

ЛЕКЦИЯ 1: ВВЕДЕНИЕ В КРИСТАЛЛОГРАФИЮ. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

От автора: создавая данный курс, мы решили начать с самого начала для того, чтобы каждый мог изучить основы кристаллографии и кристаллохимии. Мы рассмотрим химическую связь, описание физических свойств, квантовую механику, начало квантовой химии твердого тела, методы машинного обучения. Рассмотрим применение и результаты вычислительных методов в контексте термоэлектрических материалов.

Кристаллография занимает уникальное место среди различных естественных наук будучи на пересечении разных дисциплин: физики, химии, материаловедения и даже биологии и геологии. Рис. 1 показывает место кристаллографии среди наук.



Рисунок 1. Место кристаллографии среди наук

Особенности основных стабильных состояний вещества показаны на рисунке 2.

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА


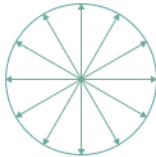
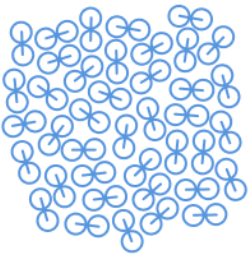
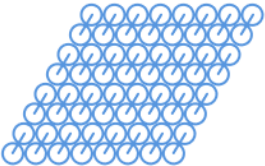
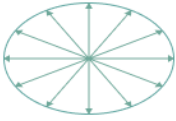
Агрегатное состояние	Устойчивость к форме	Стабильность объёма	Распределение построения блоков	Физические свойства
а) Газообразное 	-	-	статистически однородный	 изотропные
Точка кипения б) Жидкое 	-	+		
Точка плавления в) Кристаллическое 	+	+	периодически однородный	 анизотропные

Рисунок 2. Агрегатные состояния вещества

Кристаллическое состояние играет особенную роль, его мы рассмотрим детально, но прежде посмотрим и на другие состояния:

- газообразное состояние, где атомы или молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга и слабо взаимодействуют, и

поэтому как ближний, так дальний порядок там отсутствует. Ближний порядок говорит о том, как атомы стремятся окружить себя соседями. В данном случае нет никакого порядка, поскольку нет взаимодействий, а именно они определяют порядок.

- если повышается плотность, то происходит переход от газообразного к жидкому состоянию вещества. В жидком состоянии контакты между атомами или молекулами достаточно тесные, взаимодействия сильные, поэтому ближний порядок будет, а вот дальний порядок отсутствует.
- если температура понижается, то возрастает роль взаимодействия между частицами, получается кристаллическое состояние, в котором есть и ближний, и дальний порядок. Те состояния, где есть хотя бы ближний порядок, где значительно взаимодействие между атомами и молекулами, называют конденсированными состояниями.
- аморфное состояние вещества очень похоже на жидкое. В нем есть ближний, но нет дальнего порядка. Оно отличается отсутствием значимой диффузии, атомы колеблются только вокруг своих равновесных положений. В жидкости, напротив, они постоянно диффундируют и рано или поздно оказываются во всех точках пространства.

Порядок означает предсказуемость, определенность. Если система неупорядочена, то положение атома может быть любым. Даже если вы знаете положение одного атома, другой может быть где угодно – абсолютная непредсказуемость, беспорядок.

Что такое ближний порядок? Если известно, что данный атом находится здесь, то ближайшие соседи будут располагаться на определенных расстояниях, а между связями будут определенные углы - это значит, что у системы есть ближний порядок. Если мы знаем структуру какого-то конечного фрагмента структуры, и у нее есть дальний порядок, мы можем предсказать,

где находятся атомы сколь угодно далеко расположенные от нашего фрагмента.

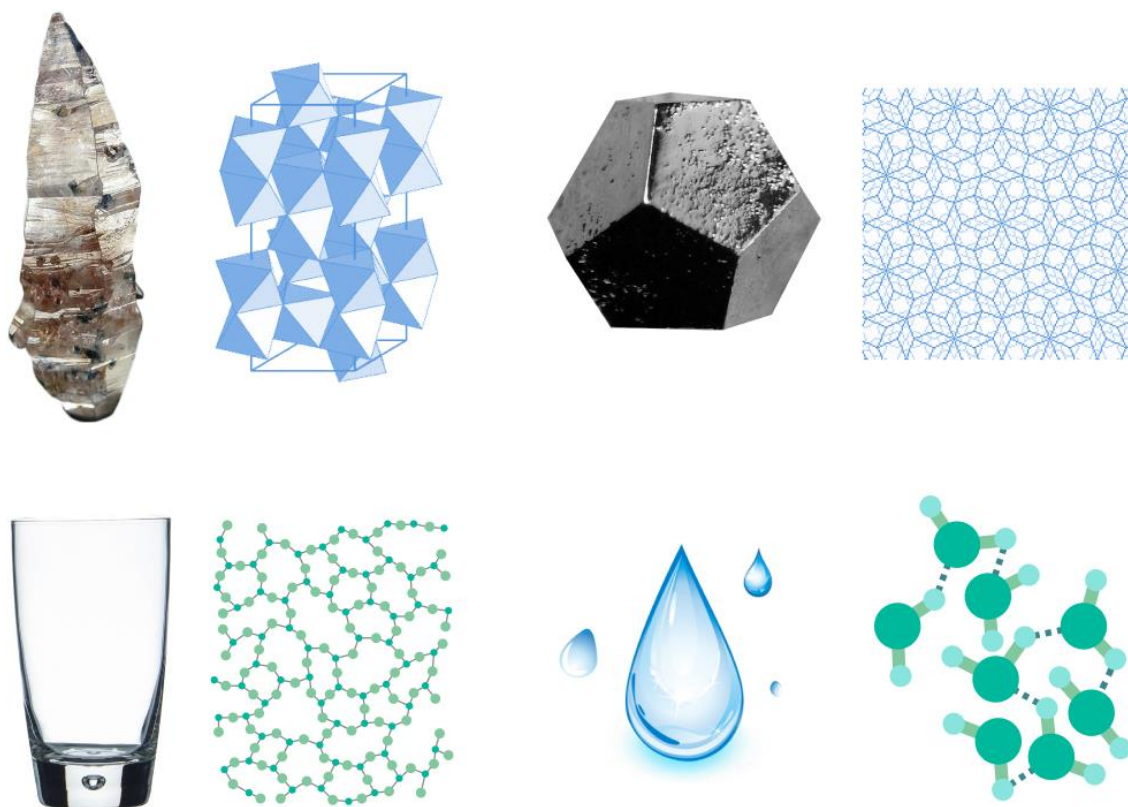
Понятия порядка и беспорядка можно связать с физическими свойствами: например, если отсутствует дальний порядок, то свойства изотропны, то есть одинаковы во всех направлениях.

Многие физические свойства зависят от направления если есть дальний порядок. Дальний порядок приводит, как это ни странно на первый взгляд, к понижению симметрии физических свойств: от сферической до более низкой, например, до эллиптической.

Упаковка сфер в пространстве (правильная, регулярная, с дальним порядком) понижает симметрию от сферической до более низкой, которая будет описана позже точечными или пространственными группами.

На рисунке 3 представлены состояния вещества:

- кристаллическое,
- квазикристаллическое,
- аморфное,
- жидкое,
- газообразное,
- флюидное,
- «мягкая материя» - полимеры, жидкие кристаллы.



S-кристалл, Q-квазикристалл, S-стекло, L-жидкость

Рисунок 3. Состояния вещества

Кристаллическое состояние вещества является стабильным, а аморфное – метастабильным, то есть оно энергетически менее выгодно. Однако математически это утверждение не доказано, но в него верят все ученые.

Относительно недавно, 40 лет назад, было открыто еще одно состояние вещества. Впрочем, сегодня его рассматривают как разновидность кристаллического состояния. По мнению автора данной лекции, логичнее рассматривать его как новое состояние вещества – квазикристаллическое, которое характеризуется наличием ближнего и дальнего порядка, но его структура, в отличие от кристаллов, не является периодической.

Кристаллам дальний порядок обеспечивает их трансляционная периодичность. Один и тот же мотив повторяется при перенесении на векторы трансляции во всех измерениях пространства. Можно выделить маленький параллелепипед, который при параллельных переносах вдоль осей x , y , z даст

полное замощение пространства, бесконечную идеальную структуру кристалла. Это самый простой, и как казалось, единственный способ получения дальнего порядка. Однако, есть не менее интересный способ получения дальнего порядка, присущий квазикристаллам, но он будет рассмотрено позже.

Кристаллическое состояние термодинамически стабильно, квазикристаллическое состояние в некоторых случаях тоже является термодинамически стабильным, аморфное – метастабильным, жидкое – стабильно при повышенных температурах, газообразное состояние тоже термодинамически стабильно.

Жидкое и газообразное состояния вещества можно объединить в одно – флюидное. Жидкости и газы характеризуются большим скачком плотности, плотность жидкости гораздо выше, чем газа. Плотность сжатого газа под давлением приближается все ближе и ближе к плотности жидкости, и в какой-то момент наступает критическая точка, в которой разница между плотностями газа и жидкости равна нулю. Выше этой критической точки переход от жидкости в газ происходит без скачка плотности или других свойств. То есть фазового перехода уже не будет, и именно поэтому их можно объединить в одно состояние – флюидное.

Также существуют различные промежуточные состояния материи, например так называемая мягкая материя, различные неупорядоченные полимеры, жидкие кристаллы и т.д.

Критериями в этой классификации являются наличие дальнего порядка (в кристаллах и квазикристаллах), наличие диффузии (фундаментально важна для жидкости и газов) и наличие сильных межатомных взаимодействий или ближнего порядка (который присутствует в конденсированных состояниях, но отсутствует у газов).

При дальнем порядке возникает либо кристалл, либо квазикристалл, и симметрия понижается со сферической до какой-то другой. У кристаллов и

квазикристаллов симметрия различна. Форма кристалла или квазикристалла диктуется его симметрией.

Если речь идет про неупорядоченные среды, например, про жидкости или про аморфные вещества, то их симметрия сферическая и идеальная форма для них - шар. Так, капля жидкости сферична в отсутствии внешних воздействий. Теоретически, такая же идеальная сферическая форма будет и у стекла. Именно сферическая форма гарантирует минимум поверхностной энергии, в то время как для кристаллов и квазикристаллов минимум поверхностной энергии будет давать форма многогранника.

Зная структуру, мы можем понять и предсказать свойства, что важно. Именно эта возможность обеспечивает кристаллографии и кристаллохимии центральное положение среди естественных наук.

Примеров очень много, но самый знаменитый – углерод. В форме алмаза и графита он имеет противоположные свойства – прозрачный, сверхтвердый, непроводящий алмаз, и черный, непрозрачный, сверхмягкий и электропроводящий графит. Из графита даже делают электроды, используемые в промышленности. Различие свойств определяется различием кристаллических структур.

Вернемся к вопросу порядка и беспорядка. Порядок, как было отмечено выше, это «предсказуемость», а беспорядок – это «непредсказуемость» и существование множества возможных вариантов. Например, если в кабинете порядок, книжки находятся в книжном шкафу и больше нигде, компьютер находится на рабочем столе и больше нигде он не может быть, а одежда находится на вешалке. Если же книги могут находиться и на полу, и на рабочем столе, и в книжном шкафу, то невозможно сказать точно, где какой предмет окажется. Когда есть различные возможные состояния – это беспорядок.

В физике вводится такая величина как энтропия S , которая пропорциональна логарифму числа самых возможных состояний W .

$$S = k_B * \ln(W) \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана – фундаментальная постоянная.

Если число возможных состояний равно 2, например, книги могут быть или на столе, или в книжном шкафу, то энтропия будет равна $k_B \cdot \ln(2)$. Беспорядок соответствует низким тепло- и электропроводностям.

Свободная энергия Гиббса является термодинамическим потенциалом при постоянных температуре и давлении:

$$G = E + PV - TS, \quad (2)$$

где E – внутренняя энергия, которая определяется взаимодействиями между частицами;

PV – произведение давления на объем системы, которое говорит о том, что под давлением система стремится быть компактной.

Один из фундаментальных физических принципов говорит о том, что любая система стремится достичь состояния с минимальной свободной энергией. Поэтому, с ростом давления система будет стараться уменьшить свой объем. Повышение объема замкнутой системы под давлением термодинамически запрещено, поэтому у всех веществ положительная сжимаемость;

TS – произведение температуры и энтропии.

С ростом температуры энтропия будет расти, и ее рост будет определять переход вещества в новые состояния. Например, кристалл имеет низкую энтропию и с ростом температуры он перейдет в более высокоэнтропийное жидкое состояние, которое с дальнейшим повышением температуры перейдет в газообразное состояние с еще большей энтропией.

Итак, с ростом температуры степень беспорядка будет всегда расти. Беспорядок отражается не только на структуре и стабильности вещества, но и на различных физических свойствах. Например, упорядоченные кристаллические структуры имеют более высокую тепло- и электропроводности, чем их разупорядоченные аналоги.

Например, были проведены компьютерные расчеты, показывающие «как плавится лед» (рис. 4).

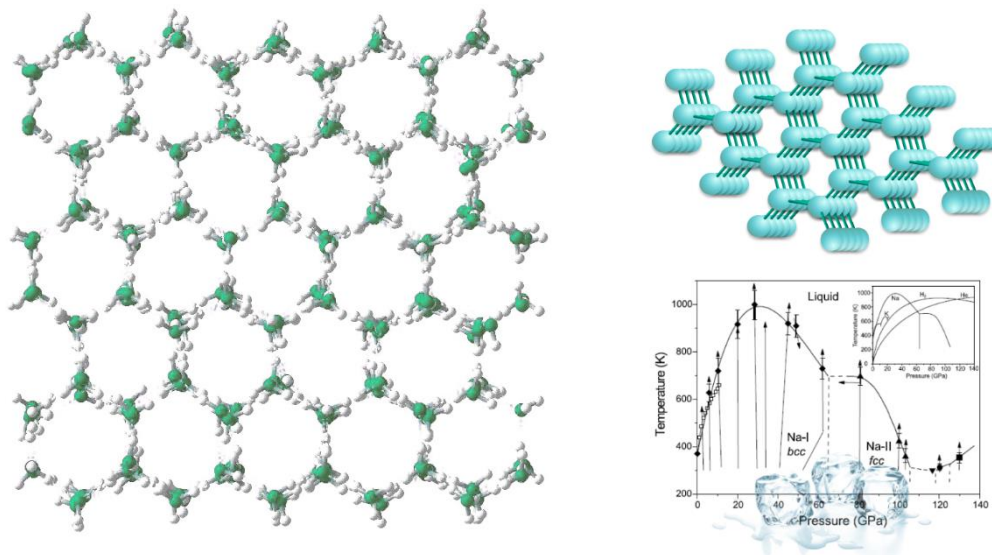


Рисунок 4. Как тает лед

Оказывается, что у льда в структуре есть полые гексагональные каналы, благодаря чему плотность льда довольно низкая. В ходе плавления эти дырки забиваются молекулами, следствием чего является исчезновение дальнего порядка, а также повышение плотности. Именно этим объясняется плотностная аномалия воды - кристаллическая форма (лёд) менее плотная, чем жидкая. Такого рода аномалии иногда появляются под давлением.

Например, если посмотреть на кривую плавления натрия, можно увидеть, что сперва с ростом давления температура плавления повышается, но при давлении около 30 GPa ход кривой меняется - жидкий натрий под давлением плотнее, чем кристаллический.

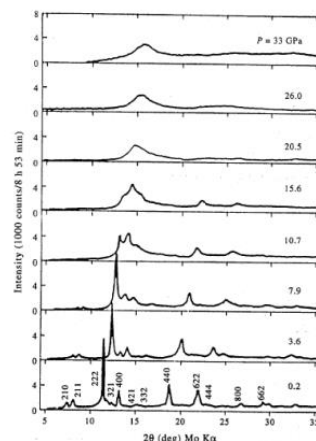
Поговорим про аморфное состояние вещества. Аморфные соединения, такие как стекла, всегда метастабильны. Это еще математически не доказано, но сомнений в этом нет практически ни у кого. Также сам переход жидкости в стеклообразное состояние достаточно загадочен (рис. 5).

Стеклообразное состояние

- Жидкости имеют фазы термодинамической стабильности. Стекла всегда **метастабильны**
- Стеклование (быстрое увеличение вязкости) полно загадок
- 2 способа получить стеклообразное состояние: (1) быстрое охлаждение расплава; (2) сдавливание кристаллов при низкой температуре
- Индуцированная давлением аморфизация до сих пор загадочна (например, анизотропия, эффект стекла памяти)



- Резкое охлаждение расплава не всегда легко приводит к получению стекла. Стеклообразующая способность:
 - ковалентные соединения – отлично
 - ионные – от среднего к слабому
 - металлы – очень слабо
- Металлические стекла часто нуждаются в сверхбыстром охлаждении 10^6 К/сек (высокая прочность, удельное сопротивление, низкая коррозионная активность, легкое формование при T выше температуры стеклования T_g)



1. X-ray diffraction pattern of SiO₂ under increasing pressure showing a single halo after c→a transformation (from Ref. 23)

Рисунок 5. Стеклообразное состояние

Например, при охлаждении расплава диоксида кремния при определенной температуре, называемой температурой стеклования (она выражена нечетко, является температурным интервалом) на порядки увеличивается вязкость и образуется стекло. Есть другой способ получить вещество в аморфном состоянии – сдавливанием нескольких кристаллов при невысоких температурах. Впервые этот переход наблюдали на кристаллах льда, которые сдавливали при температуре 77К. Вместо того, чтобы превратиться в другую кристаллическую модификацию, лед стал аморфным. Затем это же явление было найдено во многих других веществах. В ходе данного перехода исчезает дальний порядок, многочисленные дифракционные пики вместо четких становятся пологими и размытыми, что говорит об исчезновении дальнего порядка.

У разных веществ разная стеклообразующая способность. Как правило, вещества, образующие гибкие трехмерные каркасные структуры с большим

числом степеней свободы, имеют большую тенденцию к образованию стекол. Как правило, это ковалентные соединения.

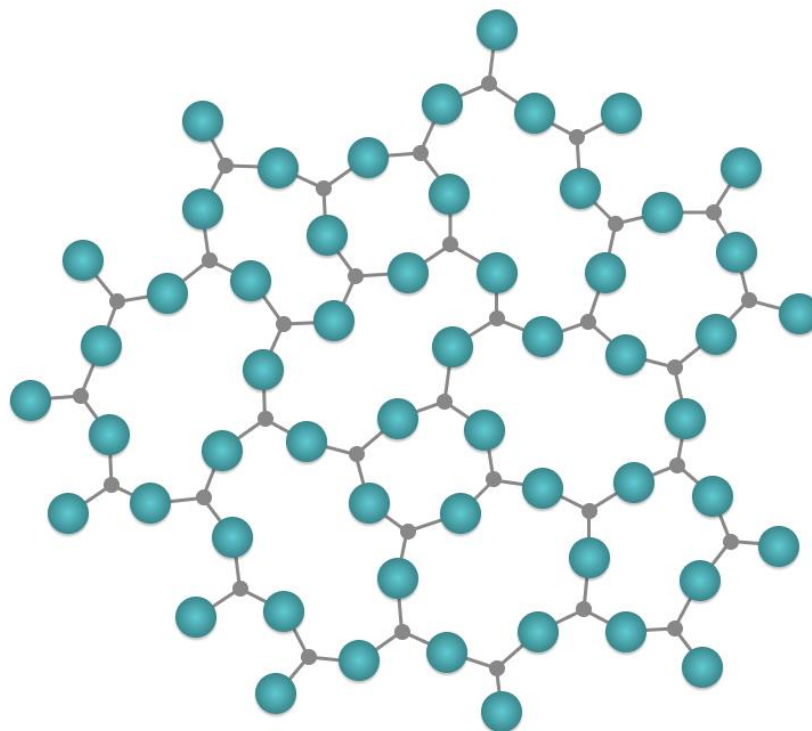
У ионных соединений способность образования аморфного состояния достаточно низкая. И совсем низка она у металлов. Сделать металл аморфным крайне тяжело. Для этого, как правило, металл, а еще лучше сплав, приходится охлаждать со скоростью порядка миллион градусов в секунду. Обычно для того, чтобы получился именно аморфный металл, туда добавляют различные элементы, такие как бор, кремний, марганец. Даже при такой огромной скорости охлаждения, даже с этими добавками не всегда получается металлическое стекло.

Металлические стекла очень интересны, потому что они обладают очень высокой прочностью. Напомню, что свойства у аморфного вещества одинаково во всех направлениях, то есть нет слабого направления (у кристаллов оно так или иначе есть). Также у металлических стекол хорошее удельное сопротивление, хорошая стабильность по отношению к коррозии. Как и любые другие стекла, их очень легко формовать. Вы можете размягчить его до нужной Вам степени (не плавя полностью) и придать ему нужную форму. В этом заключаются привлекательные свойства стекла.

Вообще, аморфные вещества интересны тем, что, во-первых, они очень легко формируются, а, во-вторых, в них гораздо проще вносить примеси. Структура кристалла, в целом, сопротивляется внесению примесей, в то время как жидкость практически нет (далее эту жидкость мы быстро охлаждаем, и примесь остается там, где нужно). За счет примесей можно менять свойства стекол, например, цвет.

На рисунке 6 представлена структура расплава кремнезема или кремниевое стекло. Тетраэдры SiO_4 образуют трехмерную сеть, представленную здесь в двух измерениях. В ней мы видим явный ближний порядок. Каждый атом кремния – это маленькая сфера, окружен четырьмя атомами кислорода (в этой проекции мы видим 3, а на самом деле их 4). Каждый атом кислорода имеет в ближайшем окружении два атома кремния,

то есть ближний порядок здесь неукоснительно соблюден, но в то же время дальнего порядка здесь нет.



*Рисунок 6. Структура кремниевого стекла
серые - атомы Si, голубые - атомы O*

Мы рассмотрели основные типы состояния вещества, теперь поговорим о «симметрии». Симметрия (от греческого слова *simmetria*) - соразмерность, то есть совпадение объекта с самим собой при проведении некой математической операции, например, зеркального отражения (рис. 7).

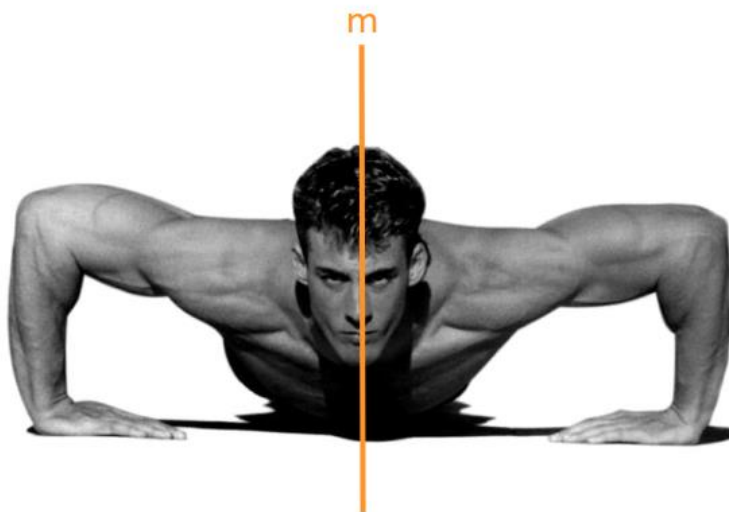


Рисунок 7. Действие зеркальной плоскости симметрии (m)

Левая часть человека при отражении вправо совпадет сама с собой. Таким образом, в первом приближении, человеческое тело имеет плоскость симметрии m .

В первом приближении можно говорить о зеркальной симметрии бабочки или комнаты (рис. 8), однако при детальном рассмотрении можно обнаружить ее небольшие нарушения.



Рисунок 8. Зеркальная симметрия комнаты и бабочки нарушена

Операции симметрии можно выразить на математическом языке с помощью матричного представления. Так, точку или вектор $(x y)$ плоскость зеркального отражения, например $y = 0$, преобразует в $(-x y)$:

$$(x' y') = (-1 0 0 1)(x y) = (-x y), \quad (3)$$

Интересно, что некоторые операции симметрии, в частности плоскость зеркального отражения, меняют так называемую «хиральность» молекулы, то есть направленность ее «закрученности» (рисунок 9). Например, левая и правая рука симметричны, однако невозможно на левую руку надеть правую перчатку. Они не могут быть совмещены друг с другом прямым совмещением, только операцией зеркального отражения.

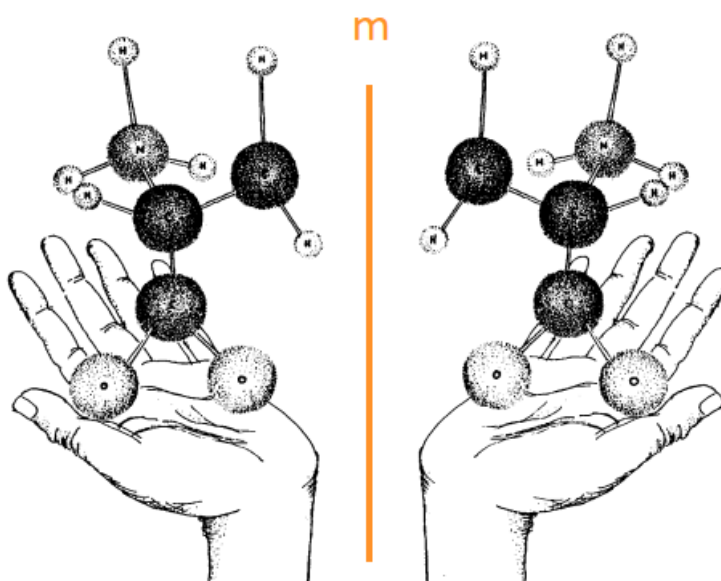


Рисунок 9. Изменение «направленности» (хиральности) после зеркального отражения

Зеркальное отражение переводит левый объект в правый, а правый в левый – это любопытно не только в контексте кристаллографии, но и химии, и, особенно, биохимии. Разные хиральности будут обладать разной

биохимической активностью. Левая молекула и правая молекула обладают абсолютно одинаковыми межатомными расстояниями, углами между связями, энергиями. Они вообще обладают одинаковыми свойствами за исключением того, что вращают плоскость поляризации света в разные стороны, но и то с одинаковой скоростью: левостороннее и правостороннее вращение. А вот биохимические свойства у них кардинально разные. Например, молекула аскорбиновой кислоты (рисунок 10) имеет левовращающую и правовращающую формы.

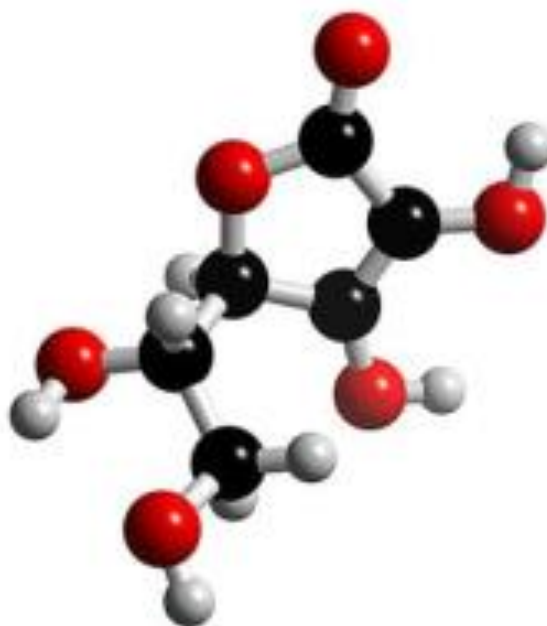


Рисунок 10. Молекула аскорбиновая кислота

Правовращающая форма – это очень важный витамин С, левовращающая же не имеет биохимической активности. Или, например, правовращающая глюкоза – это питательное вещество, а левовращающая даже не переваривается организмом. Левовращающий адреналин очень сильный гормон, а правовращающий адреналин обладает похожей активностью, однако более слабой.

Кристаллы тоже могут быть левовращающими и правовращающими, например, кристаллы кварца (рисунок 11). Наличие левовращающей и правовращающей форм кварца связано с отсутствием плоскости и центра симметрии. Их невозможно совместить друг с другом, только операция

зеркального отражения позволит им перейти друг в друга. Интересно, что левовращающих кристаллов кварца в природе чуть больше, чем правовращающих. Эта загадка, видимо, связана с влиянием биологически активных молекул на рост кристаллов.

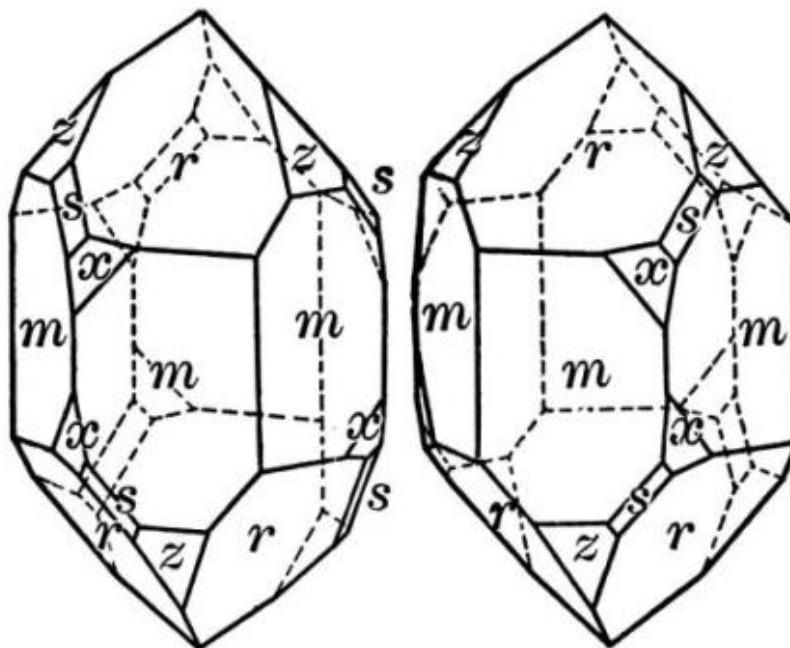


Рисунок 11. Левый и правый кристаллы кварца (SiO₂)

Упомянув плоскость зеркального отражения как простой элемент симметрии, необходимо также коснуться разнообразных поворотных операций симметрии. Если посмотреть на снежинку (рисунок 12), мы сразу их увидим. Снежинка обладает симметрией поворотной оси 6 порядка. Т.е. при повороте на $360/6 = 60$ градусов она совмещается сама с собой.



Рисунок 12. Снежинка с поворотной симметрией- осью шестого порядка

L_6

Также есть операция инверсии. Она оперируют с некой точкой, которую называют центром симметрии – данная точка может быть целиком вообразжаемой, но относительно неё одна часть объекта переходит в другую. Действие центра симметрии показано на рисунке 13.

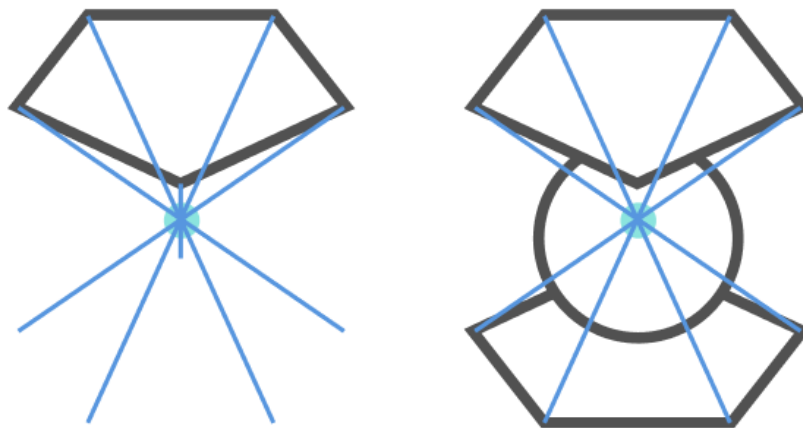
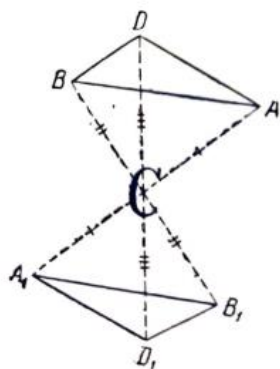


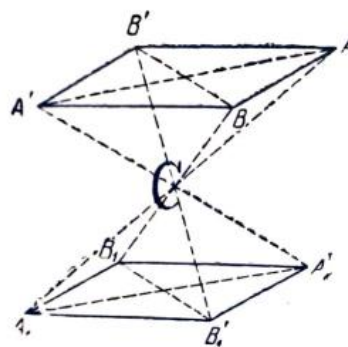
Рисунок 13. Действие центра симметрии на примере пятиугольника

От каждой точки пятиугольника проводится вектор до этого воображаемого центра симметрии и продолжается на ту же длину дальше - получается новая точка объекта, и из начального пятиугольника получается его образ – второй пятиугольник. Вместе эти два пятиугольника обладают центром симметрии, а операция инверсии приводит нас от верхнего пятиугольника к нижнему.

Внизу показаны два кристалла (рис.14) – левый не обладает центром инверсии, маленькая грань Q отсутствует на противоположном конце кристалла, правый обладает центром симметрии, каждая грань имеет свой образ, повернутый на 180° , на противоположном конце кристалла.



Антипараллельность двух треугольников, связанных центром инверсии



Два параллелограмма, связанные центром инверсии, одновременно параллельны и антипараллельны

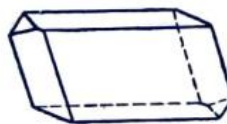
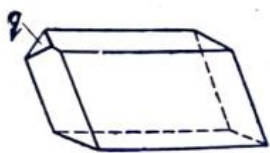


Рисунок 14. Иллюстрации операции инверсии

Существуют также операции трансляции. Например, берем какой-то объект – одну марку (рис. 15), и переносим ее на вектор трансляции вдоль оси, потом еще и еще.



Рисунок 15. Иллюстрация 2D трансляции на примере марок

Сочетание векторов трансляции по разным осям приводит к новым векторам трансляции, например, диагональным; также может быть удвоенный или утроенный вектор трансляции.

Базовые трансляции позволяют построить параллелограмм, который будет называться элементарной ячейкой: в двух измерениях это будет параллелограмм, в трех измерениях – параллелепипед.

В альбоме замечательного голландского художника Эшера (рис. 16) представлена иллюстрация трансляционной периодичности. Где же здесь трансляция? Настоящий вектор трансляции совмещает желтых человечков. Можно увидеть, что все остальные человечки подчиняются тем же векторам трансляции. Один вектор по длине равен вектору между коленками желтых человечков. Параллельный перенос воспроизводит всю эту картинку до бесконечности.



Рисунок 16. Картина Маурица Эшера, иллюстрирующая трансляционную периодичность

Существуют и другие типы симметрии. Например, интересна черно-белая симметрия (рис. 17). Она переводит черный объект в белый, а белый – в черный.

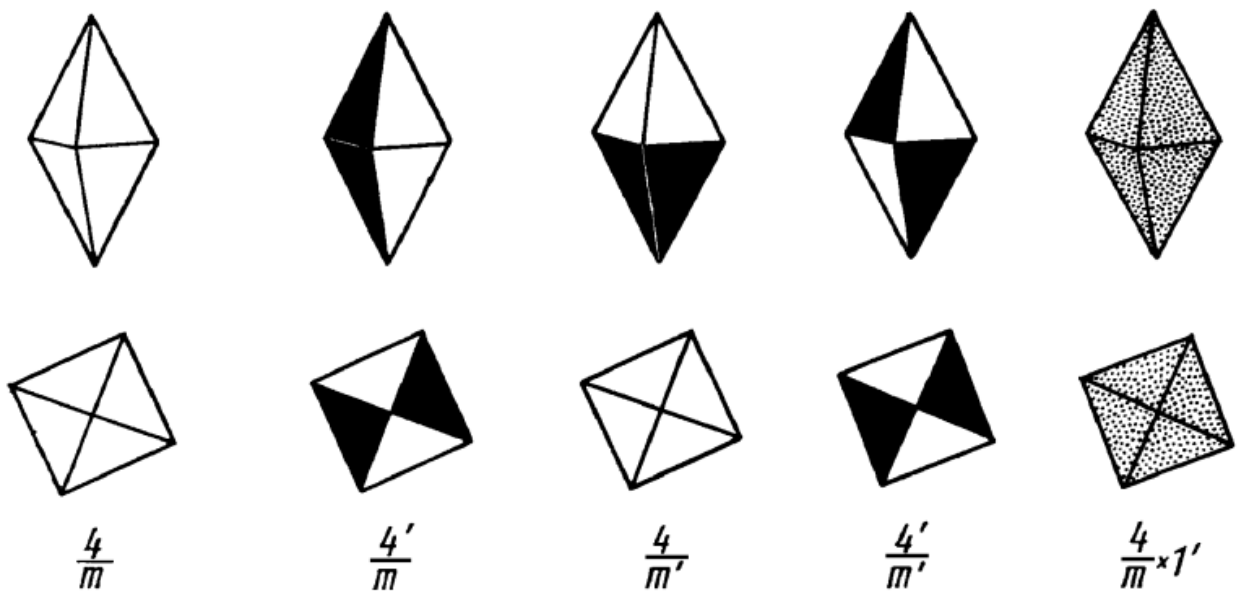


Рисунок 17. Черно-белая симметрия

Черно-белая симметрия необходима в случае магнитных кристаллов. Так, один атом имеет магнитный момент со знаком плюс, другой - со знаком минус, и черно-белая симметрия переводит один магнитный момент в другой. Она также используется при описании структур двойников (рис. 18), то есть закономерных симметричных срастаний кристаллов, которые очень часто возникают в природе и имеют огромное, в том числе технологическое, значение.

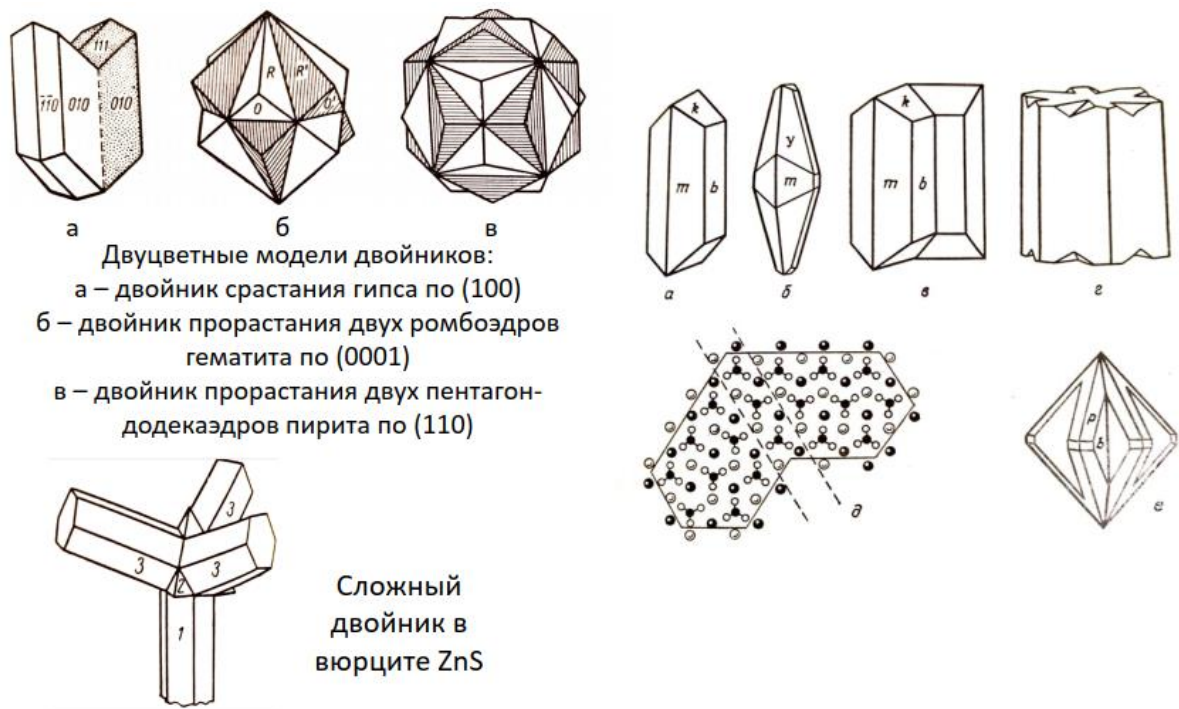
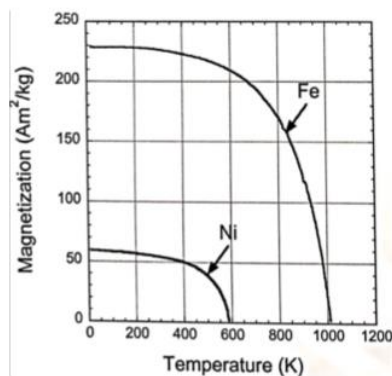
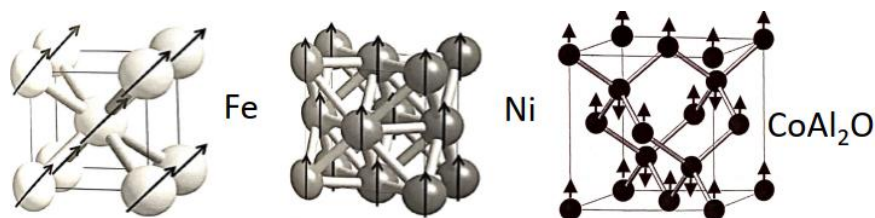


Рисунок 18. Двойники симметрии

Двойники бывают не только простые, но и сложные - сростки нескольких индивидов, например трех или четырех. Например, сложный двойник вюрцита ZnS , где четыре гексагональных кристалла срослись в тетраэдрических направлениях, может быть описан четырехцветной (цветной) группой симметрии.

На рисунке 19 видно направление магнитных моментов в железе и в никеле.



***Рисунок 19. Направление магнитных моментов в Fe, Ni, CoAl₂O;
диаграмма зависимости намагниченности от температуры***

Это ферромагнитные вещества - все магнитные моменты смотрят в одну сторону. При высоких температурах магнитная структура переходит в разупорядоченную форму, и магнитные моменты начинают смотреть в разные стороны. Возникает парамагнитное состояние вещества – магнитный беспорядок. Магнитные моменты могут смотреть в разные стороны, в частности, в антиферромагнетиках или ферримагнетиках.

Когда мы описываем конечный объект, мы используем различные операции симметрии (рис. 20). Каждая операция симметрии действует определенным элементом симметрии.

ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ		ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ
поворот	1, 2, 3, 4, 6	поворотная ось
инверсия	$\bar{1}, \bar{2}=m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	инверсионная ось
зеркальное отражение	m	зеркальная плоскость

Рисунок 20. Операции точечной группы симметрии

Например, операции симметрии - зеркальное отражение - соответствует элемент симметрии - зеркальная плоскость m. Операции инверсии – центр симметрии (центр инверсии) $\bar{1}$.

Инверсионная ось второго порядка $\bar{2}$ будет поворачивать на 180° и действовать как центр инверсии – это будет плоскость симметрии. И так далее. Единственной уникальной (несводимой к другим элементам симметрии) является инверсионная ось четвертого порядка.

Поворотные оси 5, 7 и более высоких порядков запрещены в кристаллах, а вот в квазикристаллах возможны и уже известны (5, 8, 10, 12 и др.). Это связано с требованием трансляционной периодичности - только оси 1, 2, 3, 4, 6 порядка совместимы с ней.

Действие поворотных осей представлено на рисунке 21.

Ось симметрии первого порядка означает, что объект совместится с собой при повороте на 360° один раз. Любой объект при любом повороте (даже самый несимметричный) совместится с собой один раз при повороте на 360°

– это тривиальный элемент симметрии. Другие элементы - нетривиальные. Ось симметрии второго порядка совместит объект дважды с собой при повороте на 360° -при повороте на 180° происходит совмещение. Тройная ось симметрии трижды совместит объект с самим собой, четверная – четырежды.

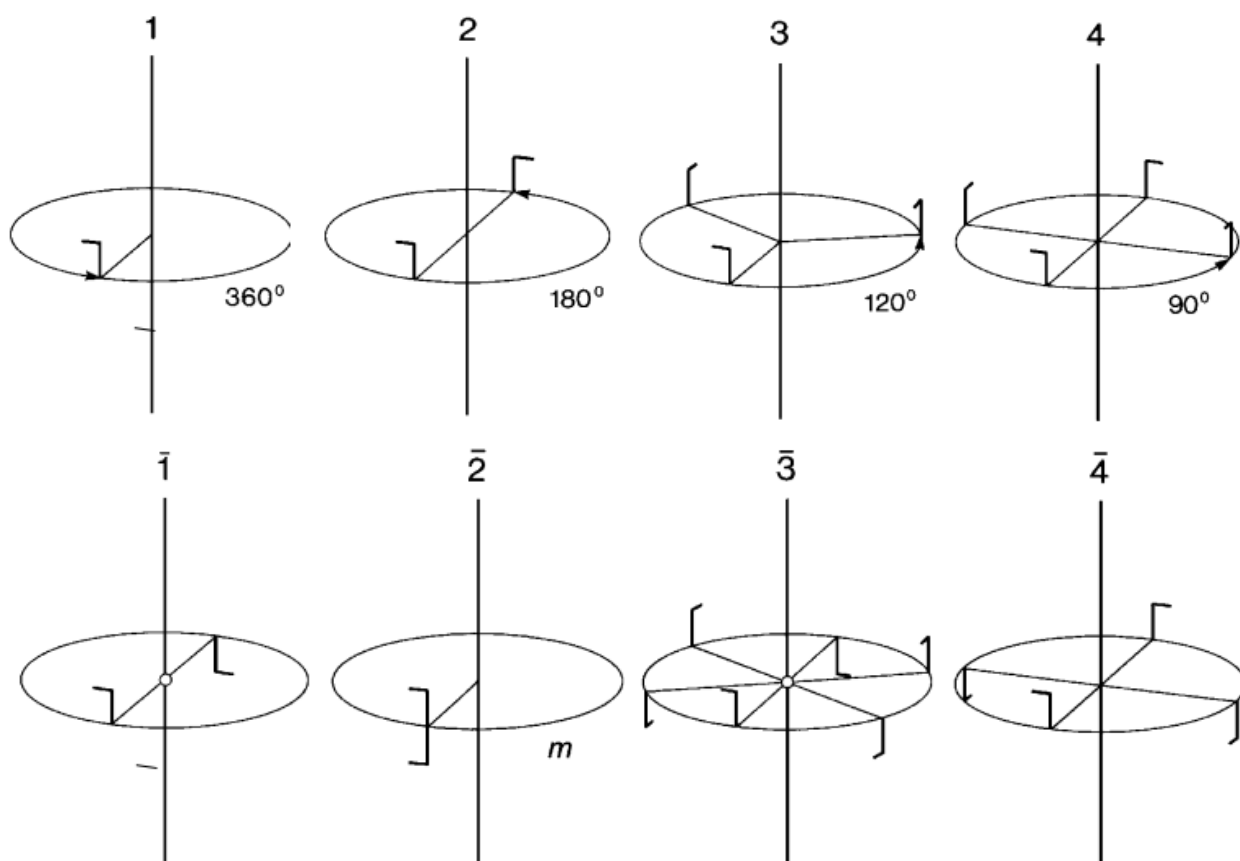


Рисунок 21. Действие поворотных и ротоинверсионных осей 1, 2, 3, 4 порядка

Элементы симметрии и операции симметрии не живут сами по себе. Они взаимодействуют друг с другом. Взаимодействие двух операций симметрии всегда порождает третью. Вспомним, что операции симметрии описываются матрицами. Взаимодействие операций симметрии описывается произведением матриц: произведение одной матрицы на другую дает третью. Третий элемент симметрии, «ребенок» этих двух, будет взаимодействовать и с «папой», и с «мамой», и будет давать еще какие-то элементы симметрии. И

в конце концов, получится полный набор элементов симметрии или же группа симметрии. В группе симметрии каждые два элемента взаимодействуют друг с другом и дают третий элемент, который уже присутствует в группе.

Таким образом, в кристаллах могут присутствовать только определенные оси симметрии, плоскость зеркального отражения, центр инверсии и ротоинверсионные оси, из которых интересной является только одна – 4 порядка (остальные сводятся к другим элементам симметрии). Независимые, по-настоящему интересные элементы симметрии – это центр инверсии, зеркальная плоскость, ротоинверсионная ось 4 порядка, а также поворотные оси 2, 3, 4, 6 порядка.

На рисунке 22 представлена карта 32 групп симметрии, которые присущи кристаллам. Все кристаллы, которые Вы когда-либо видели в своей жизни, и все кристаллы, которые Вы когда-нибудь увидите в своей жизни описываются этими 32 типами симметрии. Для нас важны взаимоотношения между этими точечными группами.


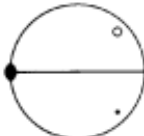









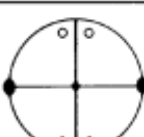
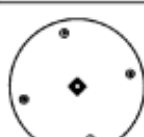


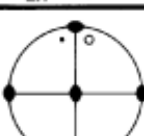
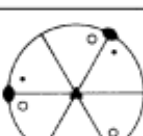
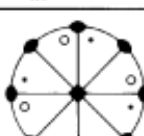
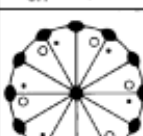
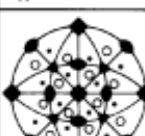
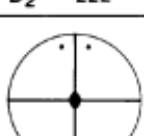
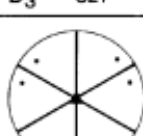
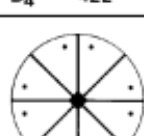
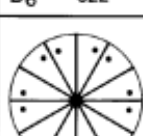
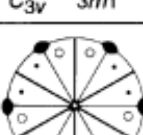
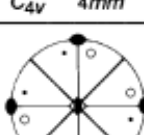
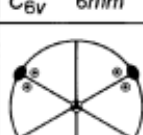
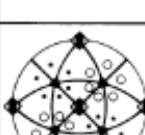
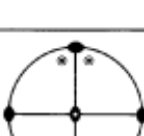
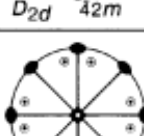
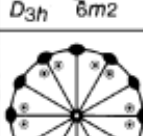
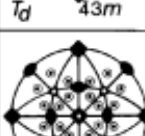
Triclinic	Monoclinic / Orthorhombic	Trigonal	Tetragonal	Hexagonal	Cubic
 C_1 1	 C_2 2	 C_3 3	 C_4 4	 C_6 6	 T 23
 C_i 1	 C_s m	 C_{3i} 3	 S_4 4	 C_{3h} 6	
	 C_{2h} 2/m		 C_{4h} 4/m	 C_{6h} 6/m	 T_h m3
	 D_2 222	 D_3 321	 D_4 422	 D_6 622	 O 432
	 C_{2v} mm2	 C_{3v} 3m1	 C_{4v} 4mm	 C_{6v} 6mm	
		 D_{3d} 3m1	 D_{2d} 42m	 D_{3h} 6m2	 T_d 43m
	 D_{2h} mmm		 D_{4h} 4/mmm	 D_{6h} 6/mmm	 O_h m3m

Рисунок 22. 32 кристаллографические точечные группы

Эти точечные группы можно рассматривать генеалогически. Скажем, если из одной группы симметрии идеального куба вычесть диагональную плоскость, то получится другая группа симметрии. Если вычесть плоскость вдоль координатных осей, то получим еще одну группу симметрии, если вычтем вообще все плоскости – получим третью группу симметрии. Возникают подгруппы. 32 группы симметрии можно разложить как

подгруппы. Есть два дерева – одно идет от группы симметрии идеального куба с понижением, другое идет от максимально симметричной гексагональной группы (рисунок 23). Некоторые группы симметрии являются подгруппами и кубической, и гексагональной симметрии.

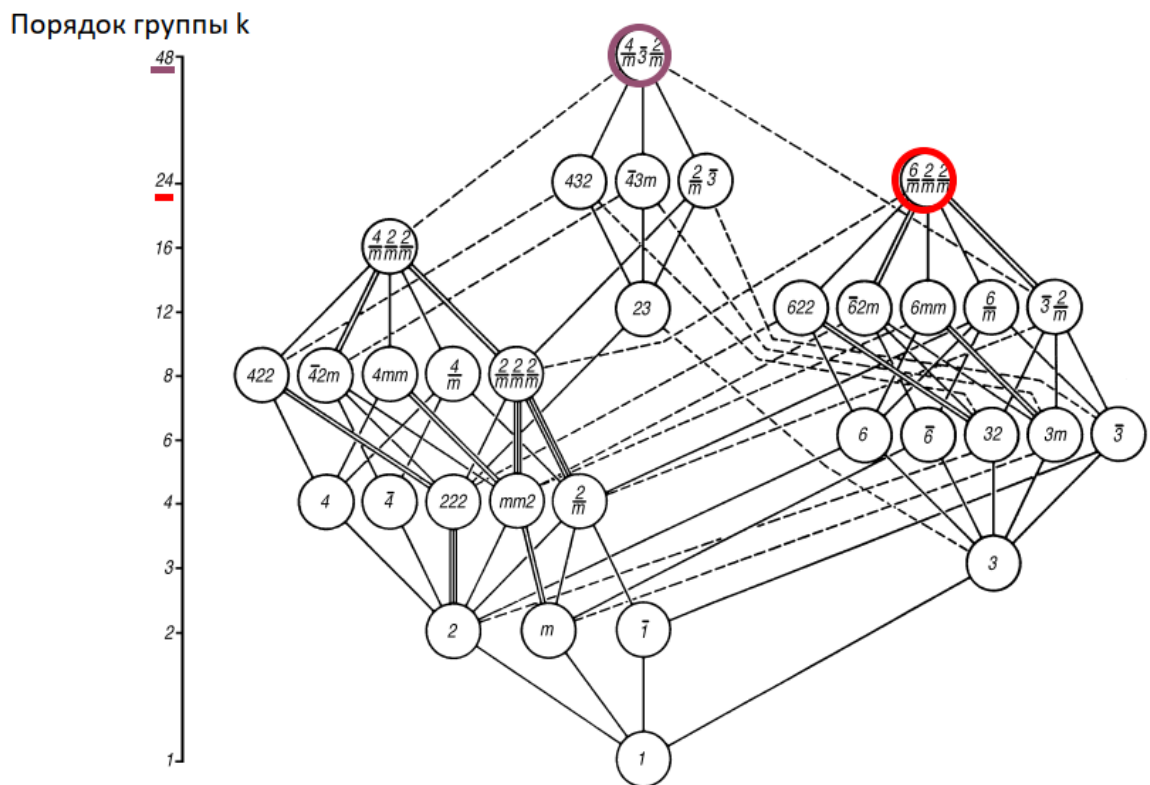


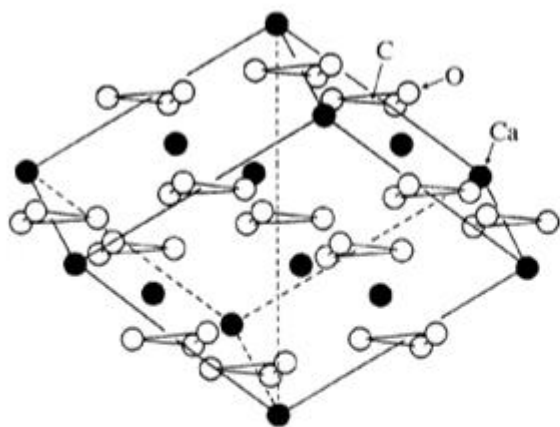
Рисунок 23. Соотношение группа-подгруппа

Анизотропная структура – это всегда анизотропные свойства (но зависит от конкретного свойства). Например, оптические свойства будут изотропными только для кубических кристаллов, для всех остальных они будут анизотропными (то есть будут зависеть от направления).

Тепловое расширение также будет изотропным для кубических кристаллов и анизотропным для всех остальных. А некоторые свойства, например, упругие, будут анизотропными даже для кубических кристаллов.

К чему приводит оптическая анизотропия? Она приводит к тому, что световой луч, проходящий через кристалл, расщепляется на два луча, идущих под разными углами и путешествующих с разной скоростью. Отметим, что

скорость света в вакууме является константой, но скорость света в конденсированной среде меньше, чем в вакууме, и коэффициент уменьшения скорости – это показатель преломления. Идущие в разных направлениях лучи будут давать удвоенное изображение, как в кристалле исландского шпата, например (рисунок 24).



Кристаллическая структура
кальцита CaCO_3



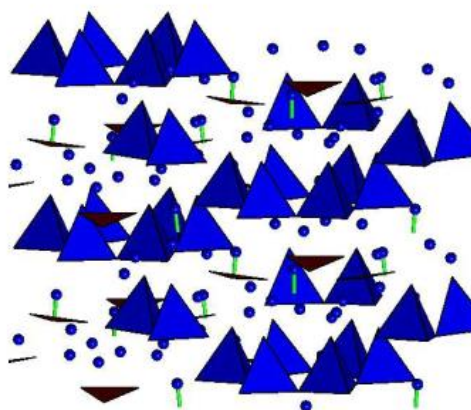
Двулучепреломление
кальцита CaCO_3

***Рисунок 24. Анизотропия структуры и показателя преломления
кальцита (исландского шпата)***

Симметрия связана и с другими свойствами, например, с пьезоэлектричеством – способностью кристаллов электрически поляризоваться при изменении температуры. Например, посмотрим на мою ручку. Вы видите, что нижний и верхний ее концы физически различны. Нет никакой симметрии, которая бы связывала их. И поэтому, снизу и сверху у такого кристалла, как моя ручка (по симметрии), могут быть разные заряды. Для того, чтобы пьезоэлектричество проявлялось нужно чтобы кристалл был неметаллом, потому что в металле заряды мгновенно перетекут, выровняются, и не будет никакой разницы между верхом и низом. Но в неметаллических кристаллах без центра симметрии, без плоскостей симметрии, переводящих низ в верх, мы можем получить разные электрические заряды на его концах.

Например, мы нагреваем кристалл и его нижняя часть приобретает отрицательный заряд, а верхняя – положительный. А если мы охлаждаем, то наоборот, верх становится отрицательно заряженным, низ – положительно. Т.е. в зависимости от температуры меняется поляризация.

Классическим примером пироэлектрического кристалла является турмалин (рисунок 25).



Структура и внешний вид кристаллов турмалина $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}, \text{Al}_{1.5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ – первого известного пироэлектрика

Рисунок 25. Структура и внешний вид кристаллов турмалина

Структура турмалина явно показывает неэквивалентность направлений вверх и вниз - все «носики» кремнекислородных тетраэдров смотрят вверх, поэтому направления физически различны, и может развиваться электрическая поляризация.

Если бы у нас был центрсимметричный объект, то электрическая поляризация была бы невозможна. Чуть мы создадим положительный заряд внизу – благодаря симметрии возникнет положительный заряд вверху кристалла. И получится, что кристалл не будет электронейтральным. В центрсимметричных кристаллах запрещена пироэлектрическая поляризация.

Пироэлектрический коэффициент определяется по формуле:

$$p_i = \Delta P_i / \Delta T, \tag{4}$$

где p_i – пьезоэлектрический коэффициент;

P_i – поляризация;

T – температура.

Представим формулу поляризации:

$$P_i = d_{ij}X_j, \quad (5)$$

где P – поляризация;

X_j – тензор напряжений;

d_{ij} – пьезоэлектрический тензор (3го ранга).

Существует еще один довольно близкий эффект, тоже связанный с симметрией – пьезоэлектричество. Этот эффект используется в тонкой измерительной аппаратуре. Пьезоэлектрический эффект состоит в том, что когда вдоль определенного направления деформируется кристалл, то верхняя половина и нижняя половины кристалла получают противоположные электрические заряды, возникает электрическое поле.

Например, структура кварца в нормальном своем состоянии не содержит никакой электрической поляризации, более того кварц не пьезоэлектрик, т.е. его нагревом или охлаждением не добиться поляризации. Схематически структура кварца представлена на рисунке 26.

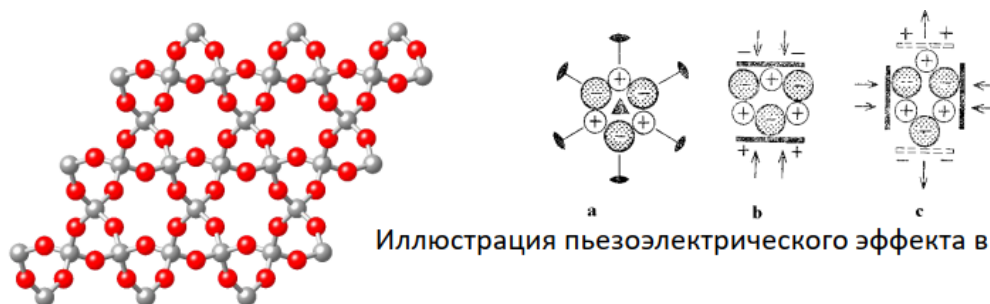


Рисунок 26. Структура кварца и схематическое объяснение возникновения пьезоэлектрического эффекта в нем

Видно, от начала координат до положительно заряженных ионов благодаря симметрии возникают три эквивалентных вектора, которые друг друга компенсируют, но стоит деформировать структуру, как ее симметрия мгновенно понизится, и станет разрешенной электрическая поляризация. Пьезоэлектрические свойства очень тесно связаны с симметриями.

Пьезоэффект невозможен в металлах, потому что будет переток заряда, который выровняет заряды и аннулирует поляризацию. Он невозможен и в центральных кристаллах.

Все пьезоэлектрики являются пьезоэлектриками, но не все пьезоэлектрики являются пьезоэлектриками. Например, кварц – это пьезоэлектрик, но не пьезоэлектрик.

Только определенные точечные группы обладают этими свойствами, например, пьезоэлектриками могут быть только неметаллические кристаллы, принадлежащие к 10 из 32 точечным группам, а пьезоэлектриками – к 20 точечным группам.

Физические свойства кристаллов подчиняются определенным законам, например, принципу Неймана, который гласит, что симметрия физического свойства не может быть ниже, чем симметрия кристаллической структуры:

$$G_p \supseteq G_c \tag{6}$$

Симметрия кристаллической структуры является подгруппой симметрии физического свойства, то есть физические свойства содержат все те элементы симметрии, которые есть в кристалле, но могут содержать еще и дополнительные элементы симметрии.

Некоторые свойства описываются так называемыми группами вращения (рисунок 27). Например, если есть абсолютно изотропная среда, скажем,

жидкость в невесомости, то она описывается симметрией идеального шара. Если же в этом растворе, в этой жидкости, есть только левовращающая или только правовращающая молекулы, то симметрия такой среды понизится, будет другая группа вращения и т.д. Можно накладывать поля, меняя свойства среды.

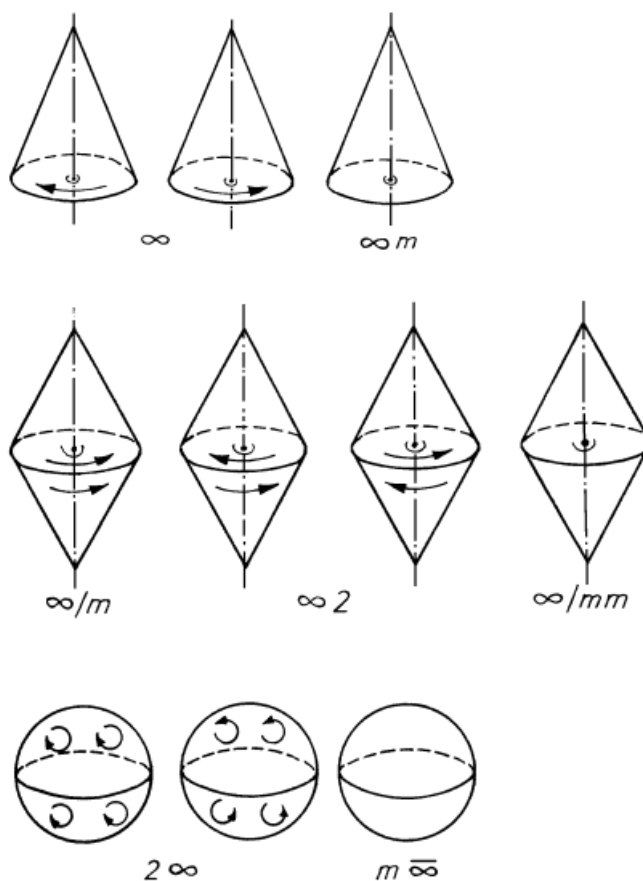


Рисунок 27. Вращательные группы (7 групп Кюри)

Описываются физические свойства с помощью тензоров. Например, масса – это просто одно число, которое мы называем скаляром. Температура, энергия, цена – это скаляр, его можно описать как тензор нулевого ранга - это просто число.

Следующий уровень абстракции, уровень пространственной зависимости свойства, дается векторам: вектор поляризации, вектор поля, вектор намагниченности, вектор скорости. Вектор на языке линейной алгебры описывается как колонка, что является тензором первого ранга. Существуют

тензоры второго ранга. Представьте себе эллипсоид вращения – это тензор второго ранга. У него есть разные компоненты по оси X, по оси Y, по оси Z. Тензорами второго ранга являются, например, тепловое расширение, теплопроводность, электропроводность, диэлектрические постоянные. Напряжение или деформация тоже описываются как тензоры второго ранга.

Существуют свойства, которые описываются тензорами третьего ранга. Например, пьезоэлектричество, пьезомагнетизм. Тензоры четвертого ранга – прежде всего, упругие постоянные. Тензоры шестого ранга – это уже нелинейные упругие постоянные. А дальше шестого ранга тензоры нам уже не нужны. Тензоры до четвертого ранга находят широкое применение.

С каждым новым рангом усложняется описание свойства, потому что появляется все больше и больше компонентов. У тензора нулевого ранга – скаляра - всего одна компонента – например, масса - всего одно число, оно не зависит от направления; у вектора, у тензора первого ранга, уже три компоненты по осям X, Y, Z; у тензора второго ранга, записывающегося как матрица 3 на 3, уже 9 компонентов (на самом деле обычно можно свести к шести независимым) и т.д..

Основные тезисы первой части лекции:

1. Межатомные взаимодействия приводят к порядку: ближнему и дальнему. А температура (энтропия) приводит к беспорядку.
2. Ближний порядок существует везде, где значимы взаимодействия между атомами, т.е. во всех конденсированных средах.
3. Дальний порядок присутствует только в кристаллах (и квазикристаллах). Кристаллы имеют периодическую структуру и в силу этого обладают определенными симметриями. Симметрия кристаллов – это следствие симметрии межатомных взаимодействий. Например, закон Кулона,

описывающий взаимодействие заряженных частиц, сферически симметричен. Но симметрия кристаллов всегда ниже, чем сферическая симметрия благодаря тому, что эти атомы, взаимодействующие по определенным законам с определенной симметрией межатомных взаимодействий, должны вписаться в трехмерное пространство. Кристаллы описываются всего 32 группами точечной симметрии.

4. Симметрия кристалла связана с физическими свойствами. Сами физические свойства описываются тензорами и подчиняются 7 группам Кюри.



Рисунок 28. Кристаллы – снежинки

Снежинки стали вдохновением для Иоганна Кеплера, который попытался понять, почему они шестиугольные. Кеплер считал, что вещество

состоит из атомов, но атомы – это же сферы, тогда почему же снежинка имеет не сферическую симметрию, а шестиугольную? Ученый придумал концепцию плотнейших упаковок. На рисунке 30 представлен плотно упакованный слой (это рисунок Кеплера). Такие плотноупакованные слои накладывают друг на друга и получают трехмерные плотнейшие упаковки.

Доказать, что это самый плотный способ расположения шаров в пространстве Кеплер не мог. На самом деле это доказательство потребовало более четырех веков и было получено наконец-то в 2015 г. американским математиком Томасом Хейлзом. Структура льда, как выяснилось, не является плотно упакованной, в этом Кеплер ошибся. На самом деле он мог бы догадаться об этом видя, что лед плавает на поверхности воды, то есть лед менее плотен, чем вода, значит упаковка молекулы атомов в структуре льда менее плотная, чем в разупорядоченной структуре жидкой воды. Но до этого Кеплер не догадался. Тем не менее, идея, которую предложил Кеплер оказалась очень плодотворной, и многие важные кристаллические структуры следуют принципу плотнейшей упаковки.

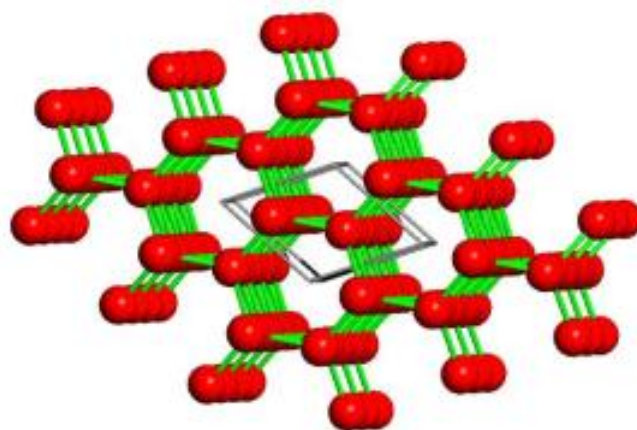
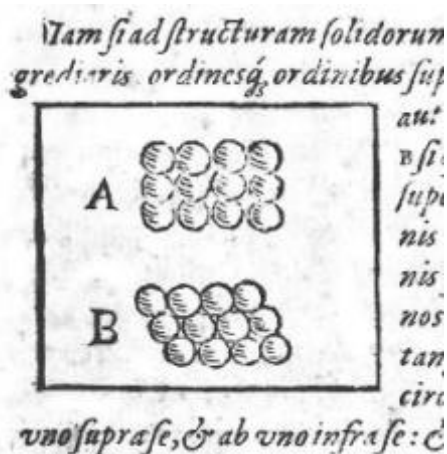


Рисунок 29. Структура льда по Кеплеру (слева) и по современным представлениям (справа)

Следующий шаг в развитии кристаллографии был сделан Николаем Стеноном, который сформулировал первый закон кристаллографии - «Закон постоянства углов». Он гласит, что между соответствующими гранями

кристаллов одного и того же вещества углы одни и те же. Как бы не выглядели кристаллы, если мы выпишем все углы между всеми гранями, мы увидим, что цифры одни и те же для всех них. На рисунке 31 представлены кристаллы кварца различной огранки, однако во всех них углы между соответствующими гранями равны.

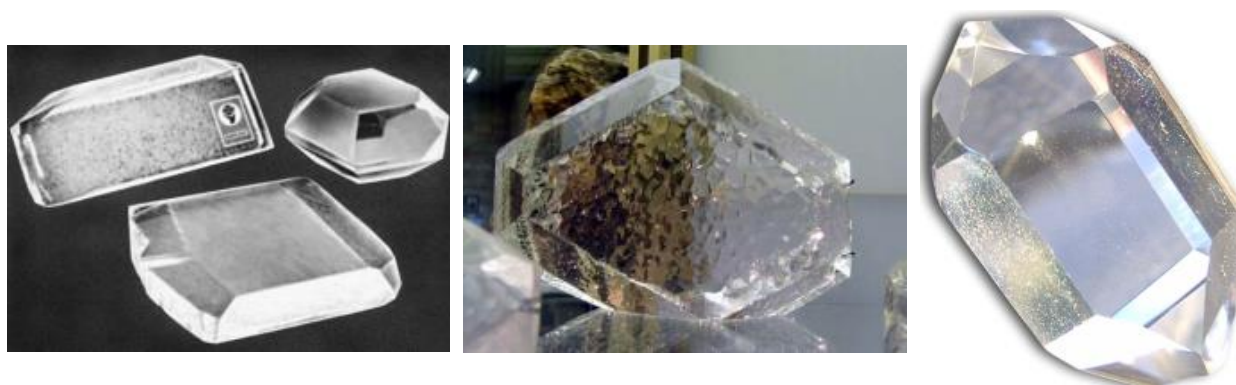


Рисунок 30. Иллюстрация закона Стенона: равенство углов между гранями в различных кристаллах кварца SiO_2

Второй сооснователь кристаллографии - Рене Жюст Гаюи сформулировал второй фундаментальный закон кристаллографии - «Закон малых целочисленных индексов», который в современной формулировке звучит так: «грани кристалла можно описать тремя целочисленными индексами, и эти целочисленные индексы стремятся быть малыми».

На рисунке 32 представлены грани с малыми индексами.

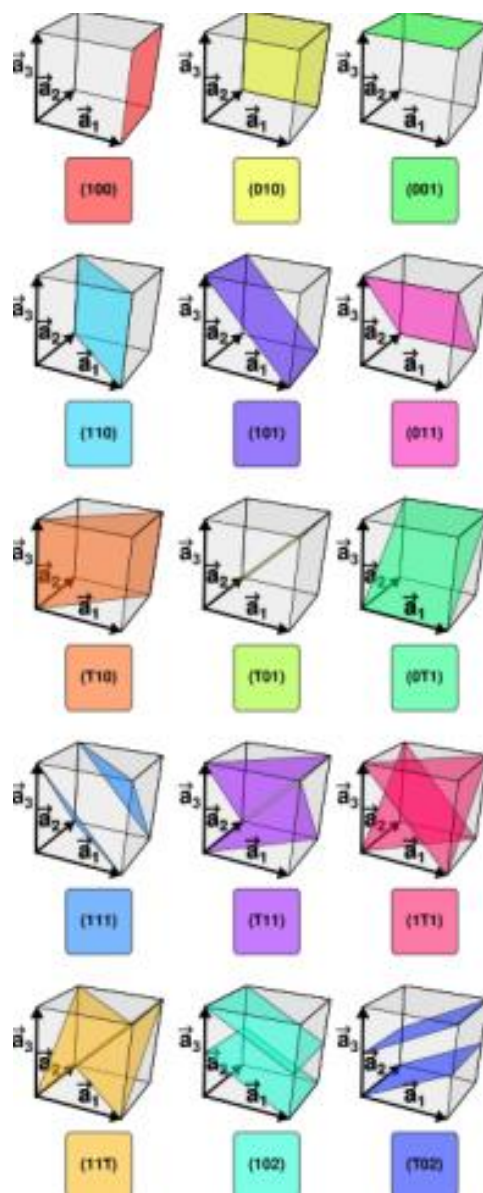


Рисунок 31. Грани с малыми целочисленными индексами

Рассмотрим разнообразие природных и синтетических кристаллов на примере кристаллов кальцита (рисунок 33). Обратите внимание, что здесь индексы содержат не 3 числа, а 4 (но только три из них являются независимыми) – раньше так записывали индексы граней гексагональных кристаллов, кристаллов с тройными и шестерными осями.

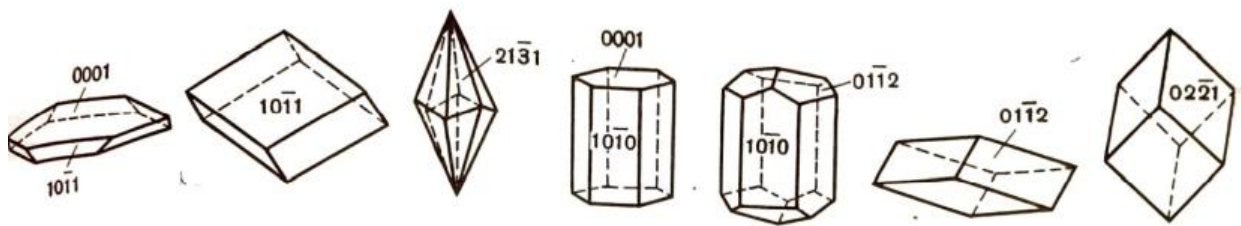


Рисунок 32. Изменение морфологии кристаллов кальцита от высоких до низких температур

Какими бы разными не были кристаллы, какие бы разные грани не встречались, они все описываются малыми целыми числами.

Индексы Миллера, которые должны быть малыми целыми числами, выводятся следующим образом: берем кристаллографическую систему координат, в которой оси X , Y и Z имеют разный масштаб, потому что элементарная ячейка, в общем случае, параллелепипед, у которого стороны не обязаны быть одинаковыми. И мы измеряем длины по каждой из осей в этих масштабных отрезках, смотрим сколько масштабных отрезков отсекает по каждой из осей наша плоскость. По оси X , например, два масштабных отрезка, по оси Y – 3, по оси Z – 2. Берем обратные числа, то есть $1/2$, $1/3$, $1/2$, потом умножаем на наименьшее общее кратное, чтобы получить минимальный целочисленный индекс. Так можно проиндексировать все плоскости, все грани кристалла.

Выясняется, что плоскости кристалла, которые реально проявляются в его огранке, довольно плотно заполнены атомами - возникает концепция плотных атомных сеток. Именно плотные атомные сетки характеризуют значимые поверхности кристалла.

Математически наиболее строго равновесная форма кристалла высчитывается по теореме Вульфа, которая требует знания энергии поверхности:

$$W_{hkl}/d_{hkl} = const \quad (7)$$

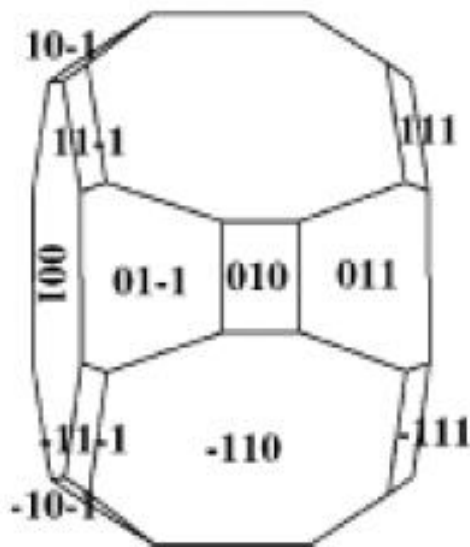


Рисунок 34. Равновесная форма кристаллов $MgSiO_3$ - перовскита

На рисунке 36 проиллюстрирована теорема Вульфа для цепочечной структуры, а также сферы.

Форма и структура кристаллов энстатита $MgSiO_3$

Поверхностная энергия жидкости → поверхностное натяжение

Структура и форма (в невесомости) кварцевого стекла SiO_2

Рисунок 35. Иллюстрация теоремы Вульфа: форма кристаллов цепочечной структуры и равновесная форма стекол и жидкостей - сфера

Низкая поверхностная энергия означает, что разорвать связи в этом направлении просто. Для слоистых структур внутри слоя связи сильные, но

между слоями они слабые и в направлении слоя легко разорвать структуру – отщепить один слой от другого. Поверхностная энергия, которая является платой за образование поверхности, будет малой. Форма таких кристаллов будет пластинчатой, чешуйчатой, у них будет спайность, то есть способность раскалываться на четко определенные плоскости, и такие грани с низкой поверхностной энергией будут доминировать.

Если у Вас цепочечная структура, то разорвать цепочку сильных связей трудно, поэтому форма такого кристалла, скорее всего, будет вытянутая, призматическая. Вы будете стараться образовывать такие грани, которые не рвут цепочки. У жидкости и у стекла поверхностная энергия является константой, она не зависит от направления, поэтому равновесная форма для них – это сфера.

Тот факт, что структура кристалла разная в разных направлениях, диктует анизотропию свойств. Это делает кристаллы сложными, интересными, захватывающими воображение во многих отношениях, ведь анизотропным, как ни странно, является даже такое свойство как цвет. Например, в разных направлениях цвет минерала кордиерита совершенно разный (рисунок 37). Один и тот же кристалл в одном направлении синий, в другом - фиолетовый, в третьем- желтовато-коричневый. В кордиерите он разный, потому что структура по-разному выглядит и взаимодействует со светом в разных направлениях.

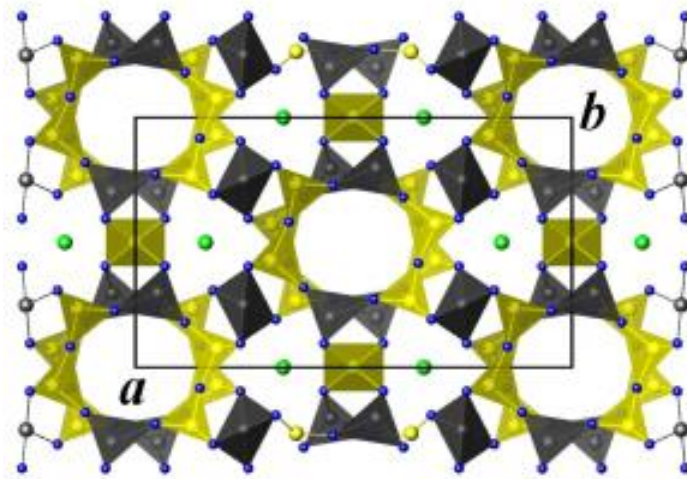


Рисунок 36. Структура и анизотропия цвета минерала кордиерита

Вернемся к кристаллографическим системам координат. Мы помним про декартову систему с равными масштабными отрезками по X, Y, Z; углы равны 90° . Но в кристаллографии, в общем случае, принята другая координатная система (рисунок 39).

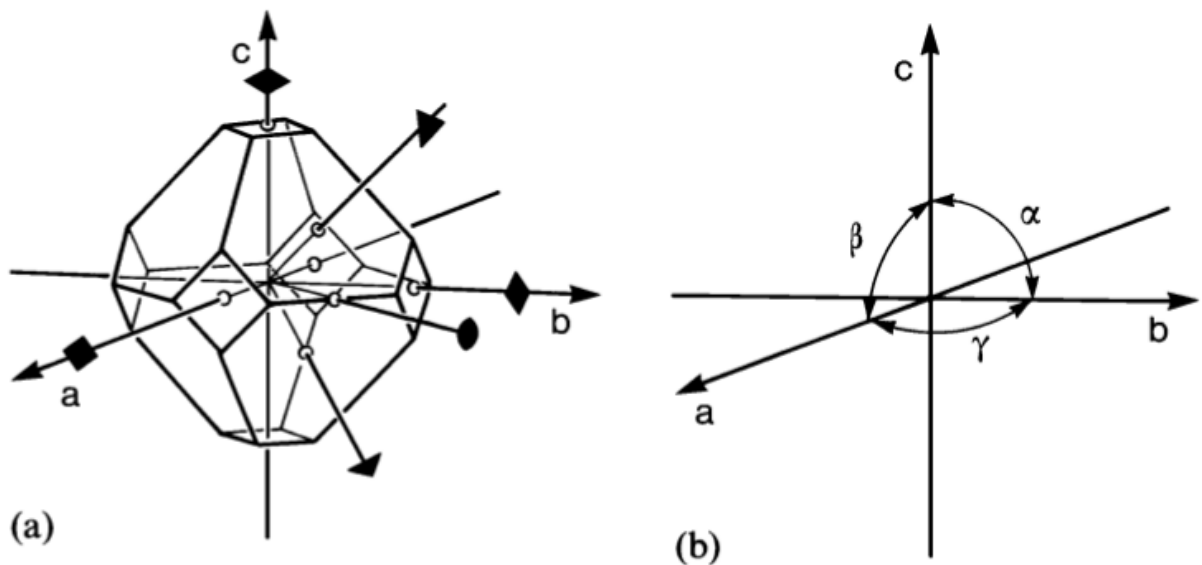


Рисунок 37. Кристаллографические системы координат

Тут могут быть разные углы, разные масштабные отрезки – это определяется формой элементарной ячейки, которая зависит от симметрии кристалла.

Для кубических кристаллов можно пользоваться декартовой системы координат: масштабные отрезки по X, Y, Z одинаковые, углы 90° . Для тетрагональной симметрии, то есть кристаллов, где в структуре есть ось 4 порядка (в перпендикулярных направлениях могут быть оси 2 порядка), элементарная ячейка будет выглядеть уже по-другому. Ось 4 порядка будет выделена особым направлением. Ему будут перпендикулярны два других направления, то есть углы будут по-прежнему 90° . Масштабные отрезки вдоль осей A и B будут одинаковы, а вдоль C будет другой масштабный отрезок.

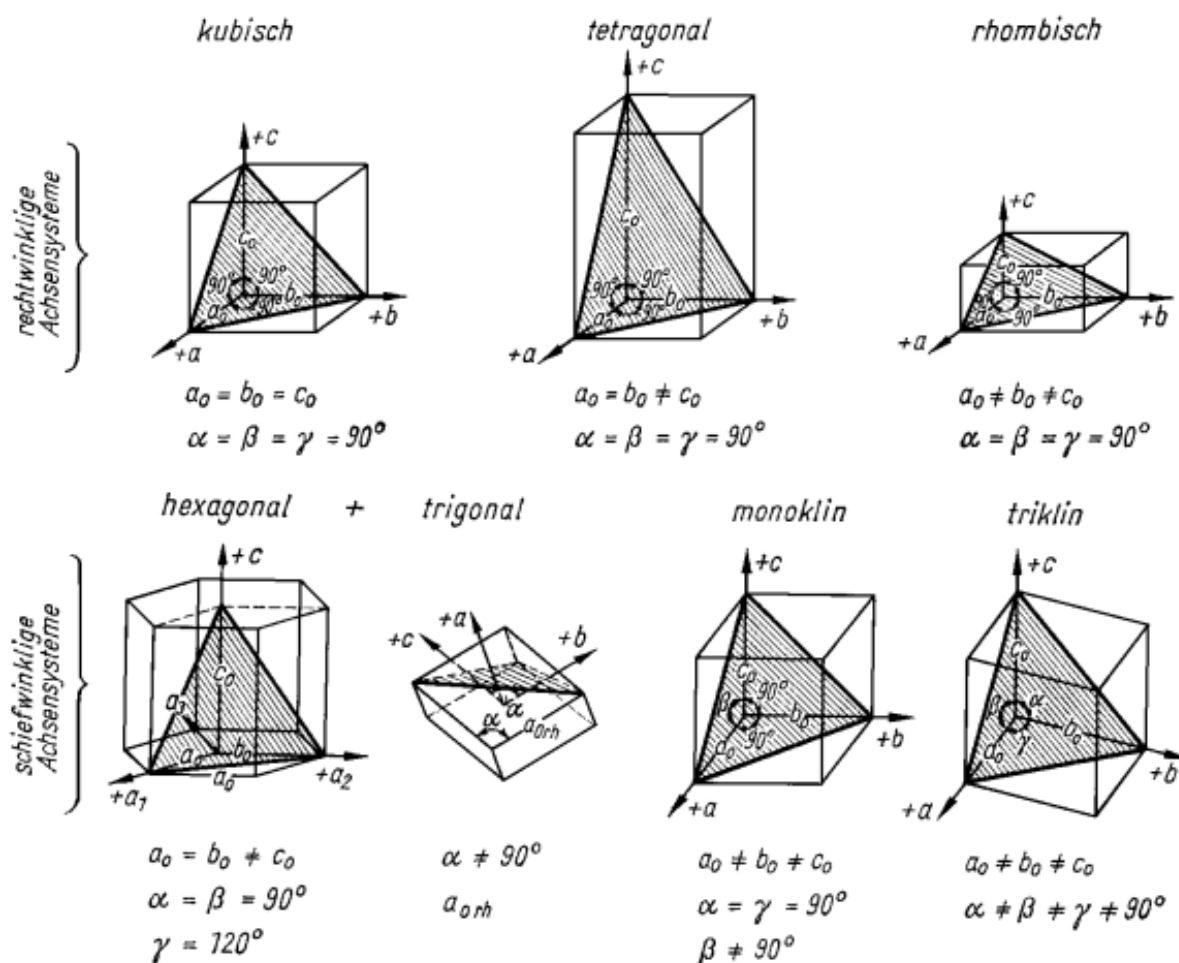


Рисунок 38. Кристаллографические системы координат 6 сингоний

Если у нас есть ось симметрии 6 порядка, то ситуация похожа: у нас выделено особое направление - ось С, а оси А и В эквивалентны и угол между ними 120° (остальные углы 90°). Аналогична тригональная система.

Есть частный случай, так называемые ромбоэдрические кристаллы, в которых выбирается другая координатная система, где А, В и С различны, но все углы равны 90° .

Решетка и элементарная ячейка

Решетка – набор всех векторов трансляции. Любая целочисленная линейная комбинация векторов решетки также является легитимным вектором трансляции.

$$a' = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3, \quad (8)$$

Параллелепипед, построенный на векторах a_1, a_2, a_3 , называется элементарной ячейкой.

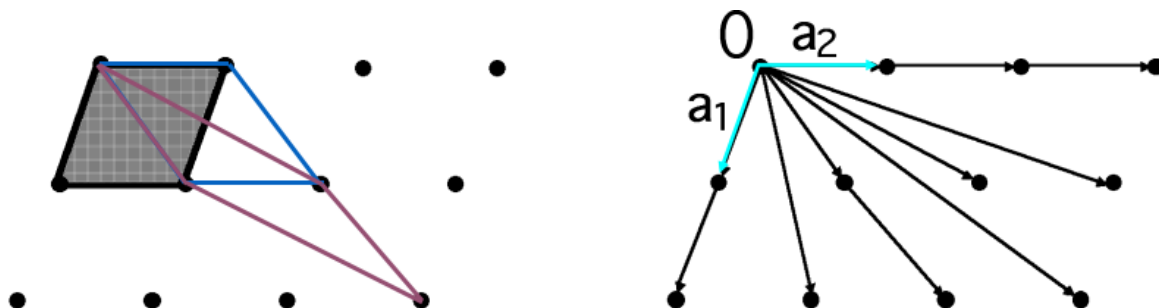


Рисунок 39. Решетка и элементарная ячейка

Элементарную ячейку можно выбрать по-разному. Есть некий стандарт, согласно которому мы выбираем наиболее короткие векторы трансляции, чтобы объем ячейки был наименьшим и т. д., но надо понимать, что есть другие, также корректные, пусть и не конвенциональные, выборы элементарной ячейки.

Если форма ячейки соответствует симметрии кристалла (например, для кубического кристалла форма ячейки является кубом), то мы называем такую ячейку – ячейкой Браве. В некоторых случаях можно выбрать ячейку меньшего размера, симметрия которой как бы не соответствует симметрии нашего кристалла, такая ячейка называется примитивной ячейкой. Эти ячейки не всегда одинаковы, они одинаковы для так называемых примитивных ячеек с трансляции внутри ячейки только вдоль осей А, В и С. Но можно представить случай, когда есть дополнительная трансляция, например, в центр ячейки. Ячейка с такой дополнительной трансляцией называется объемноцентрированной. В такой элементарной ячейки в 2 раза больше узлов, и мы можем выбрать косоугольную ячейку, которая будет иметь объем в два раза меньший объема ячейки Браве. Можно также рассмотреть случай гранецентрированных ячеек Браве, где половина диагонали грани является вектором трансляции.

Всего выделяют 14 решеток Браве, то есть 14 типов трансляционных систем (рисунок 42).

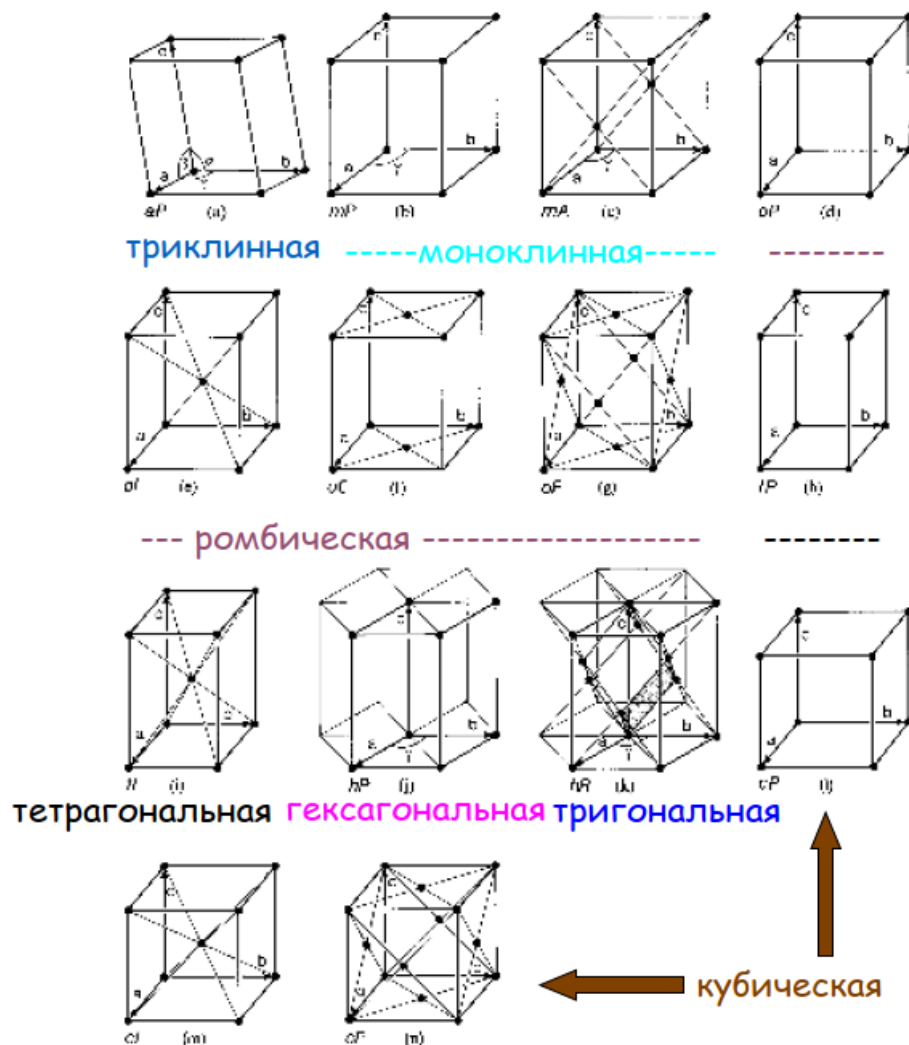


Рисунок 40. 14 кристаллических решеток Браве

Термин «кристаллическая решетка» не эквивалентен термину «кристаллическая структура». Структура говорит о том, где находится атом, а решетка – это совокупность трансляционных векторов - математических элементов симметрии.

Говоря про операции симметрии необходимо обратить внимание на бесконечные трансляционно-периодичные структуры. Можно подумать, что будет, если трансляции начнут взаимодействовать с плоскостями и осями симметрии. На рисунке 43 представлен кот. В системе есть вектор трансляции и есть плоскость зеркального отражения.

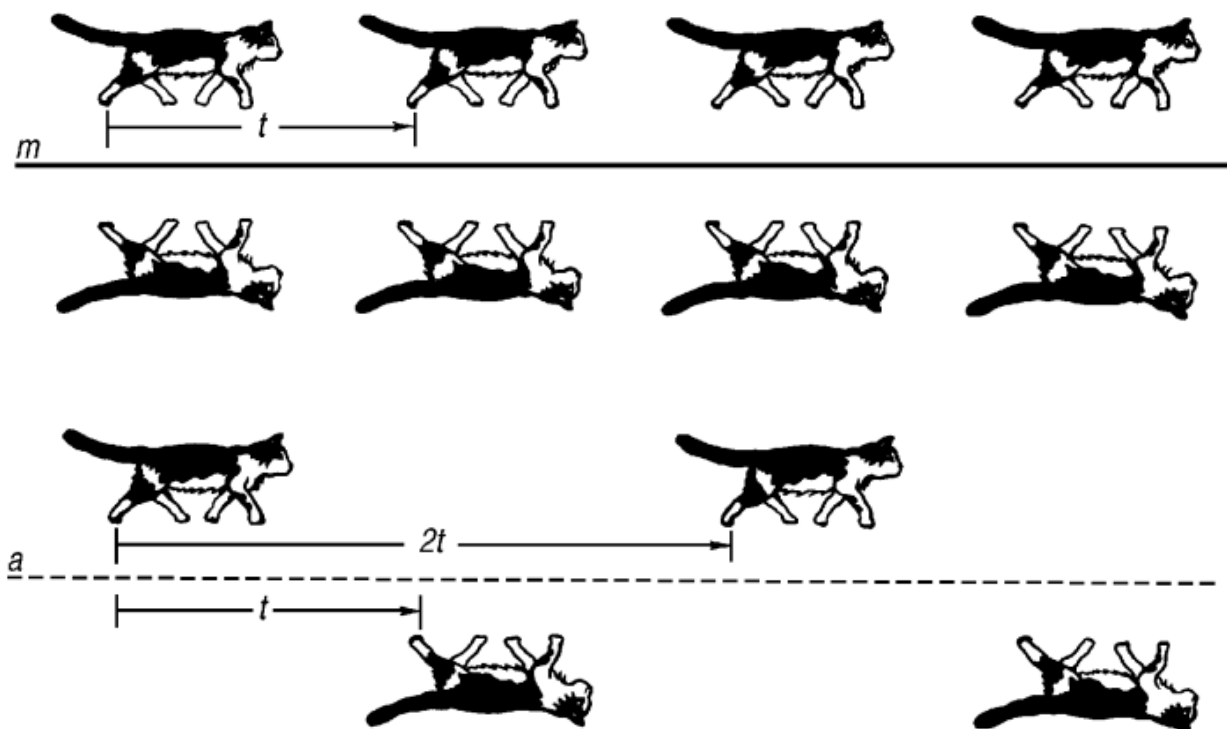


Рисунок 41. Взаимодействие вектора трансляции с плоскостями зеркального (m) и скользящего (a) отражения

Мы можем представить, что кот отражается, а отраженная позиция не фиксируется, а транслируется на то, что раньше было вектором трансляции, потом опять отражается и транслируется. Оказывается, что в новой системе трансляционный вектор становится в два раза больше, и возникает новый элемент симметрии – плоскость скользящего отражения. Она отражает точку и переносит ее на половину трансляции.

Есть винтовые оси симметрии – это также результат взаимодействия трансляции с классическими поворотными осями (рисунок 44).

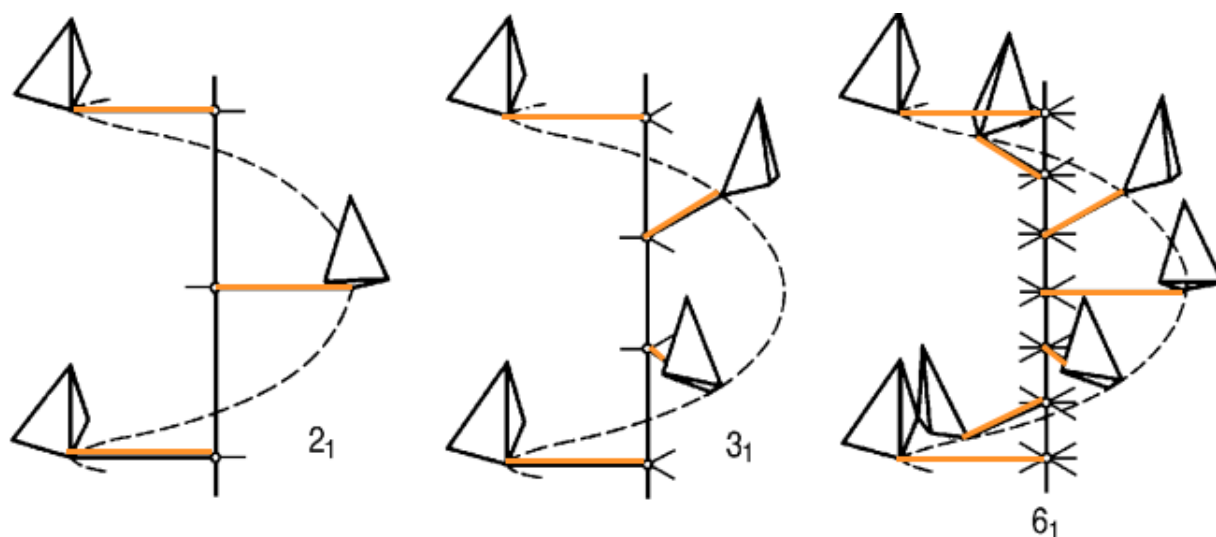


Рисунок 42. Действие винтовых осей симметрии

Винтовая ось 2_1 означает, что идет поворот, присущий оси 2 – на 180° против часовой стрелки, и подъем на $1/2$ трансляции. Ось 3_1 означает, что идет поворот на угол тройной оси - 120° против часовой стрелки и подъем на $1/3$. Есть еще ось 3_2 , она значит, что идет поворот на 120° и подъем на $2/3$ трансляции. Ось 6_1 – поворот на 60° (характеристический угол шестерной оси), и подъем на $1/6$ вверх.

Если мы будем рассматривать группы симметрии двумерных бесконечных периодических объектов, то мы придем к так называемым группам симметрии обоев. Эти группы имеют некую полярность, у них есть только одна сторона, второй стороны нет, низ и верх, зад и перед – не эквивалентны, поэтому нет элементов симметрии внутри плоскости.

На рисунке 45 представлено 17 групп симметрии обоев. Если обобщить их на трехмерное пространство, то получится 230 пространственных групп симметрии - так называемых Федоровских групп.

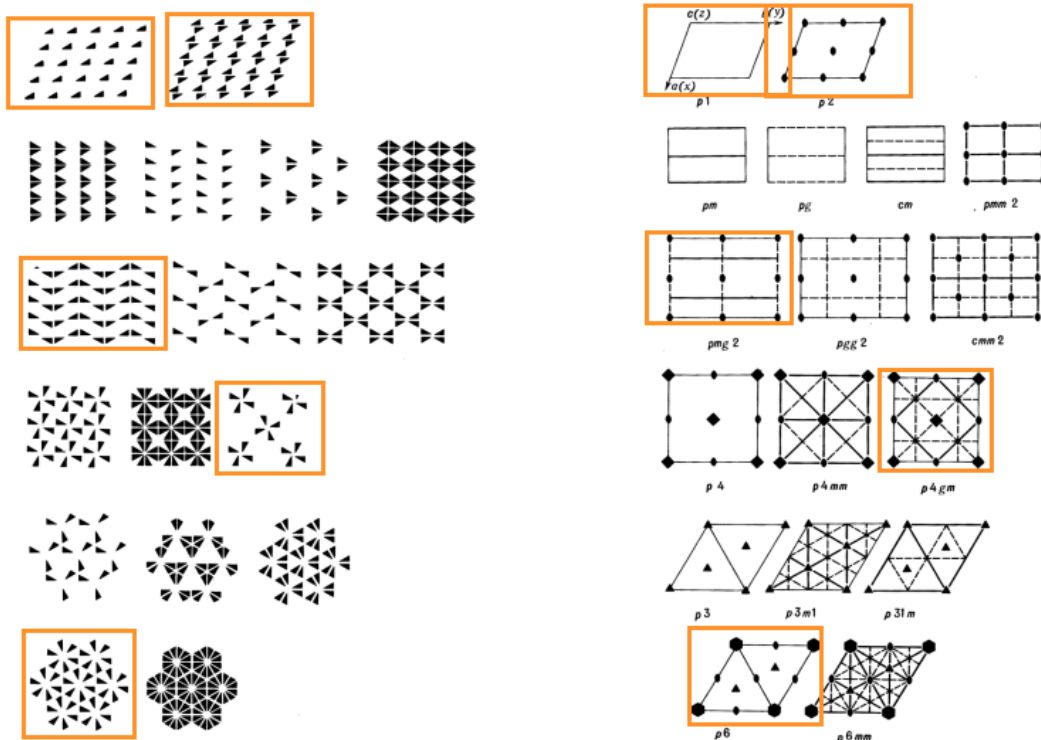


Рисунок 43. 17 групп симметрии обоев

Одна из них показана на рисунке 46 – это $I4^{-2}m$, I – это объемная центрированная решетка с центрирующим объемом трансляцией, $I4^{-2}m$ – это тетрагональная объемно-центрированная группа, в которой есть ротоинверсионные оси 4 порядка по оси C , оси 2 порядка по осям X и Y , по координатным направлениям идут плоскости зеркального отражения и по диагональным направлениям будут оси второго порядка. Так работает эта пространственная группа.

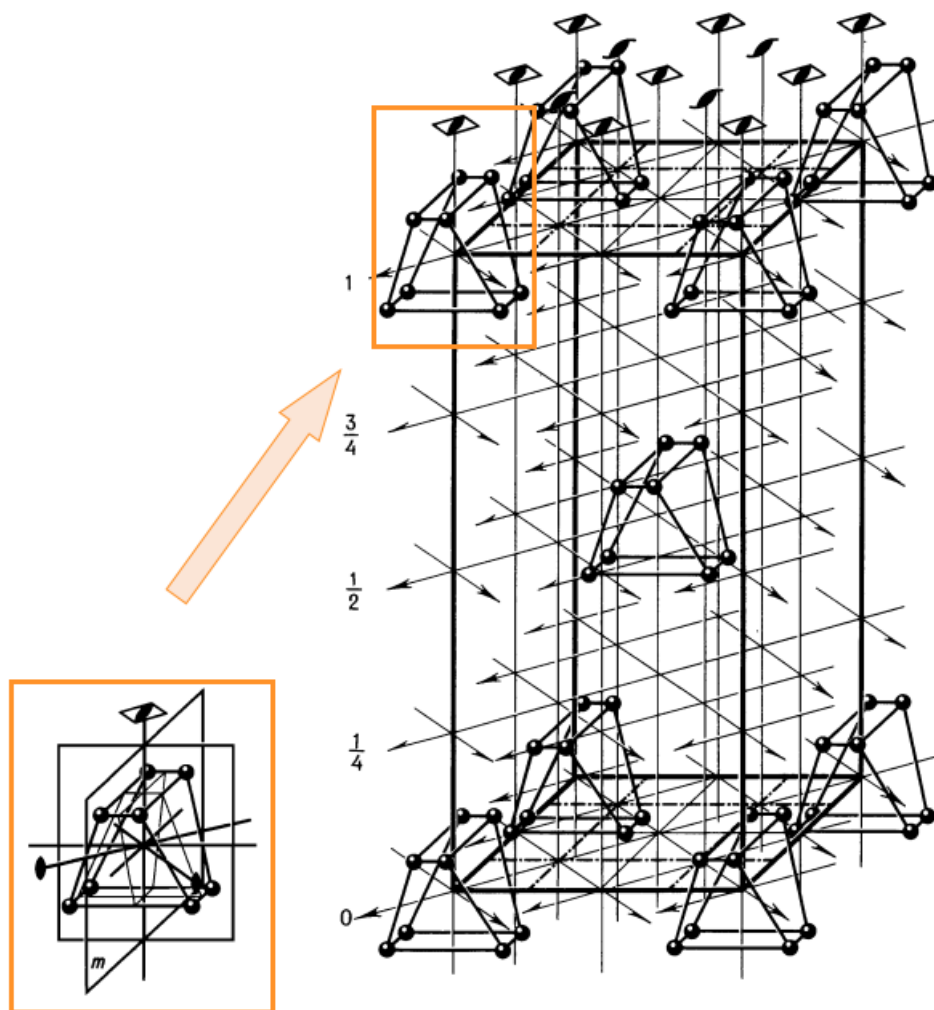


Рисунок 44. Пространственная группа I-42m

Существуют международные кристаллографические таблицы, в которых можно найти данные по всем 230 пространственным группам. Каждой пространственной группе приписан свой номер.

В каждой группе самая важная характеристика – это координаты точек общего положения, то есть несимметричные точки поставлены в общее положение, число этих точек называется порядком группы симметрии. Также есть частные положения, которые находятся на каких-либо элементах симметрии. Разные типы частных положений в этих таблицах тоже перечислены.

Разные группы симметрии распространены совершенно неоднородно. Если говорить про типы координатных систем, которые называют

сингониями, то видно резкое преобладание, например, среди органических кристаллов моноклинных кристаллов, среди неорганических – моноклинных, ромбических и кубических.

Если мы говорим про точечные группы, то мы видим, что определенные точечные группы обладают резко повышенной распространенностью, а другие почти и не встречаются. На рисунке 47 показаны статистические данные распространенности 32 кристаллографических точечных групп среди как органических (О), так и неорганических (И) соединений.

	И	О		И	О
1	0,67%	1,24%	422	0.40%	0.48%
$\bar{1}$	13.87	19.18	4mm	0.30	0.09
2	2.21	6.70	$\bar{4}2m$	0.82	0.34
m	1.30	1.46	4/mmm	4.53	0.69
2/m	34.63	44.81	6	0.41	0.22
222	3.56	10.13	$\bar{6}$	0.07	0.01
mm2	3.32	3.31	6/m	0.82	0.17
mmm	12.07	7.84	622	0.24	0.05
3	0.36	0.32	6mm	0.45	0.03
$\bar{3}$	1.21	0.58	$\bar{6}m2$	0.41	0.02
32	0.54	0.22	6/mmm	2.82	0.05
3m	0.74	0.22	23	0.44	0.09
$\bar{3}m$	3.18	0.25	m3	0.84	0.15
4	0.19	0.25	432	0.13	0.01
$\bar{4}$	0.25	0.18	$\bar{4}3m$	1.42	0.11
4/m	1.17	0.67	m3m	6.66	0.12

Рисунок 45. Статистические данные распространенности 32 кристаллографических точечных групп, собранные по более 280 тыс. химических соединений: Органических (O) и неорганических (I)

Если мы посмотрим на пространственные группы, то есть наиболее детальное описание кристаллических структур на языке симметрии, то мы увидим резкую неравноценность (рисунок 48). Более 35% органических кристаллов описываются одной пространственной группой $P2_1/c$. Это поразительно. Больше 1/3 огромного множества органических кристаллов принадлежат к одной пространственной группе. Это явление до конца не объяснено.

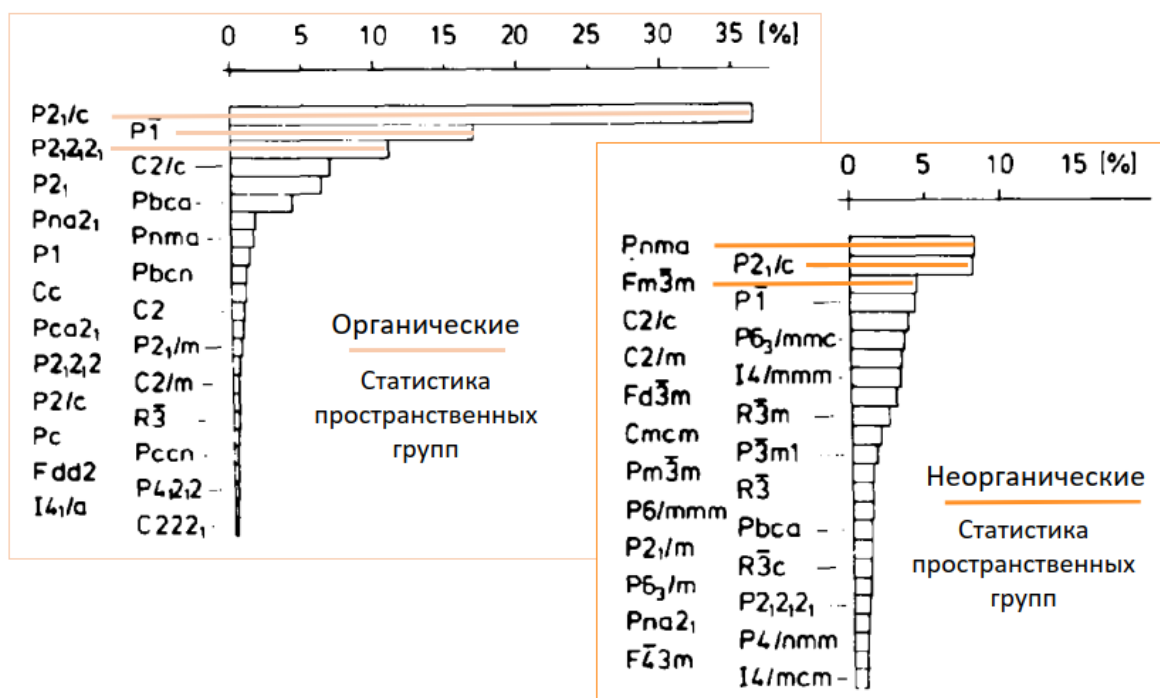


Рисунок 46. Распространенность пространственных групп среди органических и неорганических соединений

Завершаем тему симметрии кристаллических структур. Ранее уже несколько раз мы упоминали, что кристаллы – это твердые тела с упорядоченной периодической атомной структурой.

Можно выделить параллелепипед, стороны которого являются трансляционными векторами. Повторяя этот параллелепипед в пространстве, реплицируя его, мы получаем бесконечную идеальную структуру, например, структуру минерала кальцита как показано на рис. 49.

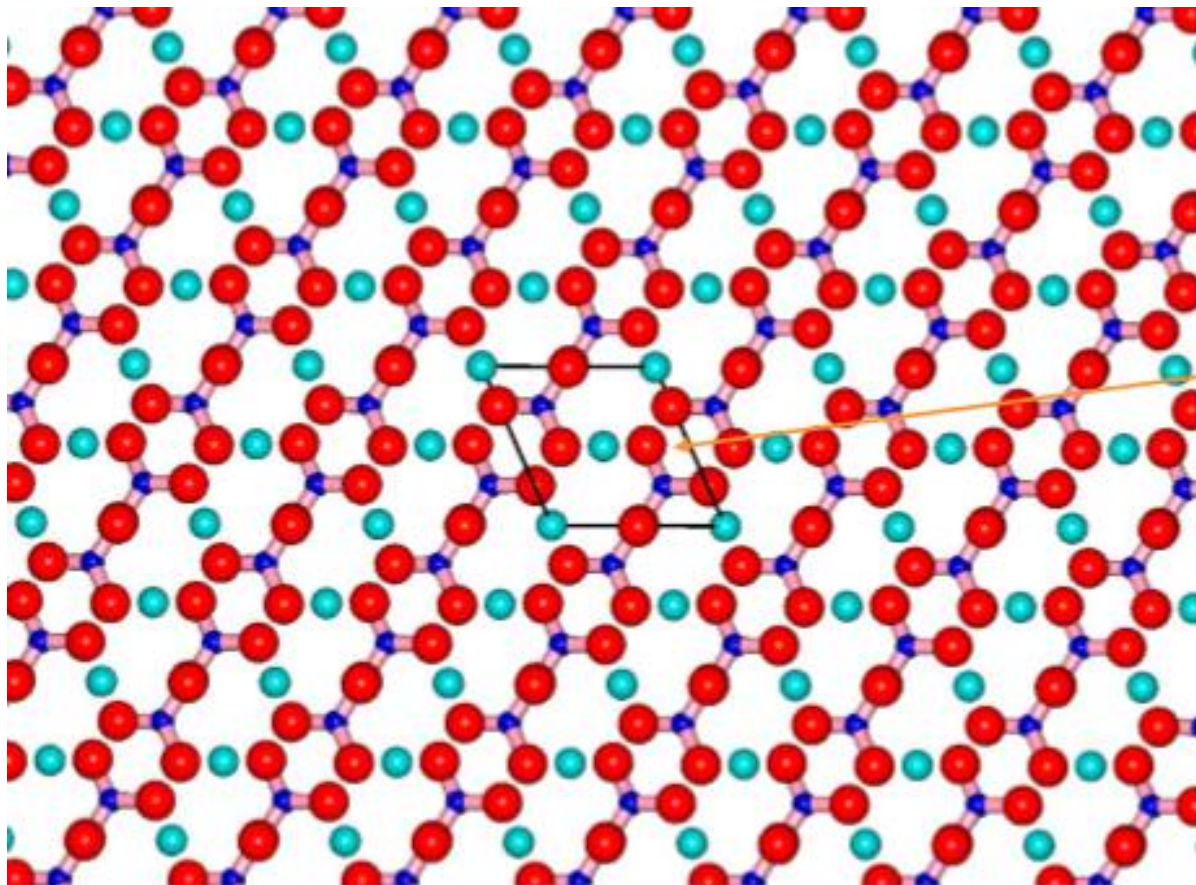


Рисунок 47. Элементарная ячейка в структуре кальцита

Периодические узоры встречаются не только в природе, но и в искусстве. Даже очень сложные узоры, которые можно встретить на погребальных башнях в Иране, являются периодическими. Если присмотреться к ним, то несомненно можно отыскать каждому из этих узоров какую-то элементарную ячейку.

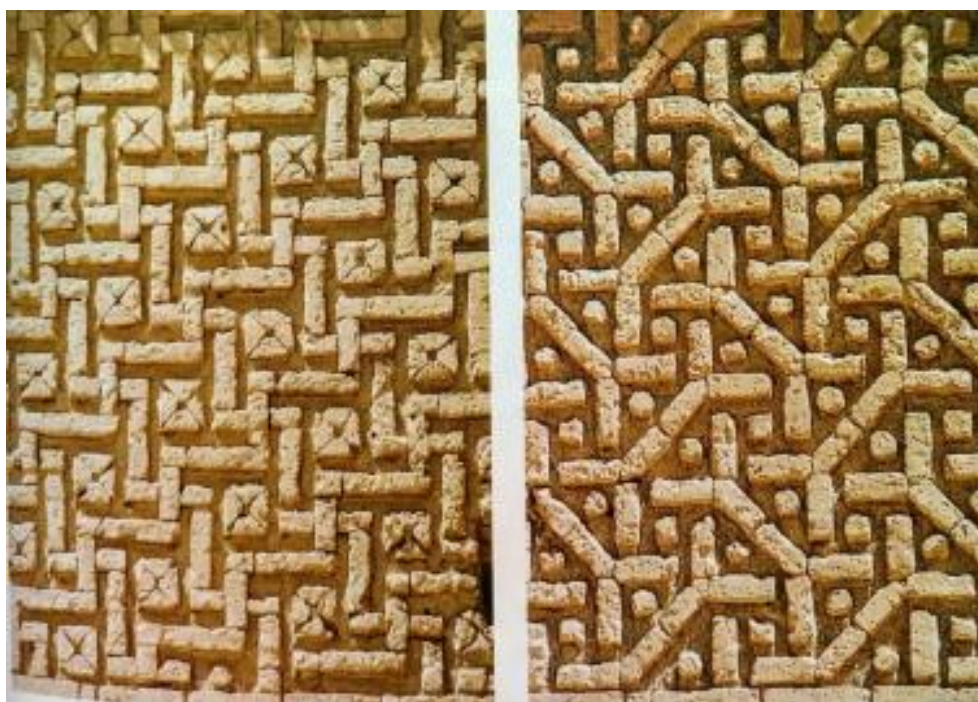
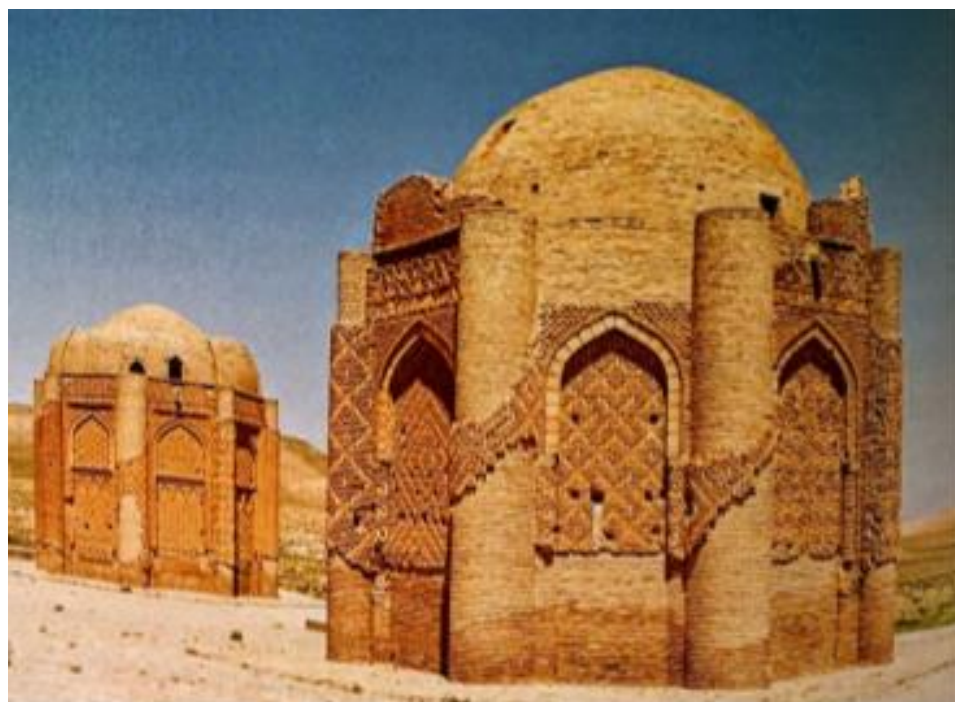


Рисунок 48. Периодические симметричные («кристаллические») узоры в искусстве

Периодичность в трехмерном пространстве совместима только с определенными элементами поворотной симметрии, такими как ось симметрии 2, 3, 4, 6 порядка.



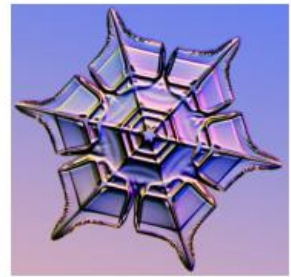
Гипс



Турмалин



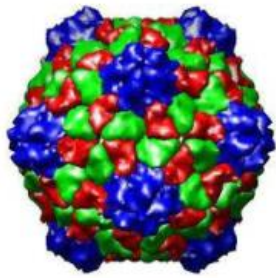
Везувиан



Лед (снежинка)

Кристаллы с двойной, тройной, четверной и шестерной симметриями

Загадка: почему живые организмы так любят «запрещенную» пятерную симметрию?



Икосаэдрический вирус



Морская звезда



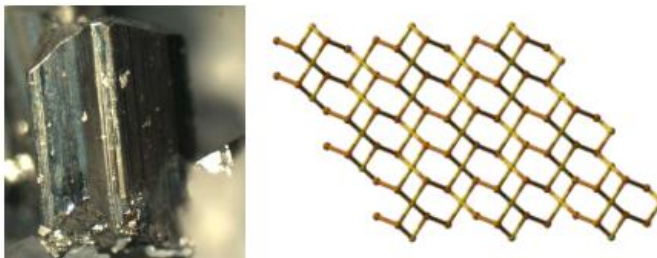
Цветок яблони

Рисунок 49. Периодичность кристаллов совместима только с осями 2,3,4, 6-порядка, в то время как в живой природе распространена симметрия 5 порядка

Ось симметрии первого порядка (это тривиальный элемент симметрии) всегда есть, ось симметрии пятого порядка есть во многих живых формах таких, как морские звезды, цветы, морские ежи и т.д. Есть они в вирусах, например, вирус СПИДа или коронавируса имеют множественные оси симметрии пятого порядка. До сих пор биологи не вполне уверены, являются ли вирусы живыми существами или нет, но это уже семантический спор. Тем не менее, существует определенный ряд объектов, относящихся к биологии, у которых очень распространена запрещенная в кристаллах пятерная ось симметрии. Возможно, это не совпадение, по крайней мере академик Ю.В. Белов предположил, что для ранних форм жизни пятерная симметрия была формой защиты от кристаллизации. Например, в антарктических льдах вирусы зимуют миллионы лет, для них очень важно не оказаться замещенными

кристаллом. Возможно, такая симметрия - это приспособление к окружающим условиям, форма защиты.

Закон Гаюи говорит о том, что грани кристалла описываются индексами, состоящими из малых целых чисел.



Кристалл калаверита AuTe_2 и его усредненная структура

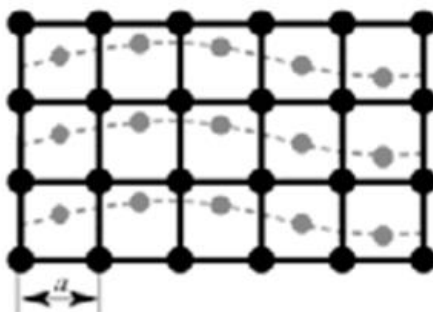


Иллюстрация несоразмерной модуляции

Рисунок 50. Загадка калаверита: минерал, нарушающий закон Гаюи

Например, есть минерал калаверит и он не описывается законом Гаюи. У этого минерала очень сложные индексы, может быть даже и не целочисленные. В чем же дело? Была определена его реальная кристаллическая структура и она оказалась несоразмерной, непериодическая.

Представьте структуру, описывающуюся квадратной решеткой. В центре каждого квадратика есть атом, но эти серые атомы не транслируются вектором, а сдвигаются некой волной. Если эта волна имеет удвоенную периодичность по сравнению с черной решеткой, то результирующая структура будет иметь удвоенный период; если период волны имеет равен 3 периодам черной подструктуры, то период результирующей структуры будет утроен.

Что, если волна имеет период, несоизмеримый базовой черной структуре, или если волна имеет период, который в иррациональное число раз больше, чем базовая структура? В таком случае получаем несоизмеримую модуляцию, исчезновение периодичности в такой структуре.

Оказывается, что калаверит – это несоизмеримая фаза, непериодическое вещество, в котором атомы смещены таким причудливым образом, что период волны смещения соотносится с периодом этой структуры несоизмеримым иррациональным числом. Эта иррациональность и объясняет нарушение закона Гаюи.

Несоизмеримых фаз, как выяснилось, довольно много. Бывают разные типы несоизмеримой модуляции. Например, в системах, где есть вакансии (таких, как сульфид железа) можно наблюдать несоизмеримую модуляцию распределения вакансий и занятых позиций (рисунок 53). Есть системы, например, никеллад стронция, в которых, есть сдвоенные и строенные никель-кислородные октаэдры. Число, описывающее число атомов, описывает волну, и эта волна несоизмеримая.

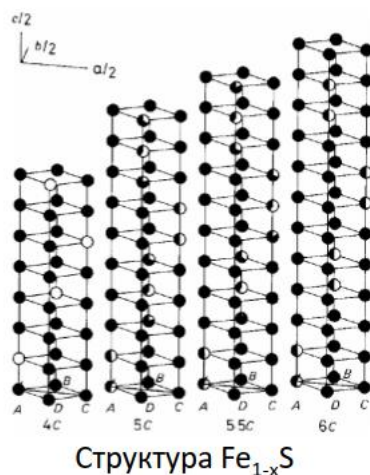


Рисунок 51. Структуры несоизмеримых фаз на примере соединений $Sr_{1.287}NiO_3$, $Fe_{1-x}S$

Также существуют несоизмеримые структуры срастания или композитные несоизмеримые фазы, например, смешанный сульфид лантана и тантала (рисунок 54).

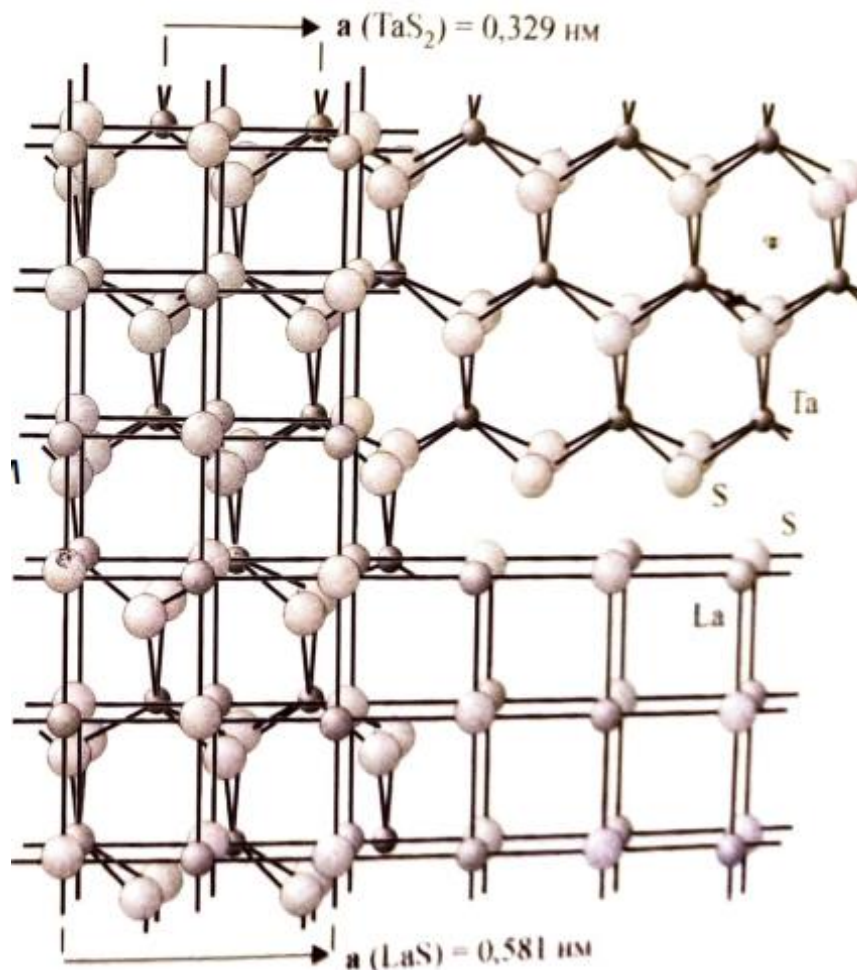


Рисунок 52. Несоразмерная структура смешанного сульфида лантана и тантала

Один из них образует квадратную или кубическую структуру, а второй – псевдогексагональную. Они друг на друга слой на слой налагаются и возникает некая странная какофония, причем периоды у них различные, плотности различные. Получается очень странный химический состав. Почему выгодно срастание этих двух слоев совершенно непонятно, но это экспериментальный факт. Возникают такого рода структуры под давлением

даже в чистых элементах, например в калие, рубидие, натрие, барие (рисунок 55). Под давлением образуются такие несоизмерные композитные структуры, в которых один тип атомов, например, калия, образует каркас атомов (на рис. 55 показаны серым), а второй тип атомов того же элемента (в нашем примере калия) в этом каркасе заполняет каналы, образуя цепочки. Соотношение периода цепочек и периода периодичности каркаса - иррациональное число. Почему это возникает, никто до сих пор не знает.

1																	18				
H																	He				
2																	10				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104				
Fr	Ra	Ac																			

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Периодическая таблица, показывающая элементы, в которых на настоящий момент найдены несоизмерные и модулированные фазы высокого давления. Элементы, отмеченные светло-серым, имеют структуры с модулированными слоями (группа 2.3), но не имеют несоизмерных фаз (Rb имеет и то, и другое). Элементы, отмеченные серым, имеют композитные несоизмерные структуры (группа 2.1). Элементы, окрашенные в тёмно-серый цвет, имеют модулированные несоизмерные структуры (группа 2.2). Элементы, выделенные курсивом, также могут быть несоизмерными структурами – Na, Ca и P. Группы пронумерованы в верхней части каждого столбца.

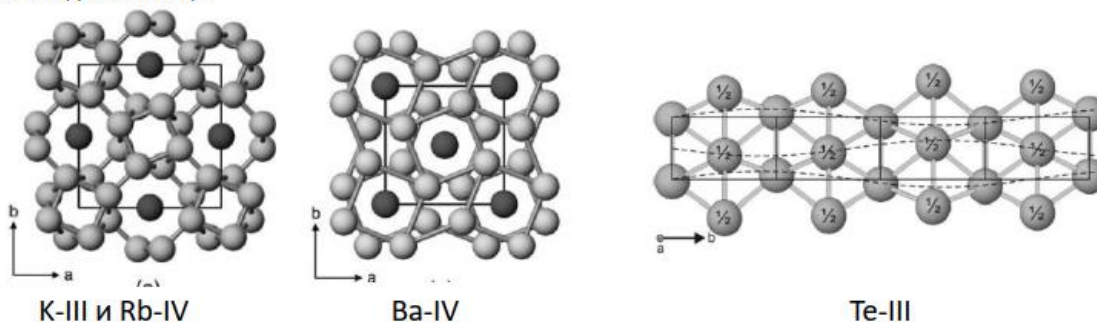


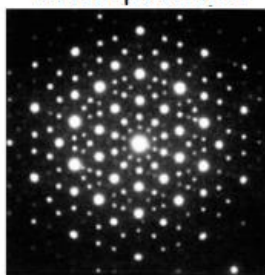
Рисунок 53. Периодическая таблица, показывающая элементы, в которых на настоящий момент найдены несоизмерные и модулированные фазы высокого давления, а также структуры некоторых из них

В начале 80-х годов произошло открытие нового класса веществ - квазикристаллов (рисунок 56). Израильский ученый Дан Шехтман опубликовал открытие сплава алюминия с марганцем, в котором была определена десятикратная симметрия. Позже были открыты квазикристаллы и с другими запрещенными в периодических объектах симметриями (10-ной и 12-

ной). Оказалось, что у этих веществ есть дальний порядок, это явно следует из четкой дифракционной картины с многочисленными яркими дифракционными пиками. В этих квазикристаллах есть и ближний, и дальний порядок, есть форма многогранника, есть анизотропия структуры, но нет периодичности.



Картина электронной дифракции икосаэдрического квазикристалла



(Shechtman et al., 1984, *Physical Review Letters*, v. 53(20), p. 1951-1954.)

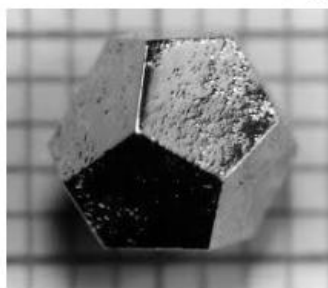
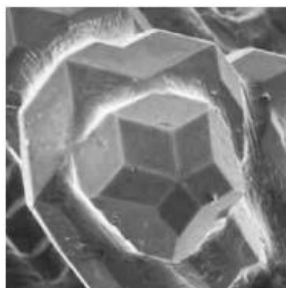
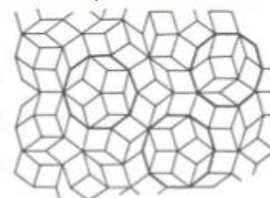
1984 – Дан Шехтман опубликовал открытие сплава $Al_{86}Mn_{14}$ с пятерной симметрией.

Позже были открыты квазикристаллы с 8-, 10-, 12-кратной симметриями.

Новый класс веществ – квазикристаллы, неперiodические упорядоченные твердые тела.

2011 – Нобелевская премия по химии.

2012 – Лука Бинди открыл природный квазикристалл икосаэдрит $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$



Икосаэдрит

Дифракция и внешняя форма квазикристаллов

Рисунок 54. Открытие квазикристаллов

Если посмотреть на структуру квазикристалла, можно увидеть, что она описывается мозаикой Пенроуза (рисунок 57), в которой два типа ромбиков, как бы элементарных ячеек (соотношение толстых и тонких ромбиков – это тоже иррациональное число), и эта странная и сложная структура, не обладая периодичностью, обладает дальним порядком.

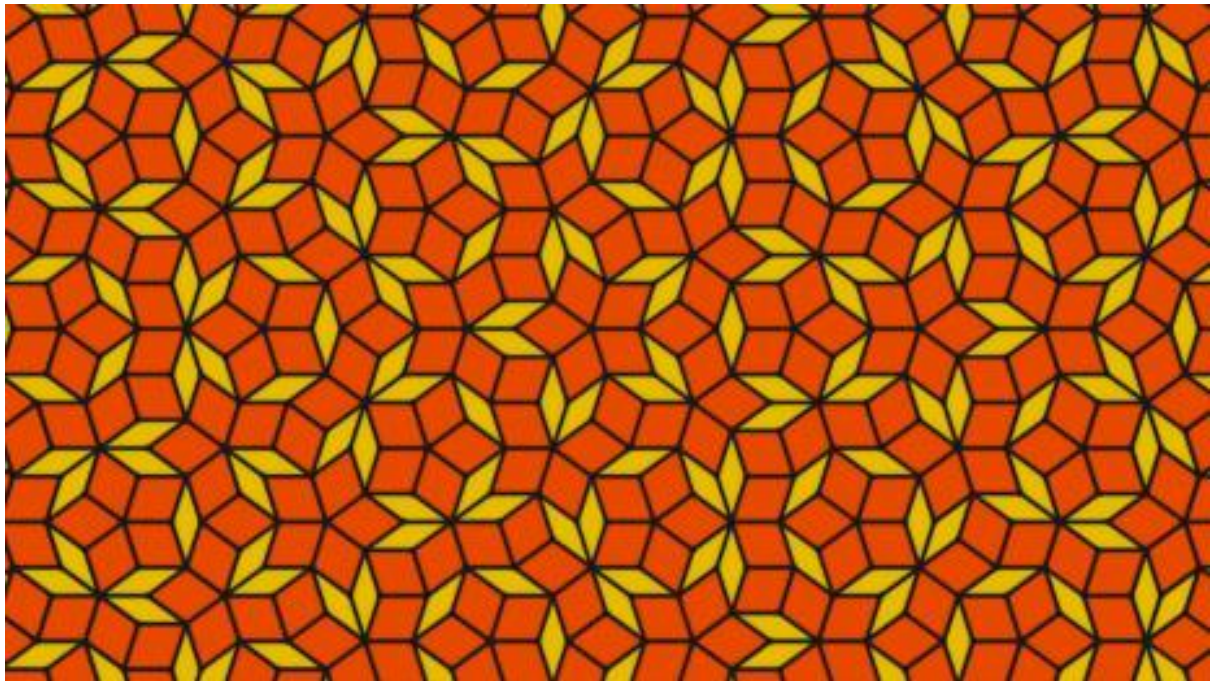
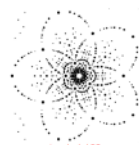


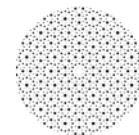
Рисунок 55. Мозаика Пенроуза

Было открыто несколько сотен квазикристаллов, в том числе, по меньшей мере три, в природе. Во всех случаях это сплавы различных металлов. Некоторые примеры квазикристаллов даны на рисунке 58. Очень часто они обладают странными химическими составами, которые не получается привести к простым, например Cr_2Ni – это $\text{Cr}_{70.6} \text{Ni}_{29.4}$ и т.д..

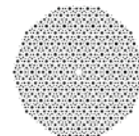
Икосаэдрические квазикристаллы (5-кратная симметрия: Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Ag-In-Yb, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Li-Cu*, Al-Pd-Mn*, Al-Cu-Fe, Al-Mg-Zn, Zn-Mg-RE* (RE=La,Ce,Nd,Sm,Gd,Dy,Ho,Y), Ti-TM (TM=Fe, Mn, Co, Ni), Nb-Fe, V-Ni-Si, Pd-U-Si) + икосаэдрические квазикристаллы с **нарушенной симметрией** (стабильный бинарный Cd_{5,7}Yb)



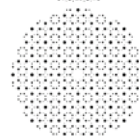
Додекагональные квазикристаллы (12-кратная симметрия: V₃Ni₂, Cr_{70,6}Ni_{29,4}, V-Ni-Si)



Декагональные квазикристаллы (10-кратная симметрия: Al-Co-Ni, Al₅Ir, Al-TM (TM=Ir,Pd,Pt,Os,Ru,Rh,Mn,Fe,Co,Ni,Cr), Al-Cu-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ni, Al-Cu-Co*, Al-Cu-Co-Si*, Al-Mn-Pd*, V-Ni-Si, Cr-Ni)



Октагональные квазикристаллы (8-кратная симметрия: Mn₄Si, Cr₅Ni₃Si₂, V-Ni-Si, Mn-Si-Al, Mn-Fe-Si)



* В этих системах есть стабильные квазикристаллические фазы [4-11]

Рисунок 56. Примеры квазикристаллов

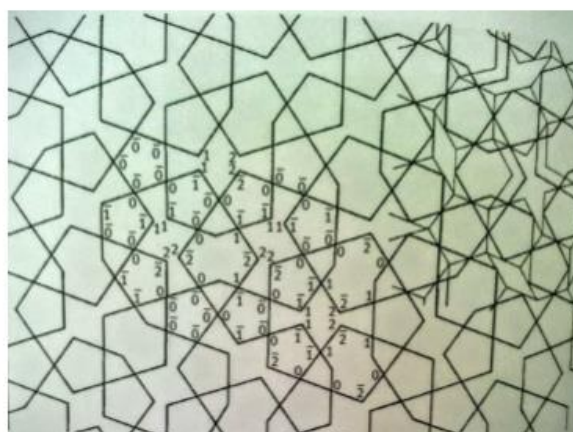
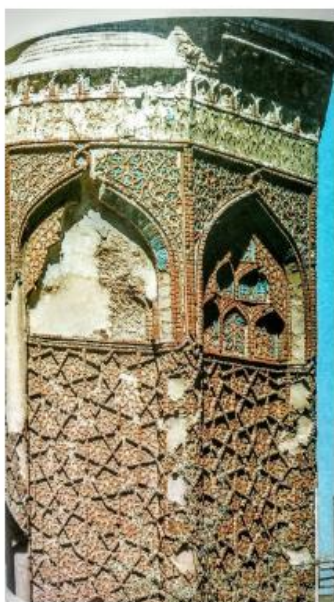
На рисунке 59 сам Роджер Пенроуз – великий британский физик и математик, стоит на полу в виде мозаики Пенроуза.



Рисунок 57. Пенроуз и его мозаика

В 2020 г. Пенроуз получил нобелевскую премию за теоретические исследования черных дыр. Он, за 8 лет до открытия квазикристаллов, смог вывести эти странные объекты до их открытия в реальных объектах. Но выяснилось, что еще до Пенроуза узоры были открыты иранскими художниками - на многих постройках в Иране можно увидеть узоры, обладающие дальним порядком, симметриями 5, 10 и других порядков и не обладающие трансляционной периодичностью. На рисунке 60 представлен один из самых старых примеров мозаики Пенроуза – это голубая башня построена в конце XII века на северо-западе Ирана, ее узоры эквивалентны узорам мозаики Пенроуза.

До сих пор является загадкой, как именно растут квазикристаллы. Можно придумать правило стыковки этих ромбов, но если им следовать, рано или поздно возникнет ошибка. Тем не менее, природе удается как-то собирать огромные фрагменты структуры квазикристаллов. Как она это делает? Никто не знает. Вероятно, это говорит нам и о том, что мы не до конца понимаем и рост кристаллов.



Гунбад-и-Кабуд («Голубая башня»), гробница 1196-1197 годов, Мераге (Северо-Западный Иран)

Рисунок 58. Квазипериодические и симметричные («квазикристаллические») узоры в искусстве. Часть 1

Основные тезисы по второй части лекции:

1. Кристаллические поверхности описываются целочисленными индексами Миллера (hkl).

2. Полиэдрическая форма кристаллов является следствием анизотропии структуры и поверхностной энергии, и определяется теоремой Вульфа. Поверхностная энергия – это мера затраты на образование единицы поверхности кристалла.

3. Кристаллографические системы координат ориентированы согласно симметрии кристалла. Существует 6 типов систем координат (сингоний): кубическая, тетрагональная, гексагональная (+ тригональная), ромбическая, моноклинная, триклинная.

4. Решетка – это система векторов трансляции. Существует 14 типов таких систем - решеток Браве.

5. Взаимодействие трансляций с элементами точечной симметрии приводит к возникновению новых элементов симметрии, таких как плоскости скользящего отражения и винтовые оси.

6. Симметрия кристаллических структур описывается 230 пространственными группами.

7. Только 1,2,3,4,6-кратные оси совместимы с 3D-периодичностью.

8. 5, 7-кратные и оси более высоких порядков несовместимы с 3D-периодичностью (но совместимы с 4D, 5D, 6D и лежат в основе квазикристаллов).

9. Существуют аperiodические системы и они нарушают закон рациональных индексов Гаюи.

10. Существуют квазикристаллы с 5, 8, 10, 12-кратными осями симметрии. Их структура описывается мозаикой Пенроуза. Также их можно описывать как 3-х мерные сечения многомерных периодических структур. Все известные на сегодняшний день квазикристаллы – это металлические сплавы.