

УДК 538.9

**В.А. Лиопо<sup>1</sup>, И.А. Лявшук<sup>2</sup>, Е.В. Овчинников<sup>3</sup>,  
А.В. Сабуть<sup>4</sup>, С.С. Секержицкий<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

<sup>2</sup>ст. преподаватель каф. информационных систем и технологий

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

<sup>3</sup>д-р техн. наук, доц., зам. декана по научной работе

факультета инновационных технологий машиностроения

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

<sup>4</sup>канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

<sup>5</sup>канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

e-mail: [Sekerzhitsky@rambler.ru](mailto:Sekerzhitsky@rambler.ru)

## «ВЕС» УЗЛА ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ В ОПИСАНИИ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

*Рассмотрена связь между прямой и обратной решетками кристаллов с учетом «веса» узла обратной решетки. «Вес» численно равен структурной амплитуде кристаллической плоскости, которую отображает узел обратной решетки. Для кристаллов с непримитивной ячейкой можно рассчитать положение всех узлов обратной решетки, но некоторые из них имеют нулевой «вес». Такие узлы тождественны любой точке обратной решетки, не совпадающей с каким-либо узлом. Для таких решеток необходим переход от ячейки к суперъячейке обратной решетки. Приведены примеры из квантовой теории кристаллов, когда необходимо переходить от ячейки к суперъячейке.*

### Введение

Кристаллы – решеточные атомно-молекулярные системы. Это означает, что для любого направления, проходящего через произвольный и через ближайший, гомологичный ему, атом на расстоянии  $\vec{a}$ , можно определить положение на этой линии любого атома  $\vec{r}_n = n\vec{a}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Вектор  $\vec{a}$  определяет параметр описанной цепочки атомов, называемой одномерной решеткой. Три разных некопланарных направления формируют пространственную решетку, в которой выделяют параметры  $\vec{a}_j = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , а построенный на их основе параллелепипед является ячейкой этой решетки. Эта ячейка кристалла позволяет построить решетки с параметрами  $\vec{a}_j^* = (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ , которые связаны с параметрами ячейки прямой решетки условием  $(\vec{a}_k \cdot \vec{a}_j^*) = (\vec{a}_j \cdot \vec{a}_k^*) = \delta_{jk}$ , где  $\delta_{jk} = 1$ , если  $j = k$  и  $\delta_{jk} = 0$ , если  $j \neq k$ . Так как размерность  $\vec{a}_j^*$  обратна линейной, то эта решетка называется обратной. Термин «обратная решетка» широко используется в современной теории кристаллов. Однако в большинстве случаев не учитывается, что узлы обратной решетки соответствуют только геометрическому распределению, но отличаются друг от друга по их «вкладу» в свойства кристалла. Таким образом, наряду с положением узла обратной решетки, необходимо учитывать его «вес».

### Положение и «вес» узла обратной решетки

В кристалле с его решеточной структурой в идеальном случае все ячейки абсолютно одинаковы (гомологичны). Другими словами, то, что приведено в произвольной ячейке кристаллической решетки, обязательно есть и в исходной ячейке. Ячейка кристалла является своеобразным атомом структуры. Ориентацию любой плоскости из па-

кета гомологичных плоскостей можно описать через ориентацию одной из них. Выбирается та, которая находится ближе всего к началу координат. Система координат в кристалле в общем случае косоугольная. Оси идут вдоль ребер ячейки. За единицу измерения расстояния выбирают ребро ячейки. Если выбранная плоскость отсекает от координатных осей отрезки  $x, y, z$  (в единицах  $a, b, c$  соответственно), то  $x, y, z \leq 1$  и  $h = \frac{1}{x}, k = \frac{1}{y}, l = \frac{1}{z}$  – целые числа  $(hkl)$ .

Эти три целых числа  $(hkl)$  называются кристаллографическими индексами плоскости  $d(hkl)$  вследствие того, что одна из плоскостей пакета трансляционно-тождественных плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d$  проходит через точку  $[0,0,0]$ . Величина  $d$  имеет векторный смысл. Каждая плоскость (весь пакет тождественных плоскостей) в обратной решетке отображается точкой  $[1; 2]$ .

На рисунке 1 приведен аксиальный вектор  $\vec{d}$  в пространстве кристалла и узел  $(*)$ , отображающий плоскость  $d(hkl)$ .

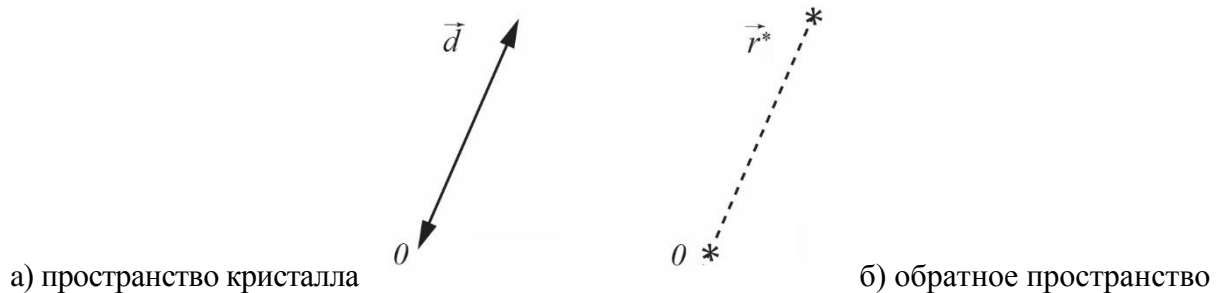


Рисунок 1. – Аксиальный вектор и узел

При этом

$$\vec{d} \parallel \vec{r}^*, (\vec{r}^* \cdot \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{r}^*) = 1. \quad (1)$$

В обратной решетке все узлы имеют целочисленные координаты (в единицах  $a^*, b^*, c^*$ ). Эти целые числа и являются индексами  $(hkl)$ ,  $(x, y, z)$  – в прямом пространстве. При известных базисах  $\vec{a}_j$  и  $\vec{a}_j^*$ , ( $j = 1, 2, 3$ ) переходим к декартовым координатам  $(X, Y, Z)$ :

$$\begin{cases} (X, Y, Z) = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \\ (X^*, Y^*, Z^*) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \end{cases} \quad (2)$$

Межплоскостное расстояние  $d$  определяется по формуле Вульфа – Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3)$$

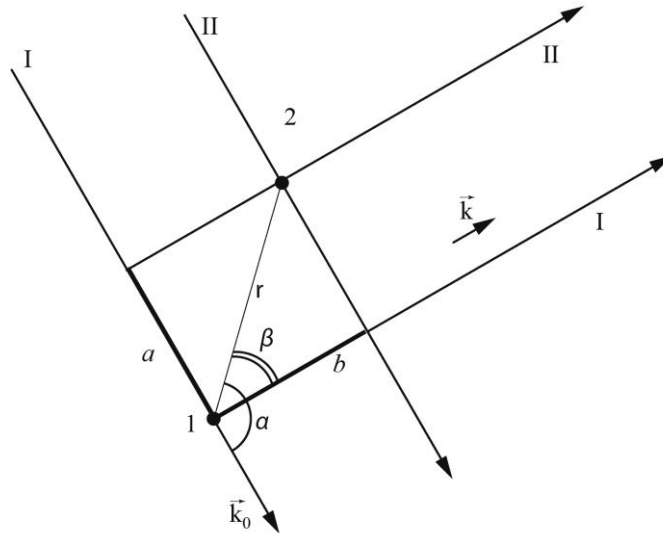
Здесь  $\frac{d}{n} \equiv d(hkl)$ ,  $\lambda$  – длина волны излучения (рентгеновского, электронного, нейтронного),  $\theta$  – угол скольжения.

Отсюда:

$$S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (4)$$

для кристалла  $S = r^*$ , при этом  $S$  можно определить для объекта с произвольной структурой при использовании понятия обратного пространства.

Рассмотрим результат взаимодействия рентгеновских лучей, рассеянных на двух рассеивающих центрах (рисунок 2):



**Рисунок 2. – Рассеяние рентгеновских лучей на двух рассеивающих центрах**

На два рассеивающих центра падают два луча (1, 2) соответственно. Амплитуды рассеянных лучей равны  $A_1$  и  $A_2$ . Результирующая амплитуда равна:

$$A_{1,2} = A_1 + A_2 \exp\{i\varphi_2\}, \quad (5)$$

т.е. фаза  $\varphi_1$  принята за начальную ( $\varphi_1 = 0$ ).

Фаза  $\varphi_2$  зависит от разности хода лучей 1 и 2 до и после рассеяния. Как видно из рисунка 2,  $a = -(\vec{r} \cdot \vec{k}_0)$ ,  $b = (\vec{r} \cdot \vec{k})$ .

Следовательно,  $\varphi_2$  как разность фаз между  $A_1$  и  $A_2$  равна ( $\Delta$  – разность хода):

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = 2\pi \frac{(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}}{\lambda} = 2\pi rS, \quad (6)$$

т.е. (5) примет вид:

$$A_{1,2}(S) = \sum_{j=1}^2 A_j \exp\{2\pi i r_j S\}, \quad (7)$$

в рассматриваемом случае  $n = 2$ .

Если пару (1, 2) (рисунок 2) рассматривать как единый рассеивающий центр с рассеивающей способностью (7), то амплитуда луча на  $n$  центрах равна:

$$A_{1,\dots,n}(S) = \sum_{i=1}^n f_i \exp\{2\pi i r_i S\}. \quad (8)$$

Заметим, что эта формула применима для объекта с произвольной структурой.

Для определения смысла вектора  $\vec{S}$  рассмотрим известную схему [6]. Вокруг образца в точке  $O$  построим сферу, радиус которой  $\frac{1}{\lambda}$ , как и на рисунке 2;  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$  – единичные векторы направления падающего и рассеянного лучей.

Образец является кристаллом, и пусть для направления  $\vec{k}$  выполняется условие Вульфа – Брэгга  $\frac{2d \sin \varphi}{2} = \lambda$ , где  $\varphi$  – угол дифракции между векторами  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}$ , причем  $\varphi = 2\theta$ . Из схемы на рисунке 3 следует, что  $O'R = 2OR \cdot \sin \theta$ .

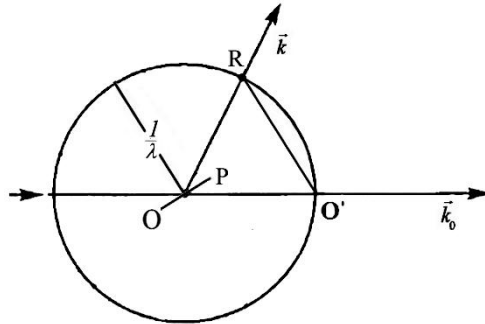


Рисунок 3. – Определение вектора  $\vec{S} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$

$$\text{Вектор } \vec{O'R} = \frac{\vec{k}}{\lambda} - \frac{\vec{k}_0}{\lambda} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda} = \vec{S},$$

то есть:

$$\vec{S} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d}. \quad (9)$$

$$(\vec{S} \cdot \vec{d}) = 1$$

Вектор  $\vec{S}$  как и вектор  $\vec{d}$  перпендикулярны плоскости рассеяния  $P$ .

Формула (7) основана на представлении рассеивающего объекта как дискретной системы, состоящей из отдельных рассеивающих центров (атомов, ионов) с радиус-вектором ( $\vec{r}$ ) и с рассеивающей способностью  $f$ .

В теории твердого тела в качестве рассеивающего центра берется электрон (рентгеновский анализ), либо электростатический потенциал (электронография), либо дельтаобразная ядерная функция ( $\Delta$ -функция).

При изучении структурно-энергетических свойств веществ основное внимание уделяется распределению электронов, так как они играют решающую роль в межатомном взаимодействии. Рассеивающая способность свободного электрона принимается за единицу. Следовательно, точка с радиус-вектором  $\vec{r}$ , имеющая электронную плотность  $\rho(r)$ , характеризуется именно такой рассеивающей способностью  $\rho(r)$  [3].

Формула (7) при учете функции  $\rho(r)$  примет вид:

$$A(S) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp\{2\pi i(\vec{S} \cdot \vec{r})\} dV. \quad (10)$$

Интегрирование проводится по всему рассеивающему объему образца.

Формулы (7), (10) справедливы для объекта с произвольной структурой. Следовательно, они применимы и для описания рассеяния рентгеновского излучения для кристаллов [4; 5]. Функции  $S$  и  $\rho$  приведены выражениями (2) с учетом (9) получим:

$$A(S) \Rightarrow F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\}, \quad (11)$$

или в интегральной форме:

$$A(S) \Rightarrow F(hkl) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp\{2\pi i (hx + ky + lz)\} dx dy dz. \quad (12)$$

Введенная функция  $F(hkl)$  называется структурной амплитудой, которая имеет следующие свойства:

- 1) функция  $F(hkl)$  определяет интенсивность рентгеновского рефлекса «отраженного» от плоскости  $(hkl)$ ;
- 2) эта функция для идеального кристалла определяет «вес» узла обратной решетки с индексами  $(hkl)$ ;
- 4) «вес» любой точки обратной решетки вне ее узлов равен нулю;
- 5) дискретная функция  $F(hkl)$  и непрерывная функция  $\rho(x, y, z)$  являются трансформантами Фурье, т.е.:

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp\{2\pi i (hx + ky + lz)\}. \quad (13)$$

Выражения (11–13) – это различные формы записи второй основной формулы структурного анализа.

**«Вес» узлов обратной решетки кристаллов с непримитивными ячейками Бравэ**

Базис ячеек Бравэ описывается координатами узлов, принадлежащих данной ячейке, и имеют вид:

примитивная ( $P$ -решетка)  $(000)$ ;

объемноцентрированная ( $I$ -решетка)  $(000)$ ,  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ ;

гранецентрированная ( $F$ -решетка)  $(000)$ ,  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ ;

базоцентрированная ( $C$ -решетка)  $(000)$ ,  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ .

Если центрированы грани  $b, c$  или  $a, c$ , то такие решетки относят к  $A$ - или  $B$ -типу. Решетки  $A, B$ -типов тождественны  $C$ -решетке при изменении обозначений координатных осей. Рассмотрим  $F(hkl)$  для различных решеток Бравэ из условия (11):

$P$ -решетка:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\}; \quad (14)$$

*I* -решетка:

$$F(hkl) = [1 + \exp\{\pi i(h+k+l)\}] \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}; \quad (15)$$

*F* -решетка:

$$F(hkl) = [1 + \exp\{\pi i(h+k)\} + \exp\{\pi i(k+l)\} + \exp\{\pi i(l+h)\}] \sum_{j=1}^{\frac{N}{4}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}; \quad (16)$$

*C* -решетка:

$$F(hkl) = [1 + \exp\{\pi i(h+k)\}] \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}. \quad (17)$$

Суммирование в формулах (15–17) проводится по атомам, не связанным друг с другом репером Бравэ. Как видно из формулы (14), на значения  $F(hkl)$  для решеток *P*-типа никаких ограничений на индексы не накладывает. «Вес» узлов обратной решетки для кристаллов *I*-типа имеют ненулевые значения только при  $h+k+l=2n$  ( $n$  – целое число). Для решетки *F*-типа  $F(hkl) \neq 0$  только при одинаковой четности индексов ( $hkl$ ). Для *C*-типа решетки сумма ( $h+k$ ) должна быть четной.

Ячейка обратной решетки кристалла зависит от  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  решетки кристалла. Базисные векторы  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  являются радиус-векторами узлов обратной решетки (100), (010), (001) соответственно. На векторах  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  строится параллелепипед, внутри которого не может быть никаких узлов обратной решетки, так как координаты таких узлов будут иметь значения  $h_j < 1$ , что невозможно [6; 7]. Кроме этого узел (100) должен иметь ненулевой «вес». В противном случае физический смысл этих вершин ячейки будет такой же, как и у любой точки обратного пространства, не совпадающей с узлом обратной решетки.

Следовательно, радиус-векторы узлов на координатных осях обратной решетки с наименьшими модулями имеют значения:

*P* -решетка: (100), (010), (001);

*F* - и *I* -решетки: (200), (020), (002);

*C* -решетка: (200), (020), (001).

Поэтому следует говорить о суперъячейках для решеток кристаллов *F, I, C*-типов. В суперъячейке обратной решетки *F*-типа находится узел с ненулевым «весом» (111). В обратной суперъячейке кристалла с решеткой *I*-типа ненулевыми  $F(hkl)$  будут узлы (110), (101), (011), (112), (121), (211), т.е. суперъячейка будет гранецентрированной.

Для кристаллов с *F*-решеткой суперъячейка их обратной решетки будет объемно-центрированной.

### Обратная решетка в квантовой кристаллофизике

Обратная решетка в теории дифракции играет основную роль, так как сама дифракционная картина определяется сечением этой решетки сферой Эвальда. «Вес» узла решетки и его координаты  $F(hkl)$  являются основными параметрами для расчета элек-

тронной плотности, как структурной функции [5]. Но и при изучении квантовых свойств кристаллов обратная решетка играет важную роль.

### Теорема Блоха

Волновая функция электрона в общем случае имеет вид

$$\psi(\vec{r}t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(Et - (\vec{k} \cdot \vec{r}))\right\} \quad (18)$$

и является собственной функцией оператора Гамильтона  $\hat{H}$  в уравнении Шредингера (стационарное состояние):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right) + U(\vec{r})\right]\psi = \hat{H}\psi = E\psi. \quad (19)$$

Здесь  $E$ , как собственное значение оператора, зависит от функции потенциала  $U(\vec{r})$ . Для свободного электрона собственное значение – величина постоянная и принимается за единицу.

Электрон в кристалле находится в поле периодического потенциала, так как в кристалле имеется такой элемент симметрии, как трансляция. Оператор трансляции  $\hat{T}$  действует на функцию  $\psi(\vec{r}) = \psi(x, y, z)$  следующим образом:

$$\hat{T}\psi(x, y, z) = \psi(x + m, y + n, z + p). \quad (20)$$

Поскольку координаты  $x, y, z$  – кристаллографические, то  $m, n, p$  – целые числа. Для изучения действия оператора  $\hat{T}$  на функцию  $\psi(x, y, z)$  следует проанализировать, является ли эта функция собственной функцией этого оператора, которая имеет такой же смысл для оператора  $\hat{H}$ . Если операторы  $\hat{H}$  и  $\hat{T}$  коммутируют, то  $\psi(x, y, z)$  – это собственная функция и оператора  $\hat{T}$ .

С учетом (19) и (20) рассмотрим следующую последовательность действий:

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{H}\psi(x, y, z) &= \hat{T}E\psi(x, y, z) = E\hat{T}\psi(x, y, z) = E\psi(x + m, y + n, z + p) = \\ &= \hat{H}\psi(x + m, y + n, z + p) = \hat{H}\hat{T}\psi. \end{aligned} \quad (21)$$

Следовательно, волновая функция как собственная функция оператора  $\hat{H}$  является собственной функцией и коммутирующего с  $\hat{H}$  оператора  $\hat{T}$ :

$$\hat{T}\psi(x) = C\psi(x) = \psi(x + m). \quad (22)$$

При любой трансляции собственное значение оператора  $\hat{T}$  сохраняется:

$$\hat{T}_{(-m)}\psi(x - m) = C\psi(x) \equiv \psi(x). \quad (23)$$

Из (22) и (23) следует:

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{T}\psi(x) &= C^2\psi(x) = \psi(x) \\ C^2 &= 1 \end{aligned} \quad (24)$$

Так как оператор  $\hat{T}$  действует на периодическую функцию, то и его собственное значение должно быть записано в виде волновой функции:

$$C = \exp\{ikt\}, \quad (25)$$

или в трехмерном случае:

$$C = \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{t})\}, \quad (26)$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор,  $\vec{t}$  – вектор трансляции.

Выражения (25) и (26) определяют соответственно одно- и трехмерную волну Блоха (блоховскую волну). Функции  $\exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{t})\}$ , ( $k = 1, 2, \dots, \infty$ ) образуют мультипликативную группу, гомологичную аддитивной группе трансляций [8]. Таким образом, волновая функция электрона в поле периодического потенциала имеет тот же вид  $\psi(x)$ , что и для свободного электрона, но амплитуда не является постоянной величиной, а описывается волновой блоховской функцией, имеющей вид (25) в единицах базисных векторов или в абсолютных единицах:

$$C_m(x) = \exp\{2\pi i(m\vec{k} \cdot \vec{a})\}. \quad (27)$$

То же для  $y$  и  $z$ -осей. Значение  $m$  меняется от единицы до  $m_{\max} = M = \frac{L_x}{a}$ , где  $L_x$  – размер кристалла вдоль оси  $x$ .

Суперпозиция блоховских волн для кристалла определяется условием:

$$C_M = \sum_{m=1}^M \exp\{i(m\vec{k} \cdot \vec{a})\}. \quad (28)$$

Следовательно, результирующая волна Блоха определяется суммой членов геометрической прогрессии, первый элемент и знаменатель которой равен  $\exp\{\pi ika\}$ .

Отсюда,

$$C_M = \frac{\exp\{i(M+1)(\vec{k} \cdot \vec{a})\} - \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{a})\}}{\exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{a})\} - 1} = \frac{\exp\{iM(\vec{k} \cdot \vec{a})\} - 1}{1 - \exp\{-i(\vec{k} \cdot \vec{a})\}}. \quad (29)$$

Из условия  $C_M \cdot C_M^* = 1$  (24) следует  $\frac{1 - \cos(M(\vec{k} \cdot \vec{a}))}{1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{a})} = 1$ , отсюда  $\cos(M(\vec{k} \cdot \vec{a})) = \cos(\vec{k} \cdot \vec{a})$ ,

то есть:

$$M(\vec{k} \cdot \vec{a}) = (\vec{k} \cdot \vec{a}) + 2\pi n. \quad (30)$$

Так как,  $Ma = L_x$ , то:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x - a} n. \quad (31)$$

Учитывая, что  $L_x \gg a$ , и переходя к трехмерному случаю, можно записать:

$$\vec{k} = k_x \vec{n}_x + k_y \vec{n}_y + k_z \vec{n}_z = \frac{2\pi}{L_x} \vec{n}_x + \frac{2\pi}{L_y} \vec{n}_y + \frac{2\pi}{L_z} \vec{n}_z.$$



Поскольку значения  $k_i, L_i, (i = 1, 2, 3)$  даны в абсолютных координатах (27), то:

$$k = \frac{(2\pi)^3}{V} n_x n_y n_z, \quad (32)$$

т.е. волновой вектор  $\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$  занимает объем в пространстве волнового вектора:

$$k = \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{(2\pi)^3}{MV_1} = \frac{(2\pi)^3 V_1^*}{M} n_x n_y n_z. \quad (33)$$

Волновой вектор занимает объем, зависящий от объема ячейки обратной решетки кристалла, и величина этого объема является квантованной, причем размер этого объема минимален при  $n_x n_y n_z = 1$ . При геометрическом описании формула (33) для  $k_{min}$  примет вид:

$$k_{min} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (34)$$

который называется граничными условиями Борна – Кармана [9], являющимися следствием теоремы Блоха. Учитывая, что объем кристалла

$$V = NV_1 = \frac{N}{V_1^*}, \quad (35)$$

где  $V_1, V_1^*$  – соответственно объемы ячеек прямой и обратной решеток, необходимо переходить от ячейки обратной решетки к суперъячейке, т.е. при анализе функции Блоха на значение  $k$  никаких ограничений не накладывается. Рассматривается только трансляция в прямом пространстве. Поскольку вектор  $\vec{k}$  квантован, то волновые состояния должны учитывать суперъячейку в соответствии с условием:

$$k = \frac{(2\pi)^3 V_s^*}{M} = \frac{(2\pi)^3 V_s^* \omega}{M}, \quad (36)$$

где  $\omega$  равно отношению объемов суперъячейки и ячейки обратного пространства. Причем  $\omega = n_x n_y n_z$ , где  $n_j$  – квантовые числа в (32) и (33).

### Оператор конгруэнтного преобразования

Наряду с трансляционными преобразованиями, кристаллы описываются группами точечной симметрии. Эти группы соответствуют такому пространственному движению объекта, при котором, по крайней мере, одна точка остается неподвижной. С этой точкой совмещается начало координатной системы  $(x, y, z)$ .

При выполнении операции точечной симметрии оси  $(x, y, z)$  перейдут в положение  $(x', y', z')$ . Координатные системы  $(x, y, z)$  и  $(x', y', z')$  являются ортогональными, т.е. в этом случае необходимо переходить от кристаллографической системы к кристаллофизической системе [6]. Такое точечное преобразование описывается нормальной матрицей вида:

$$M = \begin{vmatrix} \cos(x'x) & \cos(x'y) & \cos(x'z) \\ \cos(y'x) & \cos(y'y) & \cos(y'z) \\ \cos(z'x) & \cos(z'y) & \cos(z'z) \end{vmatrix} = |Cx_i^j x_j|_{i,j=1,2,3} = |C_{ij}|_{i,j=1,2,3}. \quad (37)$$

Поворот на угол  $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$  вокруг оси  $z$  описывается матрицей:

$$R^k(n) = \begin{vmatrix} \cos\left(k \frac{360^\circ}{n}\right) & -\sin\left(k \frac{360^\circ}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(k \frac{360^\circ}{n}\right) & \cos\left(k \frac{360^\circ}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} C_n^k & -S_n^k & 0 \\ S_n^k & C_n^k & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = |C_{ij}|_{i,j=1,2,3}. \quad (38)$$

Здесь  $R_n^1$  является матрицей-генератором циклической группы  $R_n^k (k=1, \dots, n)$ .

При этом

$$R_n^{k=n} = I, R_n^k \cdot R_n^{n-k} = I. \quad (39)$$

При действии  $R_n^k$  на точку с координатами  $(x, y, z)$  (в исходной системе) точка проходит в гомологичное положение по обычным правилам.

Множество матриц (38) при  $k=1, 2, \dots, n$  образуют циклическую мультипликативную группу, описывающую симметричные повороты объекта вокруг оси  $z$  на угол  $\alpha = \frac{2\pi k}{n}, (k=1, 2, \dots, n)$ .

Рассмотрим оператор вращения  $\hat{R}$ , действие которого на функцию  $\Psi(x, y, z)$  определяется условием:

$$\hat{R}\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z | |C_{ij}|), \quad (40)$$

где  $|C_{ij}|$  – любой элемент группы поворота, одна из  $3 \times 3$  матриц где  $|x, y, z|$  – матрица-строка исходной точки.

Так как

$$\begin{cases} \hat{R}\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z | |C_{ij}|)_{i,j=1,2,3}, \\ \hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \end{cases}, \quad (41)$$

то

$$\hat{R}\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z | |C_{ij}|) = \hat{H}\Psi(x, y, z | |C_{ij}|) = \hat{H}\hat{R}\Psi(x, y, z).$$

Следовательно, волновая функция электрона в кристалле является собственной функцией оператора симметричного вращения.

В этом случае можно записать:

$$\hat{R}\Psi(x, y, z) = C\Psi(x, y, z),$$

отсюда:

$$\hat{R}[C\Psi(x, y, z)] = C^2\Psi(x, y, z).$$

Пусть последовательность поворотов определяется  $C_1 \Leftrightarrow |C_{ij}|^k$ ,  $C_2 \Leftrightarrow |C_{ij}|^{n-k}$ , т.е.  $C^2 = 1$ . Собственное значение  $C$  можно представить в виде:

$$C = \exp\left\{\frac{2\pi i}{n}k\right\}.$$

Функция  $\exp\left\{\frac{2\pi i}{n}k\right\}$  при  $k=1$  является генератором циклической группы изоморфной точечной группе вращения. Трансляция в собственном значении оператора вращения отсутствует. Это же можно показать и для других точечных симметрий: центр симметрии, плоскость симметрии и инверсионное вращение.

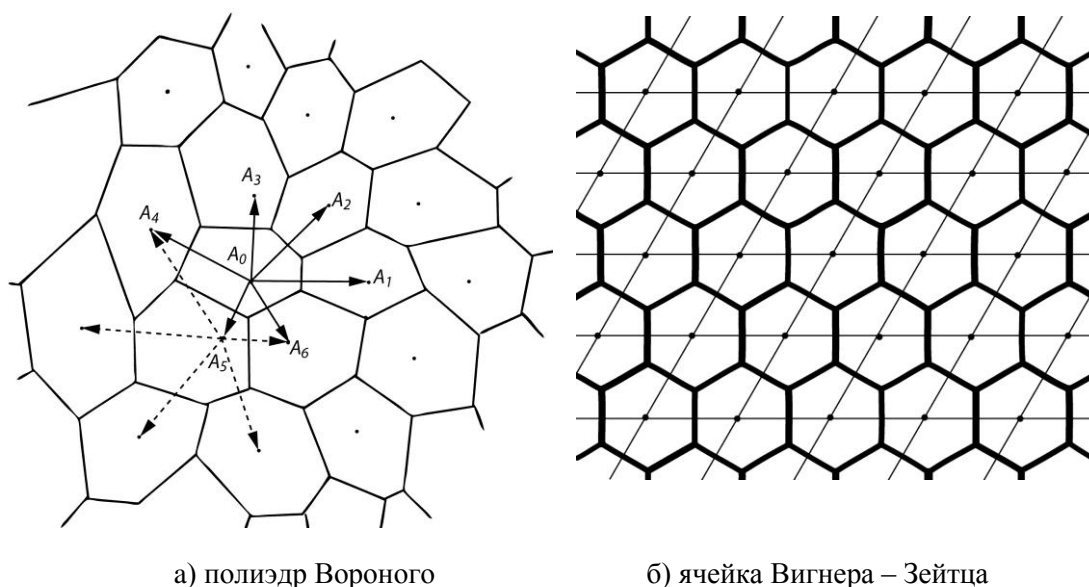
Точечная симметрия позволяет определить симметрию параметров физических свойств кристаллов как континуальных объектов, что соответствует приведенному выводу, относящемуся к собственному значению операторов точечных преобразований.

### Суперъячейка обратной решетки и зоны Бриллюэна

Необходимость введения понятия суперъячейки обратной решетки особенно наглядно проявляется в зонной теории [9].

В начале XX в. была разработана схема геометрического описания атомных структур объектов (некристаллического типа). Речь идет о полиэдрах Вороного, которые строятся следующим образом.

Каждый атом соединяется отрезками с ближайшими к нему атомами. Через середины этих отрезков строится плоскость. Совокупность таких плоскостей формирует полиэдр, который и называется полиэдром Вороного.



а) полиэдр Вороного

б) ячейка Вигнера – Зейтца

**Рисунок 4. – Выполнение плоскости полиэдрами**

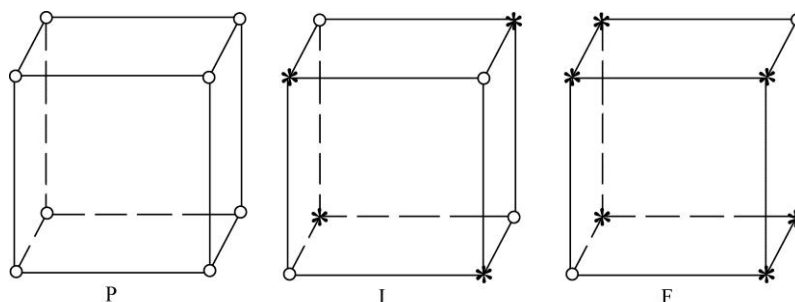
Двухмерная иллюстрация этих ячеек приведена на рисунке 4а, из которого видно, что полиэдры Вороного, во-первых, выполняют пространство, а во-вторых, в общем случае не обладают точечной симметрией. Полиэдры Вороного, построенные для кристаллов, образуют периодическую структуру, и их симметрия зависит от точечной сим-

метрии кристалла. В этом случае такие полиэдры называются ячейками Вигнера – Зейтца (рисунок 4б).

В обратной решетке по аналогичному принципу строятся полиэдры только для одного из узлов, например, для начала координат или для узла, ближайшего к началу координат.

На рисунке 5 приведены ячейки обратной решетки кубических кристаллов  $P, I, F$ -типов.

Если не учитывается «вес» узлов, то для всех типов ячеек первая (и последующие) зоны Бриллюэна будут совершенно одинаковые, а именно, будут кубами, сдвинутыми на половину телесной диагонали к началу координат. Если учитывается «вес», то суперъячейки кубических кристаллов с решетками Бравэ  $I$ - и  $F$ -типа в обратной решетке имеют суперъячейки  $I$ -типа и  $F$ -типа описываются базисами  $000,110,101,011$  ( $I$ -типа) и  $000,111$  ( $F$ -типа). Другими словами, кристаллы  $I$ -типа в обратной решетке имеют суперъячейку  $F$ -типа, а  $F$ -типа в обратной решетке описывается суперъячейкой  $I$ -типа. Естественно, первые зоны Бриллюэна у этих кристаллов различны.



(o) – узлы с ненулевыми «весами», (\*) – узлы с нулевыми «весами»

Рисунок 5. – Ячейки обратной решетки кристаллов  $P, I, F$ -типов

Для кристаллов с более сложной структурой первая зона Бриллюэна может существенно отличаться от зон для  $I$ - и  $F$ -типа решеток, например, обратная суперъячейка обратной решетки алмаза имеет вид октаэдра, как и для  $P$ -типа кубических кристаллов [10]. Ближайшие к началу координат узлы имеют индексы  $(111)$ , которые служат вершинами полиэдра первой зоны.

При анализе одномерных регулярных сеток  $a^* = \frac{1}{a}$ . Однако уже для двумерных сеток, как это следует из анализа кристаллов с ячейками  $C$ -типа, необходимо учитывать, что  $a_s^* = 2a^* = \frac{2}{a}$ . Для трехмерных кристаллов учет «веса» узлов обратной решетки может привести к необходимости перехода от геометрической ячейки обратной решетки с периодами  $\vec{a}_i^*$  к суперъячейкам, ребра которых будут в целое число раз превышать  $\vec{a}_i^*$ , связанных с  $\vec{a}_k$  условием  $a_s^* = na^* = \frac{n}{a}$ .

Понятие суперъячейки обратной решетки необходимо учитывать при анализе дисперсионных соотношений, а также для объяснения появления рентгеновских рефлексов кристаллов  $I$ - и  $F$ -типа при наличии в них дефектов замещения, в том числе и вакансий.

### Заключение

Структурная амплитуда, соответствующая рассеивающей способности плоскости  $(hkl)$ , определяет «вес» узла обратной решетки. Для кристаллов  $I$ -типа ненулевой «вес» может быть только для узлов с ненулевой суммой индексов, для гранецентрированной – только для узлов с индексами одинаковой четности. Следовательно, геометрическая ячейка с вершинами  $(100)$  отсутствует, так как их «вес» равен нулю. Необходим переход к суперъячейке с объемом в восемь раз больше объема ячейки, построенной на базисе, обратном базису ячейки кристалла. Показано, что зоны Бриллюэна для указанных кристаллов строятся именно для суперъячеек, так как последние не могут содержать никаких узлов обратной решетки. В качестве примера мы привели теорему Блоха и условие Борна – Кармана, в которых учтены представления о суперъячейке. Показано, что операторы точечных преобразований симметрии не зависят от трансляции.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография : учеб. пособие для вузов / М. П. Шаскольская. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1984. – 376 с.
2. Вайнштейн, В. Б. Современная кристаллография : в 4 т. / В. Б. Вайнштейн. – М. : Наука, 1979. – Т. 1. – 384 с.
3. Вайнштейн, В. Б. Современная кристаллография : в 4 т. / В. Б. Вайнштейн, Л. М. Инденбом. – М. : Наука, 1979. – Т. 2. – 359 с.
4. Mitin, V. Quantum Mechanics for Nanostructures / V. Mitin, D. Sementsov, N. Vagidov ; ed. by V. Mitin. – Cambridge : University Press, 2010. – 431 p.
5. Ladd, M. Structure Determination by X-ray Crystallography / M. Ladd, R. Palmer. – Berlin : Springer, 2013. – 756 p.
6. Лиопо, В. А. Матричная кристаллография / В. А. Лиопо. – Гродно : Изд-во ГрГУ, 1998. – 78 с.
7. Кацнельсон, М. И. Динамика и термодинамика кристаллической решетки / М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов. – М. : ИздАТ, 2002. – 384 с.
8. Чупрунов, Е. В. Основы кристаллографии / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов. – М. : Физматлит, 2004. – 501 с.
9. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела : в 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – Т. 1. – 458 с.
10. Суперъячейка обратной решетки кристаллов / В. А. Лиопо [и др.] // Весн. Брэсц. ун-та. Сер. 4, Фізика. Матэматыка. 2017. – № 2. – С. 47–57.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 28.12.2018

***Liopo V.A., Liaushuk I.A., Auchynnikau Y.V., Sabutz A.V., Sekerzhitski S.S. The «Weight» of the Reverse Lattice Node in the Description of the Properties of Crystals***

*The relationship between the direct and inverse lattices of crystals is considered taking into account the «weight» of the node of the reciprocal lattice. The «weight» is numerically equal to the structural amplitude of the crystal plane, which the reciprocal lattice node represents. For crystals with a non-primitive cell, the position of all nodes of the reciprocal lattice can be calculated, but some of them have zero «weight». Such nodes are identical to any point of the reciprocal lattice that does not coincide with any node. For such lattices, a transition from the cell to the super lattice of the reciprocal lattice is necessary. Examples are given from the quantum theory of crystals when it is necessary to move from cell to supercell.*