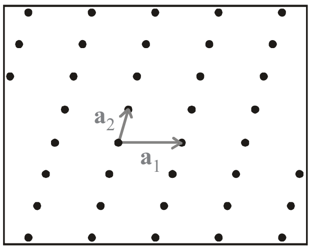
Симметрия кристаллов, часть 1

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

решетка Браве



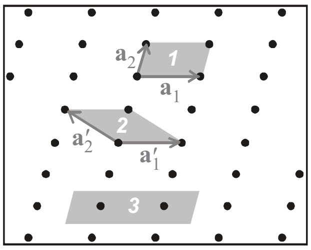
двумерная косоугольная решетка Браве

Решетка Браве́ — дискретная совокупность точек (узлов решетки) с радиус-векторами $\mathbf{R_n}$:

$$\mathbf{R_n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \qquad (4.1)$$

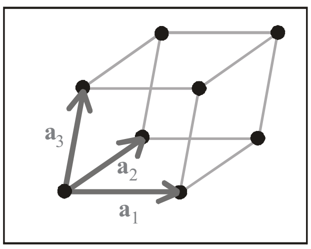
где $n_{1,2,3}$ принимают всевозможные целочисленные значения: $n_{1,2,3} = 0, \pm1, \pm2, \ldots$, $\mathbf{n} \equiv \{n_1, n_2, n_3\}$, $\mathbf{a}_{1,2,3}$ — любые три вектора, не лежащие в одной плоскости и называемые векторами основных трансляций.

элементарная ячейка



неоднозначность выбора векторов основных трансляций и элементарной ячейки:

ячейки ***1*** и ***2*** — примитивные, ячейка ***3*** — условная



параллелепипед, определяемый тройкой векторов элементарных трансляций, является примитивной элементарной ячейкой

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

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

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

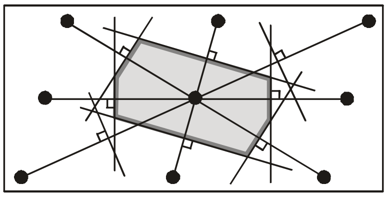
элементарная ячейка Вигнера–Зейтца

Симметрию, совпадающую с полной симметрией решетки, имеет (примитивная) элементарная ячейка Вигнера-Зейтца:

> область пространства, все точки которой расположены к данному узлу решетки ближе, чем к любому другому узлу (частный случай многогранника Вороного).

Построение ячейки Вигнера-Зейтца:

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



построение элементарной ячейки Вигнера–Зейтца для косоугольной решетки на плоскости;

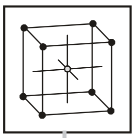
реально задействованным в построении оказывается сравнительно небольшое число узлов, расположенных вблизи от узла, выбранного в качестве центра ячейки

кристаллическая структура

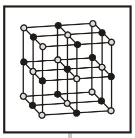
Структуру идеального бесконечного кристалла можно описать, задавая решетку Браве $\mathbf{R_n}$ и базис — совокупность векторов $\mathbf{r}_s$, характеризующих расположение атомов внутри элементарной ячейки (индекс s нумерует атомы в элементарной ячейке). В случае, когда кристалл образован анизотропными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

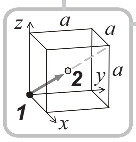
Кристаллическая структура — это решетка Браве с базисом. Кристаллическую структуру можно также представить себе как несколько смещенных относительно друг друга решеток Браве, получающихся из исходной решетки трансляциями на все возможные векторы базиса; в узлах решетки, смещенной на вектор $\mathbf{r}_s$,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

структура хлорида цезия



структура хлорида натрия

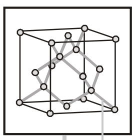




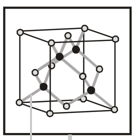
базис $\begin{cases} \mathbf{r}_1 = 0 \\ \mathbf{r}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \end{cases}$

$\mathbf{e}_{x,y,z}$ — единичные орты

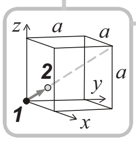
структура алмаза



структура сульфида цинка (цинковой обманки)



4 ближайших соседа — в вершинах тетраэдра



базис $\begin{cases} \mathbf{r}_1 = 0 \\ \mathbf{r}_2 = \frac{a}{4}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z) \end{cases}$

$\mathbf{e}_{x,y,z}$ — единичные орты

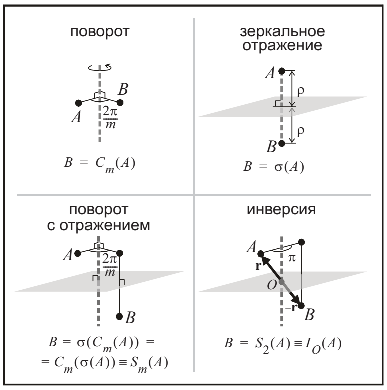
структура хлорида цезия:
простая кубическая решетка с двухточечным базисо из ионовцезия $\mathbf{Cs^+}$ и хлора $\mathbf{Cl^-}$

структура хлорида натрия:
гранецентрированная кубическая решетка с двухточечным базисом из ионов цезия $\mathbf{Na^+}$ и хлора $\mathbf{Cl^-}$

структура алмаза:
гранецентрированная кубическая решетка с двухточечным базисом из атомов углерода **C**

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

преобразования симметрии



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

Преобразования, оставляющие неподвижной хотя бы одну точку, называются точечными. Точечными преобразованиями являются:

- поворот C_m вокруг оси на угол $\varphi = \dfrac{2\pi}{m}$,
- зеркальное отражение σ в некоторой плоскости,

а также комбинации поворотов и отражений, в частности:

- преобразование S_m — поворот на угол $\varphi = \dfrac{2\pi}{m}$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси поворота,
- преобразование инверсии $I = S_2$.

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

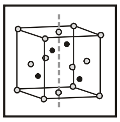
если преобразованием симметрии является S_m, то система имеет зеркально-поворотную ось m-го порядка

при инверсии остается неподвижной единственная точка — центр инверсии O, радиус-вектор $\mathbf{r}$ (в системе координат с началом в точке O) переходит в $-\mathbf{r}$

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

если S_m является преобразованием симметрии, то поворот и отражение по отдельности могут и не быть преобразованиями симметрии

пример:
зеркально-поворотная ось 4-го порядка в структурах алмаза и цинковой обманки



группы симметрии

Преобразования симметрии образуют группу симметрии, если выполнены четыре аксиомы:

определена операция умножения

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

умножение ассоциативно

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

существует единичный элемент

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

существует обратный элемент

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

группы симметрии

конечная и бесконечная группы

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

абелева группа

Группа называется коммутативной, или абелевой, если операция умножения коммутативна, т. е. $fg = gf$ для любых элементов группы f и g. Параллельные переносы на все возможные векторы решетки Браве $\mathbf{R_n}$, т.е. преобразования трансляции $T_\mathbf{n}$, порождемые, в соответствии с формулой (4.1), некоторой тройкой векторов основных трансляций $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, образуют бесконечную абелеву группу.

точечная группа

Точечной называется конечная группа симметрии, включающая только точечные преобразования.

пространственная группа

Пространственной называется группа симметрии, включающая точечные преобразования и трансляции.

классификация решеток Браве

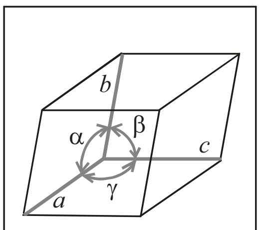
7 и 14

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

32 и 230

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

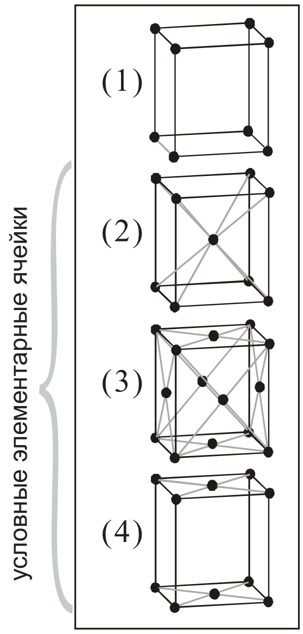
Удобно классифицировать решетки Браве, выбирая элементарную ячейку (вообще говоря, условную) в виде наименьшего параллелепипеда, который (а) построен на векторах, являющихся линейными комбинациями векторов основных трансляций [⇒ в его вершинах расположены узлы решетки] и (б) обладает полной точечной симметрией решетки.



Обозначим длины ребер и углы между ребрами этого параллелепипеда сответственно a, b, c и α, β, γ. Кристаллическая система (т. е. точечная группа симметрии) определяется соотношениями между a, b, c и α, β, γ.

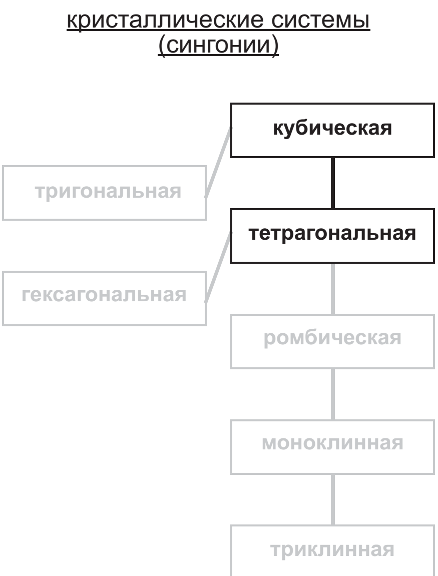
классификация решеток Браве

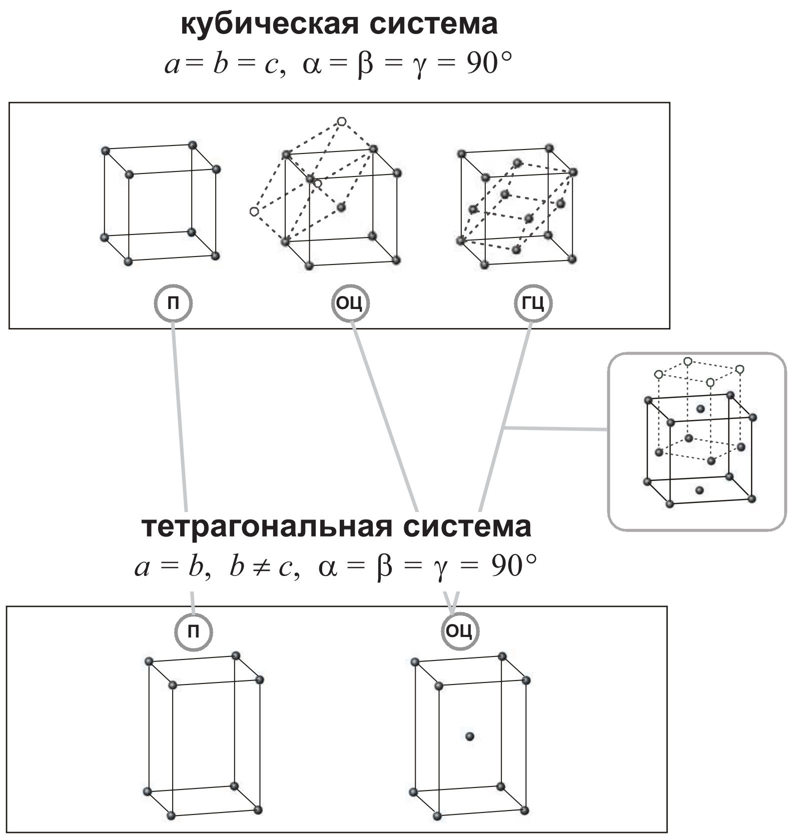
Каждой кристаллической системе принадлежат от одного до четырех типов решеток, различающихся своими пространственными группами симметрии. Этими типами решеток являются:



(1) простая [П] решетка: узлы расположены в вершинах параллелепипеда, выбранного в качестве элементарной ячейки;
(2) объемноцентрированная [ОЦ]: узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в его центре (т. е. в точке пересечения его объемных диагоналей);
(3) гранецентрированная [ГЦ]: узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах его граней (т. е. в точках пересечения диагоналей соответствующих параллелограммов);
(4) базоцентрированная [БЦ]: узлы расположены в вершинах параллелепипеда и в центрах двух его противоположных граней.

классификация решеток Браве



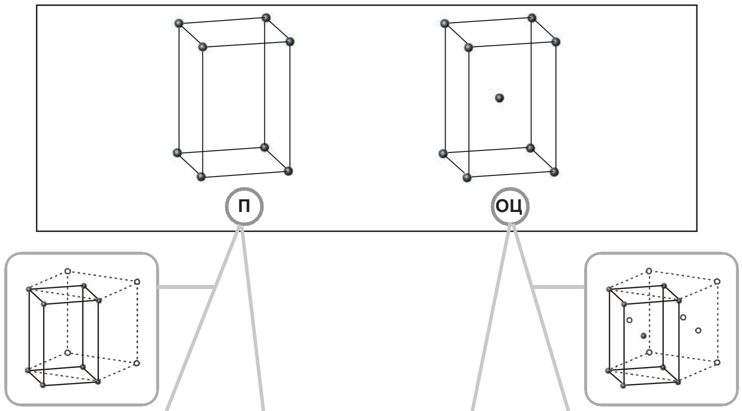


классификация решеток Браве

кристаллические системы (сингонии)

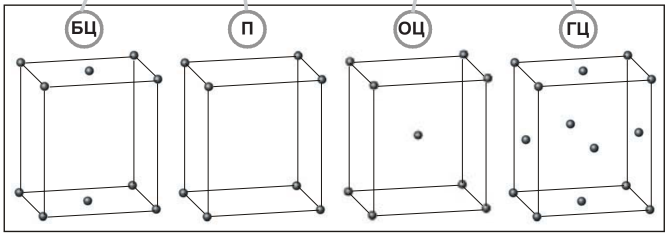
тетрагональная система

$a = b,\ \ b \neq c,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



ромбическая система

$a \neq b,\ \ b \neq c,\ \ c \neq a,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

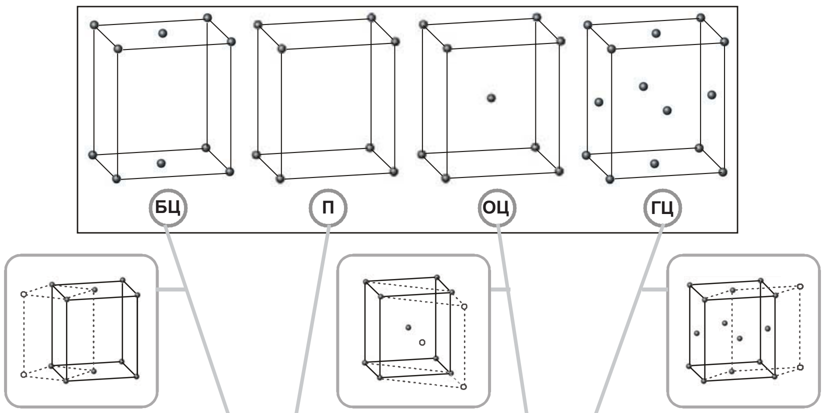


классификация решеток Браве

кристаллические системы (сингонии)

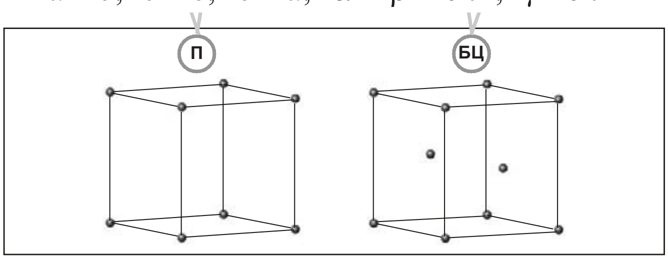
ромбическая система

$a \neq b,\ \ b \neq c,\ \ c \neq a,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



моноклинная система

$a \neq b,\ \ b \neq c,\ \ c \neq a,\ \ \alpha = \beta = 90^\circ,\ \ \gamma \neq 90^\circ$

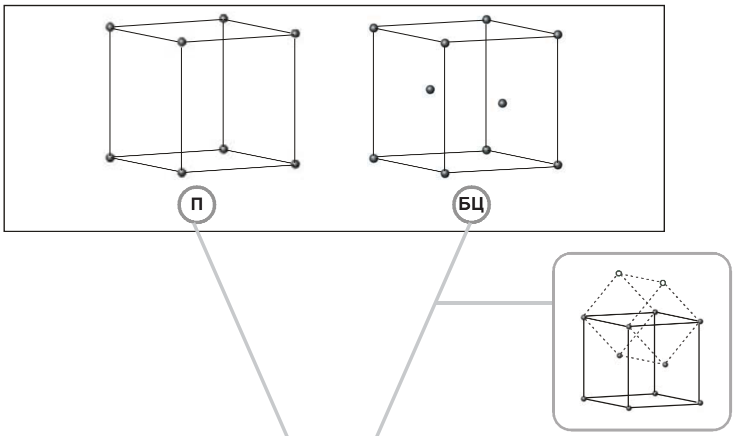


классификация решеток Браве

кристаллические системы (сингонии)

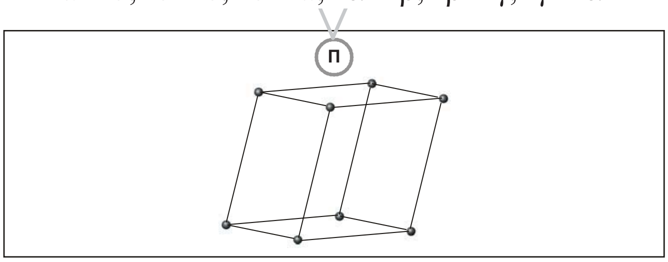
моноклинная система

$a \neq b,\ \ b \neq c,\ \ c \neq a,\ \ \alpha = \beta = 90^\circ,\ \ \gamma \neq 90^\circ$



триклинная система

$a \neq b,\ \ b \neq c,\ \ c \neq a,\ \ \alpha \neq \beta,\ \ \beta \neq \gamma,\ \ \gamma \neq \alpha$

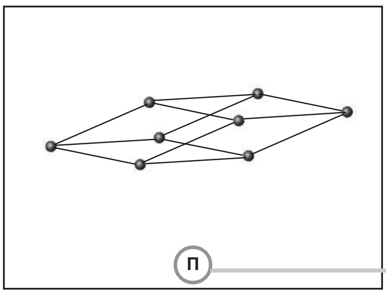


классификация решеток Браве

кристаллические системы (сингонии)

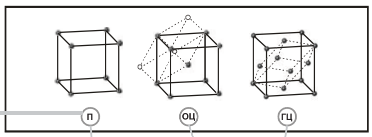
тригональная система

$a = b = c,\ \ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



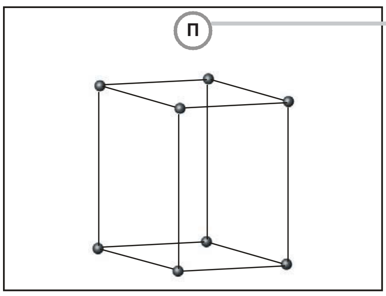
кубическая система

$a = b = c,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



гексагональная система

$a = b,\ \ b \neq c,\ \ \alpha = \beta = 90^\circ,\ \ \gamma = 120^\circ$



тетрагональная система

$a = b,\ b \neq c,\ \ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$