# Как устроены кристаллы

*Доктор физико-математических наук Р. И ГАЛИУЛИН*

Квант >> 1983 год >> номер 11

С древнейших времен кристаллы поражали человеческое воображение своим исключительным геометрическим совершенством. Наши предки видели в них творения ангелов или подземных духов. Первой попыткой научного объяснения формы кристаллов считается произведение Иоганна Кеплера «О шестиугольных снежинках» (1611 г.). Кеплер высказал предположение, что форма снежинок (кристалликов льда) есть следствие особых расположений составляющих их частиц. Спустя три века было окончательно установлено, что специфические особенности кристаллов связаны с особыми расположениями атомов в пространстве, которые аналогичны узорам в калейдоскопах. Все различные законы таких расположений были выведены о 1891 году нашим замечательным соотечественником, родоначальником современной кристаллографии Е. С Федоровым (1853-1919). Правильные формы кристаллических многогранников легко объясняются в рамках этих законов. И сами эти законы настолько красивы, что не раз служили основой для создания произведений искусства (см. заставку).

*С* геометрической точки зрения расположение атомов в пространстве представляется системой точек, соответствующих их центрам. Поэтому задачу можно поставить так: требуется найти геометрические условия, выделяющие системы точек с «кристаллической структурой», причем эти условия должны быть физически оправданы. Последнее весьма существенно, коль скоро мы хотим выявить причины упорядоченного расположения атомов в кристаллах.

Простейшим геометрическим свойством систем точек, соответствующих центрам атомов в любых атомных совокупностях (а не только в кристаллах), является дискретность.

**Условие дискретности.** *Расстояние между любыми двумя точками системы больше некоторой фиксированной величины r*. Физическая очевидность этого условия не вызывает сомнений.

Стремление атомов равномерно расположиться в пространстве можно отразить следующим ограничением на соответствующую **систему** точек:

**Условие покрытия.** *Расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы меньше некоторой фиксированной величины R.*

Название этого условия объясняется тем, что если система точек ему удовлетворяет, то шары радиуса *R* *с* центрами в этих точках покрывают все пространство (докажите!).

Условие дискретности не позволяет точкам системы располагаться слишком густо, а условие покрытия — слишком редко. Совместно эти два требования обеспечивают примерно равномерное расположение точек в пространстве. Системы точек, удовлетворяющие этим двум условиям одновременно, называются *системами Делоне,* в память об известном нашем геометре Б. Н. Делоне

(1890 1980), впервые выделившем эти системы.

Простейший пример системы Делоне (на плоскости) — это множество узлов бесконечного листа клетчатой бумаги. В кристаллографии системы такого типа играют очень важную роль и мы еще поговорим о них подробно. Из этой системы можно получить систему Делоне более общего вида, если произвольно сдвинуть каждый узел на расстояние, не превосходящее, скажем, 1/3 расстояния между соседними узлами (рис. 1).

Упражнение

1. Докажите, что указанные системы точек действительно удовлетворяют условиям дискретности и покрытия; найдите дли них значения r и *R*

Системы Делоне служат наиболее общей геометрической моделью расположения атомов в любом атомном образовании. Поэтому любую теорему об этих системах можно интерпретировать как свойство такого расположения. Этим обусловлена важность теории систем Делоне для приложений. Но сейчас нас интересует не обшая теория систем Делоне (только начинающая развиваться), *а* некоторые их частные случаи — системы, описывающие расположе ние центров атомов в кристаллических структурах. Чтобы выделить эти системы, мы воспользуемся главнейшим геометрическим свойством кристаллов — симметрией.

Что такое симметрия? Интуитивно каждый из нас умеет отличать симметричное от несимметричного. Симметричные тела всегда можно разбить на равные части и даже многими способами. Но этого свойства еще не достаточно для определения симметрии. Бесконечная кирпичная кладка, фрагмент которой приведен на рисунке 2,а, несимметрична, хотя и составлена из равных кирпичиков. А вот кирпичная кладка рисунка *2,6* симметрична. В ней каждый кирпич равно окружен всеми другими кирпичами. Равенство (или конгруэнтность) двух частей фигуры означает, что их можно совместить перемещением. Их «равное окружение» - что это перемещение можно выбрать так. чтобы и вся фигура перешла сама в себя. Перемещение, переводящее некоторую фигуру в себя, называется ее *преобразованием симметрии или самосовмещением.* Итак, *фигура симметрична, если она имеет хотя бы одно преобразование симметрии* (отличное от тождественного).

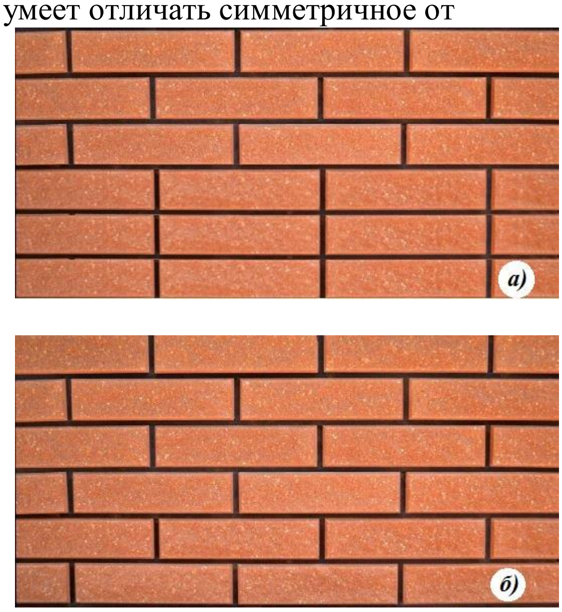



*Рис.2 Кирпичные кладки. а)несимметричная, б)симметричная*

Упражнение

2. а) Найдите все преобразования симметрии правильного n-угольника. *6)** Докажите, чти куб имеет 48 преобразований симметрии (с учетом зеркальных перемещений) н найдите их.

Множество всех преобразований симметрии данного объекта, рассматриваемое вместе с операцией композиции этих преобразований, называется *группой симметрии* (или самосовмещений) этого объекта. С этим важным математическим понятием, лежащим на стыке геометрии и алгебры, можно познакомиться, например, по книге П. С. Александрова «Введение в теорию групп» (М., «Наука», 1980).

Итак, системы Делоне, отвечающие кристаллам, должны быть симметричны. Такие системы можно описать и опираясь на понятие равного окружения. Для этого соединим произвольную точку *A* системы Делоне со всеми остальными ее точками (рис. 3). Так полученную бесконечную совокупность отрезков назовем *глобальной звездой точки A* в данной системе. В общем случае глобальные звезды разных точек системы не равны друг другу. Но ясно, что если в системе окажется хотя бы две точки с равными глобальными звездами, система будет уже симметричной. Верно и обратное утверждение: всякая симметричная система Делоне содержит точки с равными глобальными звездами. Таким образом, равенство глобальных звезд хотя бы у двух точек системы Делоне есть необходимое и достаточное условие симметричности этой системы.

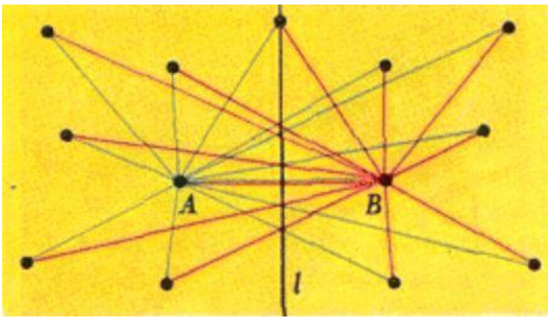



*Рис.3 Фрагмент симметричной системы Делоне. Ее единственное нетождественное преобразование симметрии — это осевая симметрия $S_l$, Точки A и B имеют равные глобальные звезды.*

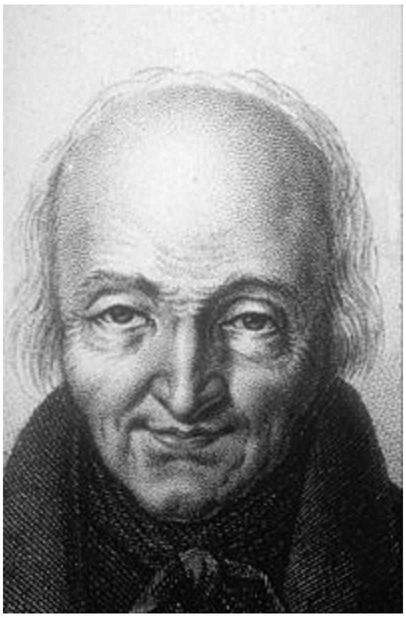
Упражнения

3. Докажите, что в любой симметричной системе Делоне найдется бесконечно много пар точек с равными глобальными звездами.

4. Постройте плоскую систему Делоне, которая переходит в себя при повороте на 90°; на 60°.

5. Докажите, что если поворот на угол *а* является преобразованием симметрии некоторой плоской фигуры, то повороты на углы $n\alpha$ *(где n* — любое целое число} с тем же центром — тоже ее преобразования симметрии, а если эта фигура — система Делоне, то отношение $\alpha/\pi$ должно быть рационально.

Но не всякая симметричная система Делоне соответствует центрам атомов в кристаллических структурах. Симметрия кристаллов специфична. Например, среди кристаллических многогранников нет правильных додекаэдров и икосаэдров и вообще многогранников, имеющих оси симметрии 5-го порядка (то есть «самосовмещающихся» при поворотах на угол $2\pi/5$ около этих осей). Как объяснить такую привередливость кристаллических форм?



В 1783 году французский аббат Р. Ж. Гаюи, минералог по призванию, высказал предположение, что всякий кристалл составлен из параллельно расположенных равных частиц, смежных по целым граням (рис. 4). В 1824 году ученик великого Гаусса, профессор физики во Фрайбурге Л. А. Зеебер для объяснения расширения кристаллов при нагревании предложил заменить многогранники Гаюи их центрами тяжестей. Такие системы точек были названы «решетками».

Более строго, *решеткой* называется множество всех точек с целочисленными координатами относительно произвольной (необязательно прямоугольной) системы координат (рис. 5,а—в).Точки решетки называют *узлами.* Очевидно, что система координат однозначно определяет решетку. Но обратное утверждение не верно: в данной решетке определяющую её систему координат можно выбрать бесконечным числом способов (рис.5 б). Легко проверить, что решетки удовлетворяют условиям дискретности и покрытия, то есть являются системами Делоне. Докажем теперь их симметричность. Справедлива следующая

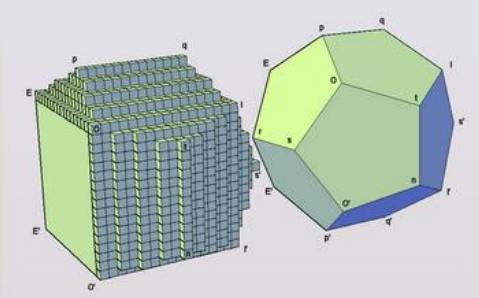


*Рис.4 Строение кристаллов по Р.Ж.Гаюи.*

**Лемма о решетке.** *Всякая решетка переходит в себя при параллельном переносе на вектор, соединяющий любые два ее узла, а также при центральной симметрии относительно любого узла.*

Для доказательства первого утверждения заметим, что вектор AB, где *A* и *B* — узлы решетки, имеет целые координаты (равные разностям соответствующих координат точек A и B). Перенос на этот вектор равносилен прибавлению к координатам каждого узла целых чисел (координат вектора). Поскольку в результате получаются целые числа, каждый узел переходит в узел той же решетки. Доказательство утверждения о центральной симметрии оставим читателю.

Именно решетчатое строение кристаллов обусловливает специфику их симметрии. Всякая решетка бесконечным числом способов разбивается на бесконечные совокупности конгруэнтных и параллельно расположенных плоских сеток (двумерных подрешеток, рис. 5. *а)*. Принято считать, что плоскости всех граней кристалла обязательно содержат в себе плоские сетки какой-либо одной общей решетки. Плоские сетки решетки, связанные преобразованиями симметрии, не отличимы друг от друга. Поэтому при росте кристалла соответствующие им грани растут одинаково. Там симметрия кристалла повторяет симметрию решетки.

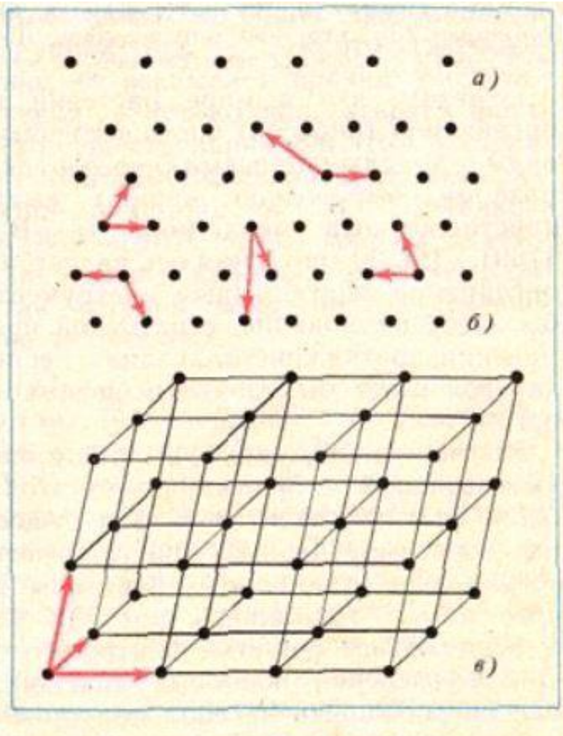



Рис. 5. Решетки: а) одномерная, б) двумерная (плоская сетка), в) трехмерная. Красными стрелками показаны базисные векторы задающих эти решетки систем координат.

Докажем теперь, что кристалл не может нметь. ось симметрии 5-го порядка. Допустим, что такой кристалл существует. Тогда соответствующая ему решетка тоже имеет ось 5-го порядка /. Проведем через любой узел плоскость, перпендикулярную /. и ни берем в этой плоскости узел A, ближайший к / (существование такого узла нетрудно вывести из условия дискретности). Поскольку решетка переходит в себя при поворотах на углы, кратные *2п/5,* вокруг оси /, образы точки A при поворотах являются узлами решетки Они образуют правильный пятиугольник *ABCDE* (рис. 6). Если сдвинуть решетку на вектор A*B,* то по лемме о решетке узел E должен перейти в некоторый удел N, лежащий внутри пятиугольника. Но что невозможно, так как точка N расположена ближе к оси /, чем *A*.

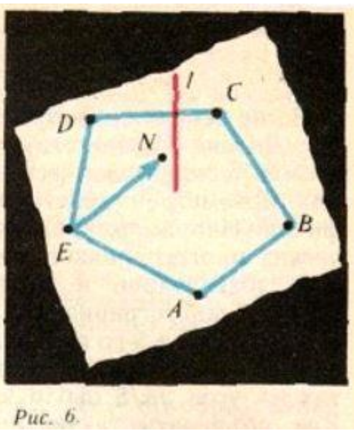



Рис. 6

Упражнение 6.

Покройте решётки, имеющие оси симметрии 2-го, 3-го, 4-го, 6-го порядков. Докажите, что осей выше 6-го порядка решетка иметь не может.

Отметим, что а мире растений и мелких организмов (вирусов) часто встречаются индивиды, обладающие осями 5-го порядка. По образному выражению нашего выдающегося кристаллографа академика Н. В. Белова (1491—1982), «пятерная ось является у мелких организмов своеобразным инструментом борьбы за существование, страховкой против окаменения, против кристаллизации, первым шагом которой была бы «поимка» решеткой живого организма».

Рис. 7. Кристалл турмалина.

Но не все известные о кристаллах факты укладывались в рамки решетчатой модели. Один нз таких фактов — это существование нецентросимметричных кристаллических многогранников, таких как кристаллы драгоценного камня турмалина (рис. 7) (по лемме о решетке все решетки центросимметрнчны). Для объяснения подобных явлении потребовалось расширить арсенал допустимых расположений частиц в пространстве. Известный немецкий кристаллограф Л. Зонко в 1879 году высказал предположение, что частицы в кристаллах располагаются по правильным системам. Система Делоне называется *правильной,* если из каждой её точки вся система видна одинаково, то есть если глобальные звезды всех точек этой системы равны друг другу (рис. 8,а—в). Если бы наблюдатель заснул на какой-либо точке правильной системы и в это время его перенесли бы на другую точку этой системы, он бы и не заметил этого. Другими словами, любую точку правильной системы можно перевести в любую другую преобразованием симметрии всей системы. Группы симметрии правильных систем называются *федоровскими* или *пространственными кристаллографическими группами.* Имеется 230 различных фёдоровских групп (плоских кристаллографических групп значительно меньше — всего 17; самосовмещения узора, изображенного на заставке, представляют одну из этих групп). Они и задают те законы расположения атомов в кристаллических структурах, о которых мы упоминали в начале статьи.

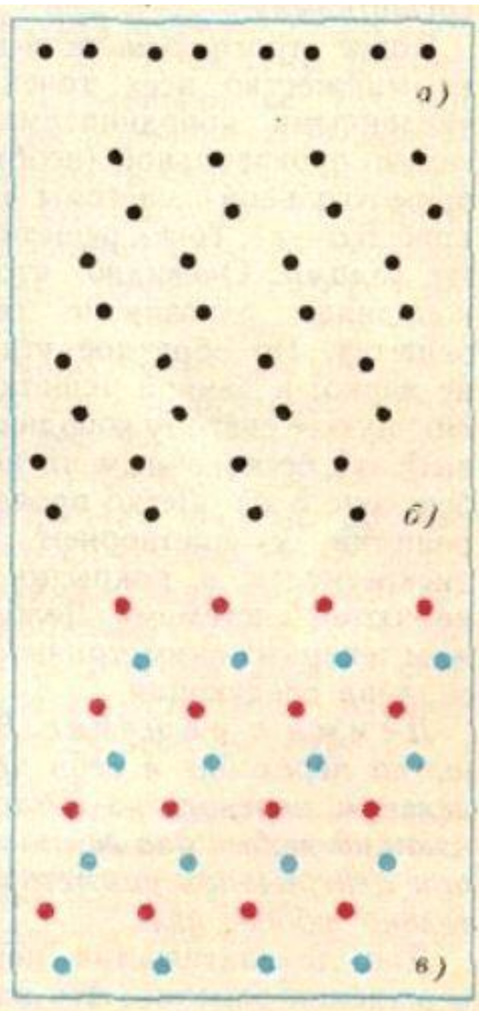



Рис. 8. Правильные системы точек: а) одномерная, б) двумерная, в) разложение правильной системы на решетки.

Упражнение *7.*
*Плоскость* можно замостить одинаковыми правильными треугольниками без просветов к перекрытий. Докажите, что их вершины образуют правильную (плоскую) систему Делоне и опишите все ее преобразования симметрии. Сделайте то же самое
для квадратов и правильных шестиугольников. ВСЕЛИ ЭТИ системы являются решетками?

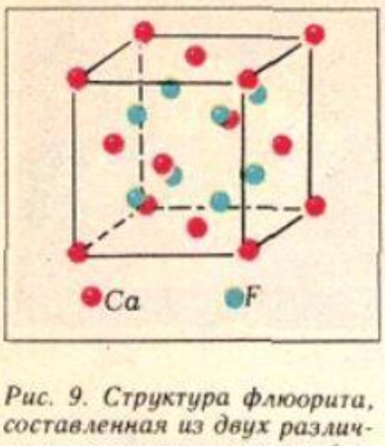
Из леммы о решетке следует, что любая решетка является правильной системой. Обратное неверно, но можно показать, что всякая правильная система составлена из конгруэнтных и параллельно расположенных решеток (рис. 8,в). Доказательство этого не простого факта наметил Е. С. Федоров в своей знаменитой книге "Начала учения о фигурах", работу над которой он начал 16-летним юношей. Провел это доказательство А. Шенфлис.

но оно оказалось настолько сложным, что в первом издании книги о симметрии кристаллических структур в 1891 году он поместил это доказательство в самом конце, дабы не устрашить читателя. Б. Н. Делоне совместно со своим учеником М. И. Штогриным упростили это доказательство, но не настолько, чтобы можно было изложить его здесь. В начале нашего века (20-го) было экспериментально подтверждено, что атомы в кристаллических структурах образуют одну или несколько правильных систем с обшей федоровской группой (рис. 9). Но это утверждение не вскрывает причин упорядочения, а только констатирует факт его существования. Об этом говорил основатель советской кристаллографии академик А. В. Шубников (1887-1970): «Мы хорошо знаем, как устроен кристалл, но почему он гак устроен, этим никто серьезно не занимался».

Представим себе растущий кристалл. Вот очередной атом включается в его структуру. Что заставляет этот атом занять предписанное ему строго определенное место? Для того чтобы не нарушить правильность системы (в смысле данного выше определения), он должен «знать» и «учитывать» положения всех других атомов. в том числе очень далеких. Было бы вполне естественно потребовать, чтобы каждый атом был равно окружен всеми атомами, удаленными от него на какое-то сравнительно небольшое расстояние (определяемое областью действия химических связей атомов). Оказывается, что уже такое ослабленное условие обеспечивает правильность системы! Справедлива следующая Локальная теорема. *Если все точки системы Делоне равно окружены* в *сфере радиуса kR, где k =4 для плоских систем uk = 10 — для пространственных, то эта система правильная.* (Напомним, что *R* — это параметр из условия покрытия.) Эту теорему доказал М. И. Штогрин. Имеются основания предполагать, что и в трехмерном случае в локальной теореме можно взять *k*=4. Однако это пока не доказано.

Фундаментальное значение локальной теоремы состоит в том. что требуемая ею область равного окружения примерно такая же, как область действии химических связей атома. Следовательно, образование; кристаллических структур можно объяснить, исходя из химического взаимодействия составляющих их атомов.

Теперь можно сформулировать третье естественное условие, которое вместе с условиями дискретности и покрытия выделяет правильные системы Делоне;
Условие локального равенства. *Все точки системы равноокружены в сфере радиуса 10R.* (Еще раз подчеркнем, что число 10. вероятно, можно заменить здесь на 4.)
Посмотрим теперь на примере алмаза, что произойдет, если уменьшить область равного окружения.



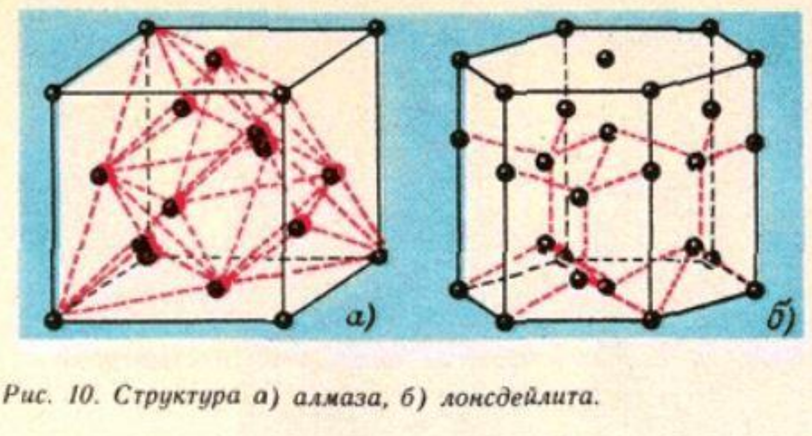




*Рис. 9. Структура флюорита, составленная из двух различных правильных систем (зеленые точки — атомы фтора, красные — кальция).*

*Рис. 10. Структура а) алмаза, б) лонсдейлита.*

Каждый атом углерода в структуре алмаза окружен ближайшими атомами по правильному тетраэдру (рис. 10,А), что хорошо согласуется с устройством его электронной оболочки, способной обеспечить 4 равноценные связи. Но ровно такое же окружение имеют атомы н в другой модификации углерода — лонсдейлите (рис. 10, б), микрокристаллики которого пока находят только в кратерах больших метеоритов.

Чем же отличаются друг от друга структуры алмаза и лонсдейлита? В структуре алмаза атомы, находящиеся на второй сфере, окружающей исходный атом (на второй *коор-. динацционной сфере),* образуют архимедов кубоокдаэдр - куб с отрезанными углами (рис. 1*1,а).* В структуре лонедейлита атомы второй коордннационной сферы образуют так называемый гексагональный кубооктаэдр, который получается из архимедова. поворотом его нижней половины на 180; (рис. 11.б). Если потребовать, чтобы атомы углерода имели одинаковое окружение в пределах первых двух координационных сфер, то они образуют одну из этих двух структур в чистом виде — будут получаться монокристаллы. Если же атомы углерода способны установить связи только в пределах первой координационной сферы (то есть образовать только правильные тетраэдры), то могут возникнуть смешанные структуры, в которых слои алмаза чередуются со слоями лонсдейлита. Это происходит, например, в так называемых *двойниках* (рис. 12), в которых два кристалла алмаза соединены друг с другом по слою лонсдейлита.

Конечно, проблема образования кристаллических структур еще далека от полного решения. Мы лишь постарались показать, какую важную роль в этой, казалось бы. чисто физико-химической проблеме, играет математика.

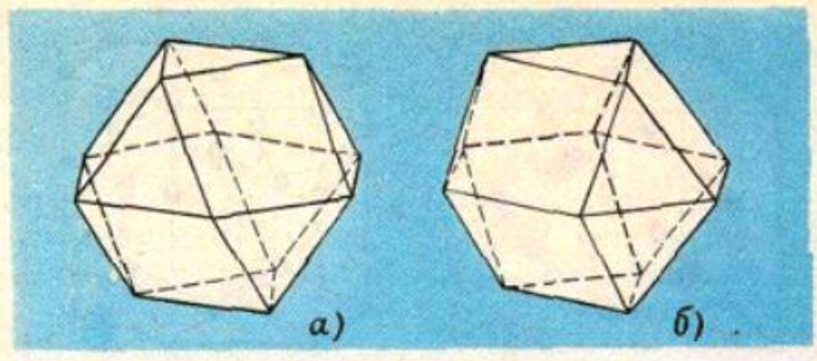



*Рис. 11. Вторые координационные сферы в структурах: а) алмаза, б) лонсдейлита.*

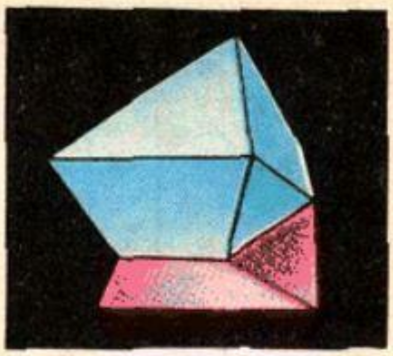


*Рис. 12.*