

Б. Делоне, Н. Падуров, А. Александров

**Математические основы
структурного анализа
кристаллов и определение
основного параллелепипеда
повторяемости при помощи
рентгеновских лучей**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Б11

Б. Делоне

Б11 Математические основы структурного анализа кристаллов и определение основного параллелепипеда повторяемости при помощи рентгеновских лучей / Б. Делоне, Н. Падуров, А. Александров – М.: Книга по Требованию, 2015. – 344 с.

ISBN 978-5-458-35843-9

Математические основы структурного анализа кристаллов и определение основного параллелепипеда повторяемости при помощи рентгеновских лучей.

На русском языке не существует геометрической кристаллографии, которая была бы написана не для минералогов, а для физиков и лиц, специализирующихся в структурном анализе материалов. Современный физик в вопросах, поддающихся математическому анализу, более склонен к точному языку математики, чем к рассуждениям естественников, и такое положение вещей его, конечно, не удовлетворяет. Мы хотим этой книжкой восполнить этот несомненно существующий пробел. Две теории, по нашему мнению, возвышаются над геометрической кристаллографией: теория симметрии кристаллического вещества и теория правильной установки кристалла. Первой издавна было посвящено большое количество работ как кристаллографами, так и математиками. Второй — гораздо меньше, что объясняется теми малыми возможностями точно решить вопрос о правильной установке, которые существовали до развития рентгеновского анализа. Только Федоров в знаменитых работах по правильной установке, названных им «кристаллохимическим анализом» и закончившихся изданием нашей Академией Наук компендиума «Das Kristallreich», сделал konsekventную попытку разрешить этот вопрос, исходя из внешней формы кристалла. Но, исходя только из внешней формы, однозначно решить вопрос о правильной установке а priori нельзя. Другое дело, если пользоваться данными рентгеноанализа и химии кристалла. Тогда эта задача — чисто математическая и в принципе совпадает с знаменитой уже решенной задачей теории чисел о приведении тройничной квадратичной формы. Собственно, должна существовать еще третья теория, на которой основывается определение тонкой структуры, но теория эта еще очень мало разработана. В этом первом издании нашей книги мы этой теории касаться почти не будем, но надеемся дать ее начала в будущем. Книга эта представляет собою обработку семинария, ведшегося Б. Н. Делоне зимой 1932–33 г. в отделе дискретного анализа Института математики и механики при Ленинградском университете. Обработка главы I «Математических основ» принадлежит в большей своей части А. Д. Александрову; в частности, ему принадлежит предлагаемый в тексте вывод основной теоремы о существовании параллелепипедальной переносности. Вывод ограниченности числа различных Федоровских групп сделан по идее Фробениуса (Berl. Ber., 1911). Идея приведенного доказательства аффинности абстрактно тождественных Федоровских групп принадлежит Бибераху (Math. Ann., Bd. 72). Число 219 Федоровских групп, у нас получаемое, обусловлено тем, что мы считаем две Федоровские группы различными тогда и только тогда, когда они различны как абстрактные группы. Если принять во внимание, что 11 из этих групп реализуются в трехмерном пространстве в двух энантиоморфных формах, то и полу-

ISBN 978-5-458-35843-9

© Издание на русском языке, оформление «YOYO Media», 2015

© Издание на русском языке, оцифровка, «Книга по Требованию», 2015

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Глава I

ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

§ 1. Основные понятия

1. Кристаллическое вещество. Мысль о том, что объяснение многих свойств кристаллов следует искать в правильности расположения атомов или групп их в кристаллическом веществе, возникла полтора столетия назад. В недавнее время она была целиком подтверждена данными рентгеновского анализа. Оказывается, что всякое кристаллическое вещество может быть разбито на совершенно тождественные ячейки, содержащие один или целую группу определенным образом в ней расположенных атомов. Все эти ячейки располагаются совершенно одинаково друг относительно друга. Это следует понимать в том смысле, что если мыслить себе кристалл простирающимся во все стороны до бесконечности, то, совместив например центр тяжести одной какой-нибудь ячейки с центром тяжести другой, можно будет так повернуть кристалл, что невозможно будет различить кристаллическое вещество в старом и в новом положении. Что же касается граней кристалла, ограничивающих данный кусок кристаллического вещества, то они хотя, как мы дальше увидим, и зависят от внутренней структуры кристаллического вещества, но в самое понятие о нем не входят. Ясно, что внутренняя структура кристаллического вещества останется та же самая, если ограненный кристалл отшлифовать например в шар.

Причины принципиально, как нам кажется, весьма важного обстоятельства, что кристаллическое вещество состоит из совершенно одинаковых ячеек, содержащих лишь сравнительно небольшое число атомов, а особенно механизм образования таких ячеек, пока совершенно не выяснены. Можно думать, что это обстоятельство аналогично тому, что одинаковые твердые шарики, притягивающиеся друг к другу, упаковываются как можно плотнее и дают при этом правильную конфигурацию.

Основываясь на этих немногих замечаниях, указывающих экспериментально установленные свойства кристаллического вещества, мы дадим общее определение того, что мы будем называть „кристаллическим пространством“, включив в это определение основные и наиболее общие геометрические свойства реальных кристаллических веществ. Это позволит нам отвлечься от всех прочих их свойств и изучать таким образом именно геометрию кристаллического вещества.

2. Постулаты, определяющие понятие „кристаллическое пространство“. Преобразование пространства (т. е. операция, переводящая точки пространства в какое-то новое положение), и всего того, что с ним можно связать (как например атомы, поля и т. п.), которое не меняет расстояний между всеми его точками, называется *преобразованием симметрии*. Примером такого преобразования может служить движение пространства как твердого целого.

Две точки O и O' кристаллического пространства мы будем называть *гомологичными*, если существует преобразование симметрии, переводящее O в O' , такое, что кристаллическое пространство в новом положении ни в отношении своих свойств, ни в отношении своего расположения не сможет быть отлечено от самого себя в исходном положении. Примером двух таких точек может служить любая пара центров тяжести ячеек кристаллического вещества.

В определение понятия кристаллического пространства мы кладем следующие постулаты:

1. Не все точки кристаллического пространства одинаковы (все равно в каком смысле).

2. Кристаллическое пространство однородно, т. е. существует шар достаточно большого радиуса R такой, что, где бы его ни поместить, внутри него всегда найдется хоть одна точка, гомологичная любой наперед заданной точке („шар однородности“).

3. Кристаллическое пространство дискретно, т. е. существует по крайней мере одна такая его точка, что вокруг нее можно описать шар определенного радиуса r , внутри которого не будет точек, ей гомологичных (кроме нее самой, конечно) („шар дискретности“).¹

Без особых пояснений ясно, что всякое реальное кристаллическое вещество, если мыслить его простирающимся безгранично по всем направлениям и если пренебречь случайными неоднородностями, всегда имеющимися в нем, но играющими второстепенную роль, удовлетворяет этим трем постулатам, так что введенное нами понятие кристаллического пространства действительно является абстрактным геометрическим образом кристаллического вещества. Замечательным является то обстоятельство, что уже этих трех столь общих свойств достаточно для того, чтобы построить всю геометрическую кристаллографию чисто дедуктивным путем и вывести многие весьма глубокие геометрические свойства кристаллических веществ.

Из того обстоятельства, что вокруг какой-то точки O можно описать шар радиуса r , не содержащий точек, гомологичных O , следует, что такой же шар можно описать вокруг любой точки, гомологичной O , но вовсе не следует, что такой шар того же радиуса r можно описать вокруг любой точки и не гомологичной O .

¹ Можно рассматривать кристаллические пространства, удовлетворяющие первым двум постулатам, но не являющиеся дискретными по всем направлениям. Как примеры таких пространств, можно указать стопку параллельных плоскостей или бесконечный пучок правильно расположенных параллельных прямых.



Γαγς (1777–1855).

Можно указать обширный класс кристаллических пространств, в которых будут встречаться сколь угодно близкие гомологичные друг другу точки. Пусть будет O точка кристаллического пространства такая, что существует преобразование симметрии, преобразующее это кристаллическое пространство само в себя (так что всякая его точка переходит в гомологичную ей) и оставляющее точку O на месте. Примером кристаллического двумерного пространства, имеющего такие точки, может служить сетка квадратов на клетчатой бумаге, которую можно совмещать саму с собой, вращая вокруг вершины O какого-нибудь из квадратов (рис. 1). Если мы желаем найти пару гомологичных точек, отстоящих друг от друга на расстояние меньшее или равное какому-то заданному ε , то возьмем точку A , лежащую на расстоянии $\frac{\varepsilon}{2}$ от O . При всяком пре-

образовании симметрии A останется на том же расстоянии от O , и следовательно если это преобразование оставляет O на месте, то A перейдет в A' , отстоящую от начального положения A на расстояние не большее ε , так как ε есть длина диаметра круга с центром в O , на котором при этом остается A . Однако, как будет показано дальше (впрочем, это легко показать и непосредственно), внутри всякого конечного шара лежит конечное число точек, гомологичных любой наперед заданной, откуда следует, что для всякой точки кристаллического пространства можно подобрать шар настолько малый (но конечный), что внутри него не будет никаких точек, гомологичных данной, кроме нее самой.

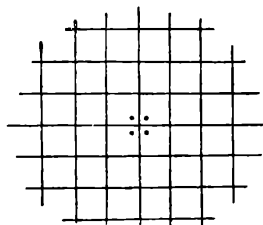


Рис. 1.

3. Понятие Федоровской группы. Особенно важным оказывается изучение преобразований симметрии, преобразующих какое-нибудь кристаллическое пространство в себе. Такие преобразования мы будем называть *гомологичными*.

Если последовательно произвести два гомологичных преобразования, то в результате их кристаллическое пространство совместится само с собой; поэтому их можно рассматривать как одно гомологичное преобразование. Совершенно ясно, что если мы производим одно за другим три гомологичных преобразования, то безразлично, считать ли первые два за одно, после которого производится третье преобразование, или, напротив, считать, что после первого преобразования производится другое, составленное из второго и третьего преобразования. Результат последовательного применения всех трех преобразований от этого не зависит.

Если произвести какое-нибудь гомологичное преобразование, то кристаллическое пространство из нового положения можно будет перевести в старое посредством некоторого преобразования. Такое преобразование, которое возвращает пространство в исходное положение, называется *обратным* данному. Так как кристаллическое пространство в старом положении совершенно тожде-

ственно с кристаллическим пространством в новом, то преобразование, переводящее его из нового положения в старое, совмещает его само с собой. Иными словами, преобразование, обратное гомологичному, само есть гомологичное преобразование. Если считать, что всякие два последовательно произведенные гомологичные преобразования равносильны одному, то к гомологичным преобразованиям придется прибавить тождественное преобразование, оставляющее пространство в прежнем положении, так как иначе комбинации данного преобразования с преобразованием ему обратным не соответствовало бы никакое преобразование. Тождественное преобразование характеризуется очевидно тем, что в сочетании с любым преобразованием оно дает это самое преобразование.

Можно вообще рассматривать какие-нибудь элементы A , B , C , D и т. д., обладающие подобно преобразованиям тем свойством, что существует закон, по которому при сочетании двух таких элементов A и B , взятых в определенном порядке, всегда получается один третий элемент D , что можно записать так:

$$AB = D.$$

Совокупность таких элементов называется *группой*, если она удовлетворяет следующим четырем условиям:

1. Элемент, получающийся в результате сочетания любых двух элементов этой совокупности, также принадлежит ей.

2. Сочетая результат сочетания двух элементов A и B совокупности с третьим C , получим тот же элемент совокупности, который получается, если сочетать первый из взятых элементов A с результатом сочетания двух других элементов B и C . Этот так называемый закон ассоциативности можно записать так:

$$(AB)C = A(BC).$$

3. В совокупности имеется такой элемент E , который в сочетании с любым ее элементом A дает независимо от порядка тот же элемент A , так что $AE = EA = A$.¹ (В случае преобразований таким элементом будет тождественное преобразование.)

4. Для каждого элемента совокупности A имеется в ней обратный ему элемент A^{-1} такой, что в сочетании с элементом A он дает определенный только-что элемент E , так что $AA^{-1} = E$.

Если из данной группы можно выделить часть ее элементов так, что они в своей совокупности образуют группу, то эта последняя называется *подгруппой* данной группы.

Из сказанного выше о совокупности всех гомологичных преобразований кристаллического пространства следует, что она представляет собою группу. Мы будем называть эту группу *Федоровской группой*, по имени знаменитого русского кристаллографа, который первый нашел все такие группы.

Понятие о группе играет очень большую роль в математике и теоретической физике. Существует особая математическая дисциплина

¹ Можно и не требовать, чтобы $AE = EA$, и можно показать, что из $AE = A$ следует $AE = EA$.

лина — теория групп, занимающаяся их изучением. При этом так как в приведенном определении группы ничего не говорится о конкретной природе ее элементов, то с отвлеченной точки зрения группа определяется только тем, какие ее элементы в сочетании друг с другом дают какие ее элементы. Рассмотрим для пояснения этой мысли пример. Какой-нибудь отрезок AB можно преобразовывать самого в себя, вращая его вокруг его середины. Группа этих вращений будет состоять из тождественного преобразования E , оставляющего отрезок в неизменном положении, и поворота S его на 180° , при котором концы его меняются местами. Повторяя поворот S два раза, получим отрезок в неизменном положении, так что $SS=E$ и поворот обратный S , $S^{-1}=S$. Возьмем две буквы a и b . Над ними можно производить две подстановки: одну — тождественную E , при которой a заменяется на a и b на b , и другую S , при которой a заменяется на b и b заменяется на a . Подстановки эти образуют группу. Повторяя подстановку S два раза, получим тождественную подстановку E , так как первая подстановка S заменит a на b , а вторая заменит b на a ; в результате a заменится на a и b заменится на b . Таким образом $SS=E$ и подстановка S^{-1} , обратная S , равна ей самой, т. е. $S^{-1}=S$. Итак, для обеих рассматриваемых групп мы получаем одну и ту же закономерность в сочетании их элементов, а именно

$$EE=E, SE=ES=S, SS=E, SS^{-1}=E, S=S^{-1}.$$

Таким образом рассматриваемые абстрактно независимо от природы их элементов обе группы совершенно тождественны. Такие тождественные с абстрактной точки зрения группы называются *изоморфными*. Итак, две группы называются изоморфными, если можно так сопоставить их элементы, что каждому элементу A одной группы будет соответствовать один и только один элемент A' другой группы, и результату (AB) сочетания двух любых элементов A и B одной группы будет соответствовать результат $(A'B')$ сочетания сопоставленных им элементов A' и B' второй группы.

Повторяем: с абстрактной точки зрения, отвлекаясь от самой природы элементов групп, две изоморфные группы оказываются совершенно тождественными. В соответствии с этим мы будем считать изоморфные Федоровские группы одинаковыми, хотя преобразования, входящие в них, могут быть различными. Неизоморфные Федоровские группы мы будем считать различными; очевидно, что и самые преобразования их должны быть различны. Впоследствии мы покажем, что различие преобразований изоморфных Федоровских групп и с точки зрения геометрической, а не только с точки зрения абстрактно групповой, является несущественным. (Заметим, что понятие об изоморфных группах не имеет никакого отношения к понятию об изоморфных веществах.)

4. Простой пример кристаллического пространства. Рассмотрим пример двухмерного кристаллического пространства. Вообразим на плоскости сетку квадратов, подобную клеткам на клетчатой

бумаге, покрывающую всю плоскость. Точки разных квадратов, занимающие в них одинаковое положение, будут гомологичны друг другу, поэтому наша сетка будет однородна. Вершины квадратов будут гомологичны друг другу, и никаких других точек, гомологичных им, на плоскости не будет, поэтому наша сетка будет дискретна.

Если переносить сетку параллельно так, чтобы какая-нибудь вершина квадрата совмещалась с другими вершинами квадратов, то и вся сетка будет совмещаться сама с собой. Два таких параллельных переноса всегда очевидно равносильны одному параллельному переносу. Кроме того для каждого параллельного переноса легко указать обратный, и тождественное преобразование можно считать за частный случай параллельного переноса. Что касается ассоциативного закона, то совершенно очевидно, что он выполняется вообще для всяких преобразований симметрии и сводится для них к тавтологии. Из сказанного заключаем, что все параллельные переносы, совмещающие одну из вершин квадратов нашей сетки с другими, образуют группу, которая будет подгруппой Федоровской группы этой сетки, так как мы сейчас укажем и другие гомологичные преобразования ее.

Действительно, нашу сетку можно поворачивать вокруг одной из вершин квадратов на 90° , 180° , 270° , причем она будет совмещаться сама с собой. Можно поворачивать сетку на те же углы вокруг центра любого из квадратов, или на 180° вокруг середины стороны, причем сетка тоже будет совмещаться сама с собой. Однако эти повороты могут быть представлены как комбинации параллельных переносов и поворотов вокруг вершин квадратов. Читатель, если хочет, сам может убедиться в этом.

Кроме того мы можем например отражать нашу сетку в прямых, идущих по сторонам и диагоналям квадратов, или в прямых, параллельных сторонам квадратов и проходящих через их центры. При всех этих отражениях сетка будет совмещаться сама с собой. Отражение плоскости в прямой получается, если повернуть плоскость вокруг этой прямой в пространстве на 180° , так что она совместится сама с собой.

Все перечисленные преобразования и их всевозможные комбинации образуют Федоровскую группу нашего двухмерного кристаллического пространства, состоящего из квадратной сетки.

§ 2. 0 преобразованиях симметрии.

1. Элементарные преобразования симметрии. Мы определили преобразование симметрии как такое преобразование пространства, которое не меняет расстояний между всеми его точками. Существенно заметить, что в понятие преобразования не входит представление о тех конкретных операциях, посредством которых мы переводим точки пространства в новое положение. Два преобразования считаются одинаковыми, если они все точки пространства из заданного их положения переводят в одно и то же новое поло-

жение, независимо от тех путей, которые точки могли бы описывать, переходя из одного положения в другое.

Простейшими или, так сказать, элементарными преобразованиями симметрии являются следующие три вида преобразований:

1. Параллельный перенос, т. е. преобразование, заключающееся в том, что все точки пространства перемещаются в одном и том же направлении на одно и то же расстояние. При таком преобразовании, как легко видеть, всякая прямая переходит в прямую, ей параллельную, так что никакое направление в пространстве при параллельном переносе не меняется. Величину и направление перемещения, испытываемого при параллельном переносе каждой точкой пространства, можно характеризовать вектором. При сочетании двух последовательных параллельных переносов в результате получаем снова параллельный перенос. Векторы параллельных перемещений при этом складываются. Отсюда ясно, что результирующий параллельный перенос не зависит от порядка применения сочетаемых параллельных переносов.

2. Поворот вокруг оси, т. е. преобразование пространства, заключающееся в том, что все плоскости, проходящие через ось, поворачиваются на один и тот же угол в одном и том же направлении, и каждая точка при этом описывает дугу окружности в плоскости, перпендикулярной оси и с центром на ней. Ясно, что, производя сколько угодно поворотов вокруг одной и той же оси, получим в результате поворот вокруг той же оси, который не будет зависеть от порядка применения слагаемых поворотов.

3. Отражение в плоскости, т. е. преобразование, заключающееся в том, что каждая точка переводится в симметричную ей относительно плоскости отражения, т. е. в точку, лежащую на том же перпендикуляре к этой плоскости и на том же расстоянии от нее, но по другую ее сторону. Если повторить отражение в одной и той же плоскости два раза, то все точки вернуться в прежнее положение, и мы следовательно получим тождественное преобразование. Это значит, что преобразование, обратное отражению, есть то же самое отражение. Параллельный перенос не оставляет ни одной точки пространства на месте, поворот вокруг оси оставляет неподвижными точки оси, а отражение в плоскости оставляет неподвижной целую плоскость, поэтому все эти преобразования существенно различны и не сводятся одно на другое. То, что все они суть преобразования симметрии, очевидно, и читатель сам сможет без труда это доказать.

2. Разложение всякого преобразования симметрии на элементарные. Докажем, что всякое преобразование симметрии можно представить как последовательное сочетание параллельного переноса, поворотов вокруг осей и отражения в плоскости или только части этих преобразований.

Для доказательства возьмем в преобразуемом пространстве тетраэдр с вершинами A, B, C, D . Каждая точка пространства однозначно определяется расстояниями ее от всех четырех вершин тетраэдра. Если задать расстояния от трех его вершин, то для

точки возможны два положения, симметричные относительно плоскости, в которой лежат эти вершины, задание расстояния до четвертой вершины оставляет одну из возможностей.

Если произвести над пространством преобразование симметрии, так что A, B, C, D перейдут в A', B', C', D' , то так как расстояния между точками при этом не меняются, ребра тетраэдра $A'B'C'D'$ будут равны соответственно ребрам тетраэдра $ABCD$, и следовательно самые тетраэдры будут равны. Если новое положение вершин тетраэдра известно, то известно новое положение любой точки пространства, так как оно однозначно задается расстояниями ее от вершин тетраэдра, а эти расстояния при преобразованиях симметрии не меняются. Таким

образом для того, чтобы все пространство претерпело данное преобразование, достаточно тетраэдр $ABCD$ перевести в тетраэдр $A'B'C'D'$. А это можно сделать следующим образом (рис. 2).

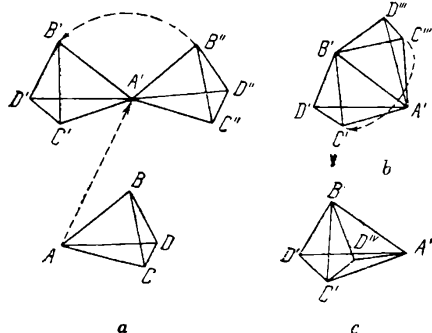


Рис. 2.

1. Совместим A с A' параллельным переносом; тогда B перейдет в какую-то точку B'' (рис. 2 а).

2. Повернем пространство вокруг оси, проходящей через A' и перпендикулярной плоскости, проходящей через $A'B'$ и $A'B''$, так, чтобы B'' совпало с B' (рис. 2 а).

3. Повернем пространство вокруг $A'B'$ так, чтобы C из ее нового положения попала в C' (рис. 2 б). После этих преобразований в силу равенства тетраэдров возможны два случая: или D попадет в D' , и тогда рассматриваемое преобразование симметрии сводится к сочетанию переноса и поворотов, или D займет положение, симметричное D' относительно плоскости грани $A'B'C'$, тогда посредством отражения в этой плоскости переведем D в D' (рис. 2 с). Таким образом теорема доказана.

Преобразования симметрии, сводящиеся к комбинации переносов и поворотов, называются *движениями*. Поэтому полученный результат можно формулировать так:

Теорема. *Всякое преобразование симметрии есть или движение, или отражение, или движение плюс отражение.*

3. Преобразования симметрии, оставляющие одну точку на месте. Всякое преобразование симметрии, оставляющее одну точку на месте, в силу только что доказанной теоремы, может быть представлено как комбинация поворотов вокруг двух осей, проходящих через эту точку, к которой может прибавляться еще отражение, если оно сразу не сводится просто к отражению. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно принять за вершину A рассмотренного выше тетраэдра эту остающуюся неподвижной точку.