующихся по неприводимым представлениям кристаллографических точечных групп. М., «Наука», 1968.
- Линдхард П.* Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц. — Усп. физ. наук, 1969, 99, № 2, 249.
- Липсон Г., Кокрен В.* Определение структуры кристаллов. М., ИЛ, 1956.
- Липсон Г., Стина Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.
- Ломоносов М. В.* Полное собрание сочинений. Т. 2. Труды по физике и химии, 1747—1752 гг. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951, с. 274.
- Любарский Г. Я.* Теория групп и ее применение в физике. М., Гостехиздат, 1957.
- Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М., «Металлургия», 1972.
- Мильтбурн Г.* Рентгеновская кристаллография. М., «Мир», 1975.
- Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
- Миркин Л. И.* Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. М., «Наука», 1976.
- Михеев В. И.* Гомология кристаллов. Л., Гостехиздат, 1961.
- Нокс Р., Голд А.* Симметрия в твердом теле. М., «Наука», 1970.
- Пастер Л.* Избранные труды. М., «Наука», 1960.
- Пилянкевич А. И.* Просвечивающая электронная микроскопия. Киев, «Наукова думка», 1975.
- Пинскер З. Г.* Дифракция электронов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Пинскер З. Г.* Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М., «Наука», 1974.
- Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография. М., Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1955.
- Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 2. Изд-во МГУ, 1960.
- Проблемы кристаллологии. М., Изд-во МГУ, 1971.
- Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А. В. Шубникова. М., «Наука», 1975.
- Рентгеновские лучи. Под ред. М. А. Блохина. М., ИЛ, 1960.
- Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. М., «Наука», 1975.
- Стойнова Н. Г., Анашкин Н. Ф.* Физические основы просвечивающей электронной микроскопии. М., «Наука», 1972.
- Татарникова Л. И.* Электронография аморфных веществ. М., «Наука», 1972.
- Тулинов А. Ф.* Влияние кристаллической решетки на некоторые атомные и ядерные процессы. — Усп. физ. наук, 1965, 87, 585.

- Тулинов А. Ф., Меликов Ю. В. Ядерные столкновения и кристаллы. — Природа, 1974, № 10, 39.
- Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969.
- Урманцев Ю. А. Симметрия природы и природа симметрии. М., «Мысль», 1974.
- Фаддеев Д. К. Таблицы основных унитарных представлений федоровских групп. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961.
- Федорова Е. С. Курс кристаллографии. СПб., Риккер, 1901, с. 3.
- Федоров Е. С. Симметрия и структура кристаллов. Основные работы. М., Изд-во АН СССР, 1949.
- Федорова Е. С. Начала учения о фигурах. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Флинт Е. Е. Начала кристаллографии. М., Гостеолиздат, 1952.
- Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М., «Мир», 1966.
- Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л., «Машиностроение», 1973.
- Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.
- Хокс П. Электропная оптика и электронная микроскопия. М., «Мир», 1964.
- Шаскольская М. П. Кристаллография. М., «Высшая школа», 1976.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1962.
- Шафрановский И. И. Евграф Степанович Федоров. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристаллографии. М., «Высшая школа», 1968.
- Шафрановский И. И. Симметрия в природе. Л., «Недра», 1968.
- Шубников А. В. Симметрия (законы симметрии и их применение в науке, технике и прикладном искусстве). М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
- Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Шубников А. В. У истоков кристаллографии. М., «Наука», 1972.
- Шубников А. В. Избранные труды по кристаллографии. М., «Наука», 1975.
- Шубников А. В., Копчик В. А. Симметрия в науке и искусстве. М., «Наука», 1972.
- Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокский Г. Б. Основы кристаллографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Arndt U. W., Willis B. T. M. Single crystal diffraction. Cambridge, Univ. Press, 1966.
- Bacon G. E. Neutron diffraction. 2nd ed. Oxford, Clarendon Press, 1962.
- Blundell T. L., Johnson L. N. Protein crystallography. New York, London, Academic Press, 1976.
- Borrmann G., Lehmann K. Crystallography and crystal perfection. London, Acad. Press, 1963.
- Bradley C. I., Cracknell A. P. The mathematical theory of symmetry in solids: Representation theory for point groups and space groups. Oxford, Clarendon Press, 1971.
- Brown H., Bülow R., Neubüser Y., Wondratschek H., Zassenhaus H. Crystallographic groups of four-dimensional space. New York, J. Wiley, 1978.
- Buerger M. J. Contemporary crystallography. New York — London, McGraw-Hill Book Co., 1970.
- Buerger M. J. Crystal structure analysis. New York — London, J. Wiley and sons, 1960.
- Buerger M. J. The precession method in X-ray crystallography. New York — London, J. Wiley, 1964.
- Burckhardt J. J. Die Bewegungsgruppen der Kristallographie. 2 Aufl. Basel — Stuttgart, Birkhäuser, 1966.
- Burke J. G. Origins of the science of crystals. Berkeley — Los Angeles, Univ. Calif. Press, 1966.
- Chang Chuang C. Auger spectroscopy. — Surface Sci., 1971, 25. N 1, 53.
- Cowley J. M. Diffraction physics. Amsterdam — Oxford, North-Holland Publ. Co., 1975.
- Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten. Berlin. Akad.-Verl., 1964.
- Fifty years of X-ray diffraction. P. P. Ewald (Ed.). Utrecht, Oosthoek, 1962.
- Groth P. Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntnis der wichtigsten Substanzen. Leipzig, Engelmann, 1905.
- Groth P. Chemische Kristallographie. Bd. 1—5. Leipzig, Engelmann, 1906—1919.
- Hauptman H., Karle J. The solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal. — Amer. Crystallogr. Assoc. Monograph, N 3, Ann Arbor, Michigan, Edwards Brothers, 1953.
- International tables for X-ray crystallography. Vol. 1. Symmetry groups. N. F. M. Henry, K. Lonsdale (Eds). Birmingham Kynoch Press, 1952; Vol. 2. Mathematical tables. J. S. Kasper, K. Lonsdale (Eds). 1959; Vol. 3. Physical and chemical tables. C. H. MacGillivray, G. D. Rieck (Eds). 1962; Vol. 4. Revised and supplementary tables to volumes 2 and 3. J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Eds). 1974.
- International Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Bd. 1. Gruppentheoretische Tafeln. Berlin, Gebr. Borntraeger 1935.

- Kleber W.* Einführung in die Kristallographie. DDR, Berlin, «Technik», 1971.
- Laue M. von.* Materiewellen und ihre Interferenzen. Leipzig, Akad.-Verl.-Ges. Geist und Portig, 1948.
- Laue M. von.* Röntgenstrahl-Interferenzen. Frankfurt-am-Main, Akad. Verl.-Ges., 1960.
- Lipson H., Taylor C. A.* Fourier transform and X-ray diffraction. London, Bell, 1958.
- Loeb A. L.* Color and symmetry. New York, J. Wiley and sons, 1971.
- Phillips F. C.* An introduction to crystallography. London, Longmans, 1963.
- Rhymer T. B.* Electron diffraction. London, Methuen, 1970.
- Schönflies A.* Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig, Teubner, 1891: Theorie der Kristallstruktur. Berlin, Akad.-Verl., 1923.
- Sohncke L.* Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig., 1879.
- Woolfson M. M.* Direct methods in crystallography. Oxford, Clarendon Press, 1961.

Специальная литература

Глава I

- Андреевский А. И., Хабитович И. Д., Волошук Я. В., Стецев Я. И.* Определение параметров ближнего порядка в аморфных веществах по кривой радиального распределения с учетом эффекта обрыва.— Укр. физ. журн., 1968, 13, № 10, 1596.
- Вайнштейн Б. К., Барынин В. В., Гурская Г. В., Никитин В. Я.* О кристаллической структуре каталазы.— Кристаллография, 1967, 12, вып. 5, 860.
- Говорков В. Г., Козловская Е. П., Багдасаров Х. С. и др.* Анизотропия локальной пластической деформации в кристаллах корунда.— Кристаллография, 1972, 17, вып. 3, 599.
- Рожанский В. И., Захаров И. Д.* Исследование точечных дефектов и их комплексов методами дифракционной электронной микроскопии.— Труды школы по методам исследования точечных дефектов. Бакурпани, февраль 1976. Тбилиси, Ин-т физики АН ГССР, 1977.
- Скрышневский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей. (Рентгенография, нейтроноэлектроннография). М., «Высшая школа», 1971.
- Урусовская А. А., Тягагарджан Р., Класен-Неклюдова М. В.* Дислокационная структура в кристаллах PbS в области действия сосредоточенной нагрузки.— Кристаллография, 1963, 8, вып. 4, 625.
- Friedrich W., Knipping P., Laue M. von.* Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.— Ann. Phys., 1913, 41, N 5, 971.
- Hannay C. L., Fitz-James P.* The protein crystals of *Bacillus thuringiensis* Berliner.— Can. J. Microbiol., 1955, 1, N 8, 694.
- Kaldis E., Peteler W., Simanorskis A.* High temperature evaporation and surface morphology of rare earth compounds. I. EuTe.— J. Cryst. Growth, 1978.
- Nishikawa O., Müller E. W.* Operation of the field ion microscope with neon.— J. Appl. Phys., 1964, 35, N 10, 2806.

Глава II

- Башкиров Н. М.* Обобщение метода стереоэдров Е. С. Федорова.— Кристаллография, 1959, 4, вып. 4, 466.
- Белова Е. Н., Белов Н. В., Шубников А. В.* О числе и составе абстрактных групп, отвечающих 32 кристаллографическим классам.— Докл. АН СССР, 1948, 63, вып. 6, 669.
- Белов Н. В., Белова Е. Н.* Мозаики для 46 плоских (шубниковских) групп антисимметрии и для 15 (федоровских) цветных групп.— Кристаллография, 1957, 2, вып. 1, 21.
- Белов Н. В., Неронова Н. И., Смирнова Т. С.* 1651 шубниковская группа.— Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. 11, 33; Кристаллография, 1957, 2, вып. 3, 315.
- Белов Н. В., Тарлова Т. И.* О группах цветной симметрии.— Кристаллография, 1956, 1, вып. 1, 4; 1956, 1, вып. 5, 615; 1956, 1, вып. 6, 619; 1958, 3, вып. 5, 618.
- Биненсток А., Эвальд П. П.* Структурные теории в физическом пространстве и пространстве Фурье.— Кристаллография, 1961, 6, вып. 6, 820.
- Вайнштейн Б. К.* Симметрия цепных молекул.— Кристаллография, 1959, 4, вып. 6, 842.
- Вайнштейн Б. К.* Антисимметрия преобразования Фурье фигур с особой точкой.— Кристаллография, 1960, 5, вып. 3, 341.
- Вайнштейн Б. К., Зеляин Б. Б.* Об отражении в обратном пространстве симметрии кристаллической решетки.— Кристаллография, 1963, 8, вып. 2, 147.
- Галиулин Р. В., Делоне Б. И.* Матрично-векторный способ расшифровки векторных систем.— Докл. АН СССР, 1973, 210, вып. 1, 85.
- Делоне Б. И.* Доказательство основной теоремы теории стереоэдров.— Докл. АН СССР, 1961, 138, вып. 6, 1270.
- Делоне Б. И., Галиулин Р. В., Долбилин Н. П. и др.* О трех последователь-

- ных минимумах трехмерной решетки.— Докл. АН СССР, 1934, 209, вып. 1, 25.
- Делоне Б. Н., Долбилли Н. П., Штогрин М. И., Галиулин Р. В. Локальный критерий правильности систем точек.— Докл. АН СССР, 1976, 227, вып. 1, 19.
- Делоне Б. Н., Штогрин М. И. Упрощение доказательства теоремы Шенфлиса.— Докл. АН СССР, 1974, 219, вып. 1, 95.
- Дорнбергер-Шифф К. Лекции по ОД-структурам, ч. I, II. М., 1969.
- Жаморзав А. М. Развитие новых идей в федоровском учении о симметрии за последние десятилетия.— В кн.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., «Наука», 1970.
- Жаморзав А. М. Обобщение федоровских групп.— Кристаллография, 1957, 2, вып. 1, 15.
- Иденбом В. Л. Связь групп антисимметрии и цветной симметрии с однородными представлениями обычных групп симметрии.— Кристаллография, 1959, 4, вып. 4, 619.
- Иденбом В. Л., Белов Н. В., Неронова Н. И. Точечные группы цветной симметрии (цветные классы).— Кристаллография, 1960, 5, вып. 4, 497.
- Неронова Н. И. Краткий обзор «кристаллографических» групп симметрии трехмерных континуумов, дисконтинуумов, семиконтинуумов и анерподических объектов.— Кристаллография, 1967, 12, вып. 2, 191.
- Неронова Н. И., Белов Н. В. Единая схема кристаллографических групп симметрии классических и черно-белых.— Кристаллография, 1961, 6, вып. 1, 3.
- Таевер Б. А., Зайцев В. М. О магнитной симметрии кристаллов.— Журн. эксперим. и теор. физики, 1956, 30, вып. 3, 564.
- Штогрин М. И. Правильные разбиения Дирихле — Вороного для второй триклинной группы.— Труды Мат. ин-та АН СССР, 1973, 213, 3.
- Штогрин М. И. О классификации четырехмерных решеток по Браве, Вороному, Делоне.— Докл. АН СССР, 1974, 218, № 3, 528.
- Шубников А. В. Симметрия подобия.— Кристаллография, 1960, 5, вып. 4, 489.
- Шувалов Л. А. Антисимметрия и ее конкретные модификации.— Кристаллография, 1962, 7, вып. 4, 520.
- Alexander E. Systematik der eindimensionalen Raumgruppen.— Z. Kristallogr., 1929, 70, 367.
- Alexander E., Herrmann K. Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen.— Z. Kristallogr., 1929, 70, 328.
- Burger M. J. Elementary crystallography. New York — London, J. Wiley, 1956.
- Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses.— Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 1962, 27, 1.
- Donohue J. The structures of the elements. New York — London, J. Wiley and sons, 1974.
- Dornberger-Schiff K. Lehrgang über OD-Strukturen. Berlin, Akad.-Verl., 1966.
- Escher M. C. The graphic work. London, Oldbourne press, 1961.
- Gruber B. The Relationship between reduced cells in a general Bravais lattice.— Acta Crystallogr., 1973, A29, 433.
- Harker D. A table of the colored crystallographic and icosahedral point groups, including their chirality and diamorphism.— Acta crystallogr., 1976, A32, N 1, 133.
- Heesch H. Zur Strukturtheorie der ebenen Symmetriegruppen.— Z. Kristallogr., 1929, 71, N 1/2, 95.
- Heesch H. Über die vierdimensionalen Gruppen des dreidimensionalen Raumes.— Z. Kristallogr., 1930, 73, 325.
- Hessel I. F. Ch. Krystallometrie, oder Krystallonomie und Krystallographie. Gehler's physikalisches Wörterbuch. Bd. 5. Leipzig, Schwichert, 1830.
- Kiselev N. A., Lerner F. Ya., Livanova N. B. Electron microscopy of muscle phosphorylase a.— J. Mol. Biol., 1974, 86, N 3, 587.
- Koptsik V. A. Advances in theoretical crystallography. Color symmetry of defect crystals.— Krist. und Techn., 1975, 10, N 3, 231.
- MacGillivray C. H. Symmetry aspects of M. C. Eschers periodic drawings. Utrecht. Oosthoek, 1965.
- Mackay A. L. The structure of structure. Some problems in solid state chemistry.— Chimia, 1969, 23 N 12, 433.
- Mackay A. L. The statistics of the distribution of crystalline substances among the space groups.— Acta crystallogr., 1967, 22, N 3, 329.
- Mackay A. L., Powley G. S. Bravais lattices in four-dimensional space.— Acta crystallogr., 1963, 16, N 1, 11.
- Niggli A., Wondratschek H. Eine Veralgemeinerung der Punktgruppen: I. Die einfachen Kryptosymmetrien.— Z. Kristallogr., 1960, 114, N 3/4, 215; II. Die mehrfachen Kryptosymmetrien.— Z. Kristallogr., 1961, 115, N 1/2, 1.
- Van der Waerden B. L., Burckhardt J. J. Farbgruppen.— Z. Kristallogr., 1961, 115, N 3/4, 231.
- Weber L. Die Symmetrie homogener ebener Punktsysteme.— Z. Kristallogr., 1929, 70, N 4, 309.
- Wittke O. The color-symmetry groups and cryptosymmetry groups associated with the 32 crystallographic point groups.— Z. Kristallogr., 1962, 117, N 2/3, 153.
- Wittke O., Garrido J. Symétrie des polyéd-

- res polychromatiques.—Bull. Soc., franç. minér. et cristallogr., 1959, 82, N 7—9, 223.
- Глава IV
- Алешко-Ожеский О. П., Ямзин Н. П. Об аномальном распределении интенсивности в сателлитах при нейтронографическом исследовании блочных геликоидальных структур.—Журн. exper. и теор. физики, 1969, 56, № 4, 1217.
- Афанасьев А. М., Казан Ю. Ш. О подавлении неупругих каналов при резонансном ядерном рассеянии.—Журн. exper. и теор. физики, 1965, 48, № 1, 327.
- Бояринцева А. К., Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А. Прецизионное определение формы бактериофага C_1 по данным рентгеновского малоуглового рассеяния.—Докл. АН СССР, 1977, 237, № 3, 709.
- Вайнштейн Б. К. Рентгеноструктурный анализ глобулярных белков.—Усп. физ. наук, 1966, 88, № 3, 527.
- Вайнштейн Б. К. Трехмерная электронная микроскопия биологических макромолекул.—Усп. физ. наук, 1973, 109, 455.
- Вайнштейн Б. К. Матрица связи структурных амплитуд.—Кристаллография, 1964, 9, N 1, 7.
- Вайнштейн Б. К., Симонов В. П., Хейкер Д. М. Автоматизация структурного анализа.—Труды Института ОИЯИ «ЭВМ в экспериментальной физике». Дубна, 1970, с. 307; Проект АРОКС (автоматизация рентгеновского определения кристаллической структуры).—Усп. физ. наук, 1970, 102, № 2, 324.
- Вул Е. Б., Добанова Г. М. Предварительная модель структуры бензофенона.—Кристаллография, 1967, 12, вып. 3, 411.
- Гельфанд И. М., Вул Е. Б., Гинзбург С. Л., Федорова Ю. Г. Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа. М., «Наука», 1966.
- Грицаенко Г. С., Павлов М. П. Растровая электронная микроскопия минералов (основные направления и перспективы).—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, 17, 21.
- Дистлер Г. И. Исследование структуры и свойств твердых тел методом декорирования.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, 36, № 9, 1846.
- Ижмаков Р. М., Удалова В. В. Влияние динамических эффектов при дифракции электронов на высоту пиков потенциала.—Кристаллография, 1976, 21, 3.
- Каюшина Р. Л., Вайнштейн Б. К. Рентгенографическое определение структуры I_2 -пролина.—Кристаллография, 1965, 10, вып. 6, 833.
- Косовров Г. И., Лифшиц Н. Е., Киселев Н. А. Оптический дифрактометр.—Кристаллография, 1971, 16, вып. 4, 813.
- Кузьмин Р. И., Колпаков А. В., Жданов Г. С. Рассеяние мессбауэровского излучения кристаллами.—Кристаллография, 1966, 11, вып. 4, 511.
- Кузьмин Э. А., Дроздов Ю. П., Илюхин В. В., Белов П. В. Аналитическое представление процесса расщепления функции Паттерсона по функциям выделения.—Докл. АН СССР, 1975, 220, № 3, 588.
- Михайлов А. М., Вайнштейн Б. К. Электронно-микроскопическое определение трехмерной структуры растянутого отростка бактериофага T6.—Кристаллография, 1971, 16, вып. 3, 503.
- Порай-Кошиц М. А. Структура кристаллов соли транс-дихлордидимина платины.—Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 9, 229.
- Раннев П. В., Озеров Р. П., Датт И. Д., Кшнякина А. П. Нейтронографическое исследование кристаллической структуры дициандиамида.—Кристаллография, 1966, 11, вып. 2, 175.
- Семилетов С. А. О кристаллической структуре селенида индия.—Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3, 584.
- Сирота М. П., Симонов В. П. Уточнение фаз структурных амплитуд при расщеплении кристаллических структур суперпозиционным методом.—Кристаллография, 1970, 15, вып. 4, 681.
- Ходыров Ю. П., Баранова Р. В., Семилетов С. А. Электронографическое исследование тонких пленок гидридов никеля.—Изв. АН СССР. Металлы, 1977, № 2, 226.
- Ямзин Н. П., Лошманов А. А. Нейтронодифракционное исследование атомной структуры неорганических материалов.—Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1972, 8, № 1, 1.
- Authier A. Etude de la transmission anormale des rayons X dans des cristaux de silicium.—Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1961, 84, 51.
- Bacon G. E., Pease R. S. A neutron-diffraction study of ferroelectric transition of potassium dihydrogen phosphate.—Proc. Roy. Soc. London, A, 1955, 230, N 1182, 359.
- Becker P. J., Coppens P. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. General formalisms for primary and secondary extinctions and their application to spherical crystals.—Acta crystallogr., 1974, A30, 129.
- Bergvin F. de., Brunel M. Observation of magnetic lattice peak by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal.—Phys. Letters, 1972, 39A, N 2, 141.
- Bethge H., Keller W. Zur vollständigen Beschreibung von Oberflächenstrukturen mit stufenhöhen atomarer Größenordnung.—Optik, 1965/1966, 23, N 5, 462.

- Borrmann G., Hartwig W. Die Absorption der Röntgenstrahlen im Dreistrahlfall der Interferenz.— *Z. Kristallogr.*, 1965, 121, 401.
- Bragg W. L., Howells E. R., Perutz M. F. Arrangement of polypeptide chains in horse methaemoglobin.— *Acta crystallogr.*, 1952, 5, 136.
- Brähler J., Lang A. R. Use of the Ewald sphere in aligning crystal pairs to produce X-ray Moiré fringes.— *Acta crystallogr.*, 1968, A24, N 1, 246.
- Cochran W. A relation between the signs of structure factors.— *Acta crystallogr.*, 1952, 5, 65.
- Cowley J. M., Moodie A. F. A new formulation of scalar diffraction theory for restricted aperture.— *Proc. Phys. Soc.*, 1958, 71, pt 4, N 460, 533.
- Cox D. E. Neutron diffraction determination of magnetic structures.— *IEEE Trans. Magnetics*, 1972, MAG-8, 161.
- Doyle P. A., Turner P. S. Relativistic Hartree — Fock X-ray and electron scattering factors.— *Acta crystallogr.*, 1968, A24, N 3, 390.
- Freeman G. R., Hearn R. A., Bugg C. E. The crystal structure of glycylglycine phosphate monohydrate.— *Acta crystallogr.*, 1972, B28, 2906.
- Givargizov E. I. Periodic instabilities in whisker growth.— *J. Cryst., Growth*, 1973, 20, N 3, 217.
- Goodman P. A. Practical method of three-dimensional space group analysis using convergent-beam electron diffraction.— *Acta crystallogr.*, 1973, A31, N 6, 804.
- Growth R. A., De Rosier D. J., Klug A. The reconstruction of a three-dimensional structure from projections and its application to electron microscopy.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1970, A317, N 1530, 319.
- Guinier A., Eller G. von. Les méthodes expérimentales des déterminations de structures cristallines par rayons X. *Handbuch der Physik*, Bd. 32, T. 1. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer-Verl., 1957.
- Hargreaves A., Watson H. C. An X-ray and physical study of β -naphthol.— *Acta crystallogr.*, 1957, 10, N 5, 368.
- Harker D. The determination of the phases of the structure factors of non-centrosymmetric crystals by the method of double replacement.— *Acta crystallogr.*, 1956, 9, N 1, 1.
- Harker D., Kasper J. S. Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data.— *Acta crystallogr.*, 1948, 1, 70.
- Hart M. Perfect crystals, a study of their structural defects.— *Sci. Progr.*, 1968, 56, 429.
- Hashimoto H., Howie A., Whelan M. J. Anomalous electron absorption effects in metal foils: theory and comparison with experiment.— *Proc. Roy. Soc. London*, 1962, A269, N 1336, 79.
- Hashimoto H., Kumao A., Nino K., Yotsumoto H., Ono A. Images of thorium atoms in transmission electron microscopy.— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1971, 10, N 8, 1115.
- Hauptman H. The probability distributions of several structure factors and their magnitudes.— *Z. Kristallogr.*, 1971, 134, N 1-2, 28.
- Hauptman H. A joint probability distribution of seven structure factors.— *Acta crystallogr.*, 1975, A31, N 5, 529.
- Hauptman H. Crystal structure determination. The role of the cosine seminvariants. New York — London, Plenum Press, 1972.
- Hirsch P. B., Ramachandran G. H. Intensity of X-ray reflexion from perfect and mosaic absorbing Crystals.— *Acta crystallogr.*, 1950, 3, N 3, 187.
- Hutchison G. L., Lincoln F. G., Anderson G. S. Multiple phases in the system MgF_2 — Nb_2O_5 . An electron microscopy study.— *J. Solid State Chem.*, 1974, 10, N 4, 312.
- James R. W. The dynamical theory of X-ray diffraction. *Solid State Physics*, v. 15. London — New York, Acad. Press, 1963, p. 53.
- Karle J., Karle I. L. The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals.— *Acta crystallogr.*, 1966, 21, N 3, 849.
- Karle I., Hauptman H. A probability distribution of the magnitude of a structure factor.— *Acta crystallogr.*, 1953, 6, 131, 136.
- Klug A., De Rosier D. J. Optical filtering of electron micrographs: Reconstruction of one-sided images.— *Nature*, 1966, 212, N 5057, 29.
- Kato N. Determination of structure factors by means of Pendellösung fringes.— *Acta crystallogr.*, 1969, A25, N 1, 119.
- Lefeld-Sosnovska M., Zielińska-Rohosińska E. Dynamical effects of X-ray interference in silicon single crystals.— *Acta phys. pol.*, 1962, 21, N 4, 329.
- Patterson A. L. A direct method for the determination of components of interatomic distances in crystals.— *Z. Kristallogr.*, 1935, A90, 517.
- Post B. A solution of the X-ray «phase problem».— *Phys. Rev. Letters*, 1978, 39, 760.
- Sandor E., Ogunade S. O. Structure and phase transition in solid hydrogen and deuterium sulphides.— *Nature*, 1969, 224, N 5222, 905.
- Sayre D. The squaring method: a new method for phase determination.— *Acta crystallogr.*, 1952, 5, N 1, 60.

- Shull C. G., Mook H. A. Distribution of internal magnetization in iron.— *Phys. Rev. Letters*, 1966, 16, N 5, 184.
- Shull C. G., Stauser W. A., Wollan E. O. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances.— *Phys. Rev.*, 1951, 83, N 2, 333.
- Smith A. E., Kalish R., Smuiny E. J. The crystal and molecular structure of a 2H-thiopyran p-bromobenzylester $C_{20}H_{22}O_4NS_2Br$.— *Acta crystallogr.*, 1972, B28, N 12, 3494.
- Tsoucaris G. A new method for phase determination. The «maximum determinant rule».— *Acta crystallogr.*, 1970, A26, N 5, 492.
- Uyeda N., Ishizuka K., Saito Y., Murata Y., Kobayashi K., Ohara M. Resolution limit of molecular images attainable by transmission electron microscopy.— 8th Congt. Electron. Microsc., Canberra Austral. Acad. Sci., 1974, v. 1, p. 266.
- Vainshtein B. K. Fourier synthesis of potential in electron diffraction structure analysis and its applications to the study of hydrogen atoms.— *Adv. Struct. Res. Diffract. Meth.*, 1964, 1, 24.
- Wang Y., Coppens P. Electron distribution in u-acetylene-bis (cyclopentadienyl-nichel) by low-temperature X-ray diffraction.— *Inorg. Chem.*, 1976, 15, N 15, 1122.
- Zachariasen W. H. Theory of X-ray diffraction in crystals. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1945.
- Zachariasen W. H. A relation between the signs of structure factor.— *Acta crystallogr.*, 1952, 5, N 1, 68.
- Zachariasen W. H. A general theory of X-ray diffraction in crystals.— *Acta crystallogr.*, 1967, 23, N 3, 558.

Журналы и периодические издания, публикующие работы по кристаллографии¹

- Кристаллография (М., «Наука». Издается с 1956 г.).
- Журнал структурной химии (Новосибирск, «Наука», Сибирское отделение. Издается с 1959 г.).
- Физика твердого тела (М., «Наука». Издается с 1953 г.).
- Доклады АН СССР (М., «Наука». Издается с 1933 г.).
- Известия АН СССР. Серия физическая (М., «Наука». Издается с 1936 г.).
- Координационная химия (М., «Наука». Издается с 1975 г.).
- Успехи физических наук (М., «Наука». Издается с 1918 г.).
- Физика металлов и металловедение (Свердловск, «Наука». Издается с 1955 г.).
- Acta crystallographica. Section A — Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography; Section B — Structural Crystallography and Crystal Chemistry (Copenhagen, Munksgaard, Int. Publ. Издается с 1948 г. Разделение на серии А и В с 1968 г.).
- American Mineralogist (New York—London, Acad. Press. Издается с 1916 г.).
- Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie (Paris, Centre National de la Recherche Scientifique. Издается с 1878 г.).
- Crystal Lattice Defects (New York—London—Paris, Gordon and Breach Sci. Publ. Издается с 1969 г.).
- Crystal Structure Communications (Parma Univ. Parma. Издается с 1972 г.).
- Journal of Applied Crystallography (Copenhagen, Int. Booksellers and Publ. Ltd. Издается с 1968 г.).
- Journal of Crystal Growth (Amsterdam, North-Holland Publ. Co. Издается с 1967 г.).
- Journal of Materials Science (London, Chapman and Hall. Издается с 1966 г.).
- Journal of Physics. Ser. C, Solid State Physics. (Bristol, Inst. Phys. Издается с 1968 г.).
- Journal of Physics and Chemistry of Solids (New York—Oxford, Pergamon Press. Издается с 1956 г.).
- Journal of Solid State Chemistry (New York—London, Acad. Press. Издается с 1969 г.).
- Kristall und Technik (Berlin, Akad.-Verl. Издается с 1966 г.).
- Molecular Crystals and Liquid Crystals (London—New York—Paris, Gordon and Breach Sci. Publ. Издается с 1966 г.).
- Molecular Structures and Dimensions (Crystallographic Data Centre Cambridge, N. V. A. Oosthoek's uitgevers Mij. Utrecht. Издается с 1972 г.).
- Physica status solidi (Berlin, Akad.-Verl. Издается с 1961 г.).
- Physical Review, B, Solid State (New York, Amer. Inst. Phys. Издается с 1893 г.).
- Structure Report, v. 8 and following (Utrecht, N. V. A. Oosthoek's uitgevers Mij. Издается с 1956 г.).
- Strukturbericht. Bd. 1—7 (Leipzig, Akad. Verl. Издается с 1936 по 1943 г.).
- Zeitschrift für Kristallographie (Wiesbaden, Akad. Verl.-Ges. Издается с 1877 г.).

¹ В мире около 150 журналов публикуют статьи по различным разделам кристаллографии. Здесь указаны важнейшие из них.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоматизация структурного анализа 326, 327
 Алгоритм приведения 218
 Амплитуда рассеяния 226, 239, 268
 — атомная рентгеновских лучей 227, 229
 — — — нейтронов 230, 342
 — — — электронов 229, 328
 — структурная 239, 272, 343
 — единичная 315, 316
 — атомно-температурная 231
 Анизотропия 17, 19
 Антисимметрии 169
 Асимметрии 86, 87

 Блоки кристаллические (мозаики) 251
 Бормана эффект 260
 Брэгга — Вульфа формула 224, 235
 Брэгга случай динамического рассеяния 254, 255
 Бюргера суперпозиционные функции 311

 Вайсбергограмма 289
 Вектор обратной решетки 212
 — сдвига 311
 Вещества аморфные 33
 — изотропные 17
 — кристаллические 11
 Вещества мезоморфные (см. жидкие кристаллы) 36
 — поликристаллические 11
 — полимерные 35
 Волны вторичные 224, 232
 Волновая функция 227, 327
 Вращения функция 313

 Закон Гауи (см. закон рациональных параметров) 22, 183
 Гемидрия 195
 Генераторы групп 55
 Голоэдри 195
 Гомоморфизм групп 54, 140
 Гониометр отражательный двукружный (теодолитный) 203, 204
 — однокружный прикладной 202, 204
 — оптический 203
 Гониометрии 182, 198
 Грани габитусные 186
 Грань 183, 205
 — единичная 199—201, 205
 Группоиды 181
 Группы 52
 — абстрактные 53, 109
 — асимметричные 146
 — бордюров 115
 — Браве двумерные 118
 — Браве трехмерные 134—138
 — второго рода 63
 — гемисимметричные 146—148
 — гемидрические 195
 — голоэдрические 108, 195
 — гомотетий 180
 —, гомоморфизм 54, 140
 — двумерные 64—66
 — зеркальные 107
 —, изоморфизм 53
 — икосаэдрические 100
 — инверсионные 107
 — кристаллографические 104, 109
 — несимметричные 146—148
 — одномерные 64
 — первого рода 63
 — перестановок 83, 85
 — плоские двойные периодические 115—118
 — поворотные 107
 — подобия 178, 179
 — предельные 69, 91
 — пространственные 25, 141—156
 — — антисимметрии 176, 177
 — — цветной симметрии 176, 177
 — симметрии 21, 39
 — — рентгеновские 247
 — симметричные 118, 142—145
 — слоев 126—131
 — спиральные (цилиндрические) 119—126
 — стержней 62
 — точечные 62
 — — антисимметрии 171—174
 — — кристаллографические 88—115
 — — цветной симметрии 175, 176
 — федоровские (пространственные) 25, 141—156
 — шубниковские (пространственные антисимметрии) 176, 177
 — циклические 55

 Дюбуаграмма 297
 Дебая — Шеррера метод 296
 Декорирование 360
 Денситометры 289, 291
 Детерминант связи 317
 Динамическое рассеяние рентгеновских лучей 254—265
 — — электронов 337, 338
 Дискретность 32, 60—62
 Дискретности шар 61, 158

- Дифракция в кристаллах 232
 — на узловой прямой 232, 233
 — на цепных молекулах 272
 — нейтронов 230, 341
 — рентгеновских лучей 223, 232
 — электронов 229, 327
 — низких энергий 339
 Дифрактометр нейтронный 342
 — поликристаллов 300
 — рентгеновский 291—293
- Жидкие кристаллы** 36
- Зона (пояс) граней** 197
- Изогон 79, 157
 Изоморфизм групп 53
 Инверсия 45
 Индексы Вейсса 184, 207
 — граней 184, 185, 204
 — миллеровские 184
 — ребер 184, 185
 Индексирование дебаеграмм 299
 Интегрального отражения коэффициент 252
 Интенсивность дебаеграмм 300
 —, закон сохранения 242
 — интегральная 251, 289
 — отражения 241
 Интерференция волн 223
 Интерферометрия рентгеновская 266
- Камера Арндта — Воннакота** 286
 — Вайсберга вращения 285, 286
 — Дебая — Шеррера 296 :
 — прецессионная (Бургера) 288
 — фотографирования обратной решетки (КФОР) 286
 Каналирование частиц 350
 Кикучи-линии 337
 Кинематическое рассеяние рентгеновских лучей 250
 — — электронов 335, 336
 Колебания атомов (в кристалле) 231
 Контраст амплитудный 353
 — фазовый 353
 Контрастирование 360
 Кристалл-монокроматор 277
 Кристаллиты 11
 Кристаллические классы 88, 103, 115
 Кристаллическое состояние 11
 Кристаллов вычисление 203
 Кристаллы жидкие 36
- Лауэ случай динамического рассеяния 254
 — условия 232
 Лауэграмма 282, 283
 Лоренца множитель 289
- Магнитное рассеяние 230
 Магнитные структуры 178
 Малоугловое рассеяние 273, 274
 Межатомных расстояний (Паттерсона) функция 269, 309—313
 — — — цилиндрическая 272
- Межплоскостное расстояние 211, 221, 222
 Мессбауэрография 349
 Методы расшифровки структур
 — — — изоморфных замещений 313, 315, 316
 — — — многовариантных решений 319
 — — — нелокального поиска 319
 — — — «нулевых матриц» 345
 — — — Паттерсона 309
 — — — проб и ошибок 308
 — — — прямые 315—319
 — — — символический 319
 — — — тяжелого атома 313
 Методы съемки кристаллов
 — — — вращения и колебаний 283
 — — — дифрактометрические 291
 — — — Лауэ 281
 — — — рентгеновского гониометра 286
 Метрические характеристики решеток 207, 224, 222
 Микрооднородность 60
 Микроскопия электронная 353
 Многогранник кристаллический 184
 Мозли закон 277
 Монокристаллы 11
 Муар рентгеновский 266
- Нейтронография** 341
- Область Дирихле 162, 164
 — фундаментальная (независимая) 61, 80
 Обратное пространство 227
 Ограничение кристаллов 21, 182, 184, 208, 209
 Однородность кристаллического вещества 16, 17
 Однородности шар 61, 158
 Оже-спектроскопия 339
 Операции симметрии (преобразования симметрии) 20, 37, 38—40
 Ориентировка кристалла 293
 Особые направления 119, 123
 Особая точка (точечной симметрии) 47
 Ось винтовая 76
 — зеркально-поворотная 76
 — зоны 197
 — инверсионно-поворотная 72
 — поворотная 72
- Параллелепипед примитивный 132
 — элементарный 25, 132
 Параллелограммы 83
 Параллелоэдры 162—164
 Параметры единичные (периоды решетки) 184, 218
 Паттерсона функция 269, 309—313
 Планигоны 83
 Планионы 83
 Плотнейшие упаковки 29
 Плоскости узловые (сетки решетки) 206, 210
 Повороты винтовые 43
 — зеркальные 43, 45
 — инверсионные 46

- Подгруппа 55
 Подрешетка 157
 Погасания рефлексов 243, 244
 Поликристаллы 11, 295, 296
 Полусная фигура 302
 Поляризацонный множитель 253, 279
 Полярность направлений 78
 Порядок ближний 34, 35
 — дальний 34, 35
 Постоянства углов закон (Степона) 182, 183
 Пояс (зона) гравей 197
 Поясов закон Вейсса 197, 211
 Правильные системы точек 77, 156, 243
 Представления группы 57—60
 — — точечных кристаллографических 109—114
 Преобразования второго рода 42
 — изометрические 40—47
 — ковариантные 215—217
 — контрковариантные 215—217
 — ортогональные 48
 — первого рода 42
 — симметрии 20, 37, 38—40
 — точечные 47
 Принцип максимума и минимума симметрии 108
 Проекция осевая (на плоскость) 307
 — поясная 308
 — радиальная 123
 — стереографическая 89
 — сферическая 89
 Пучок гравей и ребер 184—185
- Равенство зеркальное 42
 — конгруэнтное 42
 Радиального распределения функция 271, 272
 Радиус инерции 273
 Разбиения пространства 161
 Развитие поясов 206
 Разностный синтез Фурье 324
 Разрешение (структурных определений) 306, 307
 Рассеяние (см. дифракция)
 — аномальное 242, 321
 — диффузное тепловое 242
 — малоугловое 273, 274
 — на некристаллических веществах 268
 — на сферически-симметричных системах 269
 Рациональных параметров закон (Гаюи) 22, 183
 Ребра кристалла 183, 185, 186, 197
 Реконструкция трехмерная 360
 Рентгеновская топография 264, 265
 Рентгеновские лучи 274—278
 — трубки 275
 Рентгенограмма вращения (качания) 287
 — поликристалла (дебаеграмма) 297
 — прецессионная 240
 Рентген метод 360
 Решетка базо(боко)центрированная 135
 — Браве 134
 — гравецентрированная 136
 — обратная 214
 Решетка объемноцентрированная 137
 —, периоды 184, 218
 — примитивная 134
 — пространственная (кристаллическая) 25, 132, 182
 — прямая (атомная) 214
- Свертка функций, теорема 231
 Семейства групп 91—99
 Сетка Вульфа 204, 205
 Сетки (плоскости) решетки 206
 Симметрия 20, 21, 32, 37—40
 — дифракционной картины 242
 — подобия 180
 — пространства 40
 — слоев 62, 126
 — спиральная 119
 — статистическая 181
 — стержней 62
 — сферическая 272
 — точечная 184, 242
 — трансляционная 25, 181
 — цветная 169
 — цилиндрическая 271
 — частичная 180, 181
 — черно-белая (антисимметрия) 169—171
 Сингония 133, 134
 Сорты Делоне решеток 166, 167, 219
 Статистика интенсивностей 249
 Степона закон (постоянства углов) 22, 182, 183
 Стереоны 80, 81, 161, 162, 165
 Стереодры 160—162
 Структурная амплитуда (фактор) 239, 241, 321, 335, 343
 Сфера отражения (Эвальда сфера) 238, 239, 281, 330
 — ограничения 239
- Текстура 11, 301
 Температурный фактор 230
 — — анизотропный 232, 323
 Тетартодрия 195
 Точность структурного исследования 326
 Трансляции 25, 32, 181, 207
- Углы в различных решетках 221, 222
 Узловые плоскости 206, 210
 — прямые 206, 207, 214
 Указательные поверхности 19
 Установка кристаллов 198—202
 Уточнение структуры 323
- Фазовая диаграмма (структурных амплитуд) 315, 316
 — проблема 304, 307
 Фазовые соотношения 316—319
 — — Захарясена — Кокрена 318
 — — Карле и Хауптмана 318
 — —, неравенства Коши 316
 — — Сейра 318
 — —, формула тангенса 318
 Фазовый анализ 301

- Фактор** атомно-температурный 230, 231
— атомный (атомная амплитуда) 227, 228, 321
— единичный структурный 315
— Лоренца 253, 289
— расходимости 308, 320
— структурный 239, 272, 343
— температурный 230, 242
Фильтрация оптическая 364
Фокусировка по Зееману — Болину 296, 298
— Брэггу — Брентано 297, 298
— Престону 296, 298
Форма кристаллического многогранника
идеальная 184, 185, 196
— — — реальная 185
— простая 186—195
Формы функция 273
Фриделя закон 243, 321
Фурье интеграл 227
— коэффициенты 234, 242
— метод разностных синтезов 324
— оператор 227
— ряд 227, 242
— синтез потенциала 336
— — электронной плотности 304
— — ядерной плотности 343
Характер представления 58, 110, 112
Харкера сечения 310
Хиральность 86
Шалля теорема 43
Шенфлиса теорема 68
Эвальда сфера 238, 239, 281, 330
Эйлера соотношение 197
Экстинкция 253, 256
Электронная микроскопия 353
— теорема 51
Электронный микроскоп зеркальный 366
— — просвечивающий 353
— —, разрешение 355, 359
— — растровый (сканирующий) 366
— — эмиссионный 366
Электронная плотность 226, 227
— — атома 228
— — кристалла 234, 239, 304, 305
Электрограммы текстур 332
Электронограф 320
Электронография 327
Электростатический потенциал 229
Элементы симметрии 70—78
Эллипсонд колебаний 232
Эпантиоморфизм 85—88, 321
Эпантиоморфные формы 86, 188
Эффект Бормана (аномального прохождения) 260
— теней 352
Ячейка Вигнера — Зейтца 162
— гексагональная 137, 139, 217
— обратной решетки 217
— приведенная 218—220
— примитивная 133, 206
— решетки 133
— ромбоэдрическая 137, 139, 217
— элементарная 69, 217

СОДЕРЖАНИЕ

	ПРЕДИСЛОВИЕ К ЧЕТЫРЕХТОМНИКУ «СОВРЕМЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ»	5
	ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ТОМУ	9
ГЛАВА ПЕРВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ	1. Макроскопические характеристики кристаллов . . 1.1. Кристаллы, кристаллическое вещество 1.2. Однородность кристаллического вещества 1.3. Анизотропия кристаллического вещества 1.4. Симметрия 1.5. Ограничение кристаллов 2. Микроструктура кристаллического вещества 2.1. Пространственная решетка 2.2. Экспериментальные свидетельства существования кристаллической решетки 2.3. Обоснования принципа микропериодичности . . 3. Структурные характеристики конденсированных фаз.	11 11 16 17 20 21 22 22 25 27 33
ГЛАВА ВТОРАЯ ОСНОВЫ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ	1. Понятие симметрии 1.1. Определение симметрии 1.2. Операции симметрии 2. Преобразования пространства 2.1. Пространство, объект в нем, точки пространства 2.2. Основные изометрические преобразования про- странства 2.3. Аналитическая запись преобразования симметрии 2.4. Связь и различие операций первого и второго рода 3. Основы теории групп 3.1. Взаимодействие операций 3.2. Групповые аксиомы 3.3. Основные свойства групп 3.4. Циклические группы, генераторы 3.5. Подгруппа 3.6. Классы, разложение по подгруппе 3.7. Произведения групп 3.8. Представления групп 4. Типы групп симметрии и некоторые их свойства 4.1. Однородность, неоднородность и дискретность пространства 4.2. Типы групп симметрии и периодичность в них 4.3. Одномерные группы G^1 4.4. Двумерные группы G^2	37 37 38 40 40 41 47 49 52 52 52 53 55 55 56 57 60 60 62 64 64

4.5. Кристаллографические группы	67
4.6. Трехмерные группы G^3	68
5. Геометрические свойства групп симметрии	70
5.1. Элементы симметрии	70
5.2. Сводка и номенклатура элементов симметрии	72
5.3. Полярность	78
5.4. Правильные системы точек	78
5.5. Независимая область	80
5.6. Описание симметричного объекта группами перестановок равных частей	83
5.7. Энантиоморфизм	85
6. Точечные группы симметрии	88
6.1. Описание и изображение точечных групп	88
6.2. О выводе точечных трехмерных групп G_0^3	89
6.3. Семейства точечных групп	92
6.4. Классификация точечных групп	99
6.5. Изоморфизм групп K	108
6.6. Представления точечных групп K	109
6.7. Представления групп и собственные функции	114
7. Группы симметрии $G_1^2, G_2^2, G_1^3, G_2^3$	115
7.1. Группы симметрии бордюров G_1^2	115
7.2. Плоские дважды периодические группы G_2^2	115
7.3. Цилиндрические (спиральные) группы G_1^3	119
7.4. Группы слоев G_2^3	126
8. Пространственные группы симметрии	132
8.1. Трехмерная решетка	132
8.2. Сингонии	133
8.3. Группы Браве	134
8.4. Гомоморфизм пространственных и точечных групп	140
8.5. Геометрические правила произведения операций и взаимной ориентации элементов симметрии в группах Φ	141
8.6. Принципы вывода пространственных групп. Симморфные группы	142
8.7. Несимморфные группы Φ_n	146
8.8. Число федоровских групп	147
8.9. Номенклатура федоровских групп	150
8.10. Подгруппы федоровских групп	155
8.11. Правильные системы точек пространственных групп	156
8.12. Связь химической формулы кристалла и его пространственной симметрии	157
8.13. Локальные условия пространственной симметрии	158
8.14. Разбиения пространства	161
8.15. Неприводимые представления групп Φ	165
9. Обобщенная симметрия	169
9.1. О расширении понятия симметрии	169
9.2. Антисимметрия и цветная симметрия	169
9.3. Точечные группы антисимметрии	171

	9.4. Точечные группы цветной симметрии	175
	9.5. Пространственные и иные группы аптисимметрии и цветной симметрии	176
	9.6. Симметрия подобия	180
	9.7. Частичная симметрия	180
	9.8. Статистическая симметрия	180
ГЛАВА ТРЕТЬЯ	1. Основные законы геометрической кристаллографии	182
ГЕОМЕТРИЯ	1.1. Связь внутреннего строения и внешней формы кристаллов	182
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО	1.2. Законы постоянства углов и рациональных па- раметров	182
МНОГОГРАННИКА	2. Кристаллический многогранник	184
И РЕШЕТКИ	2.1. Идеальная форма. Пучок граней и ребер	184
	2.2. Простые формы	186
	2.3. Распределение простых форм по классам	188
	2.4. Голоэдриа и гемиздриа	195
	2.5. Комбинации простых форм	196
	2.6. Закон поясов	197
	3. Гониометрия	198
	3.1. Установка кристаллов	198
	3.2. Экспериментальная техника гониометрии	202
	3.3. Вычисление кристаллов	203
	4. Геометрия решетки	206
	4.1. Прямые и плоскости решетки	206
	4.2. Свойства плоскостей	207
	4.3. Обратная решетка	211
	5. Преобразования решетки	214
	5.1. Преобразование координат и индексов в атом-	
	ной и обратной решетках	214
	5.2. Алгоритм приведения	218
	5.3. Вычисление углов и расстояний в кристаллах	220
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ	1. Основы теории дифракции	223
СТРУКТУРНЫЙ	1.1. Интерференция волн	223
АНАЛИЗ	1.2. Амплитуда рассеяния	224
КРИСТАЛЛОВ	1.3. Функция электронной плотности. Интеграл Фурье	226
	1.4. Атомная амплитуда	227
	1.5. Температурный фактор	230
	2. Дифракция от кристаллов	232
	2.1. Условия Лауэ. Обратная решетка	232
	2.2. Величина узлов обратной решетки	235
	2.3. Сфера отражения	238
	2.4. Структурная амплитуда	239
	2.5. Интенсивность отражений	241
	2.6. Тепловое диффузное рассеяние	242
	2.7. Симметрия дифракционной картины и ее связь с точечной симметрией кристалла	242
	2.8. Проявление пространственной симметрии кри-	
	сталла в дифракционной картине. Погасания	243

3. Интенсивность рассеяния монокристаллом. Кинематическая и динамическая теории	250
3.1. Кинематическая теория	250
3.2. Интегральная интенсивность отражения при кинематическом рассеянии	251
3.3. Принципы динамической теории	254
3.4. Рассмотрение Дарвина	254
3.5. Рассмотрение Лауэ — Эвальда	256
3.6. Динамическое рассеяние в поглощающем кристалле. Эффект Бормана	260
3.7. Экспериментальные исследования и применения динамического рассеяния	262
4. Рассеяние на некристаллических веществах.	268
4.1. Интенсивность рассеяния от неупорядоченных систем. Функция межатомных расстояний	268
4.2. Сферически-симметричные системы: газ, жидкость, аморфные тела	269
4.3. Системы с цилиндрической симметрией — полимеры, жидкие кристаллы	271
4.4. Малоугловое рассеяние	273
5. Экспериментальная техника рентгеновского структурного анализа монокристаллов	274
5.1. Получение и свойства рентгеновских лучей	274
5.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом	279
5.3. Регистрация рентгеновских лучей	280
5.4. Задачи структурной рентгенографии монокристаллов	280
5.5. Метод Лауэ	281
5.6. Методы вращения и колебания кристалла	283
5.7. Метод рентгеновского гониометра	286
5.8. Рентгеновские дифрактометры для исследования монокристаллов	291
5.9. Дифрактометрическое определение ориентировки кристалла, ячейки и интенсивностей	293
6. Рентгенография поликристаллических материалов	295
6.1. Возможности метода	295
6.2. Камеры для съемки поликристаллических образцов	296
6.3. Индексирование дебаеграмм и интенсивность их линий	299
6.4. Дифрактометрия поликристаллических образцов	300
6.5. Фазовый анализ	301
6.6. Исследование текстур	301
6.7. Определение размеров кристаллов и внутренних напряжений	302
7. Расшифровка кристаллических структур	303
7.1. Предварительные данные о структуре	303
7.2. Синтез Фурье. Фазовая проблема	304
7.3. Метод проб и ошибок. Фактор расходимости	308
7.4. Функция межатомных расстояний Паттерсона	309

7.5. Метод тяжелого атома	314
7.6. Прямые методы	315
7.7. Метод нелокального поиска	319
7.8. Установление абсолютных конфигураций.	320
7.9. Уточнение структуры	323
7.10. Разностные синтезы	324
7.11. Автоматизация структурного анализа	326
8. Электронография	327
8.1. Специфика метода	327
8.2. Экспериментальная техника	328
8.3. Определение структур	330
8.4. Динамическое рассеяние электронов	337
8.5. Дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ)	339
9. Нейтронография, мессбауэрография и рассеяние ядерных частиц в кристаллах	341
9.1. Принципы и техника нейтронографического метода	341
9.2. Изучение атомной структуры	343
9.3. Изучение магнитной структуры	347
9.4. Другие возможности нейтронографического метода	348
9.5. Мессбауэрография	349
9.6. Каналирование частиц и эффект теней.	351
10. Электронная микроскопия	353
10.1. Особенности и разрешение метода	353
10.2. Просвечивающая электронная микроскопия	353
10.3. Усовершенствование и интерпретация изображений. Трехмерная реконструкция.	360
10.4. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ	365
БИБЛИОГРАФИЯ	367
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	375

**Современная
кристаллография
в четырех томах**

**Современная
кристаллография
том первый**

**БОРИС КОНСТАНТИНОВИЧ
ВАЙНШТЕЙН**

**СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ
И МЕТОДЫ
СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

**Утверждено к печати
Ордена Трудового Красного Знамени
Институтом кристаллографии
им. А. В. Шубникова**

**Редактор
В. В. Удалова**

**Редактор издательства
Ю. Г. Тихомирова**

**Художник
Б. П. Астафьев**

**Художественный редактор
Т. И. Поденнова**

**Художественно-технический редактор
Т. А. Прусикова**

**Корректоры:
А. А. Смогилева, Н. П. Казарина**

ИБ № 16569

**Сдано в набор 25.04.78 г.
Подписано к печати 4.04.79 г.
Т-04405. Формат 70х90₁₆
Бумага для глубокой печати
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 31,6 Уч.-изд. л. 31
Тираж 9000 экз. Тип. зан. 482
Цена 2 р. 80 к.**

**Издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-435, Профсоюзная ул., 94а
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10**

Фотографировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

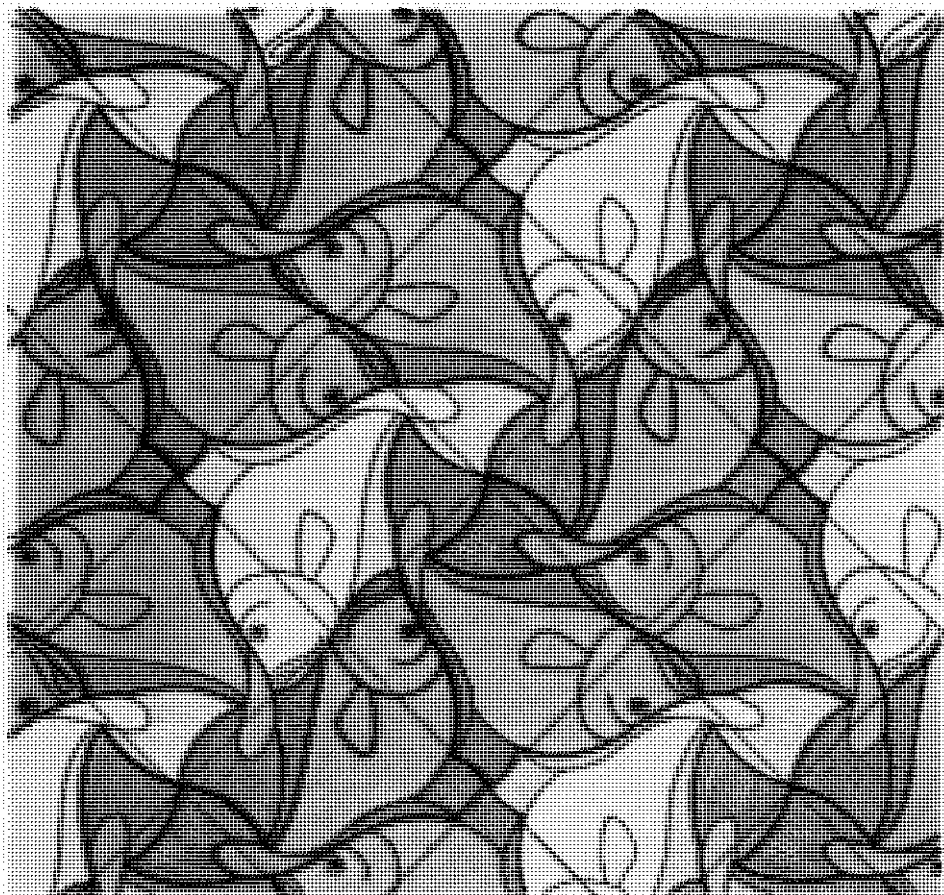
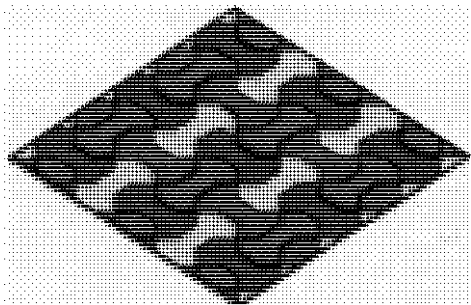


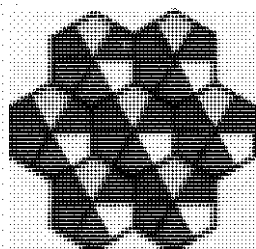
Рис. 115

Цветные двумерные группы

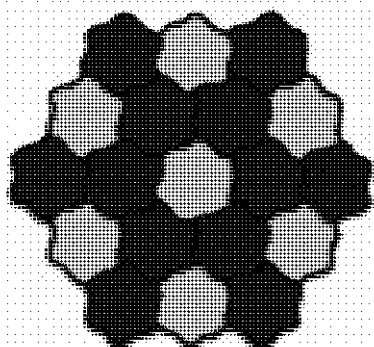
а — рисунок, иллюстрирующий группу P_4 (MacGillavy, 1965);



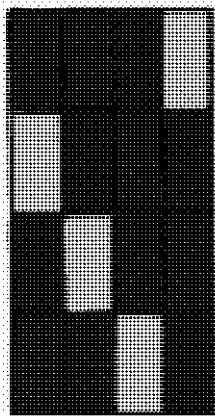
Fdd



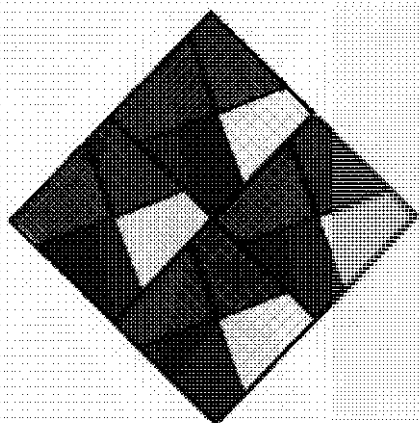
P6



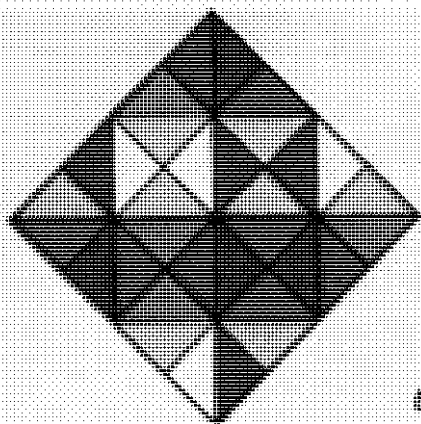
R3



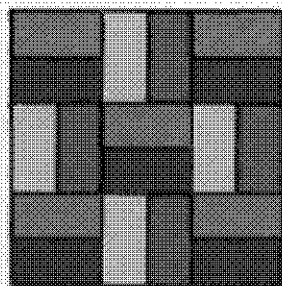
Fdd



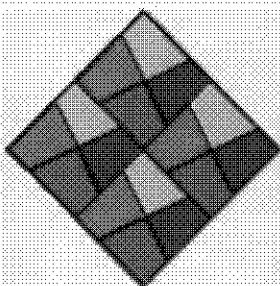
P4,



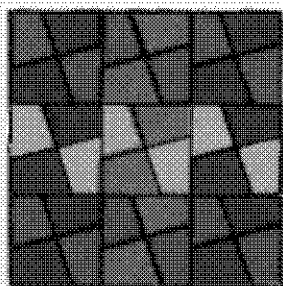
14,md=F4,dm



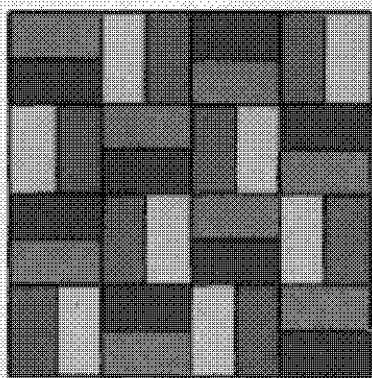
$P4_1$



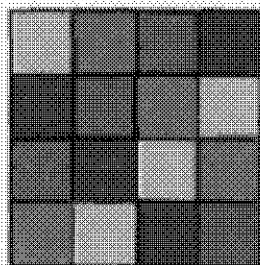
$P4_2$



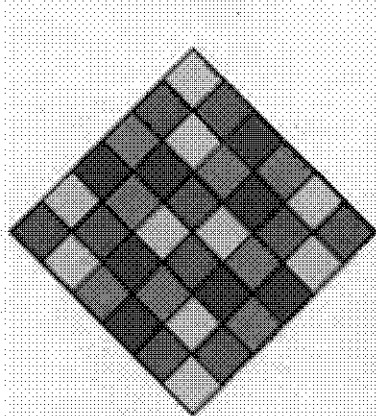
$I4_1$



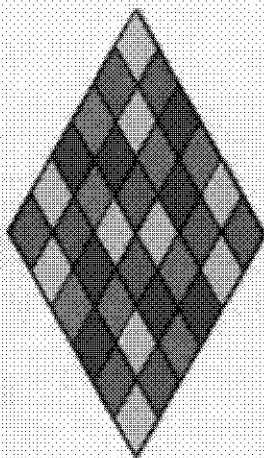
$I4_2$



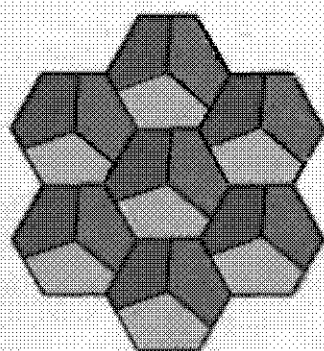
$I4_1md = P4_1dm$



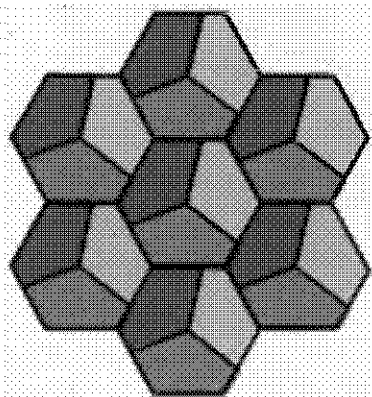
$I4_1cd = P4_1dc$



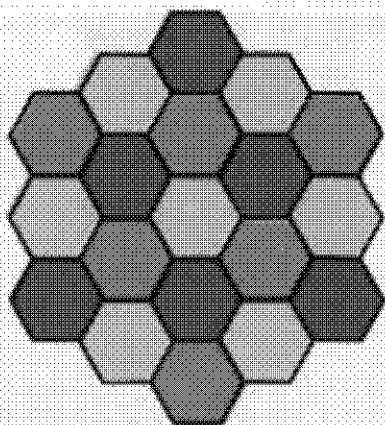
$P3_1$



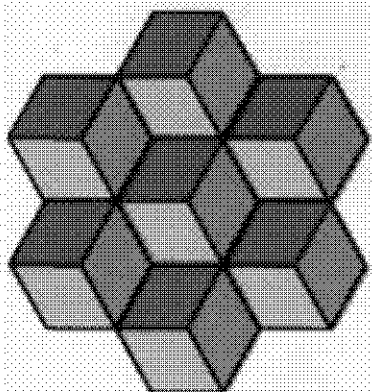
$P3_1$



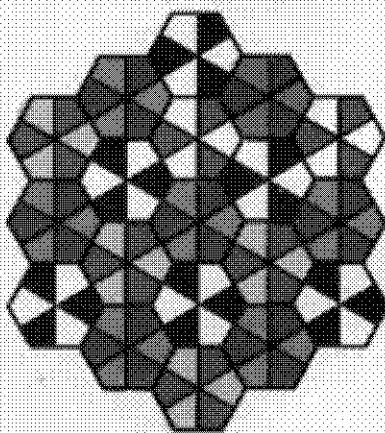
$P3_2$



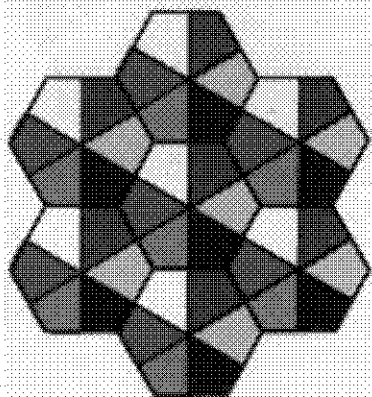
$P3m$



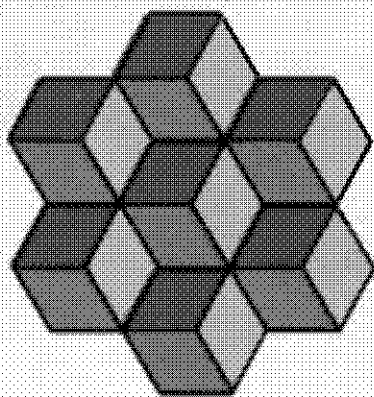
$P6_2$



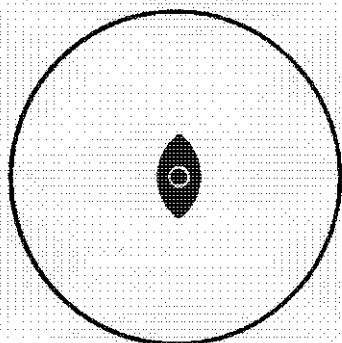
$K3c$



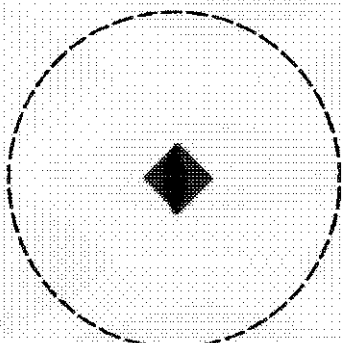
$P6_5$



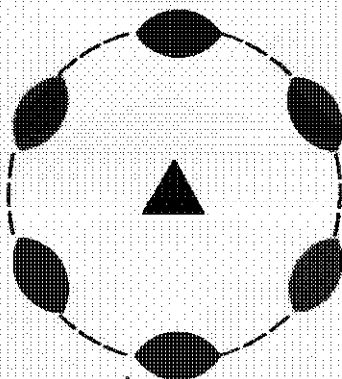
$P6_4$



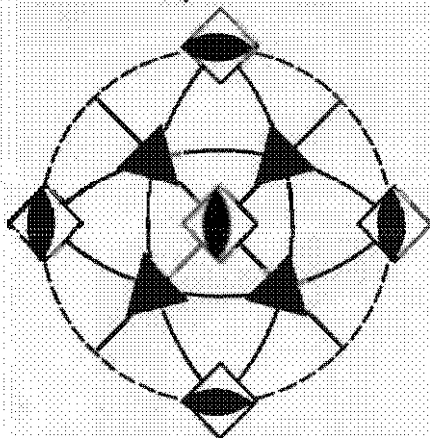
$2/m$



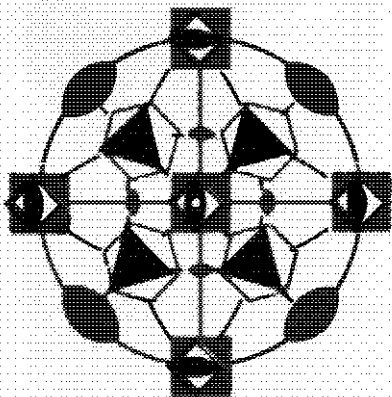
4



32

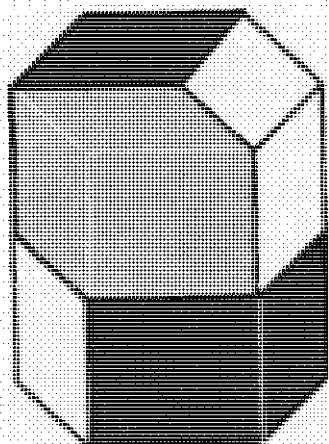


$4'3m$

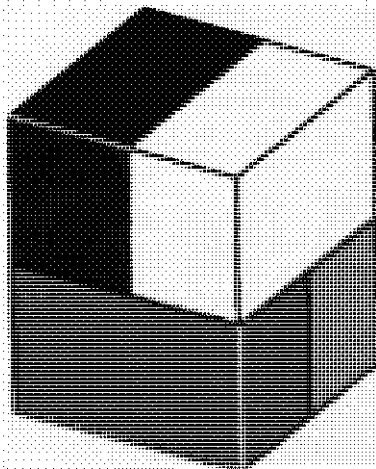


$m'3m$

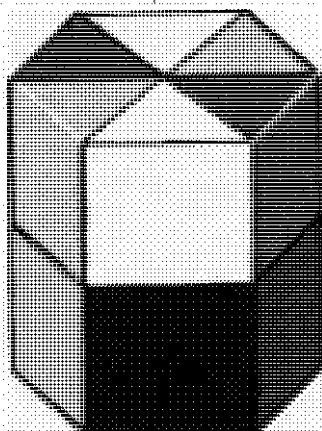
Рис. 117
Стереографические проекции
некоторых точечных групп
антисимметрии (элементы
антисимметрии изображены
красным цветом) (Копчик,
1966)



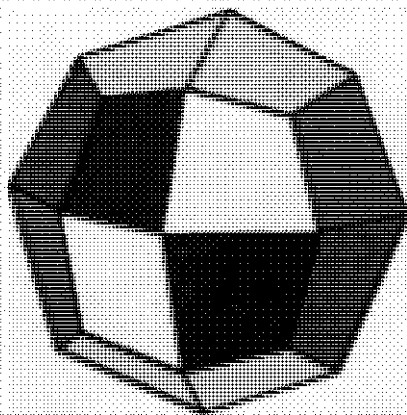
$$\bar{6}(3) = 3' \cdot 2$$



$$\bar{4}(4) = 4'$$



$$\bar{6}(3) : m' = 3' \cdot 2/m'$$



$$\bar{6}(6)/2 = m' \cdot 3'$$

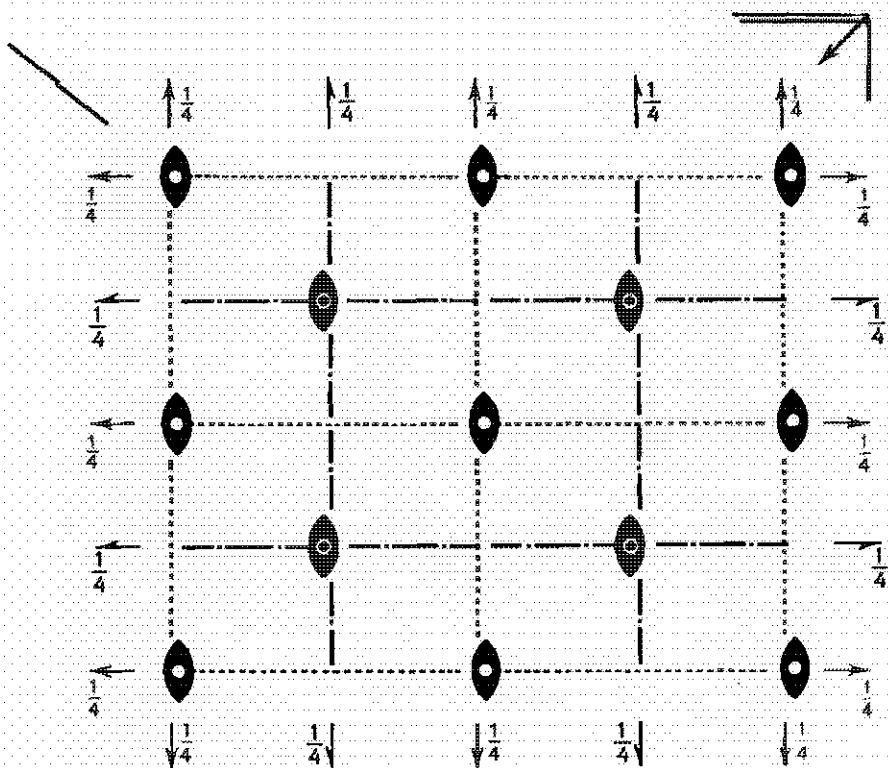
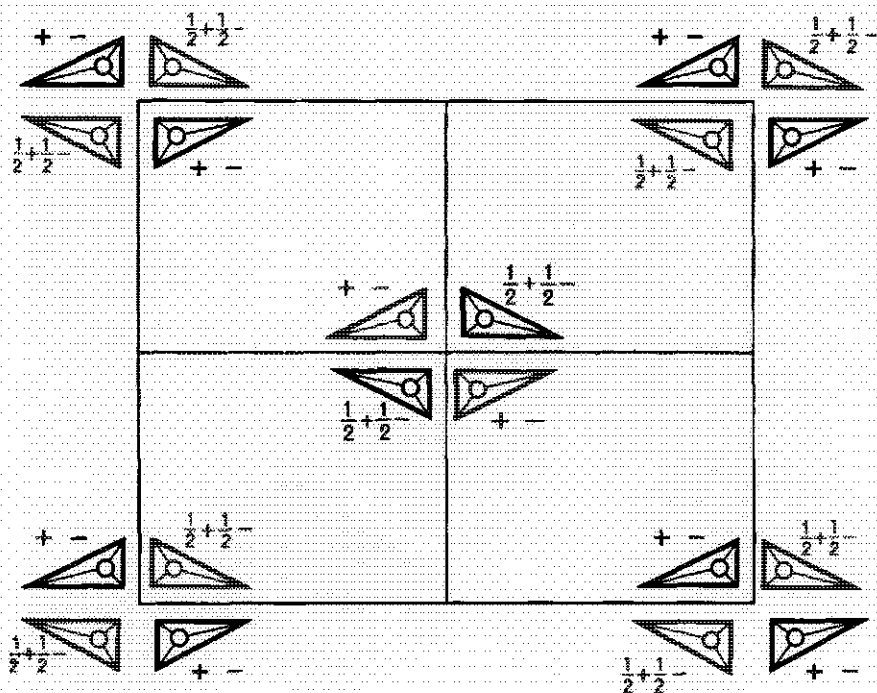
Р и с. 120

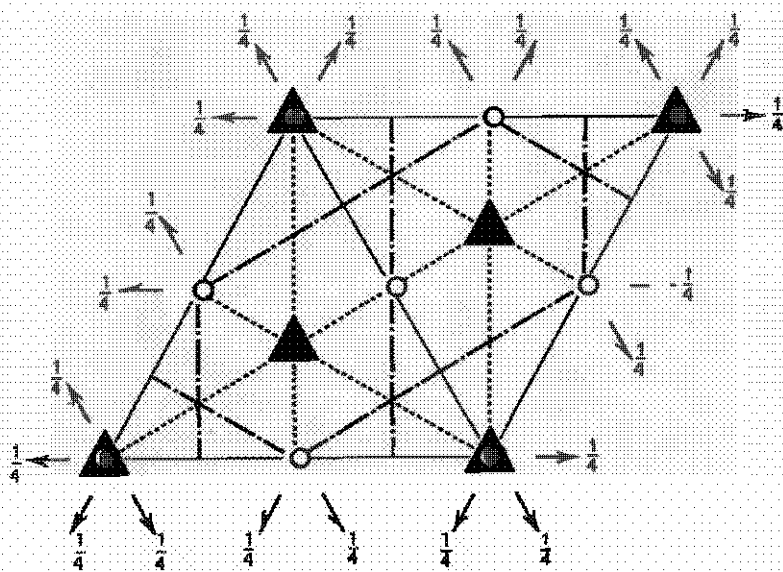
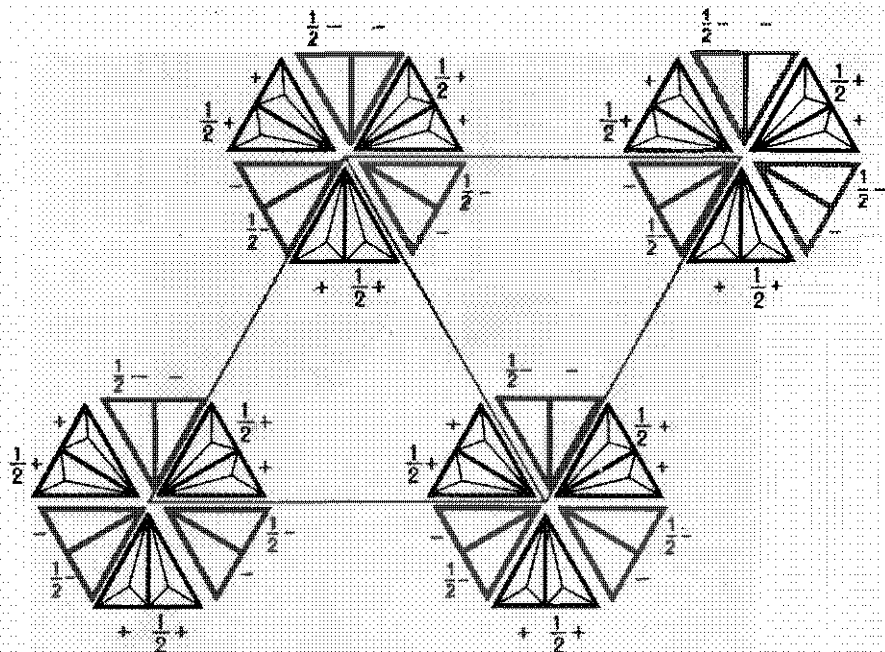
Цветные многогранники, иллюстрирующие некоторые цветные группы симметрии (Инденом, 1960)

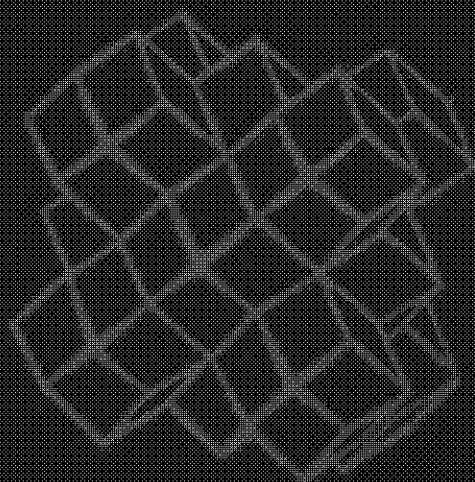
Р и с. 123

Примеры пространственных (шубниковских) групп антисимметрии (Копия, 1966)

а) $\Pi_{68}^{403} - P_c nnt$; б) $\Pi_{165}^{83} - P\bar{3}'c1$







Современная кристаллография

Академия наук СССР

Институт

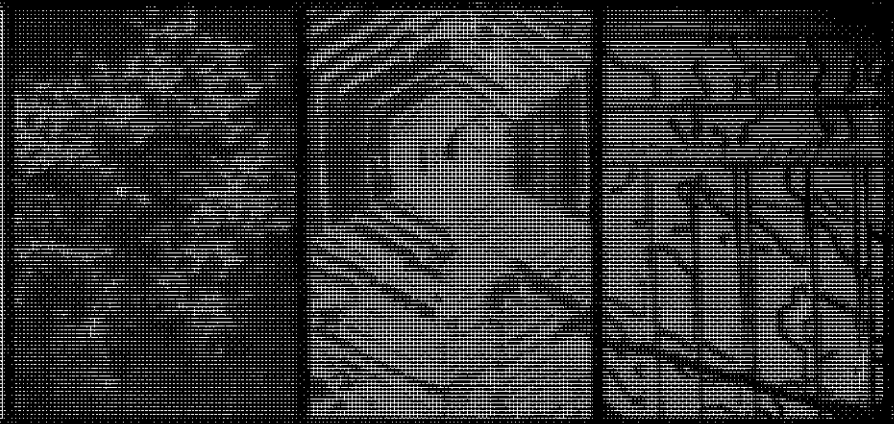
кристаллографии

им. А. Б. Шубникова

1 том

Б. Н. Вайнштейн

Симметрия
кристаллов.
Методы
структурной
кристалло-
графии



Б. К. Вайнштейн

Симметрия кристаллов.

Методы структурной кристаллографии

В первом томе «Современной кристаллографии» дана общая характеристика кристаллического вещества, рассмотрена теоретическая основа кристаллографии — учение о симметрии, изложены методы исследования структуры кристаллов.

Симметрия описывает закономерности строения кристаллов и их свойств как на макроскопическом, так и на атомном уровне. Теория классической и обобщенной симметрии рассмотрена на основе геометрических представлений и теории групп.

Геометрическая теория кристаллических многогранников и трехмерной пространственной решетки предваряет другой важный раздел современной кристаллографии — методы исследования атомной структуры. Изложены физические принципы, экспериментальная техника и математический аппарат дифракционных методов, из которых главным является рентгенографический. Эти методы позволяют получить наиболее полные сведения об атомном и реальном строении вещества в кристаллическом состоянии.