Разбиения кристаллического пространства

Элементарные ячейки Браве, являются одним из главнейших, но далеко не единственным способом разбиения бесконечного трехмерного кристаллического пространства на конечные фрагменты.

Рассмотрим альтернативные методы разделения трехмерного кристаллического пространства на различные геометрические фигуры (многогранники) и практическую пользу этих разбиений.

Под разбиением пространства на многогранники мы будем понимать множество многогранников M_1, M_2 и т.д., так расположенных в пространстве, что
1) никакие два многогранника не налегают друг на друга (условие упаковки)

2) множество этих многогранников заполняет полностью все пространство (условие покрытия – заполнения).

Теория таких заполнений активно развивалась в начале прошлого века.

Как и в широко используемых и очевидных обозначениях для плоских мозаик, которые обозначают p n-угольников, сходящихся в одной вершине

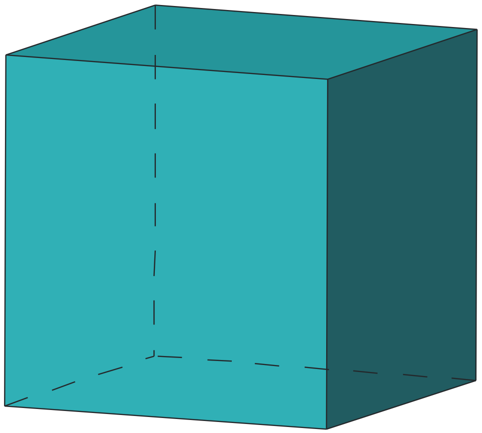
(квадратное замощение плоскости - 4^4, пчелиные соты – 6^3),

для трехмерных многогранников применяется символ (n, p) или (n^p), который описывает многогранник, где в каждой вершине сходятся p n-угольных граней (куб – 4^3, октаэдр 3^4).

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

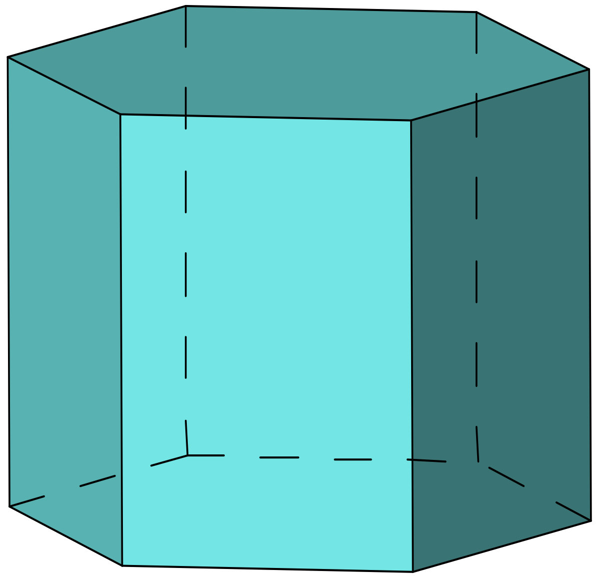
На рубеже 19-20 веков Е.С. Федоров создал теорию параллелоэдров - одинаковых выпуклых многогранников, заполняющих пространство в параллельном положении и имеющих попарно равные и параллельные грани. Последние могут быть как четырех-, так и шестиугольными. Федоров показал, что базовыми являются пять основных параллелоэдров с тремя (куб), четырьмя (гексагональная призма), шестью (ромбододекаэдр и многогранник с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями) и семью (кубооктаэдр) парами параллельных граней

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



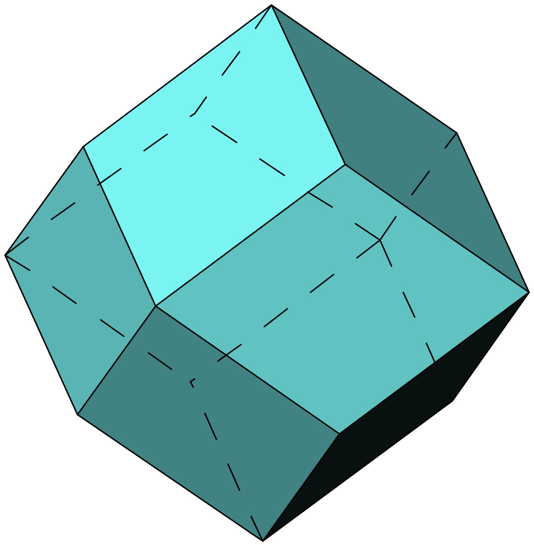
У куба 3 пары параллельных граней, 8 вершин, 12 ребер;

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



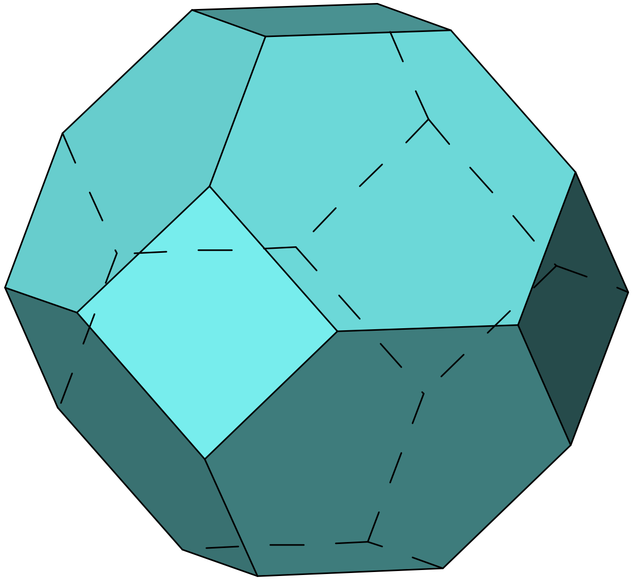
Гексагональная призма содержит 4 пары граней, 12 вершин, 18 ребер;

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



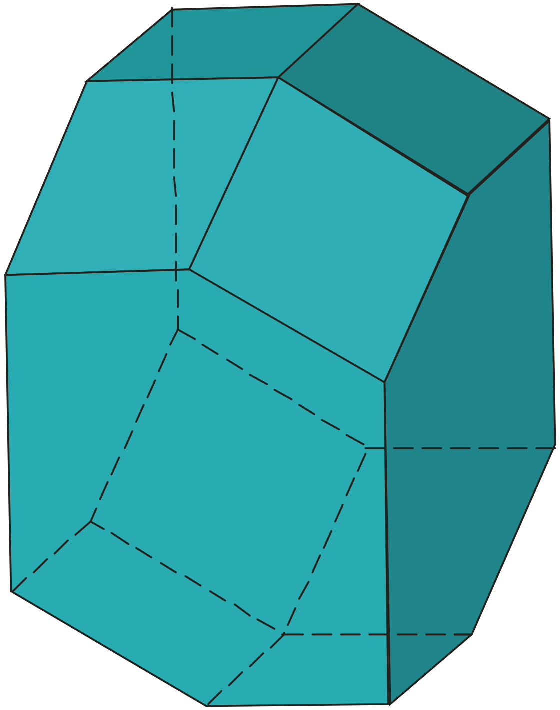
Ромбододекаэдр имеет 6 пар граней, 14 вершин, 24 ребра.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



Кубооктаэдр или усеченный октаэдр содержит 7 пар граней, 12 вершин, 24 ребра

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова



Удлиненный (растянутый) гексапараллелоэдр образован четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями (6 пар граней, 18 вершин, 28 ребер).

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Параллелоэдры можно получить, если мысленно увеличивать в объеме узлы решетки, пока они не соприкоснутся. Тогда между ними появится плоская грань, а при дальнейшем расширении узлов эти грани пересекутся в вершинах. Если проделать такую процедуру с простой кубической решеткой, то пространство без промежутков заполнится кубами. Если то же сделать для кубической *F*-ячейки, то возникает плотная укладка ромбододекаэдров. Кубической *I*-ячейке соответствует заполнение пространства кубооктаэдрами. Гексагональная *P*-ячейка дает заполнение пространства гексагональными призмами, которые образуют укладку типа «пчелиных сот».

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Другим решеткам Браве будут отвечать менее симметричные параллелоэдры, производные от основных типов, полученные их деформацией (растяжением, сжатием вдоль определенных направления, а также сдвигов) либо укорочением или удлинением набора параллельных ребер. Так, тетрагональной *P*-решетке будет соответствовать параллелоэдр в форме тетрагональной призмы, который может быть получен из куба путем растяжения или сжатия вдоль оси четвертого порядка. Ромбоэдр (тригональная *P*-ячейка) получается в результате деформации того же куба по тройной оси. Таким образом, путем таких **аффинных** преобразований можно заполнить все пространство с геометрией более низкой симметрии, чем кубическая или гексагональная.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

На этом основании Федоров сформулировал свой ***закон «кристаллографических пределов»***, согласно которому все «царство кристаллов» делятся на два «подцарства»: с кубическим и гексагональным прародителями, соответственно («***все кристаллы псевдотетрагональны или псевдогексагональны***»).

К первому относятся все кристаллические тела, пространство которых выполняется без остатка параллелоэдрами, производными от куба, кубооктаэдра и ромбододекаэдра, а ко второму - те, пространство которых заполняется параллелоэдрами, производными от гексагональной призмы

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Понижение симметрии (***диссимметризация***) производных от наиболее симметричных прототипов структур может быть описано как ***псевдосимметрия***.

Соотношения симметрии прототипа и псевдоструктуры обычно описываются как связи между группой и подгруппой, ограничивающие возможные атомные смещения в соответствии с кратностями позиций правильных систем точек.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Е.С. Федоров указывал, что описанный выше способ равномерного разделения пространства на многогранники не единственный.

Действительно, если в кубе провести четыре его телесные диагонали, то он разделится на 6 квадратных пирамид одинакового объема и с общей вершиной в центре куба. Таким образом, **все пространство равномерно делится на пирамиды**.

Нетрудно убедиться, что можно разделить пространство без промежутков и на многогранники разного типа, например октаэдры и кубооктаэдры и т. д.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Идея Федорова оказалась очень плодотворной и в дальнейшем в том или ином виде неоднократно возрождалась. Так, уже в 1905 г. Андреини предложил заполнение пространства правильными (платоновыми) и полуправильными (архимедовыми) телами в различных комбинациях и различных взаимных ориентациях (без принятого Федоровым условия одинаковой ориентации).

Заметим, что его решение было неполным (он обнаружил только 12 разбиений, а в настоящее время известно 28 таких разбиений). Среди обнаруженных им – разбиение пространства кубоктаэдрами и октаэдрами, октаэдрами и тетраэдрами, тетраэдрами и усеченными тетраэдрами, усеченными тетраэдрами, усеченными октаэдрами и кубоктаэдрами, ромбокубооктаэдрами, тетраэдрами и кубами а также рядом других комбинаций.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Таким образом, разбиения Андреини выводят исследования кристаллических структур на новый геометрический уровень, так как они, по существу, являются геометрическим обобщением теории плотнейших шаровых упаковок (в которых реализуется лишь разбиение пространства на октаэдры и тетраэдры).

Можно сказать, что, кубическая и гексагональная упаковки являются лишь частными (но главнейшими среди практически реализуемых) случаями этой теории разбиений.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Наиболее примитивным элементом, с помощью которого можно заполнить без промежутков все кристаллическое пространство, служит ***сфеноид* - неправильный тетраэдр** (просто тетраэдром называют обычно правильный тетраэдр). Правильные тетраэдры не могут заполнить собой все пространство, так как двугранный угол правильного тетраэдра равен 70,53°, поэтому пять тетраэдров, соединенных общим ребром будут иметь зазор в 1,47° между гранями.

При попытке соединить шесть тетраэдров через одно ребро искажения будут большими. Точно так же возникают небольшие промежутки между гранями (около 3°) если попытаться соединить 20 тетраэдров через общую вершину. Если слегка исказить эти тетраэдры и уничтожить зазоры, то конструкция превратиться в правильный икосаэдр.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Такие так называемые ***политетраэдрические структуры*** важны для интерметаллических соединений. Еще Франк и Каспер в 1958 году (*Frank, Kasper*, 1958) показали, что структуры достаточно сложных сплавов с координацией атомов от 12 до 16 (***фазы Франка-Каспера***) могут быть представлены с помощью разбиения на тетраэдры.

В этих структурах атомы находятся в вершинах слегка искаженных тетраэдров, в одном ребре сходятся 5 или 6 тетраэдров. Упаковка тетраэдров играет существенную роль и для отдельных кластеров, молекул и даже стекол и жидкостей

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Так, в свое время на тетрагональные тетраэдры (плоские углы 54,75°, 54,75°, 70,5°, двугранные углы 60°, 60°, 90°) обратил внимание Е.С.Федоров и, в связи с их свойством выполнять пространство, выделил их в качестве «особых сфеноидов». Позже *Н.В. Белов* (1947) подчеркнул, что объемноцентрированную структуру можно целиком сложить из таких тетраэдров в шести положениях. Действительно, объемноцентрированную упаковку легко получить из кубической плотнейшей, сжимая ее вдоль одной из четверных осей при одновременном растяжении вдоль двух других. При такой деформации кубический октаэдр исходной упаковки превращается в тетрагональный октаэдр объемноцентрированной упаковки.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

У такого тетрагонального октаэдра появляются замечательные свойства: его тетрагональная ось в точности равна экваториальному ребру и, кроме того, в отличие от кубического прототипа его можно получить простым складыванием четырех тетраэдров. Та же деформация сжимает тетраэдры плотнейшей кубической упаковки параллельно сохраняющейся четверной оси и расширяет в двух других направлениях, превращая их в «особые сфеноиды» Федорова. В итоге двум октаэдрам и четырем тетраэдрам в исходной упаковке будут отвечать 12 «особых сфеноидов» в элементарной ячейке. Их можно собрать в 3 тетрагональных (сжатых по оси 4-го порядка) октаэдра, которые в трех перпендикулярных друг к другу ориентациях полностью займут пространство. В свою очередь, каждый такой октаэдр легко собирается из двух уплощенных тетрагональных пирамид, приложенных основаниями друг к другу.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Таким образом, получается ряд многогранников (в порядке уменьшения их объема), из которых без промежутков выкладывается пространство:
куб - 3 тетрагональных октаэдра - 6 тетрагональных пирамид - 12 тетрагональных тетраэдров (особых сфеноидов).

Если сфеноиды складывать по общему короткому ребру (двугранный угол 60°), то 6 сфеноидов укладываются в тупой ромбоэдр, диагональ которого равна его ребру.

Еще Р.Ж. Гаюи знал, что 4 таких ромбоэдра укладываются в ромбододекаэдр (рис. 2-7б). Последний, таким образом, состоит из 24 сфеноидов, и мы получаем другой ряд многогранников:
ромбододекаэдр - 4 ромбоэдра - 6 тетрагональных октаэдров - 24 особых сфеноидов.

Разбиения на основе параллелоэдров Федорова

Многие из этих примеров являются геометрической основой для описания кристаллических структур. Так, *Белов* (1947) дал ряд интересных примеров устройства кристаллических структур из особых сфеноидов.

Например, ближайшее окружение атомов в α-Fe или β-W (первая и вторая координационные сферы 8+6) образуют ромбододекаэдр. Его можно разделить на 24 элементарных особых сфеноида.

Кубический мартенсит - пример объемноцентрированной структуры железа, в которой атомы углерода статистически распределены по всем сфеноидам.

Области Вороного-Дирихле

Один из наиболее распространенных и продуктивных в настоящее время способов разбиения пространства состоит в следующем. Исходным является некоторый решетчатый комплекс пространственной (в частном случае - плоской) группы. Внутри него соединяют прямыми какую-либо точку (узел решетки) со всеми соседними точками. Затем строят плоскости, нормальные к каждой из таких прямых и разрезающие их посередине

Эти плоскости ограничивают некоторую выпуклую часть пространства, которая носит название ***области Дирихле*** для данной точки комплекса, по имени немецкого математика Йохана Дирихле (1806-1859). Для пространства такие области были впервые построены русским математиком Георгием Феодосьевичем Вороным (1868-1908), и поэтому они обычно называются ***областями Вороного – Дирихле***.

Области Вороного-Дирихле

Согласно Вороному (*Voronoi*, 1908) областью точки *p* является внутренняя часть многогранника, все точки которого являются более близкими к *p*, чем к любой другой точке множества.

Таким образом, если множество точек *p* будет соответствовать атомным позициям в кристаллической структуре, то вершины многогранников Вороного указывают расположение пустот, максимально комфортных для вхождения атомов другого сорта.

Разбиение Вороного пространства на «области влияния» играет огромную роль в практических задачах.

Области Вороного-Дирихле

Для кристаллохимического анализа использовать полиэдры Вороного-Дирихле впервые в 1927 г. предложил швейцарский геохимик, иностранный член АН СССР *Пауль Ниггли* (1888-1953).

Так как каждому сорту атомов в структуре химического соединения соответствует определенный полиэдр Вороного-Дирихле, то всю кристаллическую структуру можно описать как совокупность полиэдров Вороного-Дирихле, **соприкасающихся гранями и полностью заполняющих все пространство**.

Области Вороного-Дирихле

Полиэдр Вороного-Дирихле любого атома в кристаллической структуре можно охарактеризовать, следующими важнейшими параметрами:

$V_{\text{ПВД}}$ – объем полиэдра;

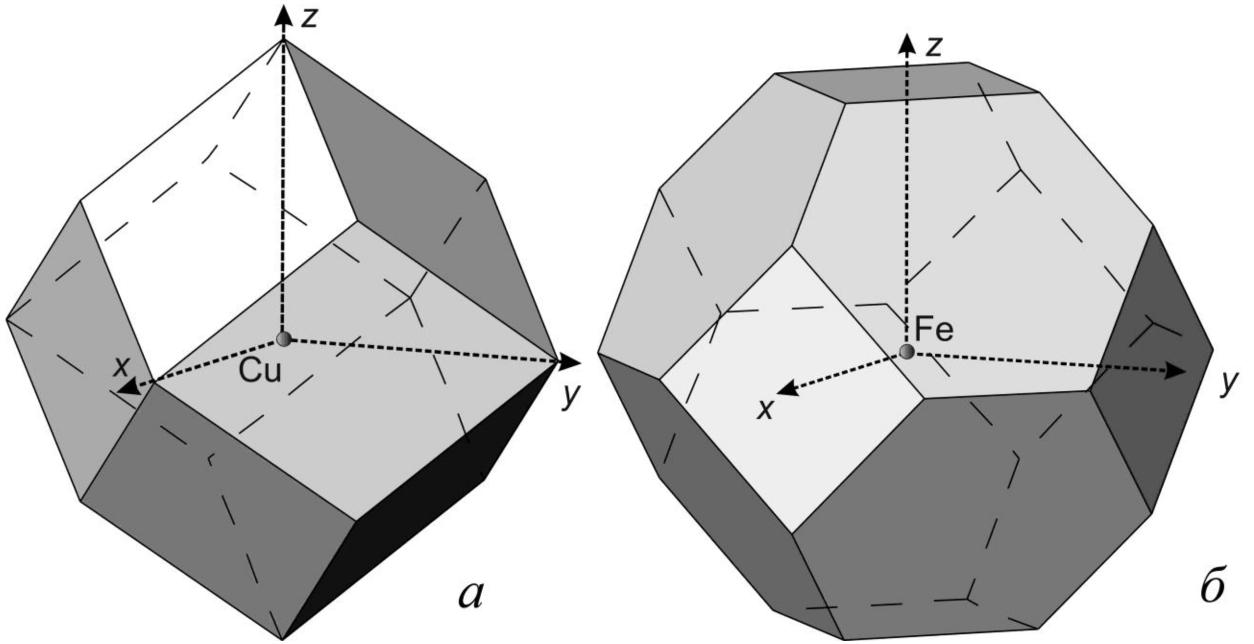
$R_{\text{СД}}$ – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле;

N_{f} – число граней полиэдра;

D_{A} – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле;

G_3 – величина, характеризующая степень сферичности полиэдра Вороного-Дирихле.

Области Вороного-Дирихле

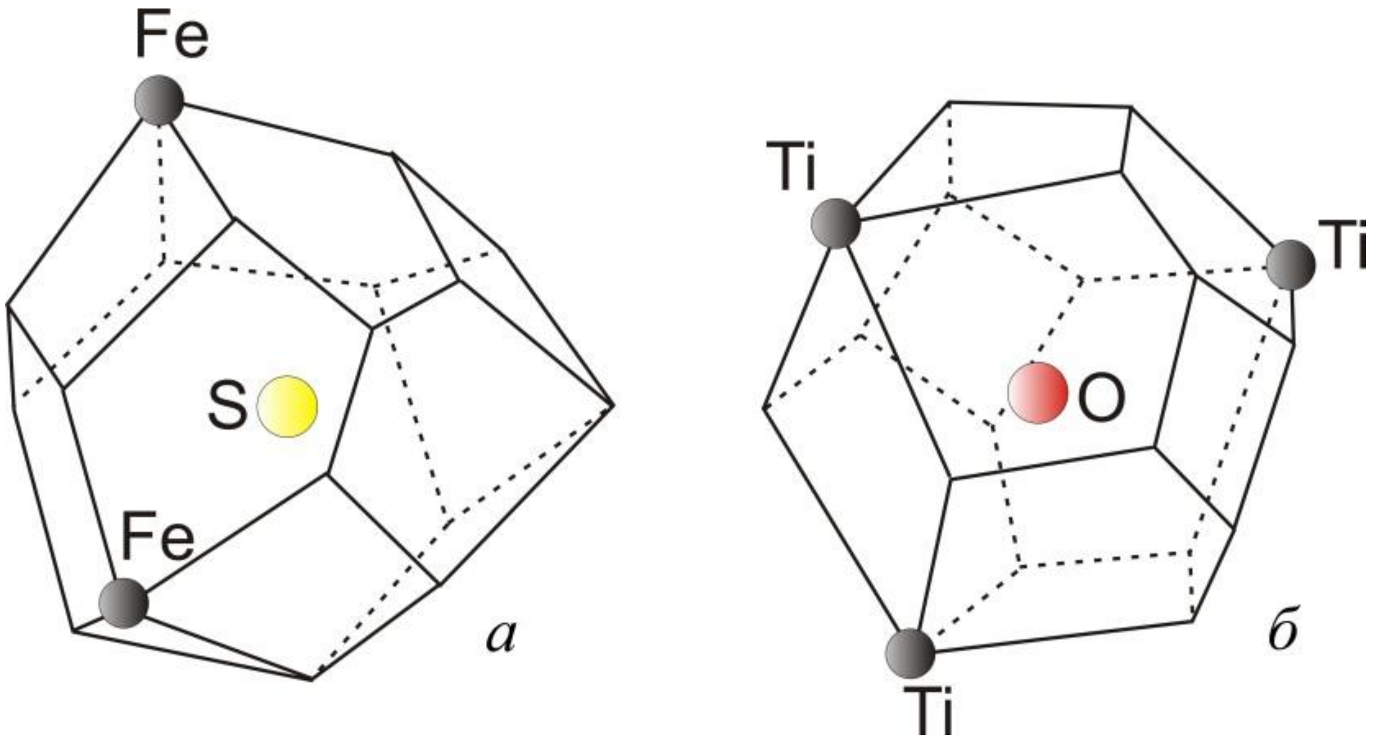


а – полиэдр Вороного-Дирехле для структурного типа Cu; *б* - полиэдр Вороного-Дирехле для структурного типа a-Fe. Во втором случае шестиугольные грани соответствуют восьми ближайшим соседям, а четырехугольные – второй координационной сфере.

Области Вороного-Дирихле

В физике твердого тела области Вороного - Дирихле часто принято называть ячейками Вигнера-Зейтца, или «сферами действия». Можно показать, что вершины многогранника Вороного-Дирихле являются точками пространства, наиболее удаленными от точек системы. Если эти точки составляют некоторую правильную систему в кристаллической решетке, занятую в кристалле атомами определенного сорта, то можно ожидать, что наиболее устойчивыми положениями атомов другого сорта будут вершины многогранника Вороного-Дирихле.

Области Вороного-Дирихле



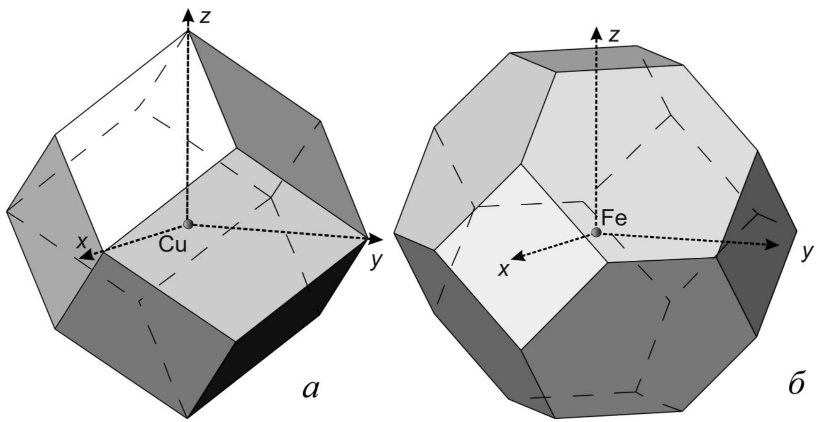
Как показано на рис. катионы располагаются как раз в некоторых вершинах многогранников Вороного-Дирихле для атомов S и O в структурах пирита FeS_2 и рутила TiO_2, соответственно.

Области Вороного-Дирихле

Отметим, что каждая грань полиэдра Вороного-Дирихле соответствует одному парному межатомному взаимодействию, которое традиционно можно описать лишь межатомным расстоянием *r*(A-B). Использование же полиэдров Вороного-Дирихле позволяет охарактеризовать каждое межатомное взаимодействие A-B дополнительно тремя новыми количественными параметрами:

1) величиной площади общей грани (*S*) полиэдров Вороного-Дирихле соседних атомов A и B,
2) значением телесного угла (Ω), под которым общая грань полиэдра Вороного-Дирихле атомов видна из точки A (B),
3) объемом бипирамиды (*V*), в основании которой лежит общая грань полиэдров Вороного-Дирихле атомов A и B, а центры атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды.

Области Вороного-Дирихле

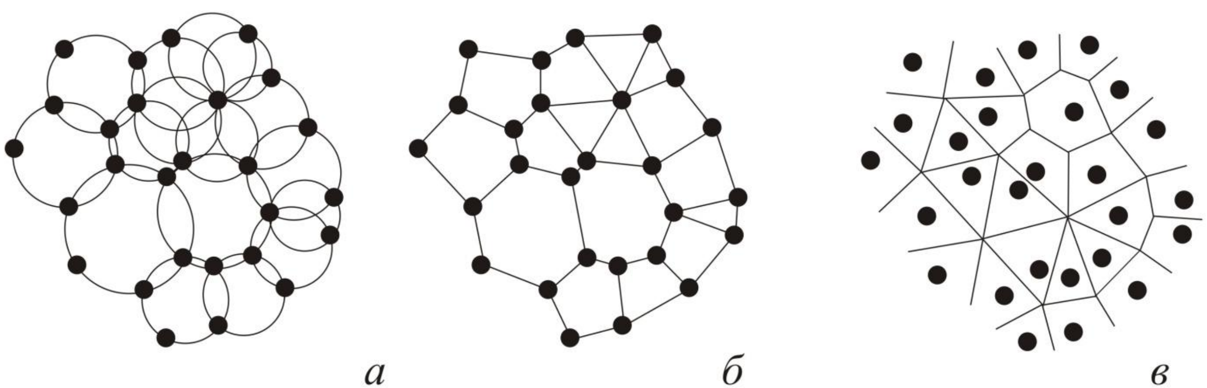


Обычно общее число граней полиэдра Вороного-Дирихле (N_f) больше, чем классическое КЧ атома А, следовательно, первое координационное число часто не исчерпывает все реализуемые парные атомные взаимодействия в соединении. Например, в структурном типе а-Fe число ближайших соседей формально равно восьми, однако построение полиэдра Вороного-Дирихле показывает, что N_f =14 (8+6), причем как видно из рисунка, три параметра этого взаимодействия (*S*, Ω, *V*) весьма существенны. Это значит, что формально второй координацией в этом структурном типе нельзя пренебречь при выборе эффективной координационной сферы атома.

Разбиения Делоне

Другой способ разбиения пространства был предложен известным советским геометром Б.Н. Делоне в начале 20-ых годов XX века в работе «О пустой сфере»

Разбиение Делоне производится таким образом, что при соединении отрезками ближайших точек системы образуется совокупность смежных друг с другом выпуклых многогранников



Система узлов (а) и построение вокруг них многогранников Делоне (*б*) и Дирихле (*в*).

Разбиения Делоне

Разбиения Делоне нашли широкое применение в разнообразнейших областях: от вычислений сложных многомерных функций до поиска оптимального расположения буровых скважин при разведке нефтяных месторождений

Удобным свойством разбиений Делоне при подобных их применениях прикладного характера является то, что при добавлении новой точки или при уничтожении точки, изменения происходят только в ближайшей окрестности этой точки.

Важность разбиения Делоне состоит в том, что оно дуально разбиению Вороного. Это значит, что между множествами вершин, ребер и многоугольников в разбиении Вороного и множествами многоугольников, ребер и вершин в разбиении Делоне существуют взаимно однозначные соответствия.

Разбиения Делоне

То есть грани ***многогранников Вороного-Дирихле*** перпендикулярны ребрам ***многогранника Делоне*** и наоборот. Каждой вершине разбиения Делоне соответствует многогранник Вороного-Дирихле.

Решетки Делоне

Б.Н. Делоне предложил также достаточно обоснованную альтернативу 14 ячейкам Браве.

Он предложил классифицировать пространственные решетки в зависимости ***от строения многогранника Вороного-Дирихле узла решетки*** и ***расположения этой области относительно элементов симметрии***. Каждый многогранник Вороного-Дирихле можно охарактеризовать количеством вершин, ребер, граней и их взаимным расположением (топология многогранника).

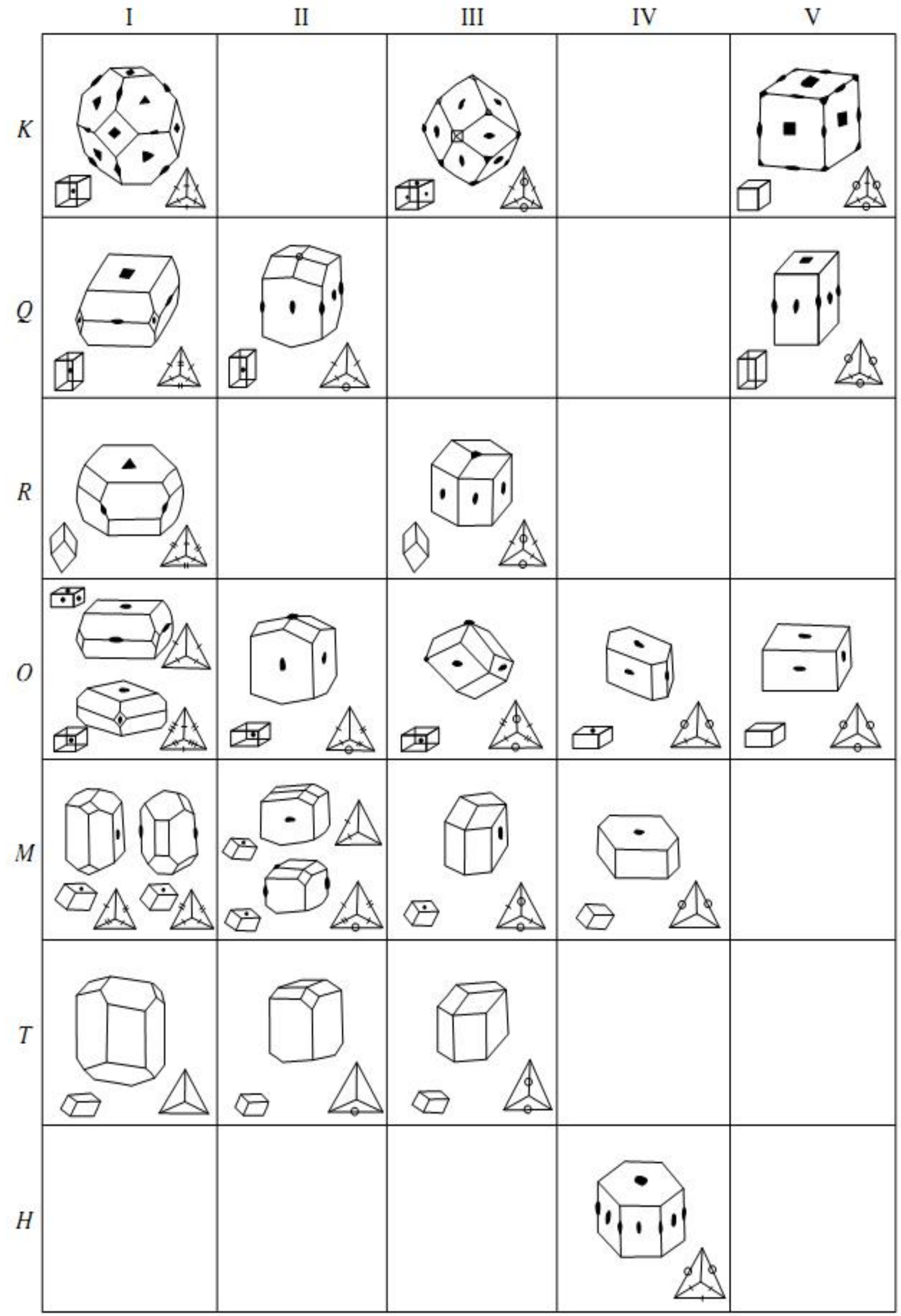
Решетки Делоне

Делоне показал, что в 3-х мерном пространстве существует только 5 топологически разных многогранников Вороного-Дирихле. Остальные можно вывести из них путем непрерывного изменения длин ребер и углов между ними. При учете возможной кристаллографической симметрии многогранников получится новая симметрийно-топологическая классификация кристаллических решеток.

Установленные таким образом 24 различных симметрийно-топологических класса кристаллических решеток называются теперь ***сортами решеток Делоне***.

Решетки Делоне

В каждом столбце расположены топологически одинаковые многогранники, а в каждой строке – одинаковые по симметрии. Буквами на рисунке обозначены различные сингонии: К – кубическая, Q – тетрагональная, О - ромбическая, М – моноклинная, Т – триклинная, Н – гексагональная голоэдрия, R – тригональная подсингония. В левой нижней врезке в каждой ячейке изображен тип центрировки ячейки, а в правом – **тетраэдр параметров Зеллинга**.



Решетки Делоне

Пусть *a*, *b*, *c* – векторы приведенного репера (репера, построенного на трех последовательных минимумах решетки). Введем четвертый вектор *d* = – (*a*+*b*+*c*). Из этих четырех векторов можно составить шесть различных попарных произведений:

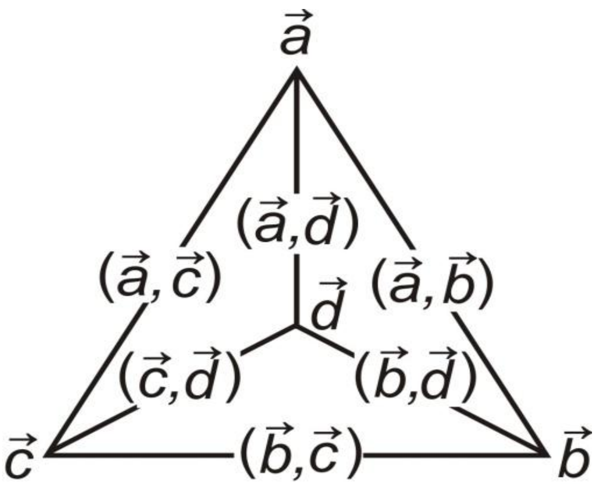
$$z_1 = g = (b \cdot c) \qquad z_2 = h = (a \cdot c) \qquad z_3 = k = (b \cdot a)$$
$$z_4 = l = (a \cdot d) \qquad z_5 = m = (b \cdot d) \qquad z_6 = n = (c \cdot d)$$

Эти шесть произведений носят названия ***параметров Зеллинга***: $g=z_1$, $h=z_2$, $k=z_3$, $l=z_4$, $m=z_5$, $n=z_6$. Принадлежность решетки к тому или иному из 24 сортов можно определить на основе анализа ее параметров Зеллинга, которые являются частью матрицы умножения

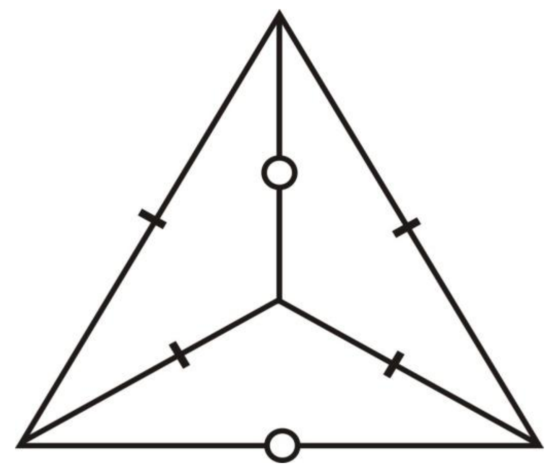
	a	**b**	**c**	**d**
a	a^2	k	h	l
b	k	b^2	g	m
c	h	g	c^2	n
d	l	m	n	d^2

Решетки Делоне

Параметры Зеллинга можно графически представить в виде ребер тетраэдра, построенного на концах векторов *a*, *b*, *c*, *d*. Если использовать обозначения для равенств ребер (параметров) в виде штрихов и добавить значок равенства параметра нулю в виде выколотой точки, то сорт решетки можно записать в компактном представлении, называемом ***символом Делоне***



размещение шести скалярных произведений на тетраэдре параметров Зеллинга



символ одного из 24 сортов решеток Делоне

Решетки Делоне

В результате небольших деформаций решеток можно перейти от одного сорта к другому, причем как по симметрии, так и по топологии. Граф подчинения симметрически неэквивалентных сортов ячеек Делоне приведен на рисунке

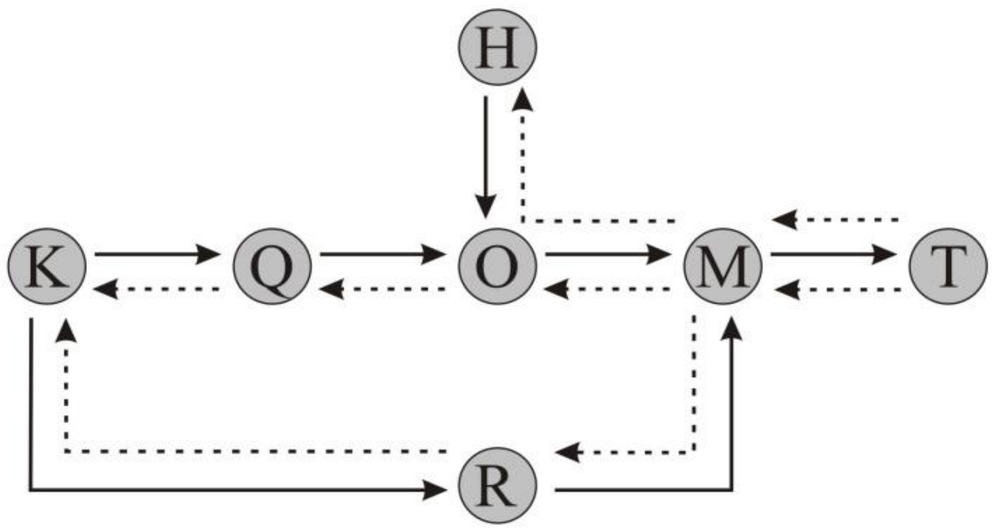


Схема подчинения симметрически неэквивалентных сортов ячеек Делоне.
К – кубическая сингония,
Q – тетрагональная,
O - ромбическая,
M – моноклинная,
T – триклинная,
H – гексагональная голоэдрия,
R – тригональная подсингония.
Обычными стрелками показаны направления понижения симметрии. Пунктир - направления повышения симметрии.

Решетки Делоне

Таким образом, классификация решеток Делоне (достаточно незаслуженно обойденная вниманием мировым кристаллографическим сообществом) позволяет решить сразу несколько задач:

1) демонстрирует идеальные габитусы кристаллов определенного сорта,

2) дает классификацию как ячеек Вигнера-Зейца, так и **первых зон Бриллюэна** и т.д.