

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»  
Физико-технический факультет  
Направление 27.03.05 Инноватика

Нелинейные диэлектрики. Спонтанная поляризация

Курсовая работа по дисциплине  
«Нелинейные материалы в природе и технике»

Выполнил:  
студентка 3 курса  
Виноградова Ю.К.  
Научный руководитель:  
к.ф.-м.н., доцент Кислова И.Л.

ОТЛИЧНО



2017

## Оглавление

Введение.....	3
<b>1. Фазовые переходы в сегнетовой соли.....</b>	<b>4</b>
1.1 Фазовые переходы в титанате бария.....	8
<b>2. Симметрия кристаллов.....</b>	<b>13</b>
2.1 Группы симметрии кристаллов.....	14
2.1.1 Точечные группы симметрии.....	15
2.1.2 Пространственные группы симметрии.....	22
2.1.3 Структура квазикристаллов.....	30
2.1.4 Обобщённая симметрия.....	30
Заключение.....	32
Список литературы.....	33

## Введение

### Сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектриками называются вещества, обладающие спонтанной электрической поляризацией, которая может быть обращена приложением электрического поля  $E$  подходящей величины и определенного направления. Этот процесс, называемый переполяризацией, сопровождается диэлектрическим гистерезисом. Сегнетоэлектрики во многих отношениях являются электрическими аналогами ферромагнетиков, в которых намагниченность  $I$  может быть обращена магнитным полем  $H$ . Однако по своей микроскопической природе сегнетоэлектрики и ферромагнетики совершенно различны.

Сегнетоэлектрики отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезомодулем, наличием петли диэлектрического гистерезиса, интересными электрооптическими свойствами, и поэтому широко применяется во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, квантовой электронике и измерительной технике.

Сегнетоэлектрики обладают интересными электрическими свойствами; во многих твердых телах силы связи носят главным образом электрический характер, и тот факт, что в сегнетоэлектриках эти силы могут проявляться весьма ярко, существенно облегчает их изучение.

### Кристаллы.

Кристаллы одни из самых красивых и загадочных творений природы. В настоящее время изучением многообразия кристаллов занимается наука кристаллография. Она выявляет признаки единства в этом многообразии, исследует свойства и строение, как одиночных кристаллов, так и кристаллических агрегатов. Кристаллография является наукой, всесторонне изучающей кристаллическое вещество.

Целью моей работы является изучение фазовых переходов в разных видах сегнетоэлектриков, а также исследование симметрии кристаллов.

## Фазовые переходы в сегнетовой соли.

Спонтанная поляризация в кристаллах сегнетовой соли существует только в интервале температур от  $-18$  до  $+24$  °С. Эта область называется сегнетоэлектрической фазой. Выше и ниже этих температур спонтанная поляризация исчезает. Низкотемпературная и высокотемпературная фазы называются параэлектрическими. В этих фазах кристалл сегнетовой соли принадлежит к классу 222. При температурах  $-18$  и  $+24$  °С, которые называются (по аналогии с ферромагнетизмом) температурами или точками Кюри ( $T_k$ ), имеют место фазовые переходы 2-го рода с изменением симметрии и аномалиями основных физических параметров таких, как диэлектрическая проницаемость, электропроводимость, теплоемкость и т.п. Изменение типа кристаллической решетки при переходе через точку Кюри принято называть фазовым переходом. При достижении температуры Кюри сегнетоэлектрики переходят в параэлектрическое состояние. Величина спонтанной поляризации  $P_c$  обычно сильно изменяется с температурой вблизи фазового перехода. Она исчезает в самой точке Кюри, либо скачком (фазовый переход 1-го рода, например в титанате бария), либо плавно уменьшаясь (фазовый переход 2-го рода, например в сегнетовой соли).

На рисунке 4 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_c$  сегнетовой соли в сегнетоэлектрической фазе. Она имеет колоколообразный вид.

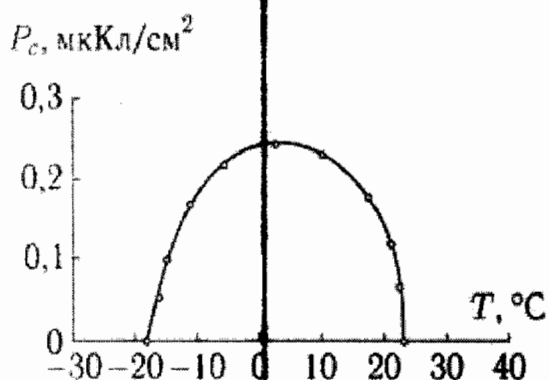


Рисунок 4 - Температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов сегнетовой соли

Максимальное значение  $0,27$  спонтанная поляризация имеет при температуре  $3$  °С. Коэрцитивное поле  $E_k$  при этой температуре равно  $200$  В/см.

Характер температурной зависимости спонтанной поляризации сегнетовой соли и других сегнетоэлектриков можно легко понять из простых

термодинамических соображений, основанных на подробной теории, разработанной в 1945 г. отечественным физиком В. Л. Гинзбургом. Его рассмотрение базируется на теории фазовых переходов Л. Д. Ландау, в основе которой лежит понятие параметра порядка. Он должен быть равен нулю выше температуры перехода и его симметрия должна соответствовать симметрии низкотемпературной фазы.

При рассмотрении сегнетоэлектрического фазового перехода в качестве параметра порядка логично выбрать спонтанную поляризацию, которая определяет все особенности физических свойств сегнетоэлектрического кристалла.

Рассмотрим фазовый переход 2-го рода в кристаллах сегнетовой соли. В его окрестности спонтанная поляризация мала и, поэтому термодинамический потенциал кристалла  $G$  можно разложить по степеням параметра порядка:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \dots,$$

(1)

где  $G$  -- термодинамический потенциал параэлектрической фазы,  $A$  и  $B$  -- коэффициенты.

Исследуем изменение термодинамического потенциала  $G$  вблизи верхней точки Кюри вследствие возникновения спонтанной поляризации. Оно должно отражать следующую ситуацию: существует точка перехода  $T_k$ , по одну сторону от которой ( $T > T_k$ ) функция  $G$  имеет минимум при  $P = 0$ , а по другую сторону ( $T < T_k$ ) -- при  $P \neq 0$ . В первом минимуме коэффициенты  $A$  и  $B = 0$ . Во втором минимуме  $B > 0$ , а коэффициент  $A < 0$ . Тогда ясно, что в самой точке  $T_k$  коэффициент  $A > 0$ . Поэтому в первом приближении можно считать, что коэффициент  $A$  линейно зависит от температуры

$$A = A^*(T - T_k).$$

(2)

Графически эта ситуация иллюстрируется рисунком 5. Выше точки Кюри, в параэлектрической фазе, термодинамический потенциал кристалла имеет один минимум при  $P = 0$ . В самой точке Кюри кристалл имеет тоже один минимум при  $P = 0$ , но более пологий, что говорит о неустойчивости состояния. Ниже точки Кюри, в сегнетоэлектрической фазе, кристалл имеет

два минимума при  $P \neq 0$ , которые соответствуют состоянию кристалла с двумя противоположными направлениями поляризации.

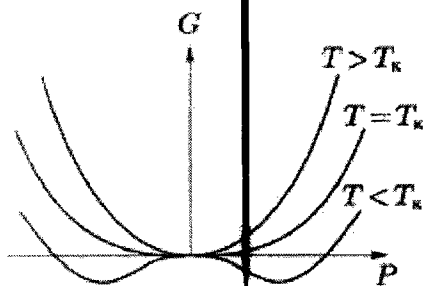


Рисунок 5 - Схематическая зависимость термодинамического потенциала от поляризации при фазовых переходах 2-го рода

Условие термодинамического равновесия кристалла, как известно, определяется следующими соотношениями

$$\frac{d^2 G}{dP^2} > 0.$$

(3)

$$\frac{dG}{dP} = 0;$$

Используя первое условие с учетом уравнения (3), получим

$$\frac{dG}{dP} = P(A + BP^2).$$

(4)

Это уравнение имеет два решения. Первое решение тривиальное:  $P^2 = 0$  при  $T > T_k$ , что соответствует параэлектрической фазе. Второе решение при  $T < T_k$  описывает, с учетом уравнения (2), поведение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе:

$$P = \sqrt{\frac{A^*(T - T_k)}{B}}.$$

(5)

Выражение (5) хорошо описывает температурное поведение спонтанной поляризации сегнетовой соли, причем решение со знаком плюс, описывает поведение спонтанной поляризации в области нижней точки Кюри, а

решение со знаком минус - в области верхней точки Кюри. Уравнение (5) хорошо описывает температурную зависимость спонтанной поляризации и других сегнетоэлектрических кристаллов, испытывающих фазовые переходы 2-го рода.

Одной из главных особенностей сегнетоэлектрических кристаллов является аномальное поведение основных физических параметров в окрестностях фазовых переходов. Аномалии испытывают диэлектрическая проницаемость, коэффициент теплового расширения, коэффициенты упругости и т. п.

При переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую кристалл, в силу небольшой величины спонтанной деформации, стремится сохранить свою сплочённость. Поэтому в сегнетоэлектрической фазе домены, имеющие симметрию 2, должны упаковываться таким образом, чтобы сохранить симметрию параэлектрических фаз. Изобразим (рисунок 6 а) кристалл сегнетовой соли в параэлектрической фазе в виде параллелепипеда (группа 222). При возникновении спонтанной поляризации, симметрия которой  $\infty m$ , вдоль кристаллографической оси X, в соответствии с принципом Кюри, симметрия кристалла понизится до моноклинной (группа 2). Понижение симметрии произойдет в результате сдвиговой спонтанной деформации. Эта деформация очень мала, порядка  $5 \cdot 10^{-4}$ . Деформированный параллелепипед будет представлять симметрию и форму домена. Такие домены должны упаковываться в полидоменном образце так, чтобы его симметрия осталась ромбической (222).

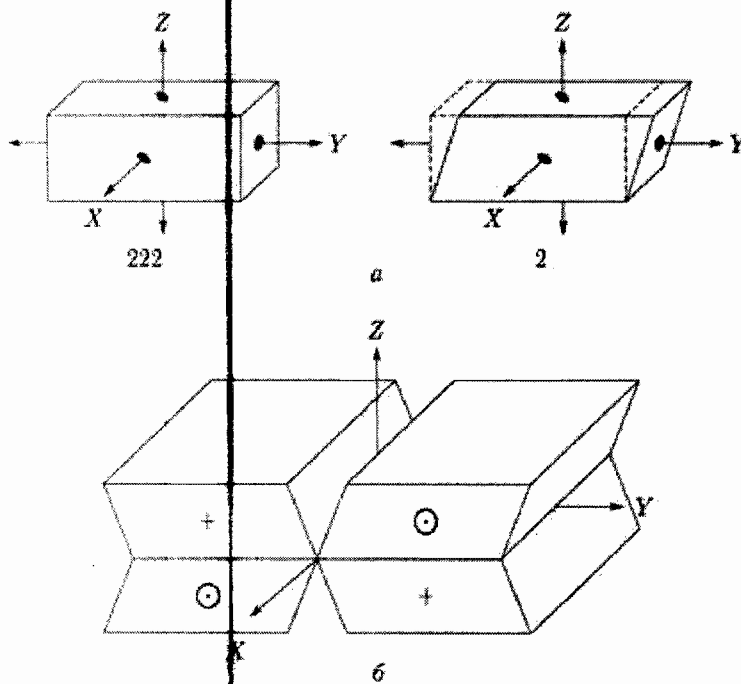


Рисунок 6 - Схема, иллюстрирующая спонтанную деформацию (а) и упаковку доменов (б) кристаллов сегнетовой соли

Один из вариантов такой упаковки показан на рисунке 6 б. Здесь четыре домена: два домена одной полярности и два - противоположной, упакованы через один так, что полученная фигура имеет симметрию 222. Конечно, это только симметричная модель, показывающая принцип упаковки доменов. Реальная доменная структура лишь похожа на эту модель. Но такие модели, как показал в 1956 г. И. С. Желудев, позволяют выяснить особенности доменной структуры рассматриваемого кристалла и других сегнетоэлектриков.

### 1 Фазовые переходы в титанате бария.

Сегнетова соль — не единственный сегнетоэлектрик. Сейчас их открыто более ста. Наиболее известным из них является титанат бария  $BaTiO_3$ . Его сегнетоэлектрические свойства были открыты в 1945 г. советскими физиками Б.М. Вулом и И.М. Гельман.

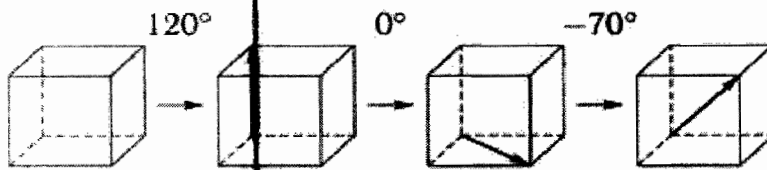
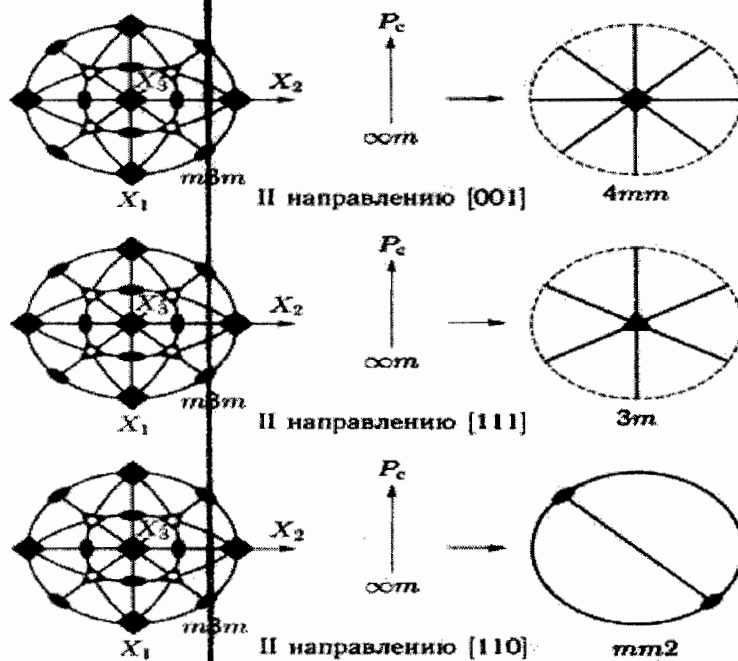


Рисунок 7 - Направления спонтанной поляризации в разных сегнетоэлектрических фазах кристалла титаната бария





*Рисунок 8 - Изменение симметрии кристаллов титаната бария при возникновении спонтанной поляризации в разных сегнетоэлектрических фазах*

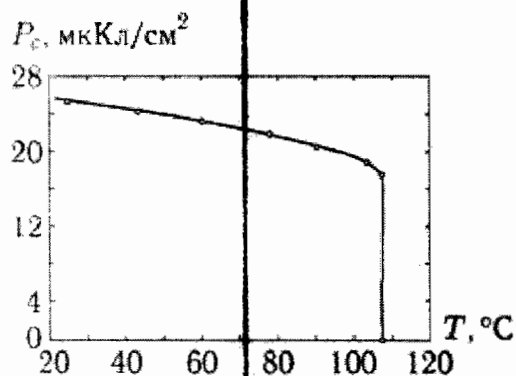
В параэлектрической фазе при температуре выше  $120^{\circ}\text{C}$  этот кристалл является кубическим, класс  $m\bar{3}m$ . Ниже  $120^{\circ}\text{C}$  существуют три последовательные сегнетоэлектрические фазы, отличающиеся направлением спонтанной поляризации. В интервале  $120-0^{\circ}\text{C}$  - спонтанная поляризация направлена по  $[001]$ , в интервале от  $0$  до  $-70^{\circ}\text{C}$  - по  $[100]$ , а ниже  $-70^{\circ}\text{C}$  - по  $[111]$  (рисунок 7). С помощью принципа Кюри легко установить симметрию этих сегнетоэлектрических фаз (точнее, симметрию доменов).

Наложим вектор  $P_c$ , симметрия которого  $\infty m$ , на группу  $m\bar{3}m$  по оси 4 (рисунок 8).

В соответствии с принципом Кюри, в результате спонтанной деформации, симметрия кристалла титаната бария понизится до группы  $4mm$ . Если спонтанная поляризация возникает вдоль оси 2 исходной кубической группы, то симметрия кристалла понизится до группы  $mm2$ . И, наконец, если вектор  $P_c$  будет направлен по оси -3, то симметрия этой фазы будет  $3m$ .

Именно такое изменение симметрии и в таком порядке наблюдается при фазовых переходах в сегнетоэлектрике титанате бария. Заметим, что при втором и третьем фазовых переходах кристалл как бы возвращается в свою параэлектрическую кубическую фазу и уже в ней спонтанная поляризация изменяет свое направление.

Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла титаната бария в тетрагональной фазе приведена на рисунке 9.



*Рисунок 9 - Температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов титаната бария*

При комнатной температуре максимальное значение  $P_c = 26 \text{ мкКл/см}^2$ , что на два порядка больше, чем в кристаллах сегнетовой соли. Коэрцитивное поле  $E_k = 500 \text{ В/см}^2$ . Другое отличие состоит в характере возникновения спонтанной поляризации. Если в кристаллах сегнетовой соли спонтанная поляризация плавно изменяется с температурой (фазовый переход 2-го рода), то в кристаллах титаната бария спонтанная поляризация возникает скачком. Это указывает на то, что при  $120^\circ\text{C}$  имеет место фазовый переход 1-го рода. В этом случае для описания температурной зависимости спонтанной поляризации необходимо учитывать следующий член разложения:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}AP^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \dots$$

(6)

В этом уравнении  $A$  и  $C > 0$ , а  $B < 0$ .

Как и выше, используем первое условие равновесия кристалла, подставив в него уравнение (6). Получим

$$P[A^*(T - T_k)] + BP^2 + CP^4 = 0.$$

(7)

Отсюда зависимость параметра порядка от температуры легко находится из следующего выражения:

$$P^2 = -B + \frac{\sqrt{B^2 - 4A^*(T - T_k)C}}{2C} = -\frac{B}{2C} \left[ 1 - \sqrt{\frac{4A^*(T - T_k)C}{B^2}} \right].$$

Область существования спонтанной поляризации, описываемая полученным выражением, сверху ограничена температурой, которая определяется из условия равенства нулю подкоренного выражения. При этой температуре  $T_k^*$  выражение

$$\sqrt{\frac{4A^*(T - T_k)C}{B^2}} = 1$$

и, таким образом,

$$T_k^* = T_k + \frac{B^2}{4C}$$

Поясним эту ситуацию более подробно (рисунок 10).

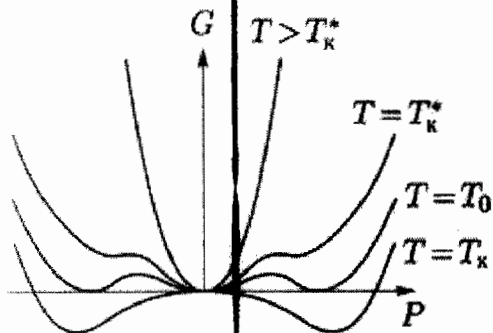


Рисунок 10 - Схематическая зависимость термодинамического потенциала от поляризации при фазовых переходах 1-го рода

При температуре  $T > T_k^*$  в параэлектрической фазе зависимость термодинамического потенциала от поляризации имеет один минимум при  $P = 0$ . При температуре  $T = T_k^*$  на этой зависимости появляются точки перегиба и при дальнейшем понижении температуры появляются минимумы. Температура  $T_0$ , при которой минимумы при  $P = 0$  и  $P \neq 0$  имеют одинаковую глубину, условно можно считать температурой фазового перехода 1-го рода, но она в эксперименте обычно не фиксируется. Однако кристалл может оставаться в параэлектрической фазе до тех пор, пока не исчезнет минимум при  $P = 0$ . Это произойдет при температуре  $T_k$  и кристалл скачком перейдет сегнетоэлектрическую фазу, где  $P_c^2 = -B/C$ .

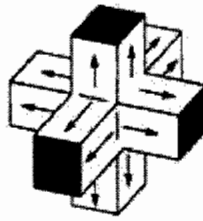
Таким образом, температура  $T_k$  соответствует границе существования сегнетоэлектрической фазы при охлаждении кристалла. Если же кристалл нагревается, то сегнетоэлектрическая фаза может существовать до температуры  $T_k^*$ . При этой температуре  $P_c^2 = -B/C$ .

Разность температур  $T_k^* - T_c$  определяет температурный гистерезис фазового перехода 1-го рода. Для кристаллов титаната бария термический гистерезис составляет около двух градусов. Он не показан на рисунке 10, но в целом температурная зависимость спонтанной поляризации хорошо согласуется с рассмотренной термодинамической теорией.

Доменная структура кристаллов титаната бария существенно отличается от доменной структуры сегнетовой соли (рисунок 11 а).



а



б

Рисунок 11 - Микрофотография доменной структуры (а) и схема упаковки доменов (б) кристаллов титаната бария

Дело в том, что, если в кристаллах сегнетовой соли спонтанная поляризация возникала по двум эквивалентным направлениям  $[100]$  и  $[-100]$ , то в кристаллах титаната бария спонтанная поляризация может возникать по шести эквивалентным направлениям исходной кубической фазы вдоль осей четвертого порядка. Это приводит к двум типам доменов. В первом случае домены возникают вдоль положительного и отрицательного кубического направления. Такие домены называются  $\sigma$ -доменами или  $180^\circ$ -доменами. Спонтанная поляризация в этих доменах расположена антипараллельно. В доменах другого типа направления поляризации перпендикулярны. Такие домены называются  $\alpha$ -доменами или  $90^\circ$ -доменами, так как направления спонтанной поляризации в них перпендикулярны.

## 2. Симметрия кристаллов

Свойство кристаллов совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах либо при части или комбинации этих операций. Симметрия внешней формы (огранки) кристалла определяется симметрией его атомного строения, которая обуславливает также и симметрию физических свойств кристалла.

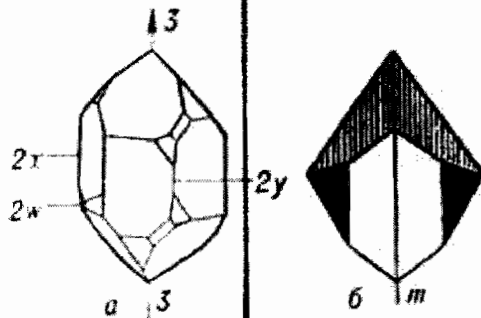


Рис. 1. а - кристалл кварца; 3 - ось симметрии 3-го порядка, 2<sub>x</sub>, 2<sub>y</sub>, 2<sub>z</sub> - оси 2-го порядка; б - кристалл водного метасиликата натрия; m - плоскость симметрии.

На рисунке а) изображён кристалл кварца. Внешняя его форма такова, что поворотом на 120° вокруг оси 3 он может быть совмещён сам с собой (совместимое равенство). Кристалл метасиликата натрия б) преобразуется в себя отражением в плоскости симметрии m (зеркальное равенство). Если  $F(x_1, x_2, x_3)$  - функция, описывающая объект, например форму кристалла в трёхмерном пространстве или его свойство, а операция  $g[x_1, x_2, x_3]$  осуществляет преобразование координат всех точек объекта, то  $g$  является операцией, или преобразованием симметрии, а  $F$  - симметричным объектом, если выполняются условия:

$$g[x_1, x_2, x_3] = x'_1, x'_2, x'_3, \quad (1a)$$

$$F(x_1, x_2, x_3) = F[x'_1, x'_2, x'_3]. \quad (1б)$$

В наибольшей общей формулировке симметрия - неизменность (инвариантность) объектов и законов при некоторых преобразованиях описывающих их переменных. Кристаллы - объекты в трёхмерном пространстве, поэтому классическая теория Симметрии кристаллов – теория симметричных преобразований в себя трёхмерного пространства с учётом того, что внутренняя атомная структура кристаллов дискретная, трёхмерно-периодическая. При преобразованиях симметрии пространство не деформируется, а преобразуется как жёсткое целое. Такие преобразования называются ортогональными или изометрическими. После преобразования симметрии части объекта, находившиеся в одном месте, совпадают с частями, находящимися в др. месте. Это означает, что в симметричном объекте есть равные части (совместимые или зеркальные).

Симметрия кристаллов проявляется не только в их структуре и свойствах в реальном трёхмерном пространстве, но также и при описании энергетического спектра электронов кристалла, при анализе процессов дифракции рентгеновских лучей, дифракции нейтронов и дифракции электронов в кристаллах с использованием обратного пространства и т. п.

## 2.1 Группы симметрии кристаллов.

Кристаллу может быть присуща не одна, а несколько операций симметрии. Так, кристалл кварца (рис. а) совмещается с собой не только при повороте на  $120^\circ$  вокруг оси  $z$  (операция  $g_1$ ), но и при повороте вокруг оси  $z$  на  $240^\circ$  (операция  $g_2$ ), & также при поворотах на  $180^\circ$  вокруг осей  $2_x, 2_y, 2_w$  (операции  $g_3, g_4, g_5$ ). Каждой операции симметрии может быть сопоставлен элемент симметрии - прямая, плоскость или точка, относительно которой производится данная операция. Например, ось  $z$  или оси  $2_x, 2_y, 2_w$  являются осями симметрии, плоскость  $m$  (рис. б) - плоскостью зеркальной симметрии и т. п. Совокупность операций симметрии  $\{g_1, g_2, \dots, g_n\}$  данного кристалла образует группу симметрии  $G \in (g_1, \dots, g_n)$  в смысле математической

теории *групп*. Последовательное проведение двух операций симметрии также является операцией симметрии. В теории групп это обозначают как произведение операций:  $g_i g_k = g_l$ . Всегда существует операция идентичности  $g_0$ , ничего не изменяющая в кристалле, называемая отождествлением, она геометрически соответствует неподвижности объекта или повороту его на  $360^\circ$  вокруг любой оси. Число операций, образующих группу  $G$ , называется порядком группы.

Группы симметрии преобразований пространства классифицируют:

- по числу  $n$  измерений пространства, в которых они определены;
- по числу  $m$  измерений пространства, в которых объект периодичен (их соответственно обозначают  $G_m^n$ ), и по некоторым др. признакам.

Для описания кристаллов используют различные группы симметрии, из которых важнейшими являются точечные группы симметрии  $G_0^3$ , описывающие внешнюю форму кристаллов; их называют также кристаллографическими классами; пространственные группы симметрии  $G_3^3$ , описывающие атомную структуру кристаллов.

### 2.1.1 Точечные группы симметрии.

Операциями точечной симметрии являются:

- повороты вокруг оси симметрии порядка  $N$  на угол, равный  $360^\circ/N$  (рис. 2, а);
- в плоскости симметрии  $m$  (зеркальное отражение, рис. 2, б);
- инверсия  $\bar{1}$  (симметрия относительно точки, рис. 2, в);
- инверсионные повороты  $N$  (комбинация поворота на угол  $360^\circ/N$  с одновременной инверсией, рис. 2, г).

Вместо инверсионных поворотов иногда рассматриваются эквивалентные им зеркальные повороты  $\bar{N}$ . Геометрически возможные сочетания операций точечной симметрии определяют ту или иную точечную группу симметрии, которая изображается обычно в стереографической проекции. При преобразованиях точечной симметрии, по крайней мере, одна точка объекта остаётся неподвижной - преобразуется сама в себя. В ней пересекаются все элементы симметрии, и она является центром стереографической проекции. Примеры кристаллов, относящихся к различным точечным группам, даны на рис. 3.

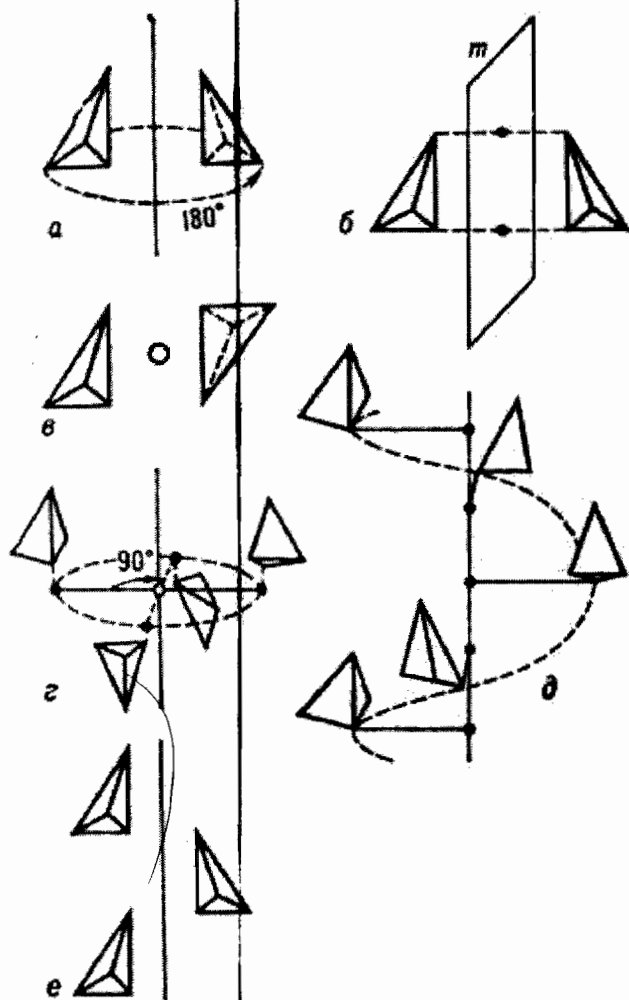


Рис. 2. Примеры операций симметрии: а - поворот; б - отражение; в - инверсия; г - инверсионный поворот 4-го порядка; д - винтовой поворот 4-го порядка; е - скользящее отражение.



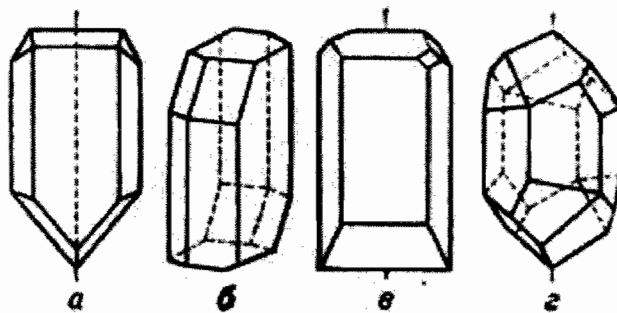


Рис. 3. Примеры кристаллов, принадлежащих к разным точечным группам (кристаллографическим классам): а - к классу  $m$  (одна плоскость симметрии); б - к классу  $\bar{1}$  (центр симметрии или центр инверсии); в - к классу  $2$  (одна ось симметрии 2-го порядка); г - к классу  $\bar{6}$  (одна инверсионно-поворотная ось 6-го порядка).

Точечные преобразования симметрии  $g[x_1, x_2, x_3] = x'_1, x'_2, x'_3$  описываются линейными уравнениями

$$\begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3, \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \end{aligned} \quad (2a)$$

или матрицей коэффициентов

$$D = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} = (a_{ij}). \quad (3)$$

Напр., при повороте вокруг оси  $x_1$  на угол  $\alpha = 360^\circ/N$  матрица  $D$  имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

а при отражении в плоскости  $x_1x_2$   $D$  имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Число точечных групп  $G_0^3$  бесконечно. Однако в кристаллах ввиду наличия кристаллической решётки возможны только операции и соответственно оси симметрии до 6-го порядка (кроме 5-го; в кристаллической решётке не может быть оси симметрии 5-го порядка, т. к. с помощью пятиугольных фигур нельзя заполнить пространство без промежутков). Операции точечной симметрии и соответствующие им элементы симметрии обозначаются символами: оси 1, 2, 3, 4, 6, инверсионные оси  $\bar{1}$  (центр симметрии или центр инверсии),  $\bar{2}$  (она же - плоскость симметрии  $\sigma$ ),  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$  (рис. 4).

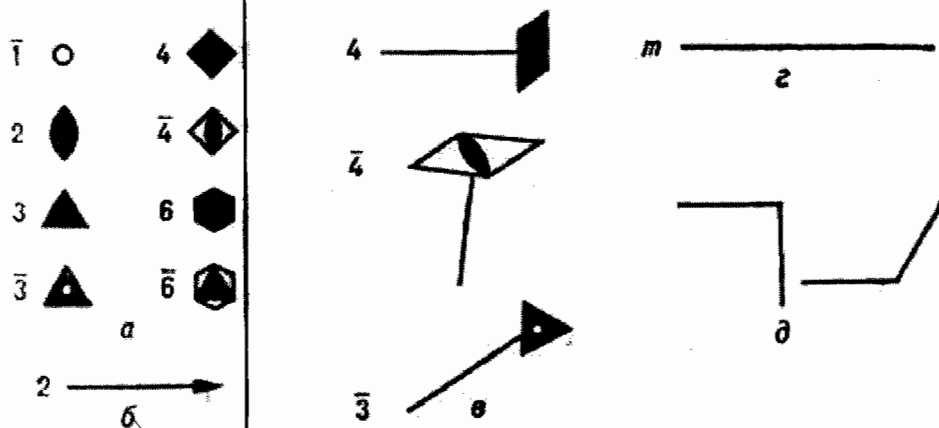


Рис. 4. Графические обозначения элементов точечной симметрии: а - кружок - центр симметрии, оси симметрии, перпендикулярные плоскости чертежа; б - ось 2, параллельная плоскости чертежа; в - оси симметрии, параллельные или косо расположенные к плоскости чертежа; г - плоскость симметрии, перпендикулярная плоскости чертежа; д - плоскости симметрии, параллельные плоскости чертежа.

Для описания точечной группы симметрии достаточно задать одну или несколько порождающих её операций симметрии, остальные её операции (если они есть) возникнут в результате взаимодействия порождающих. Напр., для кварца (рис. 1, а) порождающими операциями являются 3 и одна из операций 2, а всего операций в этой группе 6. В международные обозначения групп входят символы порождающих операций симметрии. Точечные группы объединяются по точечной симметрии формы

элементарной ячейки (с периодами  $a, b, c$  и углами  $\alpha, \beta, \gamma$ ) в 7 сингоний (табл. 1).

Группы, содержащие кроме гл. оси  $N$  плоскости симметрии  $m$ , обозначаются как  $N/m$ , если  $m \perp N$  или  $Nm$ , если ось лежит в плоскости  $m$ . Если группа помимо гл. оси имеет несколько проходящих через неё плоскостей симметрии, то она обозначается  $Nmm$ .

Табл. 1.-Точечные группы (классы) симметрии кристаллов

Сингония	Обозначения групп		Название класса (группы)
	международ.	по Шён-Флису	
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	$C_1$	Монокрический
	$\bar{1}$	$C_i$	Пинакондальный
Моноклиная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	2	$C_2$	Диэдрический осевой
	$m$	$C_s$	Диэдрический безосный
	$2/m$	$C_{2h}$	Призматический
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$222$	$D_2$	Ромбо-тетраэдрический Ромбо-пирамидальный Ромбо-дипирамидальный
	$m\bar{2}m$	$C_{2v}$	
	$m\bar{2}m$	$C_{2h}$	
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	$C_4$	Тетрагонально-пирамидальный
	442	$D_4$	Тетрагонально-трапецоэдрический
	$4/m$	$C_{4h}$	Тетрагонально-дипирамидальный
	$4mm$	$C_{4v}$	Дитетрагонально-пирамидальный
	$4/m\bar{2}m$	$D_{2d}$	Дитетрагонально-дипирамидальный
	$\bar{4}$	$S_4$	Тетрагонально-тетраэдрический
	$\bar{4}2m$	$D_{2d}$	Тетрагонально-скаленоэдрический
Тригональная (в ромбоэдрической установке) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$  (возможно описание и в гексагональных координатах)	3	$C_3$	Тригонально-пирамидальный
	32	$D_3$	Тригонально-трапецоэдрический
	$3m$	$C_{3v}$	Дитригонально-пирамидальный
	$\bar{3}$	$C_{3i}$	Ромбоэдрический
	$\bar{3}m$	$D_{3d}$	Дитригонально-скаленоэдрический
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\bar{6}$	$C_{2h}$	Тригонально-дипирамидальный
	$\bar{6}m2$	$D_{2h}$	Дитригонально-дипирамидальный
	6	$C_6$	Гексагонально-пирамидальный
	622	$D_6$	Гексагонально-трапецоэдрический
	$6/m$	$C_{6h}$	Гексагонально-дипирамидальный
	$6mm$	$C_{3v}$	Дигексагонально-пирамидальный
	$6/m\bar{2}m$	$D_{3h}$	Дигексагонально-дипирамидальный
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23	$T$	Тритетраэдрический
	$m\bar{3}$	$T_h$	Дидодекаэдрический
	$\bar{4}3m$	$T_d$	Гексатетраэдрический
	432	$O$	Триоктаэдрический
	$m\bar{3}m$	$O_h$	Гексактаэдрический

Группы, содержащие лишь повороты, описывают кристаллы, состоящие только из совместимо равных частей (группы 1-го рода). Группы, содержащие отражения или инверсионные повороты, описывают кристаллы, в которых есть зеркально равные части (группы 2-го рода). Кристаллы, описываемые группами 1-го рода, могут кристаллизоваться в двух энантиоморфных формах («правой» и «левой», каждая из которых не содержит элементов симметрии 2-го рода), но зеркально-равных друг другу (см. Энантиоморфизм).

Группы С. к. несут в себе геом. смысл: каждой из операций  $g_i \in G$  соответствует напр., поворот вокруг оси симметрии, отражение в плоскости. Некоторые точечные группы в смысле теории групп, учитывающей лишь правила взаимодействия операций  $g_i g_k = g_l$  в данной группе (но не их геом. смысл), оказываются одинаковыми, или изоморфными друг другу. Таковы, напр., группы  $4$  и  $\bar{4}$ ;  $2/m$ ,  $mm2$ ,  $222$ . Всего имеется 18 абстрактных групп, изоморфных одной или нескольким из 32 точечных групп С. к.

Точечные группы описывают симметрию не только кристаллов, но любых конечных фигур. В живой природе часто наблюдается запрещённая в кристаллографии точечная симметрия с осями 5-го, 7-го порядка и выше. Для описания регулярной структуры сферических вирусов, в оболочках которых соблюдаются принципы плотной укладки молекул, и некоторых неорганических молекул оказались важными икосаэдрич. точечные группы  $532$  и  $m\bar{5}m$  (см. Биологический кристалл). Икосаэдрическая симметрия наблюдается также в квазикристаллах.

Предельные группы. Функции, которые описывают зависимость различных свойств кристалла от направления, имеют определённую точечную симметрию, однозначно связанную с группой симметрии ограничения кристалла. Она либо совпадает с ней, либо выше неё по симметрии (Неймана принцип).

В отношении макроскопических свойств кристалл может описываться как однородная непрерывная среда. Поэтому многие из свойств кристаллов, принадлежащих к тем или иным точечным группам симметрии, описываются т. н. предельными точечными группами, содержащими оси симметрии бесконечного порядка, обозначаемые символом  $\infty$ . Наличие оси  $\infty$  означает, что объект совмещается с собой при повороте на любой, в т. ч. бесконечно малый, угол. Таких групп 7 (рис. 5). Т. о., всего имеется  $32 + 7 = 39$  точечных групп, описывающих симметрию свойств кристаллов. Зная группу симметрии кристаллов, можно указать возможность наличия или

отсутствия в нём некоторых физических свойств.

$N$	$N/2$	$\bar{N}$	$N/m$	$Nm$	$\bar{N}m$	$N/mm$	$N_1/N_2$	$\bar{N}_1/\bar{N}_2$
I	II	IIIa	IIIb	IV	Va	Vb	VI	VII

Рис. 5. Стереографические проекции 32 кристаллографических и 2 икосаэдрических групп. Группы расположены в колонки по семействам, символы которых даны в верхнем ряду. В нижнем ряду указана предельная группа каждого семейства и изображены фигуры, иллюстрирующие предельную группу.

### 2.1.2 Пространственные группы симметрии.

Пространственная симметрия атомной структуры кристаллов описывается пространственными группами симметрии  $G_3^3$ . Они называются также фёдоровскими в честь нашего соотечественника в 1890 Е. С. Фёдорова; эти группы были независимо выведены в том же году А. Шёнфлисом (A. Schoenflies). В противоположность точечным группам, которые были получены как обобщение закономерностей форм кристаллических многогранников (С. И. Гессель, 1830, А. В. Гадолин, 1867), пространственные группы явились продуктом математическо-геом. теории, предвосхитившей эксперим. определения структуры кристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Характерными для атомной структуры кристаллов операциями являются 3 некопланарные трансляции  $a, b, c$ , которые и задают трёхмерную периодичность кристаллической решётки. Кристаллическая решётка рассматривается как бесконечная во всех трёх измерениях. Такое математическое приближение реально, т. к. число элементарных ячеек в наблюдаемых кристаллах очень велико. Перенос структуры на векторы  $a, b, c$  или любой вектор  $t = p_1 a + p_2 b + p_3 c$ , где  $p_1, p_2, p_3$  - любые целые числа, совмещает структуру кристалла с собой и, следовательно, является операцией симметрии (трансляционная симметрия).

Физическая дискретность кристаллического вещества выражается в его атомном строении. Пространственные группы  $G_3^3$  - это группы преобразования в себя трёхмерного однородного дискретного пространства. Дискретность заключается в том, что не все точки такого пространства симметрически равны друг другу, напр. атом одного и атом др. сорта, ядро и электроны. Условия однородности и дискретности определяет тот факт, что пространственные группы - трёхмерно периодические, т. е. любая группа  $G_3^3$  содержит подгруппу трансляций  $T$  - кристаллическую решётку.

Вследствие возможности комбинирования в решётке трансляций и операций точечной симметрии в группах  $G_3^3$  кроме операций точечной симметрии возникают операции и соответствующие им элементы симметрии с трансляц. компонентой - винтовые оси различных порядков и плоскости скользящего отражения (рис. 2,  $d, e$ ).

В соответствии с точечной симметрией формы элементарной ячейки (элементарного параллелепипеда) пространственные группы, как и точечные, подразделяются на 7 кристаллографических *сингоний* (табл. 2). Дальнейшее их подразделение соответствует трансляц. группам и соответствующим им *Браве решёткам*. Решёток Браве 14, из них 7 - примитивные решётки соответствующих сингоний, они обозначаются  $P$  (кроме ромбоэдрической  $R$ ). Другие - 7 центрированных решёток: базисно (боко) - центрированные  $A$  (центрируется грань  $bc$ ),  $B$  (грань  $ac$ ),  $C$  ( $ab$ ); объёмно-центрированные  $I$ , гранецентрированные (по всем 3 граням)  $F$ . С учётом центрировки к операции трансляций  $t$  добавляются соответствующие центру центрирующие переносы  $t_c$ . Если комбинировать друг с другом эти операции  $t + t_c$  и с операциями точечных групп соответствующей сингоний, то получаются 73 пространственные группы, называются симморфными.

Табл. 2.-Пространственные группы симметрии

Сингония	Обозначения по Шёнфлису	Международ. обозначения	
Триклинная	$C_1$	$P1$	
	$C_2$	$P\bar{1}$	
Моноклиная	$C_2 - C_2^1$	$P2, P2_1, C_2$	
	$C_2^1 - C_2^2$	$Pm, Pc, Cm, Cc$	
	$C_2^1 - C_2^2$	$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$	
Ромбическая	$D_2 - D_2^1$	$P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222_1, C222, F222, I222, I2_12_12_1$	
	$C_{2v} - C_{2h}^1$	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pca2, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$	
	$D_{2h} - D_{2h}^3$	$Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pnna, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pcca, Pbcm, Pnmm, Pmnn, Pbcn, Pbca, Pnna, Cncc, Cnca, Cmmm, Cccm, Cnna, Ccca, Pmmm, Fddd, Immm, Iban, Icca, Imma$	
Тетрагональная	$C_4 - C_4^1$	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$	
	$S_4 - S_4^1$	$P\bar{4}, I\bar{4}$	
	$C_{4h} - C_{4h}^3$	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m, I4_1/a$	
	$D_4 - D_4^2$	$P422, P4_22, P4_122, P4_12_12, P4_222, P4_22_12, P4_222, P4_22_12, I422, I4_122$	
	$C_{4v} - C_{4v}^3$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$	
Тригональная	$D_{3d} - D_{3d}^5$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}2n, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$	
	$D_{3h} - D_{3h}^5$	$P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4_2/mmc, P4_2/mcm, P4_2/nbc, P4_2/nmm, P4_2/mbc, P4_2/mnm, P4_2/nmc, P4_2/ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4_1/amd, I4_1/acd$	
	$C_3 - C_3^1$	$P3, P3_1, P3_2, R3$	
	$C_{3i} - C_{3i}^2$	$P\bar{3}, R\bar{3}$	
	$D_3 - D_3^2$	$P312, P321, P3_112, P3_121, P3_212, P3_221, R32$	
	$C_{3v} - C_{3v}^2$	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$	
	$D_{3d} - D_{3d}^5$	$P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, R\bar{3}m, R\bar{3}c$	
	Гексагональная	$C_6 - C_6^1$	$P6, P6_1, P6_2, P6_3, P6_4, P6_5$
		$C_{3h}^1$	$P\bar{6}$
		$C_{6h} - C_{6h}^5$	$P6/m, P6_3/m$
$D_3 - D_3^2$		$P622, P6_22, P6_322, P6_422, P6_422$	
$C_{6v} - C_{6v}^5$		$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$	
$D_{3h} - D_{3h}^2$		$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$	
$D_{6h} - D_{6h}^5$		$P6/mmm, P6/mcc, P6_3/mcm, P6_3/mmc$	
Кубическая	$T - T^2$	$P23, F23, I23, P2_13, I2_13$	
	$T_h - T_h^2$	$Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Fm\bar{3}, Fd\bar{3}, Im\bar{3}, Pa\bar{3}, Ia\bar{3}$	
	$O - O^4$	$P432, P4_32, F432, F4_32, I432, P4_32, P4_32, I4_32$	
	$T_d - T_d^2$	$P\bar{4}3m, F\bar{4}3m, I\bar{4}3m, P\bar{4}3n, F\bar{4}3c, I\bar{4}3d$	
	$O_h - O_h^4$	$Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}n, Pm\bar{3}n, Fn\bar{3}m, Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}c, Fd\bar{3}m, Fd\bar{3}c, Im\bar{3}m, Ia\bar{3}d$	



На основе определённых правил из симморфных пространственных групп можно извлечь нетривиальные подгруппы, что даёт ещё 157 несимморфных пространственных групп. Всего пространственных групп 230. Операции симметрии при преобразовании точки  $x$  в симметрично равную ей  $x'$  (а значит, и всего пространства в себя) записываются в виде:

$$x' = Dx + \alpha(D) + t + t_c, \text{ где } D - \text{точечные преобразования, } \alpha(D) -$$

компоненты винтового переноса или скользящего отражения,  $t + t_c$  - операции трансляционные группы Браве. Операции винтовой симметрии и соответствующие им элементы симметрии - винтовые оси имеют угл. компоненту  $\alpha_s = 2\pi/N$  ( $N = 2, 3, 4, 6$ ) и трансляционную  $t_s = tq/N$ , где  $t$  - трансляция решётки, поворот на  $\alpha_s$  происходит одновременно с трансляцией вдоль оси  $Ж$ ,  $q$  - индекс винтового поворота. Общий символ винтовых осей  $N_q$  (рис. 6). Винтовые оси направлены вдоль гл. осей или диагоналей элементарной ячейки. Оси  $3_1$  и  $3_2$ ,  $4_1$  и  $4_3$ ,  $6_1$  и  $6_5$ ,  $6_2$  и  $6_4$  соответствуют попарно правым и левым винтовым поворотам. Кроме операции зеркальной симметрии в пространственных группах возможны также плоскости скользящего отражения  $a, b, c$ : отражение сочетается с переносом на половину соответствующего периода решётки. Переносу на половину диагонали грани ячейки соответствует т. н. клиноплоскость скольжения  $p$ , кроме того, в тетрагональных и кубич. группах возможны «алмазные» плоскости  $d$ .

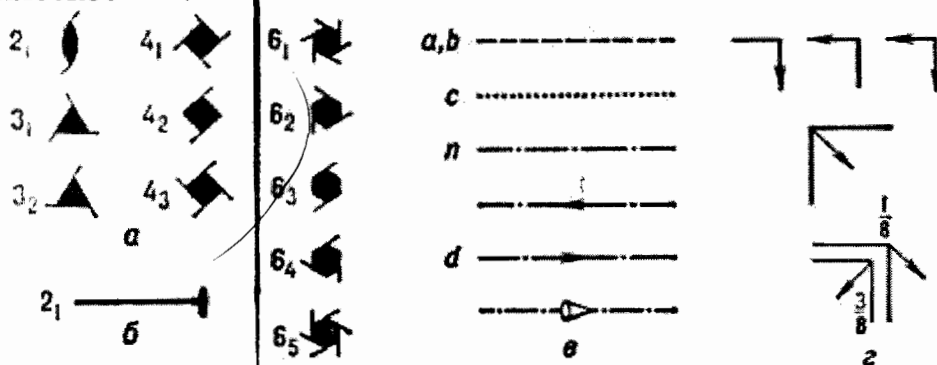


Рис. 6. а - Графические обозначения винтовых осей, перпендикулярных плоскости рис.; б - винтовая ось, лежащая в плоскости рис.; в - плоскости скользящего отражения, перпендикулярные плоскости рис., где  $a, b, c$  - периоды элементарной ячейки, вдоль осей которой происходит скольжение (трансляционная компонента  $a/2$ ),  $n$  - диагональная плоскость скользящего отражения [трансляционная компонента  $(a + b)/2$ ],  $d$  - алмазная плоскость скольжения  $[(a \pm b \pm c)/4]$ ; з - то же в плоскости рисунка.

В табл. 2 даны интернациональные символы всех 230 пространственных групп в соответствии с их принадлежностью к одной из 7 сингоний и классу точечной симметрии.

Трансляционные компоненты операций микросимметрии пространственных групп макроскопически в точечных группах не проявляются; например, винтовая ось в оправке кристаллов проявляется как соответствующая по порядку простая поворотная ось. Поэтому каждая из 230 групп  $G_3^3$  макроскопически сходственна (гомоморфна) с одной из 32 точечных групп. Например, на точечную группу  $D_{2h} - mmm$  гомоморфно отображаются 28 пространственных групп.

Обозначения Шёнфлиса пространственных групп - это обозначение соответственной точечной группы (например,  $D_{2h}$ , табл. 1), к-рому сверху приписан принятый исторически порядковый номер, напр.  $D_{2h}^{16} - D_{2h}^{28}$ . В международных обозначениях указывается символ решётки Браве и порождающие операции симметрии каждой группы -  $P2_1$ ,  $Cmc2_1$ ,  $R\bar{3}c$ ,  $Im\bar{3}m$  и т. д. Последовательность расположения пространственных групп в табл. 2 в международных обозначениях соответствует номеру (верхнему индексу) в обозначениях Шёнфлиса.

На рис. 7 дано изображение пространств. группы  $D_{2h}^{16} - Pnma$  согласно Интернациональным кристаллографическим таблицам. Операции (и соответствующие им элементы) симметрии каждой пространственной группы, указываемые для элементарной ячейки, действуют на всё кристаллич. пространство, всю атомную структуру кристалла и друг на друга.

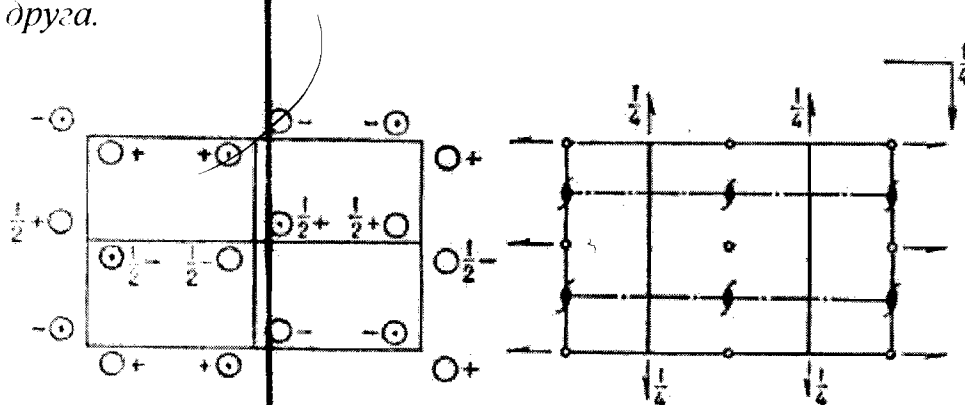


Рис. 7. Изображение группы  $D_{2h}^{16} - Pnma$  в Интернациональных таблицах.

Если задать внутри элементарной ячейки к-н. точку  $x (x_1x_2x_3)$ , то операции симметрии преобразуют её в симметрично равные ей точки во всём кристаллическом пространстве; таких точек бесконечное множество. Но достаточно описать их положение в одной элементарной ячейке, и эта совокупность уже будет размножаться трансляциями решётки. Совокупность точек, выводимых из данной операциями  $g_i$  группы  $G - x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ , называется правильной системой точек (ПСТ). На рис. 7 справа дано

расположение элементов симметрии группы  $D_{2h}^{18}$ , слева - изображение ПСТ общего положения этой группы. Точки общего положения - это такие точки, которые не расположены на элементе точечной симметрии пространственной группы. Число (кратность) таких точек равно порядку группы. Точки, расположенные на элементе (или элементах) точечной симметрии, образуют ПСТ частного положения и обладают соответственной симметрией, количество их в целое число раз меньше кратности ПСТ общего положения. На рис. 7 слева кружками указаны точки общего положения, их внутри элементарной ячейки 8, символы «+» и «-», «1/2+» и «1/2-» означают соответственно координаты  $+z$ ,  $-z$ ,  $1/2 + z$ ,  $1/2 - z$ . Запятые при их отсутствии означают попарное зеркальное равенство соответствующих точек относительно плоскостей симметрии  $\tau$ , имеющих в данной группе при  $y = 1/4$  и  $3/4$ . Если же точка попадает на плоскость  $\tau$ , то она этой плоскостью не удваивается, как в случае точек общего положения, и число (кратность) таких точек частного положения 4, их симметрия  $-m$ . То же имеет место при попадании точки в центры симметрии.

Для каждой пространственной группы имеются свои совокупности ПСТ. Правильная система точек общего положения для каждой группы одна. Но некоторые из ПСТ частного положения могут оказаться одинаковыми для различных групп. В Интернациональных таблицах указаны кратность ПСТ, их симметрия и координаты и все др. характеристики каждой пространственной группы. Важность понятия ПСТ состоит в том, что в любой кристаллической структуре, принадлежащей данной пространственной группе, атомы или центры молекул располагаются по ПСТ (одной или нескольким). При структурном анализе распределение атомов по одной или несколько ПСТ данной пространственной группы производится с учётом химической формулы кристалла и данных дифракции эксперимента, позволяет находить координаты точек частных или общих положений, в которых расположены атомы. Поскольку каждая ПСТ состоит из одной или кратного числа решёток Браве, то и расположение атомов можно представлять себе как совокупность «вдвинутых друг в друга» решёток Браве. Такое представление эквивалентно тому, что пространственная группа содержит в себе как подгруппу трансляционную группу Браве.

Подгруппы групп симметрии кристаллов. Если часть операции  $k$ -л. группы  $G_n (g_1, \dots, g_n)$  сама образует группу  $G_r (g_1, \dots, g_m)$ ,  $m < n$ ,  $G_j \in G_n$ , то последняя наз. подгруппой первой. Напр., подгруппами точечной группы 32 (рис. 1, а) являются группа 3 и группа 2. Также и среди пространств. групп существует иерархия подгрупп. Пространственные группы могут иметь в качестве подгрупп точечные группы (таких пространственных групп 217) и подгруппы, к-рые являются пространственными группами более низкого порядка. Соответственно существует иерархия подгрупп.

Большинство пространственных групп симметрии кристаллов различны между собой и как абстрактные группы; число абстрактных групп изоморфных 230 пространственным группам равно 219. Абстрактно равными оказываются 11 зеркально-равных (энантиоморфных) пространственных групп - одна лишь с правыми, другие с левыми винтовыми осями. Таковы, напр.,  $P3_121$  и  $P3_221$ . Обе эти пространственные группы гомоморфно отображаются на точечную группу 32, к которой принадлежит кварц, но кварц соответственно бывает правый и левый: симметрия пространственной структуры в этом случае выражается макроскопически, но точечная группа в обоих случаях та же.

Роль пространственных групп симметрии кристаллов. Пространственные группы симметрии кристаллов - основа теоретич. кристаллографии, дифракционных и иных методов определения атомной структуры кристаллов и описания кристаллич. структур.

Дифракционная картина, получаемая методом рентгенографии, нейтронографии или электронографии, позволяет установить симметричные и геом. характеристики *обратной решётки* кристалла, а следовательно и самой структуры кристалла. Так определяют точечную группу кристалла и элементарную ячейку; по характерным погасаниям (отсутствие определённых дифракционных рефлексов) определяют тип решётки Браве и принадлежность к той или иной пространственной группе. Размещение атомов в элементарной ячейке находят по совокупности интенсивностей дифракционных рефлексов.

Большую роль играют пространственные группы в кристаллохимии. Определено более 100 тыс. кристаллич. структур неорганич., органич. и биологич. соединений. Любой кристалл относится к одной из 230 пространственных групп. Оказалось, что почти все пространственные группы реализованы в мире кристаллов, хотя одни из них встречаются чаще, другие реже. Имеется статистика распространённости пространственных групп по различным видам хим. соединений. Пока не найдены среди исследованных структур лишь 4 группы:  $Pcc2$ ,  $P4_2cm$ ,  $P4nc_1$ ,  $P6mm$ . Теория, объясняющая распространённость тех или иных пространственных групп, учитывает размеры составляющих структуру атомов, понятия плотной упаковки атомов или молекул, роль «упаковочных» элементов симметрии - плоскостей скольжения и винтовых осей.

В физике твёрдого тела используется теория представлений групп с помощью матриц и спец. ф-ций, для пространственных групп эти ф-ции периодичны. Так, в теории *структурных фазовых переходов* 2-го рода пространственная группа симметрии менее симметричной (низкотемпературной) фазы является подгруппой пространственной группы более симметричной фазы и фазовый переход связан с одним из

неприводимых представлений пространственной группы высокосимметричной фазы. Теория представлений позволяет также решать задачи динамики *кристаллической решётки*, её электронной и магн. структур, ряда физ. свойств. В теоретич. кристаллографии пространственные группы позволяют развить теорию разбиения пространства на равные области, в частности полиэдрические.

Симметрия проекций, слоев и цепей. Проекции кристаллич. структур на плоскость описываются плоскими группами  $G_2^2$ , их число - 17. Для описания трёхмерных объектов, периодических в 1 или 2 направлениях, в частности фрагментов структуры кристаллов, могут быть использованы группы  $G_2^3$  - двумерно периодические и  $G_1^3$  - одномерно периодические. Эти группы играют важную роль в изучении биологич. структур и молекул. Напр., группы  $G_2^3$  описывают строение биологич. мембран, группы  $G_1^3$  - цепных молекул (рис. 8, а), палочкообразных вирусов, трубчатых кристаллов глобулярных белков (рис. 8, б), в к-рых молекулы уложены согласно спиральной (винтовой) симметрии, возможной в группах  $G_1^3$

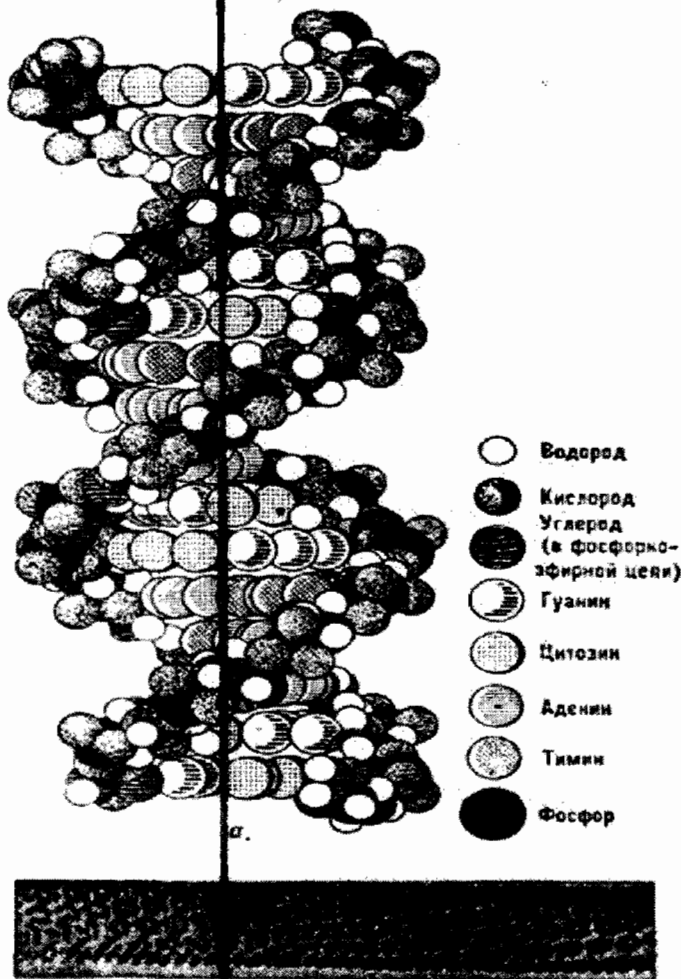


Рис. 8. Объекты со спиральной симметрией: а - молекула ДНК; б - трубчатый кристалл белка фосфорилазы (электронно-микроскопический снимок, увеличение 220 000).

### 2.1.3 Структура квазикристаллов.

Квазикристаллы (например,  $Al_{86}Mn_{14}$ ) имеют икосаэдрическую точечную симметрию (рис. 5), которая невозможна в кристаллической решётке. Дальний порядок в квазикристаллах - квазипериодический, описываемый на основе теории почти периодической функцией. Структура квазикристаллов может быть представлена как проекция на трёхмерное пространство шестимерной периодической кубической решётки с осями 5-го порядка. Квазикристаллы с пятимерной симметрией в высшем измерении могут иметь 3 типа решёток Браве (примитивную, объёмно-центрированную и гранецентрированную) и 11 пространственных групп. Другие возможные типы квазикристаллов - укладки в стопку двумерных сеток атомов с осями 5-, 7-, 8-, 10-, 12-го ... порядков, с периодичностью вдоль третьего перпендикулярного сеткам направления.

### 2.1.4 Обобщённая симметрия.

В основе определения симметрии лежит понятие равенства (1,б) при преобразовании (1,а). Однако физически (и математически) объект может быть равен себе по одним признакам и не равен по другим. Напр., распределение ядер и электронов в кристалле *антиферромагнетика* можно описать с помощью обычной пространственной симметрии, но если учесть распределение в нём магнитных моментов (рис. 9), то «обычной», классической симметрии уже недостаточно. К подобного рода обобщениям симметрии относятся антисимметрия и цветная симметрия.

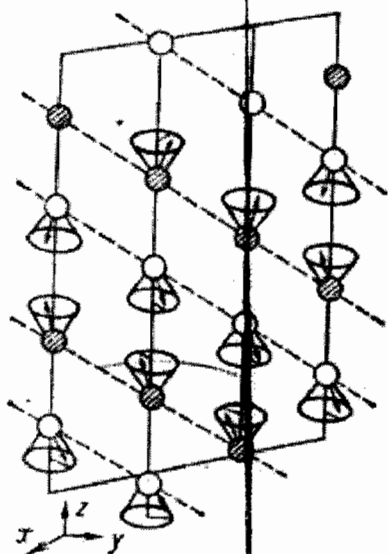


Рис. 9. Распределение магнитных моментов (стрелки) в элементарной ячейке ферромагнитного кристалла, описываемое с помощью обобщённой симметрии.

В антисимметрии в дополнение к трём пространственным переменным  $x_1, x_2, x_3$  вводится добавочная, 4-я переменная  $x_4 = \pm 1$ . Это можно истолковать таким образом, что при преобразовании (1,а) функция  $F$  может быть не только равна себе, как в (1,б), но и «антиравна» - изменит знак. Существует 58 групп точечной антисимметрии  $G_0^{3a}$  и 1651 пространственная группа антисимметрии  $G_3^{3a}$  (шубниковские группы).

Если добавочная переменная приобретает не два значения, а больше (возможны 3, 4, 6, 8, ..., 48), то возникает так называемая цветная симметрия Белова.

Так, известна 81 точечная группа  $G_0^{34}$  и 2942 группы  $G_3^{34}$ . Основные приложения обобщённой симметрии в кристаллографии - описание магнитных структур.

Найдены и др. группы антисимметрии (кратной и др.). Теоретически выведены и все точечные и пространственные группы четырёхмерного пространства и более высоких измерений. На основе рассмотрения симметрии  $(3 + K)$ -мерного пространства можно также описывать несоразмерные в трёх направлениях модулированной структуры.

Другое обобщение симметрии - симметрия подобия, когда равенство частей фигуры заменяется их подобием (рис. 10), криволинейная симметрия, статистическая симметрия, вводимая при описании структуры разупорядоченных кристаллов, твёрдых растворов, жидких кристаллов и др.

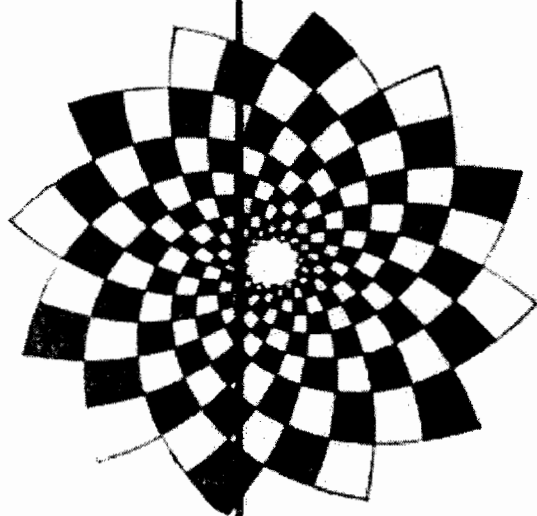


Рис. 10. Фигура, обладающая симметрией подобия.

## Заключение

Таким образом, в данной работе мы выяснили все аспекты фазовых переходов. Исследовали изменение термодинамического потенциала вблизи верхней точки Кюри вследствие возникновения спонтанной поляризации.

Итак, в данной работе была рассказана лишь малая часть того, что известно о кристаллах в настоящее время. Изучили свойство кристаллов совмещаться с собой при поворотах, отражениях, параллельных переносах. Описали различные группы симметрии кристаллов. Все кристаллы симметричны. Это значит, что в каждом кристаллическом многограннике можно найти плоскости симметрии, оси симметрии, центры симметрии и другие элементы симметрии так, чтобы совместились, друг с другом одинаковые части многогранника.



## Список литературы

- 1) Шубников А. В., Копчик В. А., Симметрия в науке и искусстве, 2 изд., М., 1972;
- 2) Федоров В.С., Симметрия и структура кристаллов, М., 1949;
- 3) Шубников А. В., Симметрия и антисимметрия конечных фигур, М., 1951;
- 4) International tables for X-ray crystallography, v. 1 - Symmetry groups, Birmingham, 1952;
- 5) Ковалев О. В., Неприводимые представления пространственных групп, К., 1961;
- 6) Вейль Г., Симметрия, пер. с англ., М., 1968;
- 7) Современная кристаллография, т. 1 - Вайнштейн Б. К., Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии, М., 1979;
- 8) Галиулин Р. В., Кристаллографическая геометрия, М., 1984;
- 9) International tables for crystallography, v. A - Space group symmetry, Dordrecht - [а. о.], 1987. Б. К. Вайнштейн.
- 10) Сонин, А.С. Курс макроскопической кристаллофизики;
- 11) А.С. Сонин;- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. - 256 с.
- 12) Сивухин; - 4-е изд., стереот. - М.: ФИЗМАТЛИТ; Изд-во МФТИ, 2002. - 656с.
- 13) Струков, Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества/ Б.А. Струков; - М.:
- 14) Соросовский образовательный журнал, 1996, №4. - 81-89 с.
- 15) Струков, Б.А., Леванюк, А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах/ Б.А. Струков, А.П. Леванюк; - М.: 1995. - 240 с.