

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и при-
кладной физики



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

12 _____ 20__ г.

Кристаллография

Методические указания к практическому занятию
для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехноло-
гии и микросистемная техника»

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 15.05.2022 01:58:02
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda1800b9

Курск 2021

УДК 548

Составители: А.М. Стороженко, И.А. Шабанова

Рецензент

Кандидат физико-математических наук, доцент А.Е. Кузько.

Кристаллография : методические указания к практиче-
скому занятию для студентов направления подготовки 28.03.01
«Нанотехнологии и микросистемная техника»/ Юго-Зап. гос. ун-
т; сост.: А.М. Стороженко, И.А. Шабанова. – Курск, 2021. – 192
с.

Содержатся методические рекомендации по овладению приемами
построения проекций кристалла, примеры решения типовых задач и задания
для самостоятельной работы.

Предназначены для студентов направлений подготовки бакалавров
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ 1201 . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

1. Кристаллографические проекции кристалла

1.1 Цель занятия

Овладеть практическими приемами построения проекций кристалла и решения некоторых типовых кристаллографических задач с помощью сетки Вульфа.

2. Теоретическая часть

2.1. Кристаллографический комплекс

Кроме измерения углов кристалла, одной из существенных задач является его изображение. Для этого обычно пользуются двумя методами: образным, или перспективным (ортогональные и аксонометрические проекции) (рис.2.1) и графическим (графические проекции). В последнем случае кристалл может проецироваться на поверхность сферы (сферическая проекция), экваториальную плоскость сферы (стереографическая и гномостереографическая проекции) и плоскость, касательную к северному (верхнему) полюсу сферы (гномоническая проекция).

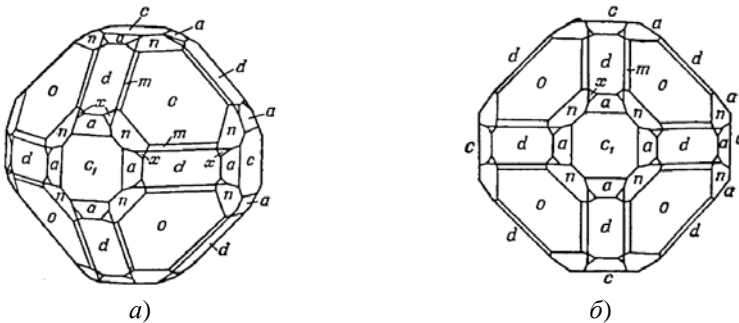


Рис. 2.1. Проекция кристалла флюорита – CaF_2 : *a* – аксонометрическая проекция; *б* – ортогональная проекция

При построении графических проекций кристалл обычно заменяют либо *прямым*, либо *полярным кристаллографическими комплексами*.

Согласно закону постоянства углов, характерными параметрами любого кристаллического вещества являются углы между гранями кристалла (т. е. между определенными плоскими сетками в структуре). Поэтому в кристалле можно перенести все ребра и грани параллельно самим себе в одну точку пространства; угловые соотношения при этом сохраняются. Такая совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям и направлениям в кристалле и проходящих через одну точку, получила название *прямого кристаллографического комплекса*, а сама точка называется *центром комплекса*.

Однако чаще рассматривают не прямой кристаллографический комплекс, а *полярный (обратный)*. Полярный комплекс, получают из прямого путем замены плоскостей нормальными к ним. Если грань расположена так, что нормаль к ней не проходит через центр комплекса, то нормаль (или грань) следует перенести параллельно самой себе, что не нарушает угловых соотношений.

На рис. 2.2 показано расположение шести плоскостей куба (*a*), прямой кристаллографический комплекс для этих плоскостей - три плоскости, параллельные граням куба и проходящие через точку O (*б*), полярный комплекс - совокупность нормалей к этим плоскостям (*в*).

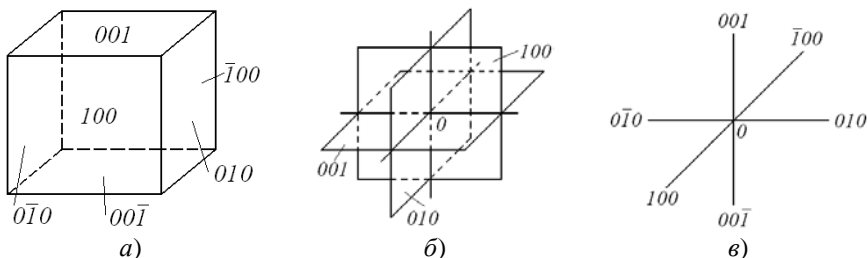


Рис. 2.2. Куб (*a*), его прямой (*б*) и полярный (*в*) кристаллографические комплексы

2.2. Сферическая, стереографическая и гномостереографическая проекции кристалла. Сетка Вульфа

Сферическая проекция. В этом случае из центра кристаллографического комплекса описывается сфера произвольного радиуса (рис. 2.3, *а*). Пересечение нормалей к граням кристалла с поверхностью сферы представляет собой сферическую проекцию этих нормалей (рис. 2.3, *б*). Каждая нормаль (как и любое другое направление) проецируется на поверхность сферы проекций в виде точки. На рис. 2.3, *в* представлена отдельно полная сферическая проекция кристалла. Каждой из точек проекции отвечает одна из граней кристалла.

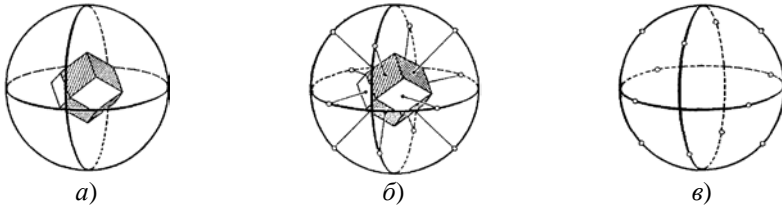


Рис. 2.3. Построение сферы проекций (*а*) и сферической проекции (*б*); полная сферическая проекция ромбического додекаэдра (*в*)

Положение любой точки на поверхности сферы проекций можно охарактеризовать двумя сферическими координатами: ρ — полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс); φ — долгота, отсчитываемая по экватору от меридиана, принятого за нулевой меридиан (рис. 2.4).

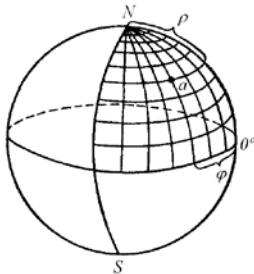


Рис. 2.4. Сферические координаты на поверхности сферы проекций

Сферическая проекция кристалла наглядна, но для практического применения ее следует спроецировать на плоскость и пользоваться стереографическими, гномостереографическими и гномоническими проекциями.

Стереографическая проекция. За плоскость стереографической проекции Q выбирается экваториальная плоскость, на которую сфера проецируется в виде круга проекций (рис.2.5). В одном из полюсов этой сферы помещается точка зрения S .

Чтобы спроецировать прямую, например OA , проводим линию AS от полюсной точки A этого направления на сфере проекций до точки зрения S . Точка a пересечения линии AS с кругом проекций есть стереографическая проекция направления OA .

Плоскость, проходящая через точку O и пересекающая сферу, проецируется на стереографическую проекцию в виде соответствующей дуги большого круга (рис.2.6). Чтобы не загружать чертежа, проецируют только пересечение плоскости с верхней полусферой, а нижнюю часть плоскости обычно не проецируют.

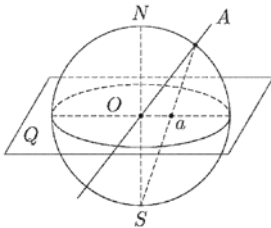


Рис. 2.5. Построение стереографической проекции прямой

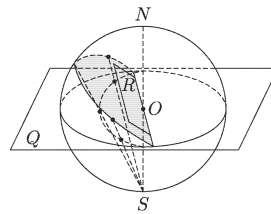


Рис. 2.6. Построение проекции пересечения плоскости со сферой

Стереографические проекции направлений изображаются точками внутри круга проекций (рис. 2.7). Очевидно, вертикальное направление проецируется как точка в центре круга проекций, горизонтальное — как две точки на экваторе.

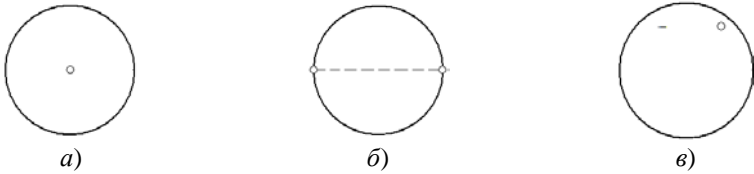


Рис. 2.7. Стереографические проекции направлений (или гномостереографические проекции плоскостей, расположенных относительно плоскости проекции: *a* - перпендикулярно; *б* - в самой плоскости; *в* - под косым углом к ней

Для решения большинства структурных задач можно ограничиться стереографическими проекциями точек, лежащих на одной (верхней) половине сферы. Если же в некоторых случаях этого недостаточно, то пользуются двумя точками зрения: для верхней полусферы точкой *S* и для нижней полусферы точкой *N*. В этом случае, чтобы отличить точки, относящиеся к разным полусферам, их отмечают кружком (верхняя полусфера) или крестиком (нижняя полусфера).

Стереографические проекции горизонтальных плоскостей (рис. 2.8) представляют собой окружности, совпадающие с границами круга проекций; проекции вертикальных плоскостей совпадают с диаметрами круга проекций, а проекции наклонных плоскостей изображаются дугами, опирающимися на концы диаметра круга проекций.

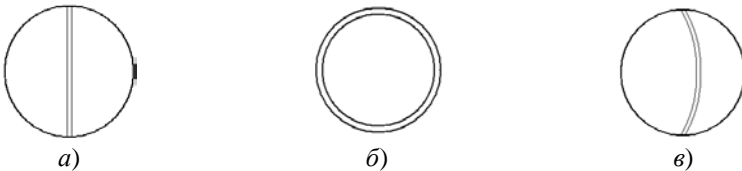


Рис. 2.8. Стереографические проекции плоскостей, расположенных относительно плоскости проекции: *a* - перпендикулярно; *б* - в самой плоскости; *в* - под косым углом к ней

Для построения стереографической проекции особенно важны два ее свойства:

- 1) любая окружность, проведенная на сфере, изобража-

ется на стереографической проекции также окружностью (в частном случае прямой линией);

2) на этой проекции не искажаются угловые соотношения: угол между полюсами граней на сфере, измеренный по дугам больших углов, равен углу между стереографическими проекциями тех же дуг.

Стереографические проекции используются главным образом для отображения симметрии кристалла.

Гномостереографическая проекция. Плоскостью гномостереографической проекции, как и стереографической, служит экваториальная плоскость сферы проекций. Гномостереографическая проекция кристалла представляет собой совокупность стереографических проекций нормалей к граням кристалла (полярный комплекс).

Чтобы получить гномостереографическую проекцию плоскости, проводят нормаль к этой плоскости до пересечения со сферой проекций и далее линию, соединяющую полученную полюсную точку с точкой зрения S (см. рис. 2.9).

Чтобы построить гномостереографические проекции нормалей, пересекающих шар в нижней полусфере, переносят точку зрения в северный полюс сферы N (рис. 2.9), иначе нормали спроецировались бы вне круга проекций.

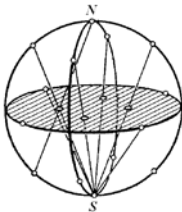


Рис. 2.9. Построение гномостереографической проекции

Горизонтальные грани проецируются в центре круга проекций (верхняя - кружком, нижняя - крестиком), вертикальные грани - на самом круге проекций, а косые грани - внутри него. Чем круче наклон косой грани, тем дальше от центра располагается проецирующая ее точка.

На рис. 2.10 приведена гномостереографическая проекция граней ромбического додекаэдра. Гномостереографические проекции направлений (ребер кристалла) изображаются так же, как и нормали к граням.



Рис. 2.10. Ромбический додекаэдр и гномостереографическая проекция его граней

Большой круг, центром которого является центр круга проекций, есть геометрическое место полюсов всех вертикальных граней, а нормали к ним лежат в горизонтальной плоскости (и именно в плоскости большого круга).

Сетка Вульфа. Для решения количественных задач с помощью стереографической и гномостереографической проекций пользуются обычно градусными сетками. Наиболее употребительна сетка Вульфа.

Сетка Вульфа (рис. 2.11) - это стереографическая проекция всей системы меридианов и параллелей, нанесенных на поверхность сферы. Плоскостью проекций является плоскость одного из меридианов. Положение любой точки на сетке Вульфа определяется ее сферическими координатами φ и ρ . Координата φ меняется от 0° до 360° , а координата ρ - от 0° до 180° .

Сетка Вульфа стандартно чертится на круге диаметром 20 см, линии параллелей и меридианов проводят через 2° . Расстояния между ними можно разделить на глаз еще на 4 части, т. е. работать с точностью до $0,5^\circ$.

С помощью сетки Вульфа можно определять угловые соотношения между плоскостями или направлениями в кристалле, изображенными стереографическими или гномостереографическими проекциями.

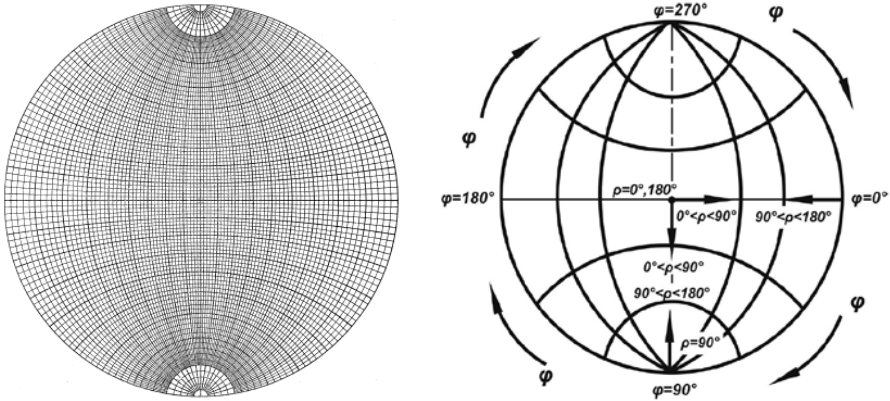


Рис. 2.11. Схема сетки Вульфа и отсчет углов по ней

3. Примеры решения задач с помощью сетки Вульфа

Задача 3.1. Построить на плоскости проекции точку K со сферическими координатами φ и ρ .

Решение

1) Накладываем кальку на сетку Вульфа, отмечаем крестиком центр проекции и черточкой - нулевое значение φ (рис. 3.1, а).

2) По часовой стрелке от нулевой точки вдоль основного круга проекций отсчитываем угол φ и ставим вспомогательную точку K_1 (рис. 3.1, б).

3) Путем concentрического поворота кальки относительно центра сетки выведем точку K_1 на конец одного из диаметров сетки и от центра сетки в направлении точки K_1 отсчитываем координату ρ . Полученную точку обозначаем буквой K (рис. 3.1, в).

4) Возвращаем кальку в исходное положение (рис. 3.1, г). Данная задача применяется при построении стереографической проекции направления или гномостереографической проекции плоскости по известным сферическим координатам.

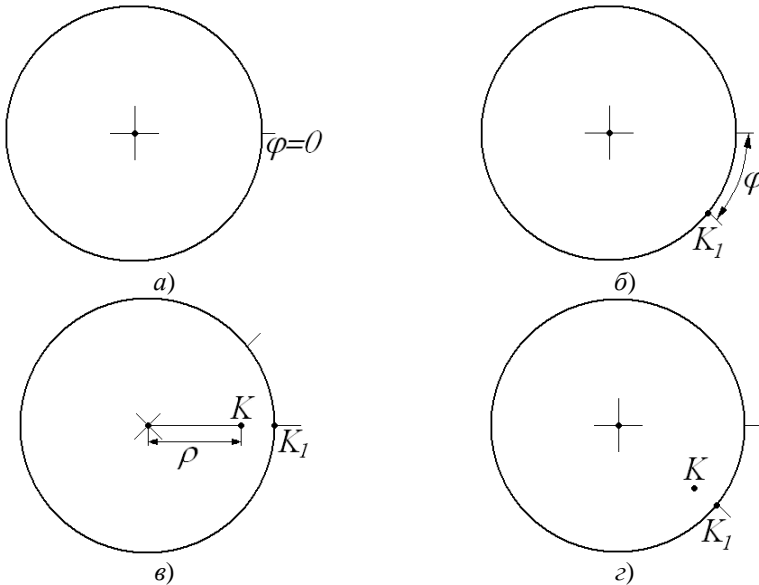


Рис.3.1. Порядок построения точки K с заданными координатами φ и ρ

Задача 3.2 (обратная). Определить сферические координаты точки на плоскости проекций.

Решение

1) Вращением кальки приводим заданную точку на ближайший диаметр сетки. По этому диаметру от центра сетки до заданной точки измеряем сферическую координату ρ и отмечаем вспомогательной точкой на круге проекций тот конец диаметра, в направлении которого лежит заданная точка.

2) Приводим кальку и исходное положение и по основному кругу проекций отсчитываем сферическую координату φ от нулевой точки по часовой стрелке до вспомогательной точки.

Задача 3.3. Определить угол между двумя направлениями по их стереографической проекции(рис.3.2,а).

Решение.

Два пересекающихся направления (именно с таким мы имеем дело в кристаллическом комплексе) всегда лежат в одной

плоскости. Угол между ними удобно измерить на сфере проекций как длину дуги окружности, которая опирается на центральный угол, образованный данными направлениями. В качестве окружностей на сфере проекций можно использовать меридианы. На плоскости проекций направления изображаются точками, и угловые расстояния между ними можно измерить по меридиану сетки Вульфа. Если обе точки находятся в одной полусфере (обе изображаются кружками или обе крестиками), то, вращая кальку относительно центра, выводим обе точки на один меридиан, по которому и отсчитываем угол (точки 1 и 2 на рис. 3.2, б).

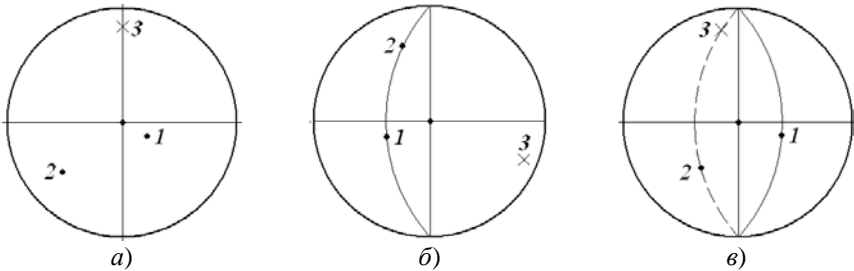


Рис.3.2. Порядок определения угла между двумя направлениями

Если же точки лежат в разных полусферах (кружок и крестик, например, точки 1 и 3 на рис. 3.2, а), то поворачивают кальку так, чтобы обе точки попали на меридианы, симметричные относительно центра сетки, и отсчитывают угол сначала по одному меридиану от точки до полюса, а затем по симметричному меридиану - от полюса до второй точки (рис.3.2, в). Совершенно аналогично решается задача об определении угла между двумя плоскостями по их гномостереографической проекции.

Задача 3.4. Построить на плоскости проекций точку, диаметрально противоположную данной.

Решение

Концентрическим поворотом кальки приводим данную точку на один из меридианов сетки и отсчитываем по нему угол 180° (рис.3.3).

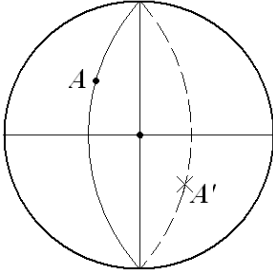


Рис.3.3. Построение на плоскости точки, диаметрально противоположной

Диаметрально противоположные точки A и A' находятся в разных полушарах и на плоскости проекция отмечаются разными знаками (кружок и крестик).

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Построить стереографическую проекцию направления по сферическим координатам: $\varphi_1 = 120^\circ$, $\rho_1 = 30^\circ$; $\varphi_2 = 60^\circ$, $\rho_2 = 100^\circ$.

Задача 1.4.2. Определить сферические координаты диаметрально противоположной точки.

Задача 4.3. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам $\varphi_1 = 150^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 290^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Найти стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления. Определить угол между направлениями.

Задача 4.4. Построить гномографическую проекцию двух плоскостей по известным сферическим координатам: $\varphi_1 = 240^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$; $\varphi_2 = 150^\circ$, $\rho_2 = 30^\circ$. Определить угол между этими плоскостями.

5. Контрольные вопросы

- 5.1. Что такое прямой и обратный кристаллографические комплексы?
- 5.2. Изобразить прямой кристаллографический комплекс для кристалла, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда.
- 5.3. Изобразить сферическую проекцию тригональной призмы.
- 5.4. Что такое стереографическая проекция? Изобразить стереографические проекции точки, направления, плоскости.
- 5.5. Что такое гномостереографическая проекция? Привести примеры гномостереографических проекций.
- 5.6. Что такое сетка Вульфа и для чего она применяется?

6. Задание для выполнения

В соответствии с вариантом (табл.6.1) выполнить следующие задания:

- 6.1. Построить стереографическую проекцию двух направлений по сферическим координатам (φ_1, ρ_1) и (φ_2, ρ_2) . Определить сферические координаты диаметрально противоположных направлений.
- 6.2. Построить стереографические проекции направлений A и B по заданным сферическим координатам (φ_A, ρ_A) и (φ_B, ρ_B) . Определить угол между направлениями. Построить стереографическую проекцию плоскости, в которой лежат оба направления.
- 6.3. Построить гномостереографические проекции плоскостей C и D по сферическим координатам (φ_C, ρ_C) и (φ_D, ρ_D) . Определить угол между этими плоскостями. Найти индексы плоскостей C и D , если сингония кристалла кубическая и с плоскостью проекции совпадает плоскость (001) . Определить

положение оси зоны, к которой относятся плоскости C и D , и ее индексы.

Ва- ри- ант	Номер задания											
	1				2				3			
	φ_1	ρ_1	φ_2	ρ_2	φ_A	ρ_A	φ_B	ρ_B	φ_C	ρ_C	φ_D	ρ_D
1	30	120	230	30	180	110	330	90	0	45	90	90
2	120	120	280	45	240	60	150	30	90	45	0	90
3	150	45	250	100	310	120	30	150	270	90	0	45
4	180	60	50	170	120	30	160	60	90	45	0	45
5	210	30	70	90	210	100	300	140	0	90	270	45
6	240	75	90	110	30	25	320	70	45	90	0	45
7	280	100	110	10	220	110	330	150	180	45	90	90
8	45	135	330	45	45	35	320	70	180	45	270	90
9	60	100	300	40	220	90	340	120	90	45	45	90
10	75	45	190	120	60	45	230	60	270	45	0	90
11	100	60	240	135	30	110	150	150	270	45	180	90
12	80	30	270	150	140	90	350	30	180	45	270	45
13	135	70	20	160	110	120	310	150	90	45	180	45
14	160	80	310	170	40	45	160	90	270	45	0	45
15	190	110	30	80	50	30	220	70	45	55	0	90

Тема 2. Кристаллографическое индцирование. Обратная решетка и формулы структурной кристаллографии

1. Цель занятия

Практическое овладение методикой кристаллографического индцирования и применения формул структурной кристаллографии.

2. Теоретическая часть

2.1. Символы узлов

Для аналитического описания геометрических элементов кристалла: точек, прямых (направлений) и плоскостей применяется специальная символика (кристаллографическое индцирование), одинаковая для большинства кристаллографических систем, кроме гексагональной и тригональной.

Если один из узлов пространственной решетки выбрать за начало координат, то любой другой узел решетки определяется радиусом-вектором

$$\mathbf{R} = m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}, \quad (2.1)$$

где m_1, m_2, m_3 — три числа, которые называют *индексами* данного узла; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — параметры элементарной ячейки заданной пространственной решетки.

Совокупность чисел m_1, m_2, m_3 , записанная в двойных квадратных скобках $[[m_1m_2m_3]]$, называется *символом узла*. Числа в символе пишутся подряд, без запятых, читаются порознь. Запятые ставятся лишь в тех (редчайших) случаях, когда индекс двузначен. Знак минус пишется над цифрой. Например, $[[130]]$ читается «один, три, ноль», $[[0\bar{2}3]]$ — «ноль, минус два, три».

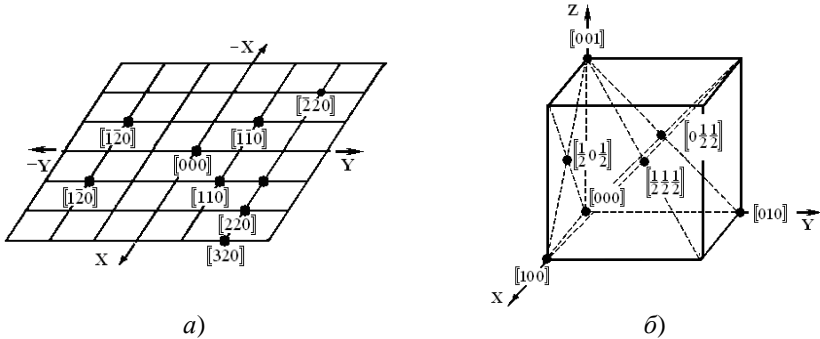


Рис. 2.1. Символы узлов в плоской сетке (а) и вершин, центра и центров грани куба (б)

На рис. 2.1, а показаны символы нескольких узлов в ко-соугольной плоской сетке (индекс по третьей оси равен нулю), а на рис. 2.1, б — символы вершин, центров граней и центра элементарной ячейки, если одна из вершин ячейки принята за начало координат¹.

В сложных решетках для всех узлов, не лежащих в вершинах элементарных ячеек, числа m_1 , m_2 , m_3 будут дробными. Например, узел, находящийся в центре объема ячейки и ближайший к началу координат, имеет символы $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$, а узел в центре одной из граней — $[[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$.

4.2. Символы плоскостей (граней)

Пространственная решетка может быть представлена семейством параллельных узловых плоскостей. Пусть одна из таких плоскостей семейства отсекает на осях координат отрезки A , B , C . Уравнение такой плоскости в отрезках можно записать в виде

$$(x/A) + (y/B) + (z/C) = 1. \quad (2.2)$$

¹ В символах узлов могут применяться и дробные индексы; для символов направлений и плоскостей (ребер и граней) используются только целочисленные индексы.

Переменные x, y, z в этом уравнении являются координатами узлов пространственной решетки, лежащих в данной плоскости, поэтому они равны целому числу m_1, m_2, m_3 трансляций по каждой из осей:

$$x = m_1 a; y = m_2 b; z = m_3 c. \quad (2.3)$$

Подставляя значения координат в уравнение (2.2), получаем

$$\frac{m_1}{A/a} + \frac{m_2}{B/b} + \frac{m_3}{C/c} = 1. \quad (2.4)$$

Отношения $A/a, B/b, C/c$ представляют собой длины отрезков, отсекаемые плоскостью на осях координат, выраженные в соответствующих длинах трансляций, т.е. являются рациональными числами, которые можно представить в виде дроби m/n , где m и n целые числа).

$$\frac{A}{a} : \frac{B}{b} : \frac{C}{c}$$

Серию отношений рациональных чисел $\frac{A}{a} : \frac{B}{b} : \frac{C}{c}$ для всех параллельных плоскостей можно представить как отношение целых взаимно простых чисел $p : q : r$, называемых *параметрами Вейса*.

В случае непересечения плоскостью координатной оси параметр Вейса становится равным ∞ , что не совсем удобно. Ради удобства (ноль вместо бесконечности) пользуются отношением обратных, также целочисленных величин, h, k, l – *индексов Миллера*:

$$1/(A/a) : 1/(B/b) : 1/(C/c) = 1/p : 1/q : 1/r = h : k : l. \quad (2.5)$$

Индексы, заключенные в круглые скобки, называют *кристаллографическим символом плоскости (hkl)*. Учитывая пропорциональность индексов $h = g \cdot (a/A), k = g \cdot (b/B), l = g \cdot (c/C)$ и подставляя их в уравнение плоскости (2.4), получаем

$$hm_1 + km_2 + lm_3 = g, \quad (2.6)$$

где g – целое число. Для плоскости, проходящей через начало координат, $g = 0$; для плоскости, ближайшей к началу координат, $g = 1$, причем эта плоскость отсекает на осях координат отрезки

$$A = a/h, B = b/k, C = c/l. \quad (2.7)$$

На рис. 2.2 показано расположение различных кристаллографических плоскостей в кубической элементарной ячейке.

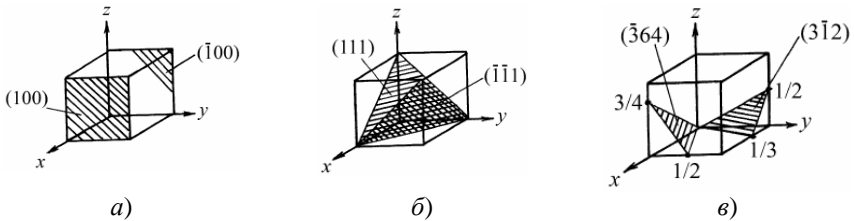


Рис.2.2. Расположение различных плоскостей в кубической элементарной ячейке

В гексагональной системе вводят четвертую координатную ось U , т.е. три оси (X, Y, U) пересекаются под углами 120° (рис.2.3).

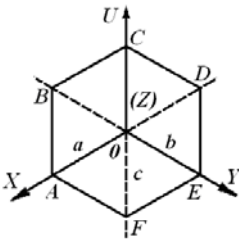


Рис. 2.3. Индицирование граней гексагональных кристаллов в четырехосной системе координат

Перпендикулярно им проходит четвертая (вертикальная) ось Z . Она совмещается с осями 6-го или 3-го порядков. Для обозначения символов граней в кристаллах гексагональной и тригональной сингониях используются *индексы Бравэ* – $(hkil)$. Индекс i не является независимым, $i = -(h+k)$, он определяется значениями h и k . Индексом i часто пренебрегают и ставят на третьем месте в символе плоскости точку $(hk.l)$.

2.3. Символы рядов (ребер)

Ряд, или узловая прямая, а также ребро кристаллического многогранника характеризуются наклоном в выбранной системе координат. Если ряд не проходит через начало координат, то можно сдвинуть его параллельно самому себе так, чтобы он прошел через начало координат, потому что все параллельные направления в кристалле равнозначны. Тогда направление ряда определится двумя точками: началом координат и любым узлом ряда. Символ этого узла принимают за символ ряда и пишут в квадратных скобках $[rst]$. Очевидно, этот символ характеризует семейство параллельных рядов, а также и параллельные ребра кристаллического многогранника.

Для обозначения направления (ребра) в кристаллах обратные величины, как при определении индексов граней, здесь не берутся, так как удобными оказываются индексы Вейса. Переходить к индексам Миллера нет необходимости, так как индекс, равный бесконечности в данном случае не возникает.

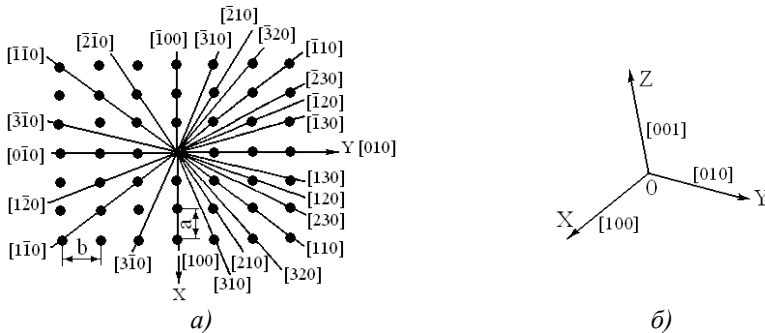


Рис. 2.4. Символы некоторых направлений в плоской сетке

Символы некоторых направлений в плоской сетке показаны на рис. 2.4,а. Из рис. 2.1 и 2.4 следует, что, например, ряд $[110]$ можно характеризовать и символом $[220]$, $[330]$ и т. п., но для определения символа ряда принято выбирать узел, ближай-

ший к началу координат. Если индексы в символе ряда кратные, их можно сокращать на целое положительное число.

Оси координат OX , OY , OZ имеют соответственно символы $[100]$, $[010]$, $[001]$ (рис. 2.4, б). Здесь видно одно из основных преимуществ кристаллографической символики: символы осей координат не зависят от углов между осями координат и от осевых отрезков, они одинаковы в любой системе координат.

Для обозначения ребер гексагональных кристаллов, так же как и для граней, обычно используют четырехзначные символы $[rswt]$. Однако при переходе от четырехиндексных символов ребер к трехиндексным, необходимо пользоваться формулами преобразования. Изъять лишний индекс w можно лишь в том случае, если он будет равен нулю. Для этого величину, обрабатывающую его в ноль, следует добавить ко всем трем первым индексам символа:

$$[rswt] = [r-w \ s-w \ w-w \ t] = [r-w \ s-w \ . \ t] = [r's'.t']. \quad (2.8)$$

Добавление одной и той же величины ($-w$) к трем координатам точки по осям X , Y и Z оставляет точку на месте.

Грани кристалла, пересекающиеся по параллельным ребрам, образуют *пояс*, или *зону*, а общее направление этих ребер называется *осью зоны*. Символ $[rst]$ характеризует ось зоны. Для нахождения символа оси зоны необходимо установить связь между символами двух пересекающихся граней (плоскостей) и символом лежащего в плоскостях этих граней ребра (направления), по которому они пересекаются.

Уравнение плоскости, проходящей через центр координат, с учетом индексов Миллера имеет следующий вид:

$$hx + ky + lz = 0. \quad (2.9)$$

Поскольку символом ребра служат относительные координаты любой его точки, а само ребро кристалла лежит в плоскости, то координаты любой точки этого ребра должны удовлетворять уравнению данной плоскости. В этом случае текущие координаты x , y , z в уравнении плоскости оказываются не чем иным, как индексами символа ребра, лежащего в данной плос-

кости (или параллельного ей), т.е. $x:y:z = r:s:t$. Поэтому уравнение (2.9) в кристаллографической системе координат примет вид:

$$hr + ks + lt = 0. \quad (2.10)$$

Это фундаментальное уравнение, выведенное Вейсом (*закон зон* или *закон Вейса*), связывает символы грани и ребра кристалла, параллельного этой грани, или, что то же самое, символы грани и оси зоны, включающей эту грань.

Пользуясь уравнением (2.10) и зная символы двух граней $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, можно определить символ ребра $[rst]$, по которому они пересекаются. В этом случае необходимо решить систему уравнений, составленных для каждой из пересекающихся плоскостей:

$$\left. \begin{aligned} h_1r + k_1s + l_1t = 0 \\ h_2r + k_2s + l_2t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

Такие системы решаются способом перекрестного умножения:

$$\begin{array}{r} h_1 \\ h_2 \end{array} \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ \times & \times & \times \\ k_2 & l_2 & h_2 \end{array} \right| \begin{array}{l} l_1 \\ l_2 \end{array}$$

Откуда

$$r : s : t = (k_1l_2 - k_2l_1) : (h_2l_1 - h_1l_2) : (h_1k_2 - h_2k_1). \quad (2.12)$$

Таким же образом можно вычислить и символ грани (hkl) , в плоскости которой лежат два пересекающихся ребра $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$:

$$\left. \begin{aligned} hr_1 + ks_1 + lt_1 = 0 \\ hr_2 + ks_2 + lt_2 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Решаем систему методом перекрестного умножения:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{V}, \quad (2.15)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – базисные вектора прямой решетки; $V = \mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$ – объем элементарной ячейки прямой решетки.

Угловые параметры прямой и обратной решетки связаны соотношениями

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \quad (2.16)$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}; \quad (2.17)$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \quad (2.18)$$

Скалярные произведения базисных векторов прямой и обратной решеток равны

$$(\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c}) = 1, \quad (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}) = 0. \quad (2.19)$$

Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: кристаллическая (прямая) решетка и обратная решетка. Они связаны между собой соотношениями (2.15) – (2.19). Векторы кристаллической решетки имеют размерность длины, а размерность векторов обратной решетки [длина]⁻¹.

Узлы прямой и обратной решеток определяются векторами

$$\mathbf{R} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}, \quad (2.20)$$

$$\mathbf{G} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*, \quad (2.21)$$

где h , k , l и $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$ – целые числа; n – общий множитель.

Вектор обратной решетки $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки, а длина этого вектора равна обратной величине расстояния d между плоскостями $\{hkl\}$ прямой решетки, т.е.

$$|\mathbf{G}_{hkl}| = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| = (d_{hkl})^{-1}. \quad (2.22)$$

Объем V^* элементарной ячейки обратной решетки равен обратной величине объема V элементарной ячейки прямой решетки (и обратно):

$$V^* = V^{-1}. \quad (2.23)$$

На рис. 2.5 представлен порядок построения обратной решетки. Из узла прямой решетки, выбранного как начало координат, проводится перпендикуляр к каждой плоскости с индексами (hkl) . На линии перпендикуляра ставится точка на расстоянии $1/d_{hkl}$ от начала координат. Таким образом, кристаллографические плоскости задаются как набор точек в обратном пространстве: каждой плоскости (hkl) прямой решетки отвечает в обратной решетке узел $[[hkl]]^*$. Бесконечному семейству параллельных плоскостей $\{hkl\}$ в пространстве прямой решетки соответствует в пространстве обратной решетки бесконечное семейство точек $[[hkl]]^*$ вдоль направления, нормального к этим плоскостям. Расстояния этих точек от точки O , принятой за начало координат в обратном пространстве, равны $1/d, 2/d, 3/d, \dots$, где $d = d_{hkl}$ - расстояние между плоскостями $\{hkl\}$ в прямой решетке.

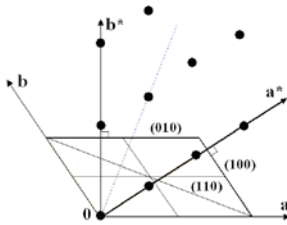


Рис.2.5. Построение обратной решетки

Межплоскостное расстояние. Между индексами (hkl) семейства параллельных плоскостей, его межплоскостным расстоянием и периодами решетки существует математическая связь. Формула, показывающая зависимость между этими величинами, получила название *квадратичной формы*.

Межплоскостное расстояние для решетки с произвольной сингонией

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\xi^2} \left\{ \frac{h^2}{\left(\frac{a}{\sin \alpha}\right)^2} + \frac{k^2}{\left(\frac{b}{\sin \beta}\right)^2} + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{\sin \gamma}\right)^2} \right\} +$$

$$+ 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{hl}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) +$$

$$+ 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \quad (2.24)$$

где параметр ξ определяется из формулы:

$$\xi^2 = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma \quad (2.25)$$

В частном случае формулы для межплоскостного расстояния имеют вид:

кубическая сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.26)$$

тетрагональная сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.27)$$

ромбическая сингония

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.28)$$

Из формул видно, что чем больше индексы плоскости, тем меньше межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей.

Семейства плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием образуют *совокупность плоскостей*, обозначаемую фигурными скобками $\{hkl\}$. Так, для кубической сингонии совокупность плоскостей куба $\{100\}$ содержит шесть кристаллогра-

фически идентичных семейств плоскостей: (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$), связанных между собой преобразованиями симметрии. Если с помощью различных операций симметрии повернуть решетку так, что на месте плоскостей (100) разместятся плоскости (001) или любые из остальных четырех семейств плоскостей, то новое положение решетки совпадет с исходным. В этом и заключается кристаллографическая идентичность.

Количество кристаллографически идентичных плоскостей равно числу возможных перестановок местами и знаками индексов, входящих в данную совокупность, без изменения величины межплоскостного расстояния. Кристаллографически идентичные плоскости симметрично расположены в пространстве.

Количество плоскостей в совокупности принято обозначать буквой P . Так, в кубической сингонии для $\{100\}$ $P = 6$; для $\{110\}$ $P = 12$; $\{111\}$ $P = 8$; $\{123\}$ $P = 24$.

Угол между двумя направлениями. Нахождение угла φ между двумя направлениями $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$ сводится к определению угла между векторами: $\vec{R}_1 = r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c}$ и $\vec{R}_2 = r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c}$.

Составив скалярное произведение векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2

$$(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = |\vec{R}_1| \cdot |\vec{R}_2| \cdot \cos(\vec{R}_1 \vec{R}_2) \quad (2.29)$$

и вычислив величину этого скалярного произведения, найдем

$$\cos \varphi = \cos(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = \frac{(\vec{R}_1 \vec{R}_2)}{|\vec{R}_1| |\vec{R}_2|} \quad (2.30)$$

Скалярное произведение векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2 равно:

$$(\vec{R}_1 \vec{R}_2) = a^2 r_1 r_2 + b^2 s_1 s_2 + c^2 t_1 t_2 + bc(r_1 t_2 + r_2 t_1) \cos \alpha + ac(t_1 r_2 + t_2 r_1) \cos \beta + ab(r_1 s_2 + r_2 s_1) \cos \gamma.$$

Модули векторов \vec{R}_1 и \vec{R}_2 равны:

$$\left| \vec{R}_1 \right|^2 = (r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c})(r_1 \vec{a} + s_1 \vec{b} + t_1 \vec{c}) = r_1^2 a^2 + s_1^2 b^2 + t_1^2 c^2 + 2s_1 t_1 bc \cos \alpha + 2t_1 r_1 ca \cos \beta + 2r_1 s_1 ca \cos \gamma,$$

$$\left| \vec{R}_2 \right|^2 = (r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c})(r_2 \vec{a} + s_2 \vec{b} + t_2 \vec{c}) = r_2^2 a^2 + s_2^2 b^2 + t_2^2 c^2 + 2s_2 t_2 bc \cos \alpha + 2t_2 r_2 ca \cos \beta + 2r_2 s_2 ca \cos \gamma.$$

В общем виде формула (2.30) для нахождения угла Φ между двумя направлениями, выраженная через индексы направлений, является слишком громоздкой, поэтому ограничимся рядом частных случаев:

кубическая сингония

$$\cos \Phi = \frac{r_1 r_2 + s_1 s_2 + t_1 t_2}{\sqrt{r_1^2 + s_1^2 + t_1^2} \cdot \sqrt{r_2^2 + s_2^2 + t_2^2}}; \quad (2.31)$$

тетрагональная сингония

$$\cos \Phi = \frac{r_1 r_2 + s_1 s_2 + t_1 t_2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}{\sqrt{r_1^2 + s_1^2 + t_1^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2} \cdot \sqrt{r_2^2 + s_2^2 + t_2^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2}}; \quad (2.32)$$

Угол между плоскостями. Угол Φ между плоскостями с индексами $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$

кубическая сингония

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} ; \quad (2.33)$$

тетрагональная сингония

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}} ; \quad (2.34)$$

Объем элементарной ячейки. Если известны параметры ячейки (длины ребер и углы), можно определить ее объем по формуле:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma} , \quad (2.35)$$

где V – объем; a, b, c – параметры ячейки; α, β, γ – углы.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Найти индексы узловой плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки $[[110]]$, $[[101]]$, $[[011]]$.

Решение

Уравнение узловой плоскости имеет вид $hu + kv + lw = p$. Подставляя в это уравнение поочередно значения индексов узлов, заданных условием задачи, получим систему уравнений

$$\begin{cases} h + k = p, \\ h + l = p, \\ k + l = p, \end{cases}$$

целочисленные решения которой $h = k = l = 1, p = 2$. Таким образом, индексы плоскости (111), и это будет вторая плоскость, считая от начала координат.

Полагая $p=1$ и решая ту же систему уравнений, можно убедиться, что ближайшая к началу координат плоскость проходит через узлы $[[100]]$, $[[010]]$, $[[001]]$.

Задача 3.2. Принадлежат ли плоскости (221), (111), (113) и (123) к одной зоне плоскостей? Найти индексы оси зоны для трех плоскостей, которые образуют зону.

Решение

В общем случае для трех плоскостей с индексами $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_3k_3l_3)$ условие нахождения оси зоны $[rst]$ приводится к системе из 3 линейных однородных уравнений:

$$\begin{cases} h_1r + k_1s + l_1t = 0 \\ h_2r + k_2s + l_2t = 0 \\ h_3r + k_3s + l_3t = 0 \end{cases}$$

Данная система имеет решение, если детерминант

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

Составим комбинации из трех плоскостей и найдем их детерминанты:

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix} &= 0 & \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} &= 2 \\ \det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} &= -1; & \det \begin{pmatrix} 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} &= -5 \end{aligned}$$

Следовательно, зону образуют плоскости (221), (111) и (113).

Для определения оси зоны $[rst]$ возьмем любые 2 плоскости, например, (221) и (111) , из 3 плоскостей, образующих зону и воспользуемся выражением (2.12):

$$r : s : t = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (h_2 l_1 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - h_2 k_1).$$

$$\text{Откуда } r : s : t = (2 \times 1 - 1 \times 1) : (1 \times 1 - 2 \times 1) : (2 \times 1 - 1 \times 2) = \\ = 1 : \bar{1} : 0. \text{ Таким образом, индексы оси зоны } (\bar{1}\bar{1}0).$$

Задача 3.3. В тетрагональном кристалле задан угол φ между гранями (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Вычислить отношение параметров a/c .

Решение

Воспользуемся выражением (2.34):

$$\cos \varphi = \frac{1 \cdot \bar{1} + 1 \cdot \bar{1} + 1 \cdot 1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}{\sqrt{1+1+1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2} \cdot \sqrt{1+1+1 \cdot \left(\frac{a}{c}\right)^2}} = \frac{(a/c)^2 - 2}{2 + (a/c)^2}.$$

Откуда:

$$(a/c) = \sqrt{\frac{2(\cos \varphi + 1)}{1 - \cos \varphi}} = \sqrt{\frac{4 \cos^2(\varphi/2)}{2 \sin^2(\varphi/2)}} = \sqrt{2} \operatorname{ctg}(\varphi/2)$$

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Найти индексы узлового ряда, проходящего через узлы $[[231]]$ и $[[0\bar{1}1]]$.

Задача 4.2. Задан узловой ряд $[110]$. Записать индексы нескольких узлов, лежащих на параллельном узловом ряду, проходящем через узел $[[100]]$.

Задача 4.3. Найти индексы плоскостей, отсекающих на координатных осях отрезки $2; 3; 4; \bar{3}; 3; 2$.

Задача 4.4. Для кубической сингонии найти индексы плоскости (hkl) , в которой находятся направления $[011]$ и $[102]$.

Задача 4.5. Найти индексы плоскости, проходящей через три узла кристаллической решетки $[[0\bar{1}1]]$, $[[3\bar{2}0]]$, $[[30\bar{2}]]$.

Задача 4.6. Узловая плоскость отсекает по координатным осям отрезки, равные $3a$, $3b$, c . Каковы ее индексы?

Задача 4.7. Определите кристаллографические индексы направления $[rst]$, по которому пересекаются плоскости (123) , (456) .

Задача 4.8. Найдите индексы плоскостей, образующих зону с плоскостями (123) , (456) .

Задача 4.9. Вычислить период идентичности (расстояние между ближайшими узлами) вдоль узлового ряда $[111]$ кубического кристалла, параметр элементарной ячейки которого равен a .

Задача 4.10. Вычислить межплоскостное расстояние семейства плоскостей (111) в кубическом кристалле с параметром элементарной ячейки, равным a .

Задача 4.11. Рассмотреть условия, при которых в тетрагональном кристалле плоскость (101) составляет равные углы с трансляциями \mathbf{a} и \mathbf{c} .

Задача 4.12. Найти параметры и объем ячейки обратной решетки и объем ячейки кристалла при следующих параметрах решетки: $a = 10 \text{ \AA}$, $b = 17 \text{ \AA}$, $c = 2 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 110^\circ$.

Задача 4.13. Получить формулу для нахождения угла φ между двумя направлениями $[r_1s_1t_1]$ и $[r_2s_2t_2]$ для ромбической решетки.

Задача 4.14. Получить формулу для нахождения угла φ между двумя плоскостями с индексами $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ для ромбической решетки.

Задача 4.15. Чему равны расстояния между плоскостями (100), (110) и (111) в кубической решетке с параметром a ?

5. Контрольные вопросы

1. Понятие о межплоскостном расстоянии и квадратичной форме.
2. Квадратичная форма для разных сингоний.
3. Понятие о совокупности идентичных плоскостей.
4. Как найти индексы всех плоскостей, принадлежащих к одной совокупности?
5. Определение угла между направлениями, между плоскостями, между направлением и плоскостью.
6. Условие перпендикулярности двух направлений, двух плоскостей в кубической сингонии.
7. Условие перпендикулярности направления и плоскости в кубической сингонии.
8. Условие параллельности направления и плоскости в кубической сингонии.
9. Понятие с кристаллографической зоне, оси зоны, условия зональности.

6. Задание для выполнения

В соответствии в вариантом (табл.6.1 - табл.6.3) выполнить следующие задания:

1. Изобразить элементарную ячейку заданной сингонии и показать трансляции a , b , c (масштабные осевые векторы и углы между ними α , β , γ ,

2. Определить коэффициент заполнения η одной из заданных решеток. Показать графически расположение атомов, из которого определяли связь между атомным радиусом и периодом ячейки.

3. Найти координационное число, указать решетку Бравэ и написать базис заданной элементарной ячейки.

4. Найти индексы плоскости, отсекающей на координатных осях заданные отрезки.

5. Показать плоскости с заданными индексами. Координатные оси выбрать для сингоний 1 задания.

6. Определить (в буквенной форме) межплоскостное расстояние для плоскостей в соответствии с вариантом в решетке следующих сингоний: кубической, тетрагональной, гексагональной, ромбической.

7. Изобразить в кубической сингонии плоскость с заданными индексами и направление с индексами, численно равными индексам данной плоскости.

8. Найти три плоскости, входящие в зону, для оси зоны, заданной в соответствии с вариантом.

9. Выписать индексы всех плоскостей, входящих в кубической сингонии в совокупность, заданную в варианте. Определить: число этих плоскостей p ; на сколько совокупностей разобьется данная совокупность в случае тетрагональной, ромбической сингоний. Каковы индексы плоскостей, входящих в каждую из этих совокупностей, и каково их число.

10. Найти индексы плоскости (hkl), в которой находятся направления, в соответствии с вариантом.

11. Найти индексы направления, проходящего через узлы в соответствии с вариантом.

12. Найти индексы направления, по которому пересекаются плоскости, в соответствии с вариантом.

13. Найти индексы плоскости, в которой расположены узлы, в соответствии с вариантом.

14. Найти угол φ между двумя направлениями для соответствующей сингонии. Индексы направлений взять из задания 10.

15. Найти угол φ между двумя плоскостями для соответствующей сингонии. Индексы плоскостей взять из задания 12.

Отчет по работе должен содержать ответы на вопросы, поставленные в задании, с необходимыми зарисовками и расчетами.

Таблица 6.1

№ вар	Номер задания					
	1	2	3	4	5	6
1	Кубическ.	Прим. куб.	W	1, 2, 3	(110)	(001)
2	Гексагон.	О.ц.к.	Cu	2, 1, 4	(101)	(110)
3	Тетрагон.	Г.ц.к.	Mg	1, ∞ , 2	(010)	(101)
4	Ромбоэдр.	Гексагон.	NaCl	3, -1, 5	(111)	(111)
5	Ромбич.	Алмаз	CsCl	-2, 1, 3	$(\bar{1}\bar{1}1)$	(210)
6	Моноклин	Прим. куб.	TiO ₂	6, 0, 5	(211)	(211)
7	Триклин.	О.ц.к.	Sn	∞ , 2, 1	(121)	(213)
8	Кубическ.	Г.ц.к.	W	4, 3, 7	(210)	(231)
9	Гексагон.	Гексагон.	Cu	2, 2, 3	$(2\bar{1}1)$	(123)
10	Тетрагон.	Алмаз	Mg	-3, 2, 1	$(2\bar{1}1)$	(345)
11	Ромбоэдр.	Прим. куб.	NaCl	2, 3, ∞	(013)	(321)
12	Ромбич.	О.ц.к.	CsCl	5, 3, 1	(023)	(354)
13	Моноклин	Г.ц.к.	TiO ₂	-3, 5, 2	(123)	(334)
14	Триклин.	Гексагон.	Sn	6, 4, 7	(133)	(441)
15	Кубическ.	Алмаз	W	2, 3, 5	(331)	(343)

Таблица 6.2

№ вар	Номер задания				
	7	8	9	10	11

1	(112)	[233]	{034}	[331] [243]	[[112]] [[320]]
2	(320)	[013]	{023}	[422] [024]	[[023]] [[003]]
3	(023)	[420]	{243}	[402] [434]	[[002]] [[031]]
4	(003)	[332]	{223}	[401] [433]	[[301]] [[032]]
5	(002)	[321]	{222}	[320] [304]	[[134]] [[013]]
6	(031)	[310]	{100}	[001] [321]	[[241]] [[021]]
7	(301)	[220]	{011}	[033] [012]	[[432]] [[142]]
8	(032)	[311]	{201}	[002] [132]	[[141]] [[120]]
9	(134)	[413]	{303}	[200] [040]	[[440]] [[121]]
10	(013)	[332]	{421}	[424] [004]	[[223]] [[142]]
11	(241)	[021]	{014}	[241] [113]	[[341]] [[111]]
12	(021)	[400]	{310}	[032] [124]	[[023]] [[233]]
13	(432)	[114]	{300}	[300] [203]	[[232]] [[211]]
14	(142)	[330]	{344}	[404] [104]	[[031]] [[211]]
15	(141)	[334]	{332}	[101] [440]	[[313]] [[243]]

Таблица 6.3

№ вар	Номер задания		
	12	13	14, 15
1	(443) (432)	[[002]] [[112]] [[101]]	Кубическая
2	(313) (202)	[[031]] [[030]] [[014]]	Тетрагональная, $a/c=1.2$
3	(202) (230)	[[334]] [[014]] [[114]]	Ромбическая, $a=1,2 A, b=1.4A, c=2.4A.$
4	(040) (321)	[[420]] [[423]] [[411]]	Кубическая
5	(333) (202)	[[114]] [[044]] [[143]]	Тетрагональная, $a/c=1.4$
6	(201) (010)	[[022]] [[442]] [[123]]	Ромбическая, $a=1,2 A, b=1.4A, c=2.2A.$
7	(421) (301)	[[120]] [[440]] [[303]]	Кубическая
8	(300) (121)	[[133]] [[140]] [[204]]	Тетрагональная, $a/c=1.1$
9	(441) (121)	[[204]] [[232]] [[003]]	Ромбическая, $a=1,2 A, b=1.3A, c=2.3A.$
10	(224) (103)	[[233]] [[330]] [[204]]	Кубическая
11	(324) (303)	[[203]] [[033]] [[030]]	Тетрагональная, $a/c=1.6$
12	(144) (123)	[[420]] [[310]] [[203]]	Ромбическая, $a=1,3 A, b=1.5A, c=1.8A.$
13	(122) (001)	[[114]] [[304]] [[441]]	Кубическая
14	(421) (112)	[[320]] [[104]] [[243]]	Тетрагональная, $a/c=1.5$
15	(204) (133)	[[034]] [[413]] [[213]]	Ромбическая, $a=1,4 A, b=1.5A,$

			$c=2.0A.$
--	--	--	-----------

Тема 3. Операции и элементы симметрии внешних форм кристаллических многогранников

1. Цель занятия

Овладеть практическими приемами определения элементов симметрии кристаллических многогранников, применения теорем о взаимодействии элементов симметрии, а также матричным представлением операций симметрических преобразований.

2. Теоретическая часть

2.1. Понятие о симметрии

Кристаллы, кристаллическое вещество - это объекты (фигуры) в трехмерном пространстве. Поэтому классическая теория симметрии кристаллов - это теория симметрических преобразований в себя трехмерного пространства при наличии определенных ограничений, накладываемых существованием кристаллической решетки.

Пространственные фигуры бывают *геометрическими* и *материальными*. Геометрической пространственной фигурой называется множество связанных между собой точек в пространстве, например — куб, пирамида, тетраэдр, шар и т. п.

Материальной пространственной фигурой называется такая геометрическая пространственная фигура, которая обладает определенными физическими свойствами, например, электрическим зарядом, магнитным моментом, цветом, механическими деформациями и напряжениями, вращением плоскости поляризации и т.п.

Любой объект — геометрическая фигура, кристалл — может быть подвергнут, как целое, некоторым преобразованиям в пространстве описывающих его переменных. Например, геометрический объект в трехмерном пространстве может быть повернут, смещен, отражен, при этом расстояния между любой па-

рой точек в нем остаются неизменными. Если в результате такого преобразования объект совместится сам с собой, преобразуется в себя, т.е. если он инвариантен к этому преобразованию, то он является *симметричным*, а это преобразование *симметрическим преобразованием*.

2.2. Простые конечные операции и элементы симметрии

Симметрические преобразования можно разделить на два типа:

1) *конечные*, или *точечные*, при которых хотя бы одна точка фигуры остается на месте (теория симметрии континуума или теория точечных групп);

2) *бесконечные*, или *пространственные*, при которых не остается на месте ни одна точка фигуры (теория симметрии дисконтинуума или теория пространственных групп).

Конечные симметрические преобразования соответствуют симметрии внешних форм идеальных кристаллических многогранников, бесконечные – симметрии внутреннего строения кристаллов.

В теории симметрии вводится понятие *кристаллографической точки*, которая в отличие от математической имеет объем, форму, собственную симметрию и ориентировку в пространстве, являясь тем самым абстракцией грани кристалла (в теории симметрии внешних форм кристаллов) и абстракцией атома, молекулы или иона (в теории симметрии внутреннего строения кристаллов).

Для характеристики ориентировки и симметрии кристаллографической точки в пространстве ее могут изображать разными фигурами (в виде запятой, треугольника и т.д.).

Элементы симметрии – это вспомогательные образы (точки, прямые линии, плоскости), с помощью которых обнаруживается симметрия фигуры (или пространства). При всех сим-

метрических преобразованиях все расстояния между точками фигуры остаются неизменными, т.е. не происходит растяжения, сжатия, изгиба и т.п.



К элементам симметрии конечных геометрических фигур относятся следующие образы: плоскость симметрии, оси симметрии, центр симметрии (центр инверсии).

Для обозначения симметричных преобразований и соответствующих им элементов симметрии в кристаллографии используются условными символами, приведенными в табл.2.1.

Таблица 2.1.

Элементы симметрии конечных фигур и их стандартные обозначения

Название	Международный символ (Германа-Могена)	По формуле симметрии (Бравэ)	Перпендикулярное	параллельное
Плоскость симметрии	m	P		
Центр симметрии	$\bar{1}$	C		
Поворотная ось симметрии:	n	L_n		
- двойная	2	L_2		
- тройная	3	L_3		
- четверная	4	L_4		
- шестерная	6	L_6		
Инверсионная ось симметрии:	\bar{n}	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$		
- тройная	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{3i}$		
- четверная	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$		

- шестерная	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{6i}$		
-------------	-----------	------------------------	---	--

Наиболее распространены две системы обозначений:

1) международная символика («интернациональная»), разработанная Германом и Могеном, принятая Интернациональным союзом кристаллографов;

2) символика Бравэ, основанная на формулах симметрии (перечень всех элементов симметрии кристалла, записанный в виде их символов).

Плоскость симметрии — плоскость, которая делит фигуру на две части, расположенные друг относительно друга, как предмет и его зеркальное отражение, как правая и левая руки (рис. 2.1).

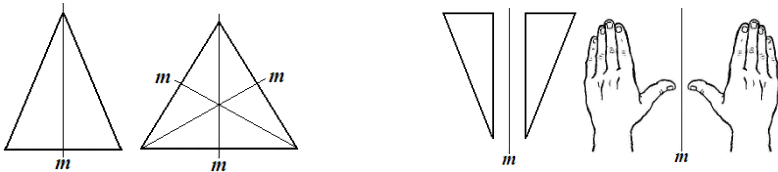


Рис. 2.1. Примеры действия плоскостей симметрии m (сплошными тонкими линиями показаны следы плоскостей симметрии, перпендикулярных плоскости чертежа)

Например, в кубе три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии делят пополам противоположные ребра куба как координатные плоскости прямоугольной системы координат (рис. 2.2, *a*), а шесть плоскостей симметрии проходят по диагоналям граней куба (рис. 2.2, *б*, *в*). Все девять плоскостей симметрии куба пересекаются в одной точке — в центре куба. Других плоскостей симметрии в кубе нет.

Плоскости симметрии располагаются в симметричной фигуре строго определенно, и все пересекаются друг с другом.

У шара мы найдем бесконечное число плоскостей симметрии, они проходят через диаметры и пересекаются в центре шара. Через плоский равносторонний треугольник проходят три плоскости симметрии, пересекающиеся в одной точке и пер-

пендикулярные плоскости самого треугольника. У неравностороннего треугольника нет ни одной плоскости симметрии.

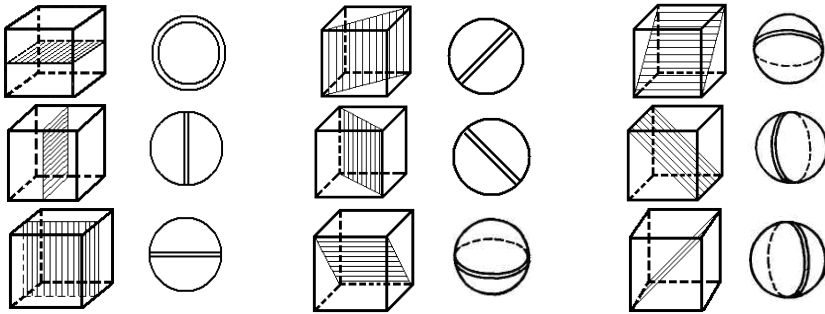


Рис. 2.2. Плоскости симметрии куба и их стереографические проекции: *a* – три координатные плоскости симметрии; *b*, *v* – шесть диагональных плоскостей симметрии

Осью симметрии называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой. Порядок оси симметрии n , определяется как

$$n = 360 / \alpha \quad \text{или} \quad n = 2\pi / \alpha,$$

где α – угол в градусах или в радианах, на который нужно повернуть фигуру для ее совмещения саму с собой.

Например, у куба есть три оси 4-го порядка $3L_4$, которые проходят через центры противоположных граней, четыре оси 3-го порядка $4L_3$, являющиеся пространственными диагоналями куба, и шесть осей 2-го порядка $6L_2$, проходящих через середины пар противоположных ребер (рис. 2.3). Соответственно углы поворота для них $2\pi/4$, $2\pi/3$, $2\pi/2$. Все оси симметрии куба пересекаются в одной точке в центре куба.

Каждый элемент симметрии фигуры порождает некоторую совокупность операций симметрии: ось 3 – повороты фигуры на 120° и 240° ; ось 4 – на 90° , 180° , 270° ; ось 6 – на 60° , 120° , 180° , 240° , 300° . Все повороты, порождаемые осью симметрии, можно рассматривать как результат повторения одного эле-

ментарного поворота: для оси 2 это поворот на 180° , для оси 3 – на 120° , для оси 4 – на 90° , для оси 6 – на 60° .

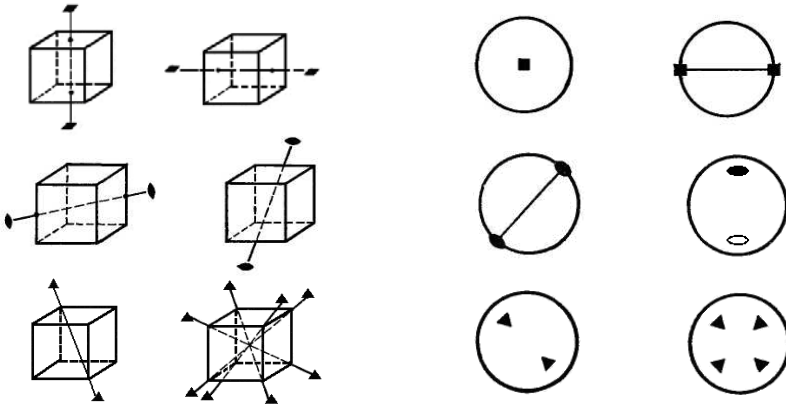


Рис. 2.3. Некоторые из осей симметрии куба и их стереографические проекции

Для описания операций симметрии используют те же обозначения, что и для элементов симметрии, только в отличие от осей симметрии, элементарные повороты принято обозначать курсивным символом оси с индексом, указывающим, с какой координатной осью совпадает данная ось симметрии: 2_x , 3_z и т.п. Используя кристаллографическое индцирование, можно записать так: $2_{[100]}$, $3_{[001]}$ и т.д.

Результат повторения нескольких элементарных поворотов рассматривается как соответствующая степень элементарного поворота, причем показатель степени соответствует в этом случае числу повторенных элементарных поворотов, а минус при показателе степени - повороту в противоположном направлении: например, L_6^1 или 6_z^1 - поворот на 60° по часовой стрелке, то $L_6^{-1} = L_6^5$ или $6_z^{-1} = 6_z^5$ - такой же поворот против часовой стрелки. Повороты вокруг той же оси на 120° , 180° , 240° , 300°

обозначаются соответственно $6_z^2, 6_z^3, 6_z^4, 6_z^5$. Справедливы равенства $6_z^2 = 3_z$; $6_z^3 = 2_z$; $4_z^2 = 2_z$.

Центр симметрии (центр инверсии, центр обратного равенства) - особая точка внутри фигуры, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через центр симметрии, встречает одинаковые (соответственные) точки фигуры по обе стороны от центра на равных расстояниях.

Симметричное преобразование в центре симметрии — это зеркальное отражение в точке: каждая точка фигурки отражается в центре так, что фигурка как бы поворачивается при этом «с лица наизнанку»² (рис.2.4,*a*).

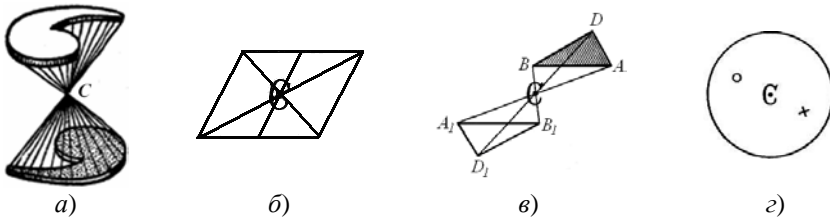


Рис. 2.4. Действие центра симметрии

Примеры фигур, обладающих центром симметрии, приведены на рис. 2.4, *б*, *в*, *г*. У параллелограмма есть центр симметрии (рис. 2.4,*б*). Два треугольника на рис. 2.4, *в* равны и обратно параллельны. Обратная параллельность прямых - характерное свойство фигур, обладающих центром симметрии.

На рис. 2.4, *г* изображена гномостереографическая проекция двух граней кристалла, преобразующихся одна в другую с помощью инверсии в центре симметрии, как запятые на рис. 2.4, *а*: одна грань находится в верхней полусфере проекции (обозначена кружком), другая — в нижней (обозначена крестиком).

² Здесь и на других рисунках «лицевой» считается белая сторона, «изнанкой» — обратная.

В кубе есть центр симметрии, совпадающий с геометрическим центром куба. Любая прямая, проведенная через центр симметрии, встретит одинаковые части куба на равных расстояниях от центра. Они отражаются в центре симметрии, как в точечном зеркале.

Когда мы отражаем куб в плоскостях симметрии, зеркально отражаются все его точки, кроме находящихся на самой плоскости симметрии. Когда куб поворачивается вокруг разных осей симметрии, поворачиваются все точки, кроме точек, лежащих на самой оси симметрии. Наконец, при отражении в центре симметрии остается одна точка, не отражающаяся, не смещающаяся, — сам центр.

У кристалла на рис. 2.5 нет ни плоскостей, ни осей симметрии, есть только центр симметрии: каждой грани здесь соответствует грань параллельная и обратно расположенная.

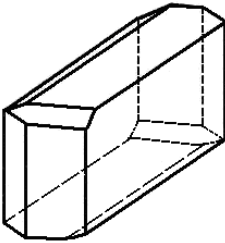


Рис. 2.5. Кристаллический многогранник, имеющий только центр симметрии

Инверсионная ось симметрии представляет собой совместное действие оси вращения и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии.

Инверсионных осей порядка 5 или большего, чем 6, в кристаллах не может быть. Инверсионные оси обозначаются $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, или L_1 , L_2 , L_3 ; L_4 , L_6 (или L_{1i} , L_{2i} , L_{3i} , L_{4i} , L_{6i}).

На рис. 2.6, *a* показано начало симметричного преобразования инверсионной осью 6: грань *A* поворачивается на 60° , но не остается в положении *A'*, а, отражаясь в центре симметрии, попадает в положение *A₁*.

На рис. 2.6, б показаны гномостереографические проекции граней, симметричных относительно инверсионных осей $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Нетрудно видеть, что инверсионная ось $\bar{1}$ эквивалентна центру симметрии, а инверсионная ось 2-го порядка эквивалентна плоскости симметрии: $\bar{1} = C$; $\bar{2} = P = m$.

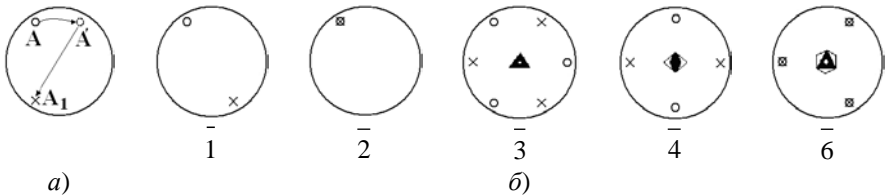
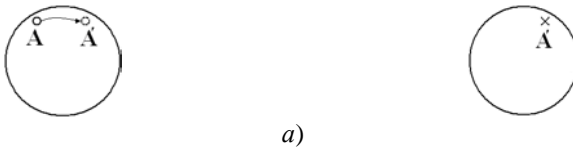


Рис. 2.6. Начало симметричного преобразования инверсионной осью $\bar{6}$ (а); грани, симметричные относительно инверсионных осей $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ (б) (гномостереографическая проекция)

Инверсионная ось $\bar{4}$ всегда является одновременно поворотной осью 2, ось $\bar{6}$ — осью 3 (но не наоборот). Инверсионная ось $\bar{3}$ может рассматриваться как совокупность отдельно действующих оси 3 и центра симметрии:

$$L_3 = \bar{3} = L_3 C$$

Зеркально-поворотная ось симметрии представляет собой совместное действие поворота вокруг оси симметрии и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси (рис.2.7).



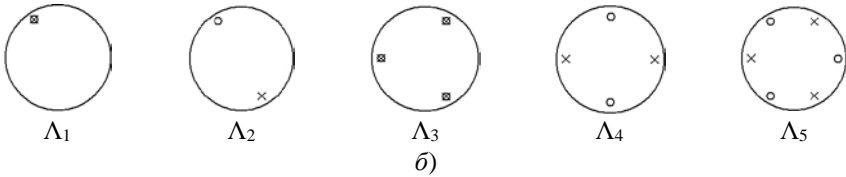


Рис. 2.7. Начало симметричного преобразования зеркально-поворотной Λ_6 (а); грани, симметричные относительно зеркально-поворотных осей $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$ (б) (гномостереографическая проекция)

В учебной литературе зеркально-поворотные оси обозначаются $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$. На рис. 2.7, а показано начало симметричного преобразования осью Λ_6 : грань A (кружок) на верхней полусфере проекций поворачивается на 60° и, отражаясь в горизонтальной плоскости симметрии, попадает на нижнюю полусферу проекции в положение A' (крестик). Окончательный результат преобразования осью Λ_6 можно видеть на рис. 2.7, б, где показаны действия осей $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4, \Lambda_6$.

В международной символике зеркально-поворотные оси не указываются, потому что все эти оси, возможные в кристаллах, можно заменить инверсионными осями симметрии. Из сравнения рис. 2.7 с предыдущими видно, что

$$\Lambda_1 = \bar{2} = m; \quad \Lambda_2 = \bar{1} = C; \quad \Lambda_3 = \bar{6} = L_3P; \quad \Lambda_4 = \bar{4}; \quad \Lambda_6 = \bar{3} = L_3C.$$

Необходимо только обратить внимание на то, что Λ_6 тождественна не $\bar{6}$, а $\bar{3}$, а Λ_3 , в свою очередь, тождественна не $\bar{3}$, а $\bar{6}$; то же относится к осям $\Lambda_1 = \bar{2}$ и $\Lambda_2 = \bar{1}$.

2.3. Теоремы о взаимодействии элементов симметрии

Большинство пространственных фигур обладает сложной симметрией, которую можно описать только несколькими симметрическими преобразованиями. Их одновременное действие порождает новые симметрические преобразования.

Наиболее просто взаимодействие симметрических преобразований продемонстрировать геометрическим методом, используя элементы симметрии.

Теорема 1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии под углом α есть ось симметрии порядка $n = 360/2\alpha$.

Пусть две плоскости m_I и m_{II} , перпендикулярные плоскости чертежа, пересекаются под углом α (рис. 2.8). Возьмем любую точку A и, действуя последовательно плоскостями m_I и m_{II} , переведем ее вначале в точку A_1 , а затем в точку A_2 .

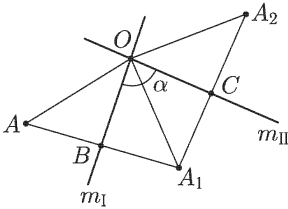


Рис. 2.8. К теореме 1

Но точку A можно совместить с точкой A_2 поворотом вокруг линии пересечения плоскостей m_I и m_{II} .

Рассмотрим $\triangle AOB$ и $\triangle BOA_1$. Так как $AB = BA_1$ (по построению) и OB — общий катет, то эти треугольники равны. Аналогично равны $\triangle A_1OC$ и $\triangle COA_2$. Тогда $A_1O = OA_2$ и $OA = OA_2$. Далее, $\angle AOB = \angle BOA_1$ и $\angle A_1OC = \angle COA_2$. Отсюда $\angle AOB = \angle COA_2 = \alpha/2$. Тогда $\angle AOO_2 = 2\alpha$, что и требовалось доказать.

Таким образом, на пересечении двух взаимно перпендикулярных плоскостей возникает ось 2, на пересечении двух плоскостей под углом 45° — ось 4, на пересечении двух плоскостей под углом 60° — ось 3, на пересечении двух плоскостей под углом 30° — ось 6 и т. д.

Теорема 2. Точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.

На первой проекции (рис. 2.9,а) показано действие оси 4, перпендикулярной плоскости чертежа, на второй (рис. 2.9,б) - действие плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью чертежа.

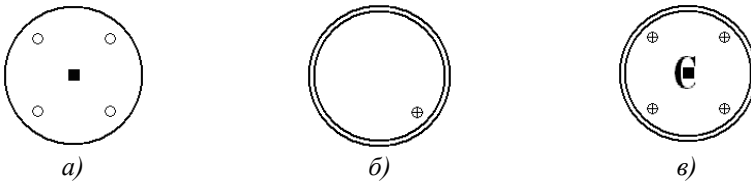


Рис.2.9. К теореме 2

Сочетание этих двух преобразований даст картину, показанную на рис. 2.9, в, где для каждой грани имеется парная, связанная с ней центром симметрии. В международных символах

$$\frac{4}{m}$$

такое сочетание обозначается $4/m$, или m , в общем случае n/m , где n — порядок оси. Черта в символе означает, что плоскость перпендикулярна оси.

Теорема 3. Если есть ось симметрии порядка n и перпендикулярно этой оси проходит ось 2, то всего имеется n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n -го порядка.

Покажем это на проекции для случая, когда ось 2, лежащая в плоскости чертежа, перпендикулярна оси 3 (рис. 2.10). Поворот вокруг оси 2 переведет фигуру A в положение A' , поворот вокруг оси 3 переведет A в B и B , A' — в B' и B' . Но, очевидно, каждая пара фигур, B и B' или B и B' , связана между собой также и поворотами вокруг оси 2, проходящей между ними в плоскости чертежа, т.е. имеется не одна ось 2, а три такие оси.

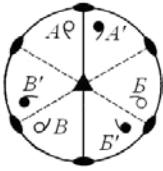


Рис.2.10. К теореме 3

Эту теорему легко понять также и по самому определению оси симметрии: вокруг оси n любой объект симметрично повторяется n раз. Обозначения такого сочетания: $n2 L_n n L_2$, международное $n2$.

Теорема 4. Если есть ось симметрии n -го порядка и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей имеется n .

Иллюстрацией теоремы служит рис. 2.11. Плоскость m , проходящая вдоль оси 3, преобразует фигуру A в A' . Поворот вокруг оси 3 преобразует A в B и B , A' в B' и B' . Но каждая пара, B и B' или B и B' , связана между собой и отражением в плоскости симметрии, т. е. всего имеется три продольные плоскости m . Обозначения: $L_n n P$ или nm .

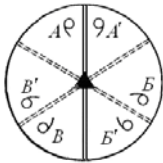


Рис. 2.11. К теореме 4

Теорема 5 (теорема Эйлера). Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечения.

Рис. 2.12 иллюстрирует эту теорему для случая, когда две оси 2 лежат в плоскости чертежа, пересекаясь под углом α : поворот вокруг первой оси приводит фигуру A в положение B , поворачивая ее с лицевой стороны «наизнанку», а поворот вокруг второй оси — в положение B , снова поворачивая фигуру «с изнанки на лицо». Конечный результат оказывается таким же, как и в случае пересечения двух плоскостей, хотя промежуточные

операции различны. Очевидно, фигуру B можно было бы получить также и поворотом фигуры A в плоскости чертежа на угол 2α вокруг оси симметрии, проходящей через точку пересечения заданных осей.

Теорема 6. Плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси 2-го порядка, перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе угла между плоскостями.

Рис. 2.13 иллюстрирует эту теорему для случая оси $\bar{4}$. Прежде всего заметим, что инверсионная ось $\bar{4}$ является одновременно простой осью симметрии 2, а по теореме 4, если задана одна плоскость симметрии вдоль оси 2, значит, неизбежно появляется и вторая плоскость симметрии.

С помощью оси $\bar{4}$ переводим фигуру из положения A через положение A' в положение B , а с помощью второй плоскости — из B в положение B' . Можно видеть, что фигура A связана с фигурой B также и поворотом вокруг оси 2-го порядка, проходящей по биссектрисе угла между плоскостями симметрии.

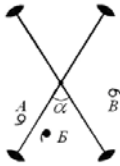


Рис. 2.12. К теореме 5

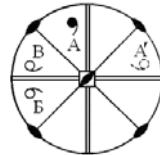


Рис. 2.13. К теореме 6

Действительно, это ось 2, а не плоскость m : фигура B повернута белой стороной, а фигура A — черной, т. е. произошел поворот с «лица наизнанку». Таким образом, от добавления продольной плоскости симметрии к оси 4 появились вторая продольная плоскость m и две оси 2. Полное сочетание элементов симметрии записывается как $L_4 2L_2 2P$, или $L_4 2L_2 2PC$, международный символ $\bar{4}2m$.

Аналогично, если добавить плоскость вдоль оси $\bar{6}$, получим сочетание $L_6^3L_2^3P$, или, что то же самое, $L_3^3L_2^4P$ (или $\bar{6}m2$).

2.4. Матричное описание симметрических преобразований

Введем две системы прямоугольных координат — старую и новую. Эти системы координат далее мы будем называть кристаллографическими. Старая система координат X, Y, Z неподвижна — в ней по определенным правилам устанавливается пространственная фигура. Новая система координат X', Y', Z' жестко связана с рассматриваемой фигурой и преобразуется вместе с ней. При этом начала координат старой и новой системы совпадают и при симметрических преобразованиях эта точка остается на месте. Поэтому такие преобразования называются точечными.

Прямоугольные системы координат, которые используются при анализе симметрических преобразований, могут быть правыми и левыми (рис. 2.14). Они различаются следующим образом. Надо вообразить человека, стоящего в начале координат, прислонившегося к оси Z . Если направо от него расположена ось X , а налево — ось Y , то такая система координат будет правой. Если же, наоборот, справа от него будет расположена ось Y , а слева — ось X , то такая система координат будет левой.



Рис. 2.14. Кристаллографические системы координат: а - левая, б - правая

Симметрические преобразования описываются косинусами углов между старыми и новыми осями координат. Введем сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \cos(X'X), & c_{21} &= \cos(Y'X), & c_{31} &= \cos(Z'X), \\ c_{12} &= \cos(X'Y), & c_{22} &= \cos(Y'Y), & c_{32} &= \cos(Z'Y), \\ c_{13} &= \cos(X'Z), & c_{23} &= \cos(Y'Z), & c_{33} &= \cos(Z'Z). \end{aligned} \quad (2.1)$$

На первом месте ставится индекс новой системы координат, а на втором — старой.

Точка с координатами x, y, z после преобразования симметрии займет новое положение с координатами x', y', z' . Такую операцию можно описать как преобразование системы координат XYZ в новую систему $X'Y'Z'$. Уравнения преобразования имеют вид:

$$\begin{aligned} x' &= c_{11}x + c_{12}y + c_{13}z, \\ y' &= c_{21}x + c_{22}y + c_{23}z, \\ z' &= c_{31}x + c_{32}y + c_{33}z, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) - косинусы углов между осями старой и новой систем координат; первый индекс относится к новым осям, второй - к старым, например c_{31} — косинус угла между осями Z' и X . Для девяти коэффициентов c_{ij} справедливы соотношения ортогональности

$$c_{ik}c_{jk} = 1 \text{ при } i = j, \quad c_{ik}c_{jk} = 0 \text{ при } i \neq j,$$

или в общем виде

$$c_{ik}c_{jk} = \delta_{ij},$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, определяемый как

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases}$$

Угол поворота осей координат считается положительным, если при наблюдении из положительного конца оси в на-

правлении к началу координат поворот от старой оси к новой происходит против часовой стрелки.

Систему уравнений (2.2) можно записать в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Матрица направляющих косинусов обладает следующими свойствами:

1. Сумма квадратов строк или столбцов равна единице.
2. Сумма произведений пар строк или столбцов равна нулю.
3. Детерминант матрицы:

$$\begin{aligned} |c_{ij}| &= c_{11}c_{22}c_{33} + c_{12}c_{23}c_{31} + c_{13}c_{21}c_{32} - c_{13}c_{22}c_{31} - \\ &- c_{11}c_{23}c_{32} - c_{12}c_{21}c_{33} = +1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

при переходе от правой к правой и от левой к левой систем координат;

$$\begin{aligned} |c_{ij}| &= c_{11}c_{22}c_{33} + c_{12}c_{23}c_{31} + c_{13}c_{21}c_{32} - c_{13}c_{22}c_{31} - \\ &- c_{11}c_{23}c_{32} - c_{12}c_{21}c_{33} = -1 \end{aligned} \quad (2.5)$$

при переходе от правой к левой системам координат и наоборот.

4. Любой элемент матрицы находится с помощью соотношения:

$$c_{ij} = (-1)^{i+j} A_{ij} |c_{ij}|, \quad (2.6)$$

где A_{ij} - дополнительный минор, получающийся при вычеркивании i столбца и j строки.

Рассмотрим, как изменяются координаты точки $M(x, y, z)$, если произвести отражение в зеркальной плоскости симметрии m , нормальной к оси OX . После отражения точка $M(x, y, z)$ пе-

рейдет в положение $M'(x', y', z')$, причем координата по оси X изменит знак, а координаты по Y и Z не изменятся, т.е.

$$x' = -x, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

Для удобства будем писать знак минус над буквой, т.е.

$$x' = \bar{x}, \quad y' = y, \quad z' = z.$$

Матрица направляющих косинусов отражения в плоскости симметрии m , нормальной к оси X , и определитель преобразования соответственно будут

$$C_{m \perp OX} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m \perp OX} = -1.$$

Аналогично для плоскости симметрии $m \perp OY$, новые координаты будут

$$x' = x, \quad y' = \bar{y}, \quad z' = z,$$

а матрица и определитель преобразования имеют вид

$$C_{m \perp OY} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m \perp OY} = -1;$$

для плоскости симметрии $m \perp OZ$,

$$x' = x, \quad y' = y, \quad z' = \bar{z},$$

$$C_{m \perp OZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad \Delta_{m \perp OZ} = -1.$$

Поворот на угол φ вокруг оси симметрии, совпадающей с осью OY , описывается уравнениями преобразования:

$$x' = x \cos \varphi + z \sin \varphi, \quad y' = y,$$

$$z' = -x \sin \varphi + z \cos \varphi.$$

Например, матрица поворота вокруг оси C , параллельной OY ,

$$C_{\parallel OY} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}.$$

Определитель преобразования $\Delta = \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = +1$.

Для поворотов на угол φ вокруг осей OX и OZ соответственно:

$$C_{\parallel OX} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

и

$$C_{\parallel OZ} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Во всех случаях $\Delta = +1$.

Преобразование в центре симметрии меняет знак всех трех координат любой точки:

$$x' = -x = \bar{x}, \quad y' = -y = \bar{y}, \quad z' = -z = \bar{z}.$$

Таким образом,

$$C_n^- = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad \Delta = -1.$$

Преобразование с помощью инверсионных осей симметрии можно рассчитать, произведя последовательно поворот вокруг оси симметрии и отражение в центре инверсии. Результат этого преобразования можно представить в виде перемножения двух матриц – матрицы поворота на угол φ и матрицы инверсии.

Например, матрицы преобразования инверсионной оси \bar{n} , параллельной координатным осям X, Y, Z , имеют вид:

$$\begin{array}{c} \text{оси } X \\ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos \varphi & \sin \varphi \\ 0 & -\sin \varphi & -\cos \varphi \end{pmatrix}, \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{оси } Y \\ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \sin \varphi & 0 & -\cos \varphi \end{pmatrix}, \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{оси } Z \\ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos \varphi & +\sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}. \end{array}$$

Таким образом, для конечных преобразований симметрии определитель преобразования может принимать лишь два значения: $\Delta = \pm 1$. При этом $\Delta = +1$ соответствует вращениям, а $\Delta = -1$ — отражениям в плоскости и точке. Вращения переводят геометрическую фигуру в совместимо равные положения, отражения — в зеркально равные.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Определить элементы симметрии плоской молекулы (рис.3.1).

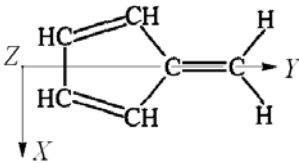


Рис.3.1. Выбор системы координат для заданной плоской молекулы

Решение

Введем систему координат: ось X направим вниз, ось Z – перпендикулярно рисунку. Плоскость, в которой лежит молекула, является для нее зеркальной плоскостью симметрии m_z . Операция симметрии m_z отражает молекулу и каждый атом в себя, меняя местами лицевую и обратную части атомов. Вторая плоскость симметрии m_x перпендикулярна плоскости m_z и параллельна координатной плоскости YZ . Операция симметрии m_x отражает верхнюю часть молекулы в нижнюю, а нижнюю – в верхнюю. По линии пересечения плоскостей m_z и m_x проходит поворотная ось второго порядка. Операция 2_y поворачивает молекулу на 180° вокруг этой оси, совмещая ее при этом с собой.

Задача 3.2. Дорисовать на проекции элементы симметрии, наличие которых вытекает из присутствующих элементов симметрии (рис. 3.2,а).

Решение

Возьмем на проекции исходную кристаллографическую точку A (кружочек). Подействуем на эту точку поворотной осью 2, получим точку B (крестик - «изнанка» кристаллографической точки).

Центр симметрии переведет точку A (кружочек) в положение A' (крестик), а точку B (крестик) – в B' (кружочек) (рис.3.2, б). Таким образом, мы видим, что относительно центра проекций лежат симметрично расположенные кристаллографические точки, т.е. между этими точками должна лежать плоскость зеркального отражения (рис.3.2, в).

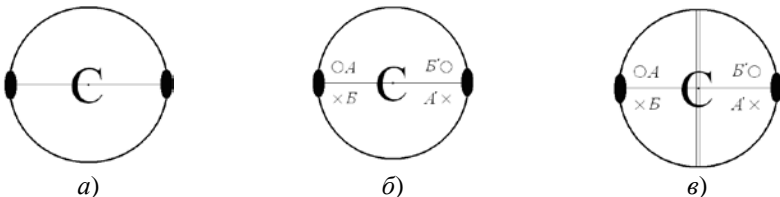


Рис.3.2. К задаче 3.2: а – исходная проекция; б – результат последовательного воздействия поворотной оси 2 и центра симметрии $\bar{1}$ на исходную кристаллографическую точку A ; в – конечный вид проекции.

Можно также воспользоваться теоремой 2 (*точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии*), из которой следует, что перпендикулярно поворотной оси 2 должна располагаться плоскость зеркального отражения.

Задача 3.3. Записать в матричной форме результаты последовательного действия операции $2_x \times \bar{1}$ и определить полученную операцию.

Решение

Для определения результата (R) последовательного действия операций $A \times B$ (сначала действует операцией B , затем A) надо найти их матричное произведение, то есть $R = A \times B$.

$$(2_x) \times (\bar{1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = m_x$$

Задача 3.4. Каким операциям симметрии соответствует

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

следующая матрица

Решение

В соответствии с условием задачи и выражениями (2.1) и (2.3) можно записать: $c_{11} = \cos(X'X) = \bar{1}$; $c_{22} = \cos(Y'Y) = 1$; $c_{33} = \cos(Z'Z) = \bar{1}$. Откуда углы между конечными (со штрихом) и исходными (без штриха) положениями координатных осей бу-

дуг соответственно равны: 180° – для $X'X$; 0° – для $Y'Y$; 180° – для $Z'Z$.

На рис.3.3 представлены исходные (сплошная линия) и конечные – после преобразования – (пунктир) положения координатных осей. Это преобразование соответствует повороту на 180° относительно оси Y , т.е. 2_y .

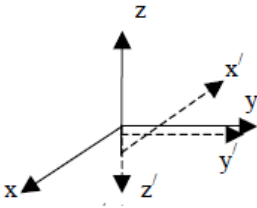


Рис.3.3. К задаче 3.4

Задача 3.5. Показать, что точка пересечения оси 2_z с плоскостью отражения m_z есть центр симметрии $\bar{1}$.

Решение

Запишем матрицы поворота вокруг оси 2_z , отражения в плоскости m_z , перпендикулярной к оси Z , и отражение в центре симметрии, совпадающем с началом координат:

$$(2_z) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (m_z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad (\bar{1}) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Запишем преобразование

$$(2_z) \times (m_z) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = (\bar{1}),$$

что и требовалось доказать.

Задача 3.6. Проверить матричным методом, будет ли выполняться соотношение

$$3_z \times 2_x = 2_x \times 3_z.$$

Решение

Запишем матрицы данных операций симметрии:

$$3_z \times 2_x = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

$$2_x \times 3_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

т.е. $3_z \times 2_x \neq 2_x \times 3_z$.

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Определить элементы симметрии плоских молекул, изображенных на рис.4.1.

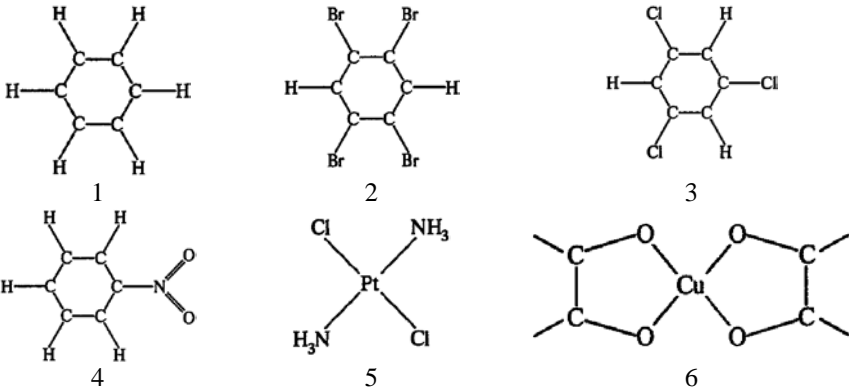


Рис.4.1. К задаче 4.1

Задача 4.2. Определить элементы симметрии объемных молекул, изображенных на рис.4.2. (Сечение молекулы на 2, 3 и 7 представляет квадрат, на 5, 6 и 8 – равносторонний треугольник, на 1 – все углы O-C-O составляют 120°).

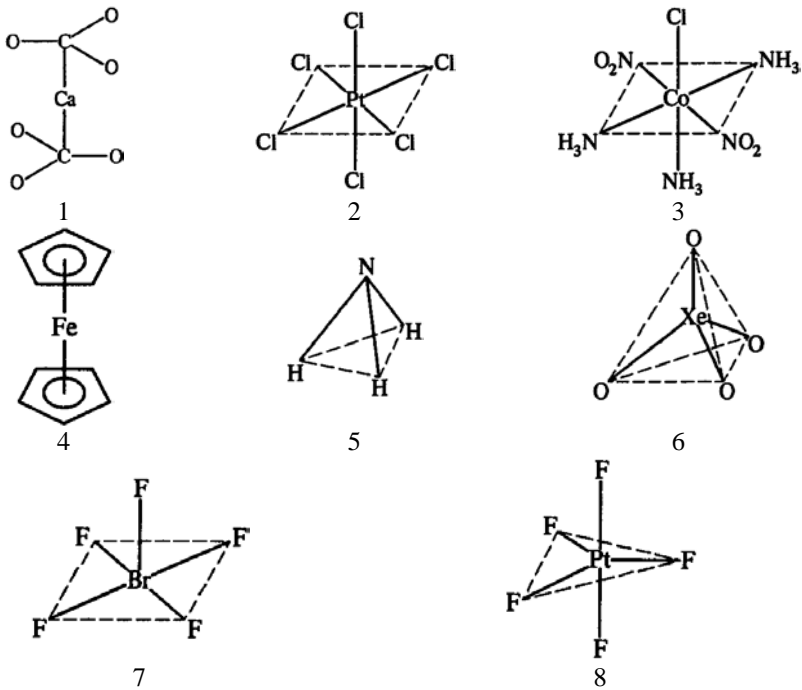


Рис.4.2. К задаче 4.2

Задача 4.3. Перечислите элементы симметрии многогранников, изображенных на рис.4.3.

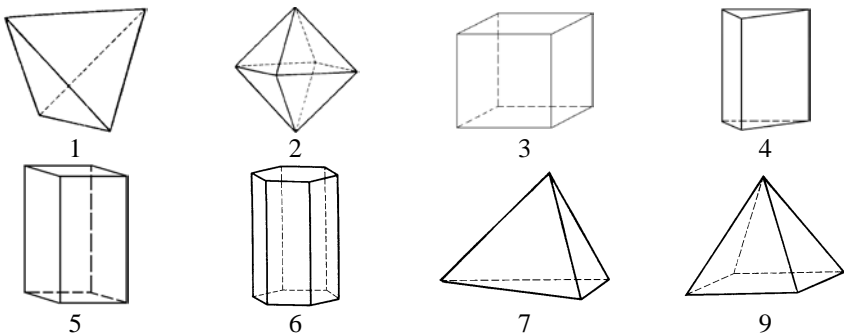


Рис.4.3. К задаче 4.3: 1 – тетраэдр, 2 – октаэдр, 3 – гексаэдр, 4 - тригональная призма, 5 – тетрагональная призма, 6 – гексагональная призма, 7 - тригональная пирамида, 8 – тетрагональная пирамида

Задача 4.4. Какие элементы симметрии эквивалентны сложным осям симметрии: 1) $\bar{3}$; 2) Λ_3 ; 3) $\bar{6}$; 4) Λ_6 ?

Задача 4.5. Показать эквивалентность зеркально-поворотной оси третьего порядка и инверсионной оси шестого порядка.

Задача 4.6. Показать эквивалентность зеркально-поворотной оси четвертого порядка и инверсионной оси четвертого порядка.

Задача 4.7. Показать эквивалентность зеркально-поворотной оси шестого порядка и инверсионной оси третьего порядка.

Задача 4.8. Дорисовать на проекции элементы симметрии, наличие которых вытекает из присутствующих элементов симметрии:

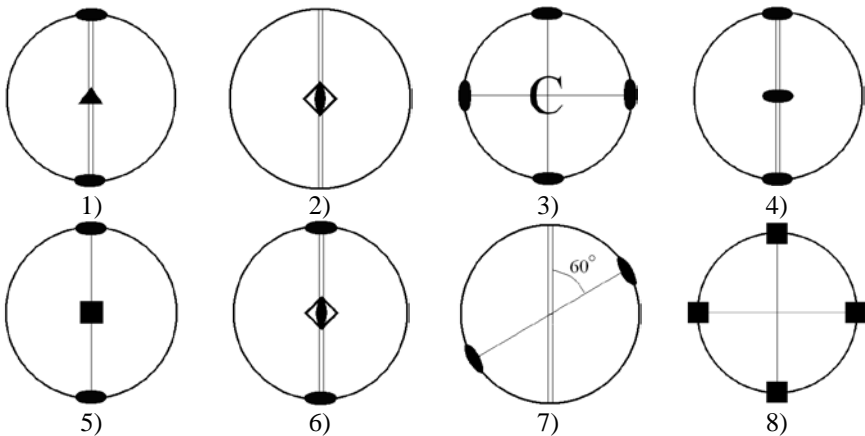


Рис.4.4. К задаче 4.8

Задача 4.9. Показать, что две перпендикулярные плоскости отражения приводят к повороту вокруг оси 2, лежащей в обеих плоскостях.

Задача 4.10. Показать, что:

а) точка пересечения с плоскостью отражения m есть центр симметрии $\bar{1}$;

б) если в плоскости отражения m лежит центр симметрии $\bar{1}$, то линия, проходящая через $\bar{1}$ перпендикулярно m , есть ось 2;

в) если на оси 2 лежит $\bar{1}$, то появится m , проходящая через $\bar{1}$ перпендикулярно 2.

Задача 4.11. Записать в матричной форме результаты последовательного действия операций: а) $6_z \times m_x$, б) $2_x \times 3_{111} \times m_z$, в) $2_x \times m_z \times 3_{111}$, г) $3_z \times m_x$, д) $m_x \times 3_z$ и определить полученные операции.

Задача 4.12. Каким операциям симметрии соответствуют следующие матрицы:

$$\begin{aligned}
 & \text{а) } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 \end{pmatrix}, \text{ б) } \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ в) } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\
 & \text{г) } \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ д) } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Задача 4.13. Изобразить графически взаиморасположение осей исходной координатной системы и осей после преобразования точечными операциями, имеющие в матричной записи вид:

$$\text{а) } \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ б) } \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\begin{array}{l}
 \text{в)} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{з)} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \\
 \text{д)} \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{е)} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.
 \end{array}$$

Задача 4.14. Показать, что две перпендикулярные плоскости отражения приводят к повороту вокруг оси 2, лежащей в обеих плоскостях.

Задача 4.15. Пусть в кристалле возможны следующие операции:

- 1) поворот вокруг оси 6_z , совпадающий с осью z ;
- 2) поворот вокруг оси 2_x , совпадающий с осью x ;
- 3) отражение в начале координат, как в центре симметрии

$\bar{1}$.

Определить результирующую операцию при последовательном выполнении:

- а) 1, затем 2, затем 3; б) 1, затем 3, затем 2; в) 2, затем 1, затем 3;
- г) 2, затем 3, затем 1; д) 3, затем 1, затем 2; е) 3, затем 2, затем 1.

Задача 4.16. Проверить, будут ли выполняться соотношения:

- 1) $2_x \times 2_y = 2_y \times 2_x$; 2) $m_x \times m_y = m_y \times m_x$;
- 3) $2_z \times m_z = m_z \times 2_z$; 4) $3_z^1 \times m_z = m_z \times 3_z^1$;
- 5) $6_z^1 \times \bar{1} = \bar{1} \times 6_z^1$; 6) $\bar{6}_z^{-1} \times m_y = m_y \times \bar{6}_z^{-1}$.

5. Контрольные вопросы

1. Что такое симметрическое преобразование?
2. Что такое кристаллографическая точка?

3. Что называется элементом симметрии.
4. Дайте определение плоскости симметрии.
5. Сколько плоскостей симметрии можно провести в кубе?
6. Дайте определение поворотной оси симметрии.
7. Сколько поворотных осей симметрии и каких можно провести в кубе?
8. Дайте определение центра симметрии. Изобразите графически действие центра симметрии на кристаллографическую точку?
9. Что такое инверсионная ось симметрии?
10. Изобразите на гномостереографической проекции действие инверсионных осей второго, третьего, четвертого и шестого порядков.
11. Что такое зеркально-поворотная ось? Какое соответствие существует между инверсионными и зеркально-поворотными осями?
12. Приведите графические и буквенные обозначения элементов симметрии конечных фигур.
13. Доказать, что линия пересечения двух плоскостей симметрии под углом α есть ось симметрии порядка $n = 360/2\alpha$.
14. Показать, что точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.
15. Показать, что если есть ось симметрии порядка 3 и перпендикулярно этой оси проходит ось 2, то всего имеется 3 оси 2-го порядка, перпендикулярных оси n -го порядка.
16. Показать, что если есть ось симметрии 3-го порядка и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей будет 3.
17. Доказать теорему Эйлера на примере для осей 2-го порядка.

18. Показать, что плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси 2-го порядка, перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе угла между плоскостями.

19. Записать матрицу симметрических преобразований в декартовой системе координат.

20. Записать матрицу преобразований в центре симметрии.

6. Задание для выполнения

В соответствии с вариантом (табл.6.1) выполнить следующие задания:

1. Перечислите элементы симметрии многогранников. Показать на чертеже расположение элементов симметрии в фигуре.

2. Дорисовать на проекции элементы симметрии, наличие которых вытекает из присутствующих элементов симметрии

3. Записать матрицу преобразования операции симметрии в кристаллографической системе координат.

4. Какие координаты получит точка с координатами x , y , z после действия операции симметрии.

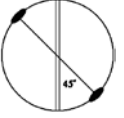
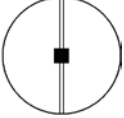
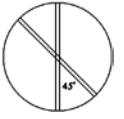
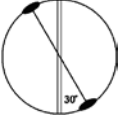
5. Найти матрицу симметричного преобразования, эквивалентную последовательному действию двух операций симметрии и определить, какой операции она соответствует.

6. Проверить, будут ли выполняться соотношения.

Таблица 6.1

Вариант	Номер задания					
	1	2	3	4	5	6
1	Косоугольный параллелепипед		m_{xy}	m_y	$\bar{4}_z \times 2_x$	$2_x \times 2_y =$ $= 2_y \times 2_x$

2	Прямой параллелепипед		m_{zy}	2_z	$3_z^1 \times m_z$	$m_x \times m_y =$ $= m_y \times m_x$
3	Прямоугольный параллелепипед		m_{zx}	2_{xz}	$3_z^1 \times m_x$	$2_z \times m_z =$ $= m_z \times 2_z$
4	Тригональная пирамида		m_{xy}^-	2_{yz}	$3_z^1 \times 2_y$	$3_z^1 \times m_z =$ $= m_z \times 3_z^1$
5	Тетрагональная пирамида		3_{xyz}^1	4_x^1	$6_z^1 \times m_z$	$6_z^1 \times \bar{1} =$ $= \bar{1} \times 6_z^1$
6	Тригональная призма		$3_{xyz}^1^-$	4_y^1	$6_z^1 \times m_y$	$2_x \times 2_{xy} =$ $= 2_{xy} \times 2_x$
7	Тетрагональная призма		$3_{xyz}^1^-$	4_z^1	$6_z^1 \times 2_x$	$m_x \times m_{xy} =$ $= m_{xy} \times m_x$
8	Тригональная дипирамида		4_z^{-1}	3_{xyz}^1	$6_z^1 \times \bar{1}$	$\bar{6}_z^{-1} \times m_y =$ $= m_y \times \bar{6}_z^{-1}$
9	Тетрагональная дипирамида		4_z^{-1}	6_z^{-1}	$3_{xyz}^1 \times m_x$	$4_x^1 \times 4_y^1 =$ $= 4_y^1 \times 4_x^1$
10	Куб		4_z^{-1}	3_z^{-1}	$3_{xyz}^1 \times 2_y$	$3_{xyz}^1 \times 2_x =$ $= 2_x \times 3_{xyz}^1$
11	Октаэдр		4_z^1	6_z^{-1}	$3_{xyz}^1 \times m_{xy}$	$2_x \times m_{xy} =$ $= m_{xy} \times 2_x$

12	Правильный тетраэдр		6_z^{-1}	3_z^{-1}	$4_x^1 \times 2_{xy}$	$6_z^1 \times 2_x =$ $= 2_x \times 6_z^1$
13	Тетрагональный тетраэдр		6_z^1	4_z^{-1}	$4_x^1 \times 3_{xyz}$	$2_x \times m_{xy}^- =$ $= m_{xy}^- \times 2_x$
14	Ромбический тетраэдр		6_z^{-1}	4_z^{-1}	$4_z^1 \times m_{xz}$	$3_{xyz}^1 \times 2_x =$ $= 2_x \times 3_{xyz}^1$
15	Ромбоэдр		6_z^{-1}	4_z^1	$m_x \times m_{xy}$	$3_z^1 \times m_y =$ $= m_y \times 3_z^1$

Тема 4. Точечные группы (классы) симметрии кристаллов

1. Цель занятия

Овладеть практическими приемами построения и обозначения точечных групп кристалла и решение типовых задач.

2. Теоретическая часть

2.1. Понятие о точечной группе (классе) симметрии

Пусть имеется множество G однотипных (т. е. имеющих общие характерные признаки) элементов

$$G = \{g_1, g_2, \dots, g_k, \dots\}. \quad (2.1)$$

Элементами множества G могут быть различные математические объекты: числа, матрицы, преобразования пространства, операторы и т.д.

Для каждой упорядоченной пары из этого множества ставится в соответствие по некоторому правилу единственный элемент из этого же множества G . Операция называется «умножением» и обозначается знаком «*». Смысл термина «умножение» должен быть объяснен в каждом конкретном случае и может не иметь ничего общего с обычным умножением.

Так, если элементы g_i и g_k принадлежат множеству G ($g_i, g_k \in G$), то и поставленный им в соответствие элемент g_m также принадлежит множеству G , т. е.

$$g_i * g_k = g_m, \quad (2.2)$$

При этом обычно говорят, что множество G замкнуто относительно заданной операции умножения.

Рассмотрим пример определения операции «умножения» для вращения правильного треугольника против часовой стрелки вокруг оси, проходящей через его центр O (рис.2.1).

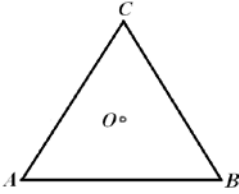


Рис. 2.1. К определению операции «умножения» при вращении правильного треугольника

Будем считать два поворота совпадающими, если они отличаются друг от друга на целое число полных оборотов (т.е. на целочисленное кратное 360°), так как поворот на целочисленное кратное 360° ставит каждую вершину на ее первоначальное место (нулевой поворот). Очевидно, что из всех возможных поворотов треугольника лишь три поворота переводят треугольник в себя, а именно: повороты на 120° , 240° и нулевой поворот. Первый поворот переводит вершину A в вершину B , вершину B в вершину C , вершину C в вершину A (перемещает вершины в циклическом порядке A, B, C). Второй поворот перемещает A в C , B в A , C в B (перемещает в циклическом порядке A, C, B).

Теперь введем определение для умножения операций поворота. *Умножить два поворота – это значит последовательно произвести их один за другим.* Таким образом, поворот на 120° , умноженный с самим собой, дает поворот на 240° , умноженный с поворотом на 240° дает поворот на 360° , т.е. нулевой поворот. Два поворота на 240° дают поворот на $480^\circ = 360^\circ + 120^\circ$, т.е. их произведение есть поворот на 120° .

Если нулевой поворот обозначить a_0 , поворот на 120° через a_1 , поворот на 240° через a_2 , то получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 a_0 * a_0 &= a_0, & a_0 * a_1 &= a_1 * a_0 = a_1, \\
 a_0 * a_2 &= a_2 * a_0 = a_2, & a_1 * a_1 &= a_2, \\
 a_1 * a_2 &= a_2 * a_1 = a_0, & a_2 * a_2 &= a_1.
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Множество G называется группой, если для его элементов умножения выполняются следующие условия:

1. Умножение ассоциативно, т. е.

$$(g_i * g_k) * g_m = g_i * (g_k * g_m). \quad (2.4)$$

2. Среди элементов g_i множества G есть элемент $e \in G$ такой, что

$$g_i * e = e * g_i = g_i. \quad (2.5)$$

Элемент e (I) называется единичным (тождественным, нейтральным) элементом группы G .

3. Для каждого элемента g_i можно найти элемент, обозначаемый обычно через g_i^{-1} , принадлежащий тому же множеству G , такой, что

$$g_i^{-1} * g_i = g_i * g_i^{-1} = e. \quad (2.6)$$

Элемент g_i^{-1} называется элементом, обратным элементу g_i .

Перечисленные свойства множества G , определяющие его как группу, называются групповыми аксиомами.

Покажем, что совокупность всех симметрических преобразований любой пространственной фигуры образует группу в математическом смысле. Для того чтобы множество операций симметрии образовывало группу, должны выполняться следующие законы:

1. Произведение двух симметрических преобразований пространственной фигуры является симметричным преобразованием той же фигуры.

2. Справедлив сочетательный закон — в тройном произведении симметрические преобразования можно менять местами.

3. Существует единичное симметрическое преобразование, такое, что произведение его на любое симметрическое преобразование данной пространственной фигуры равно этому симметрическому преобразованию.

4. Для каждого симметрического преобразования пространственной фигуры существует обратное симметрическое

преобразование, такое, что их произведение равно единичному преобразованию.

Возьмем для простоты пространственную геометрическую фигуру — прямоугольную пирамиду (рис. 2.2) и проверим на ней, подчиняются ли ее симметрические преобразования групповым законам.

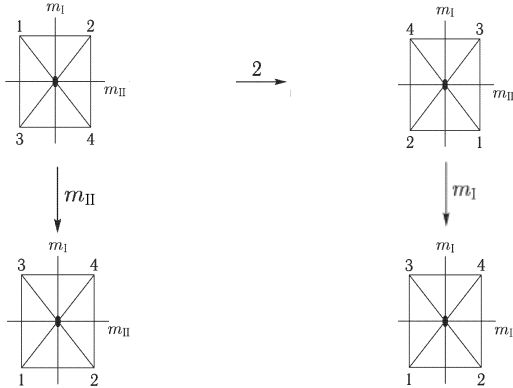


Рис. 2.2. Симметрические преобразования группы $mm2$, иллюстрирующие выполнение групповых законов (прямоугольная пирамида, спроецированная на плоскость рисунка)

Симметрия этой фигуры характеризуется следующими преобразованиями: отождествлением, поворотом на 180° и двумя отражениями в плоскостях m_I и m_{II} . Для удобства пронумеруем углы пирамиды, как показано выше.

Проверим первый признак группы и произведем последовательно две операции: поворот на 180° и отражение в плоскости m_I . Произведение этих двух операций эквивалентно отражению в плоскости m_{II} , а это симметрическое преобразование принадлежит к той же группе.

2.2. Таблица Кейли

Одним из способов описания конечной группы является ее представление в виде таблицы умножения (*таблица* или *квад-*

рат Кейли). Чтобы получить квадрат Кейли для группы, строят квадратную таблицу, в первой строке и первом столбце которой записываются все элементы группового множества. На пересечении каждой строки и столбца записывается элемент группы, являющийся результатом умножения соответствующих элементов, находящихся в первой строке и первом столбце. Для вышеприведенной группы m_2 таблица Кейли (2.7) выглядит следующим образом:

m_2	e	2	m_I	m_{II}
e	e	2	m_I	m_{II}
2	2	e	m_{II}	m_I
m_I	m_I	m_{II}	e	2
m_{II}	m_{II}	m_I	2	e

(2.7)

Таблица Кейли обладает рядом важных свойств:

1. Ни в одной строке (или столбце) не содержится повторяющихся элементов.
2. Любая из строк является некоторой перестановкой верхней строки.
3. Нейтральный элемент расположен симметрично относительно главной диагонали.

Легко проверить и другие законы группового действия. За единичный элемент группы симметрических преобразований можно выбрать любой из них, а за обратный элемент — любое симметрическое преобразование в обратном направлении.

2.3. Свойства точечных групп

Итак, симметрические преобразования пространственных фигур образуют группы. Эти группы называют *точечными* - группами симметрии, потому что при всех преобразованиях остается неподвижной одна точка в начале координат.

Число различных операций симметрии (количество элементов группы), входящих в группу, называется *порядком группы*. Например, для группы 6 число операции симметрии равно 6: $1, 6_z^1, 6_z^2, 6_z^3, 6_z^4, 6_z^5$ или в условных обозначениях $6\{1, 6_z^1, 6_z^2, 6_z^3, 6_z^4, 6_z^5\}$; для группы $2/m - 4$: $1, 2_z, m_z, \bar{1}$ или $2/m\{1, 2_z, m_z, \bar{1}\}$ и т.д. Группа называется *конечной*, если число ее элементов конечно.

Структура группы определяется заданием результата «умножения» каждой упорядоченной пары элементов либо путем перечисления, либо же путем указания функционального закона, без какой бы то ни было конкретизации природы элементов.

В общем случае элементы группы могут не *коммутировать*, например, $3_z 2_x \neq 2_x 3_z$, поэтому порядок записи произведения должен быть четко определен. Из аксиом группы видно, что единичный элемент 1 (e) коммутирует со всеми элементами группы.

В том случае, когда элементы группы коммутируют, группа называется *абелевой*; в этом случае таблица Кейли должна быть симметричной относительно главной диагонали. Например, группы $mm2, 222, 2/m$ являются абелевыми:

222	1	2_x	2_y	2_z
1	1	2_x	2_y	2_z
2_x	2_x	1	2_z	2_y
2_y	2_y	2_z	1	2_x
2_z	2_z	2_y	2_x	1

$2/m$	1	2_y	m_y	$\bar{1}$
1	1	2_y	m_y	$\bar{1}$
2_y	2_y	1	$\bar{1}$	m_y
m_y	m_y	$\bar{1}$	1	2_y
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m_y	2_y	1

Если все элементы группы могут быть получены как степени единственного элемента (например, для группы 6: $6_z^1 * 6_z^1 = 6_z^2, 6_z^1 * 6_z^2 = 6_z^3, 6_z^1 * 6_z^3 = 6_z^4, 6_z^1 * 6_z^4 = 6_z^5, 6_z^1 * 6_z^5 = 6_z^6 = 1$), то такая группа называется *циклической*.

Элемент группы или несколько элементов (если группа не циклическая), при помощи которых можно путем умножения получить все элементы группы, называются *производящими элементами* или *генераторами*.

Когда порядок группы велик, задание ее свойств при помощи таблицы Кейли оказывается слишком громоздким, и в этом случае более целесообразно описывать структуру при помощи множества производящих элементов (*генераторов*) и множества определяющих соотношений, которые показывают, как получить нейтральный элемент из генераторов и их произведений. Например, для группы 222 генераторами являются $2_z, 2_x$; для группы $mmm - 2_z, 2_x, \bar{1}$.

В некоторых случаях, часть операций, входящих в группу, сама по себе составляет группу (меньшего порядка, чем исходная). Эта группа по отношению к исходной называется *подгруппой*, исходная по отношению к ней – *надгруппой*. Так у группы $2/m$ три подгруппы: $2\{1, 2_y\}$, $m\{1, m_y\}$ и $\bar{1}\{\bar{1}, 1\}$; у группы 32 – четыре: $3\{1, 3_z, 3_z^2\}$, $2\{1, 2_x\}$, $2\{1, 2_y\}$, $2\{1, 2_z\}$.

Тот факт, что группа $\bar{1}$ - подгруппа группы $2/m$, обозначается $\bar{1} \subset 2/m$. Группа 1, состоящая из единственной операции 1, - подгруппа любой группы, поэтому ее часто называют *тривиальной подгруппой* и опускают при перечислении подгрупп.

Отношение порядка группы к порядку подгруппы называется *индексом подгруппы*; так по отношению к группе 32 группа 3 оказывается подгруппой индекса 2, а группа 2 – подгруппой индекса 3; по отношению к группе $2/m$ группы 2, m и $\bar{1}$ - подгруппы индекса 2.

Точечные группы, кроме свойств, перечисленных в аксиомах, могут иметь многие другие свойства: могут быть центросимметричными и ацентричными, голоэдрическими и мероэдрическими и т.д.

Кристаллографически различные точечные группы могут быть абстрактно одинаковыми, т.е. иметь одинаковые таблицы умножения. Такие точечные группы называются *изоморфными*. Всем кристаллографически различным, но изоморфным между собой группам соответствует одна и та же абстрактная группа; например, коммутативные группы $2/m$, 222 и $mm2$.

2.4. Правила записи точечных групп симметрии

Для обозначения кристаллографических классов (точечных групп) симметрии применяются символы, основанные на теоремах об умножении операций симметрии. Существуют несколько систем обозначений точечных групп: международная система (Германа-Могена), Шенфлиса, Бравэ.

В международной системе обозначений Германа-Могена сначала записывают число, обозначающее порядок главной оси симметрии n (1, 2, 3, 4, 6), затем пишут символы m или 2 столько раз, сколько плоскостей или осей 2 существует наряду с главной осью симметрии. Если плоскость симметрии перпендикулярна главной оси, то перед ее символом m ставят косую черту, если она параллельна, то черту не ставят, или записывают в виде дроби. Символом \bar{n} обозначают инверсионно-поворотную ось.

Например, запись nm обозначает группу с одной осью n -го порядка и n плоскостями симметрии, проходящих вдоль нее;

$\frac{n}{m}$ или n/m – группу, которой отвечает ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии; $n2$ – группу с осью симметрии n -го порядка и n осями 2 -го порядка, ей пер-

пендикулярных; $\frac{n}{m}$ или n/m — группу с осью симметрии n -го порядка и плоскостями m , параллельными и перпендикулярными ей (n и \bar{n} могут иметь значения 1, 2, 3, 4, 6).

В системе Германа-Могена обозначений элементов симметрии указывается минимальное число элементов, достаточное

для определения точечной группы симметрии – пишутся только порождающие элементы симметрии – плоскости или оси. Максимальное число позиций в обозначении группы – 3, каждая из них занята неэквивалентными особыми элементами.

При записи или чтении международного символа необходимо соблюдать правила кристаллографической установки и порядок записи: смысл цифры или буквы, обозначающей элемент симметрии, зависит от того, на какой позиции в символе она поставлена.

В международной символике различают «координатные» элементы симметрии, проходящие вдоль координатных плоскостей, и «диагональные» - по биссектрисам углов между ними.

В низшей категории элементы симметрии расположены следующим образом: особое направление по оси X – на 1-м месте, особое направление по оси Y – на 2-м месте, особое направление по оси Z – на 3-м месте .

В моноклинной сингонии одно особое направление, поэтому будет занята одна позиция. Чтобы показать, как ориентирован кристалл, по двум другим позициям следует расположить оси первого порядка 1.

В триклинной сингонии нет особых направлений, в обозначении группы один символ: поворотная или инверсионная ось первого порядка.

В группах средней категории на первом месте располагается символ, обозначающий особое направление – ось высшего порядка: 3, 4, 6; на втором – побочное координатное направление, совпадающее с осями X и Y ; на третьем – особое направление, образующее с побочными координатными направлениями угол $\alpha/2$, где α – элементарный угол поворота главной оси.

В группах высшей категории обязательно наличие четырех осей 3-го порядка и символ этих осей 3 записывается на второй позиции, на первой указывается символ особых координатных направлений, на третьей – символ особых диагональных направлений.

В символике Бравэ приняты следующие обозначения: плоскость симметрии P , центр симметрии C , оси симметрии L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 , инверсионные оси симметрии L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 или $L_{i1}, L_{i2}, L_{i3}, L_{i4}, L_{i6}$.

В формуле класса симметрии выписываются подряд все элементы симметрии — сначала оси, начиная с высших порядков, затем плоскости, затем центр. Так, например, символ L_67PC означает: одна ось L_6 , 7 плоскостей симметрии, центр симметрии. По теореме 4 вдоль оси L_6 может проходить лишь шесть плоскостей, значит, седьмая плоскость симметрии должна отличаться по расположению от остальных шести; наличие центра симметрии C ($\bar{1}$) показывает согласно теореме 2, что эта плоскость перпендикулярна к оси L_6 (6). Аналогично читаются остальные формулы симметрии.

Наглядная и простая символика Бравэ не является общепринятой в связи с тем, что она громоздка, не привязана к системе координат, не описывает всех особенностей симметричных преобразований (правые или левые повороты и др.)

В символике Шенфлиса применяются следующие обозначения: C_n — одна ось симметрии порядка n ; D_n — одна ось симметрии порядка n и n осей 2, перпендикулярных к ней. Единственная ось всегда считается вертикальной, т. е. осью Z . Если осей несколько, то вертикальной считается ось высшего порядка.

Индексы v, h и d обозначают плоскости симметрии, добавленные к вертикальной оси, соответственно: v — вертикальные, h — горизонтальные, d — диагональные. Если имеются оба типа плоскостей, в символ вставляются только координатные.

Буква T означает совокупность осей симметрии кубического тетраэдра, O — совокупность осей симметрии кубического октаэдра.

Таким образом, C_n — одна вертикальная полярная ось порядка n , C_{nv} — одна вертикальная полярная ось порядка n и n

плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее, C_{nh} — одна ось n и плоскость симметрии, перпендикулярная к ней, D_n — одна вертикальная ось порядка n и n осей 2, перпендикулярных к ней, D_{nh} — одна вертикальная ось порядка n , плоскость симметрии к ней перпендикулярная и n осей симметрии 2, а также те плоскости симметрии, которые порождаются при пересечении этих элементов, например, $D_{4h} = 4/mmm$; S_n — одна вертикальная зеркально-поворотная ось порядка n (иногда применяют знак C_{ni} , где i — знак инверсионной оси: S ($S_{(1)}$) = $\bar{2}$, $S_2 = C_i = \bar{1}$, $S_3 = C_{3h} = \bar{6}$, $S_4 = \bar{4}$, $S_6 = C_{3i} = \bar{3}$), S_n^- — одна вертикальная инверсионная ось порядка n ; $V = D_2$ — сочетание трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка, $V_h = D_{2h}$ — три взаимно перпендикулярные, оси 2 и плоскости, перпендикулярные к каждой из этих осей; $V_d = D_{2d}$ — три взаимно перпендикулярные оси 2 и диагональные плоскости; T — оси симметрии тетраэдра, T_d — оси симметрии тетраэдра и диагональные плоскости, T_h — оси симметрии тетраэдра и координатные плоскости; O — оси симметрии октаэдра, O_h — оси симметрии октаэдра и координатные плоскости.

2.5. Вывод точечных групп симметрии

Установлено, что возможны 32 комбинации различных группировок элементов симметрии или 32 кристаллографических класса или вида симметрии. Данные 32 класса симметрии были сначала выведены математическим путем в 1830 году И.Гесселем, а затем независимо от него в 1867 году русским академиком А.В.Гадолиным.

Для вывода 32 классов симметрии необходимо рассмотреть все возможные сочетания кристаллографических элементов симметрии, пересекающихся в одной точке. Для этого выбирается исходный порождающий элемент симметрии и к нему добавляются поочередно все остальные элементы симметрии в качестве порождающих.

Рассмотрим кристаллы, имеющие особенные направления т.е., относящиеся к низшей и средней категориям. Выберем в качестве порождающего элемента симметрии ось симметрии, проходящую вдоль особенного направления, и будем добавлять к ней другие элементы симметрии (рис.2.3).

Плоскости симметрии могут проходить лишь вдоль выбранной оси или перпендикулярно к ней, так как при другом расположении ось симметрии, отразившись в плоскости симметрии, повторится, т.е. не будет единственной. По этой же причине оси 2 могут быть только перпендикулярны к выбранной оси. Центр симметрии может располагаться только на выбранной оси. Поэтому никаких сочетаний, кроме представленных на рис.2.3 в кристаллах низшей и средней категорий быть не может.

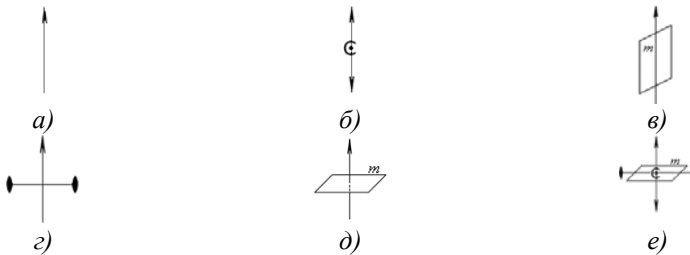


Рис. 2.3. Порождающие комбинации элементов симметрии в средней и низшей категории

Примем за начальную порождающую комбинацию простую ось симметрии (рис.2.3, а), получаем 5 примитивных классов симметрии:

Символика	Браве	L_1	L_2	L_3	L_4	L_6
	Шенфлиса	C_1	C_2	C_3	C_4	C_6
	Германа-Могена	1	2	3	4	6
Стереографическая проекция						

К оси симметрии добавляем центр симметрии (рис.2.3, б). В случае осей четного порядка это приводит к формированию плоскости симметрии, перпендикулярной оси. В случае оси нечетного порядка эквивалентно действию инверсионной оси. При этом получаем 5 *центральных* классов симметрии:

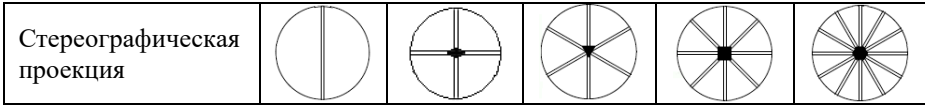
Символика	Браве	C	L_2PC	L_3C	L_4PC	L_6PC
	Шенфлиса	C_i	C_{2h}	C_{3i}	C_{4h}	C_{6h}
	Германа-Могена	$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	$4/m$	$6/m$
Стереорафическая проекция						

Комбинируя поворотную ось и перпендикулярную к ней ось симметрии 2-го порядка (рис.2.3, г) получаем 5 *аксиальных* классов:

Символика	Браве	L_2	$3L_2$	L_33L_2	L_44L_2	L_66L_2
	Шенфлиса	C_2	D_2	D_3	D_4	D_6
	Германа-Могена	2	222	32	422	622
Стереорафическая проекция						

Добавляя к порождающей оси симметрии проходящую через нее плоскость симметрии (рис.2.3, в), получаем 5 *планальных* класса:

Символика	Браве	P	L_22P	L_33P	L_44P	L_66P
	Шенфлиса	C_s	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}
	Германа-Могена	m	$mm2$	$3m$	$4mm$	$6mm$



Если к порождающей оси симметрии добавить центр, ось 2 и продольную плоскость (рис.2.3, e), то получим 5 *планаксиальных* класса:

Символика	Браве	L_2PC	$3L_23PC$	L_33L_23PC	L_44L_25PC	L_66L_27PC
	Шенфлиса	C_{2h}	$D_{2h}=V_h$	D_{3d}	D_{4h}	D_{6h}
	Германа-Могена	$2/m$	mmm	$\bar{3}m$	$4/mmm$	$6/mmm$
Стереографическая проекция						

Совмещая единичное направление с осью инверсии, получаем 5 *инверсионно-примитивных* класса:

Символика	Браве	C	P	L_3C	L_{4i}	L_3P
	Шенфлиса	$C_i=S_2$	$C_s=C_{1h}$	$C_{3i}=S_6$	S_4	C_{3h}
	Германа-Могена	$\bar{1}$	$\bar{2} \equiv m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Стереографическая проекция						

Если к порождающей инверсионной оси добавить плоскости симметрии, проходящие вдоль оси, то получаем 4 *инверсионно-планальных* класса:

Символика	Браве	$3L_23PC$	L_33L_23PC	L_42L_22P	$L_33 L_24P$
	Шенфлиса	$D_{2h}=V_h$	D_{3d}	D_{2d}	D_{3h}
	Германа-Могена	mmm	$\bar{3}m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}m2$
Стереографическая проекция					

Примечание. В таблицах выделены группы или полученные ранее, или которые относят к другим классам симметрии.

Добавление других элементов симметрии приводит к одной из уже имеющихся комбинаций.

В кристаллах высшей категории нет особенных направлений и может быть несколько осей симметрии порядка более 2, пересекающихся в одной точке. Можно показать, что в этих кристаллах возможны два сочетания осей симметрии: 4, 3, 2 и 3, 3, 2, которые соответствуют осям симметрии октаэдра (или куба) и осям симметрии тетраэдра (рис.2.4).



Рис. 2.4. Возможные сочетания осей симметрии в кристаллах высшей категории: *a* – октаэдра или куба; *б* – тетраэдра

Соответственно получаем два класса симметрии кубической сингонии: *примитивный* (оси симметрии тетраэдра), *аксиальный* (оси симметрии тетраэдра или куба).

Класс симметрии		Примитивный	Центральный	Аксиальный	Планный	Планаксиальный
Символика	Браве	$4L_33L_2$	$4L_33L_23PC$	$3L_44L_36L_2$	$3L_44L_36P$	$3L_44L_36L_2$ $9PC$
	Шенфлиса	T	T_h	O	T_d	O_h
	Германова-Могена	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
Сtereографическая проекция						

Добавляя к системе осей группы тетраэдра центр симметрии, получаем *центральный* класс симметрии.

Добавляя к системе осей группы тетраэдра плоскости симметрии, проходящие через одну ось симметрии 2-го порядка и две оси 3-го порядка, получим *планальный* класс.

Аксиальный класс получаем, добавляя к системе осей группы тетраэдра оси симметрии 2-го порядка, перпендикулярные осям симметрии 3-го порядка, при этом ранее существовавшие оси 2-го порядка становятся осями симметрии 4-го порядка.

Планаксиальный класс получаем, добавляя к системе осей группы октаэдра центр симметрии.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Построить группу, приняв за генераторы матрицы

$$A = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

а в качестве групповой операции – операцию умножения матриц. Найти все ее подгруппы, построить квадрат Кейли.

Решение

Решение подобных задач начинают с построения таблицы умножения группы – ее квадрата Кейли. Подготовим заготовку квадрата Кейли и запишем данные в условии задачи генераторы, а также единичный элемент в соответствующих ячейках первой строки и первого столбца:

	e	A	B		
e					
A					
B					

--	--	--	--	--	--

Построение группы удобно начинать с построения циклических подгрупп, порожденных каждым генератором. Матрица A порождает циклическую подгруппу второго порядка с групповым множеством $\{A, e\}$, матрица B – циклическую подгруппу также второго порядка $\{B, e\}$. В этом легко убедиться, умножая матрицы A и B на себя:

$$A \times A = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = e$$

$$B \times B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = e$$

С учетом вышеизложенного получим следующий фрагмент квадрата Кейли:

	e	A	B		
e	e	A	B		
A	A	e			
B	B		e		

Находим произведение

$$A \times B = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Полученная матрица представляет собой новый элемент группы, который обозначим C . Таким образом,

$$A \times B = C$$

Аналогично получаем

$$B \times A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C$$

Перемножая соответствующие матрицы, можно получить:

$$A \times C = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = B$$

Можно показать, что $A \times C = C \times A = B$, $C \times C = e$.

В результате квадрат Кейли для заданной группы принимает следующий вид:

	e	A	B	C
e	e	A	B	C
A	A	e	C	B
B	B	C	e	A
C	C	B	A	e

Мы получили конечную группу четвертого порядка. Кроме тривиальной подгруппы, состоящей из одного единичного элемента, полученная группа содержит две циклические подгруппы второго порядка.

Задача 3.2. К множеству операций симметрии m_x , m_y , m_z , 2_x , 2_y , 2_z добавить операции симметрии, которые сделают его группой.

Решение

Перемножив попарно операции симметрии заданной совокупности: $m_x \times m_x = e$, $m_x \times m_y = 2_z$, $m_x \times 2_x = \bar{1}$ и т.д., получим только две новые операции симметрии e и $\bar{1}$. Перемножая между собой все полученные операции и операции заданной совокупности, находим, что получившееся множество замкнуто от-

носителю операции умножения. Групповое множество имеет вид $G = \{e, \bar{1}, m_x, m_y, m_z, 2_x, 2_y, 2_z\}$. Полученная группа имеет порядок $n = 8$.

Задача 3.3. Вывести группу симметрии, приняв за генераторы операции отражения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, перпендикулярной к одной из плоскостей. Изобразить элементы симметрии группы на стереографической проекции. Дать обозначение группы по Шенфлису и Герману-Могену. Записать элементы группового множества.

Решение

Решение задачи удобно начать с построения стереографической проекции элементов симметрии. Введем систему координат с осями X, Y, Z , совпадающими с нормальными к плоскостям и с осью симметрии. Построим стереографическую проекцию элементов симметрии генераторов группы, обозначив их $m_x, m_y, 2_y$ (рис.3.1, а).

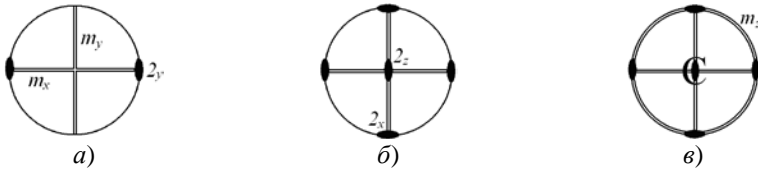


Рис.3.1. К задаче 3.3.

Используя теоремы о взаимодействии элементов симметрии, либо матричное представление, получим $m_x \times m_y = 2_z$, $2_y \times 2_z = 2_x$ (рис.3.1, б). Далее получим: $m_x \times 2_x = \bar{1}$, $2_x \times m_y = m_z$ (рис.3.1, в). Дальнейшее перемножение между собой операций симметрии дает уже имеющиеся операции: $m_x \times m_x = 2_x \times 2_x = \bar{1} \times \bar{1} = e$, $m_x \times m_z = 2_y$, $2_x \times \bar{1} = m_x$ и т.д. Таким

образом, групповое множество состоит из восьми элементов:
 $G = \{e, m_x, m_y, m_z, 2_x, 2_y, 2_z, \bar{1}\}$. Порядок группы равен восьми.

В кристаллическом пространстве, описываемом, данной группой симметрии, имеются три взаимно перпендикулярных особых направления второго порядка – оси второго порядка и совпадающие с ними нормали к плоскостям симметрии. Все три особых направления являются симметрично неэквивалентными. Следовательно, группа принадлежит к ромбической сингонии и имеет полный международный символ (символ Германа-Мо-

гена) $\frac{2}{2} \frac{2}{2} \frac{2}{2}$ или сокращенный - mmm . По Шенфлису группа обозначается символом D_{2h} .

Задача 3.4. Записать квадрат Кейли для точечной группы C_{2h} .

Решение

Квадрат Кейли позволяет наглядно отобразить все операции симметрии точечной группы, а также операции, эквивалентные, произведению двух любых операций симметрии данной группы.

Изобразим стереографическую проекцию группы и выберем на ней в качестве исходной кристаллографической точки A кружочек (рис.3.2). Действуя на точку A операцией симметрии 2_z , получим кружочек B , а крестики A' и B' - операциями m_z и $\bar{1}$ соответственно. Единичная операция симметрии e переводит кружочек A в себя.

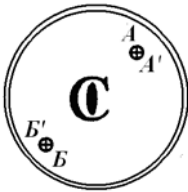


Рис.3.2. К задаче 3.4:

Таким образом, можно записать следующие результаты операций, действующих на исходную точку A : $e \rightarrow A$; $m_z \rightarrow A$; $2_z \rightarrow B$; $\bar{1} \rightarrow B$. Порядок группы C_{2h} равен четырем. Квадрат Кейли будет иметь следующий вид:

	e	2_z	m_z	$\bar{1}$
e	e	2_z	m_z	$\bar{1}$
2_z	2_z	e	$\bar{1}$	m_z
m_z	m_z	$\bar{1}$	e	2_z
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m_z	2_z	e

В ячейках на пересечении строк и столбцов записываются операции симметрии, получающиеся в результате перемножения операций из первого столбца на операции первой строки. Например, $2_z \times 2_z = e$, $2_z \times m_z = \bar{1}$, $2_z \times \bar{1} = m_z$ и т.д.

Задача 3.5. Перечислить нетривиальные подгруппы точечной группы D_{2h} и записать их групповые множества.

Решение

Группа D_{2h} является группой восьмого порядка (задача 3.6.1) и может иметь нетривиальные подгруппы второго и четвертого порядков. С учетом ориентации элементов симметрии относительно кристаллографических осей, подгруппами второго порядка будут:

$$C_s = m = \{e, m_x\}, \quad C_s = m = \{e, m_y\}, \quad C_s = m = \{e, m_z\},$$

$$C_s = 2 = \{e, 2_x\}, \quad C_s = 2 = \{e, 2_y\}, \quad C_s = 2 = \{e, 2_z\},$$

$$C_s = \bar{1} = \{e, \bar{1}\}.$$

Подгруппами четвертого порядка являются:

$$C_{2h} = \frac{2}{m} = \{e, 2_x, m_x, \bar{1}\}; \quad C_{2h} = \frac{2}{m} = \{e, 2_y, m_y, \bar{1}\};$$

$$C_{2h} = \frac{2}{m} = \{e, 2_z, m_z, \bar{1}\}; \quad C_{2v} = mm2 = \{e, m_x, m_y, 2_z\};$$

$$C_{2v} = mm2 = \{e, m_x, m_z, 2_y\}; \quad C_{2v} = mm2 = \{e, m_y, m_z, 2_x\};$$

$$D_2 = 222 = \{e, 2_x, 2_y, 2_z\}.$$

Задача 3.6. Записать матричное представление всех операций симметрии, входящих в точечную группу mmm .

Решение

В точечную группу симметрии mmm входят восемь операций симметрии: три отражения в координатных плоскостях симметрии, три поворота на 180° вокруг координатных осей, а также поворот на 360° и инверсия в точке 0 (рис.3.3). Систему координатных осей, получаемую из исходной действием операций симметрии, обозначим через X, Y, Z .

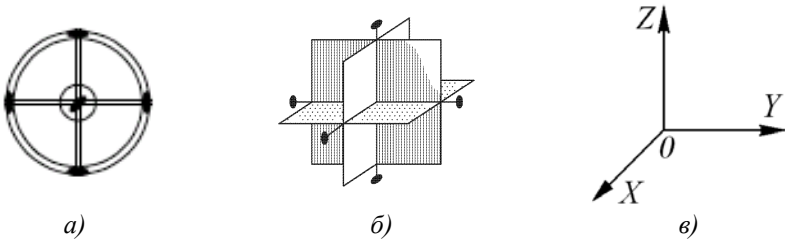


Рис.3.3. К задаче 3.6: стереографическая проекция (а), совокупность элементов симметрии (б) и система координатных осей (в) для группы mmm

Матричное представление операции отражения в плоскости XY (или сокращенно $m \perp OZ$)

$$C_{m \perp OZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Аналогично для ($m \perp OX$) и ($m \perp OY$) получим выражения

$$C_{m\perp OX} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$C_{m\perp OY} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Матричное представление операции поворота на 180° вокруг оси C , параллельной OZ :

$$C_{180,\parallel OZ} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Аналогично для поворотов на 180° вокруг осей параллельных OX и OZ соответственно:

$$C_{180,\parallel OX} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

и

$$C_{180,\parallel OY} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Матрица поворота на 360° вокруг любого направления в кристалле, например, параллельного оси OZ :

$$C_{360,\parallel OZ} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

И наконец, матричное представление операции инверсии

($\bar{1}$):

$$C_{\bar{1}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Построить групповое множество, квадрат Кейли и найти подгруппы матриц, приняв за генераторы:

$$1) \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; 2) \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; 3) \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; 4) \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

В качестве групповой операции взять операцию умножения матриц.

Задача 4.2. Построить групповое множество, квадрат Кейли и найти подгруппы групп матриц, приняв за генераторы:

$$1) A = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix};$$

$$2) A = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Задача 4.3. Выяснить, являются ли взаимно изоморфными группы, порожденные матрицами:

$$1) \quad A_1 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix};$$

$$2) \quad A_1 = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad A_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}.$$

Задача 4.4. Какую операцию симметрии необходимо добавить к перечисленным операциям симметрии, чтобы получилась группа: 1) $\{e, 2_z, m_z, \dots\}$; 2) $\{e, 2_x, 2_y, \dots\}$; 3) $\{3^1, 3^{-1}, \dots\}$; 4) $\{2_x, 2_y, 2_u, 3^1, 3^2, \dots\}$; 5) $\{e, 3^1, 3^2, \bar{3}^1, \bar{3}^{-1}, \dots\}$; 6) $\{e, 4^1, 4^{-1}, \dots\}$.

Задача 4.5. Являются ли циклическими группами следующие совокупности симметрических преобразований:

$$1) \{3^1, 3^2, 3^3\}; \quad 2) \{1, 3^1, 3^2, \bar{6}^{-1}, \bar{6}^{-5}, 2\};$$

$$3) \{\bar{3}^{-1}, \bar{3}^{-2}, \bar{3}^{-3}\}; \quad 4) \{1, 3^1, 3^2, \bar{6}^{-1}, \bar{6}^{-5}, m\}.$$

Задача 4.6. Найти порядки следующих групп симметрии: mmm , 222 , 23 , $m3m$.

Задача 4.7. Нарисовать стереографические проекции элементов симметрии точечных групп: C_2 , C_s , C_3 , C_{3i} , C_4 , S_4 , C_6 , C_{6h} , C_{3h} .

Задача 4.8. Вывести точечные группы и записать их символы по Шенфлису и Герману-Могену. Генераторы заданы элементами симметрии:

$$1) 4_z \text{ и } 2_x; \quad 2) 2_z, 2_x \text{ и } \bar{1}; \quad 3) 6_z, 6_x \text{ и } \bar{1}; \quad 4) 3_z \text{ и } m_y.$$

Задача 4.9. Записать международные символы (Германа-Могена) точечных групп, заданных символами Шенфлиса:

$$1) C_{3v}, C_{3h}, D_{3h}; \quad 2) C_{4v}, C_{4h}, D_{4h}; \quad 3) C_{6v}, C_{6h}, D_{6h},$$

$$4) T, T_h, T_d.$$

Задача 4.10. Записать символы Шенфлиса точечных групп, заданных международными символами:

$$1) \bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}; 2) \bar{3}m, \bar{4}2m, 3) \bar{6}m2, \bar{4}3m.$$

Задача 4.11. Записать символами Шенфлиса и Германа-Могена точечные группы, заданные формулой симметрии (символом Бравэ):

$$1) L_2, L_2 2P, L_2 PC; 2) 3L_2, L_2 2P, 3L_2 3PC;$$

$$2) L_4, L_4 PC, L_4 4P, L_4 4L_2, \bar{L}_4, \bar{L}_4 2L_2 2P;$$

$$4) L_3, \bar{L}_3 C, L_3 3L_2, L_3 3P, \bar{L}_3 3L_2 3PC;$$

$$5) L_6, L_6 PC, L_6 6P, L_6 6L_2, L_6 6L_2 7PC, L_3 P, L_3 2L_2 4P;$$

$$6) 3L_2 4L_3, 3L_2 4L_3 3PC, 3L_4 4L_3 6L_2, \bar{L}_4 4L_3 6P, 3L_4 4L_3 6L_2 9PC.$$

Задача 4.12. Записать квадраты Кейли для следующих групп:

$$1) 222; 2) mmm; 3) 4/m; 4) 32; 5) 6/m.$$

Задача 4.13. Записать элементы группового множества для групп:

$$1) S_4; 2) D_{2d}; 3) D_3; 4) C_{3h}; 5) S_6; 6) T.$$

Задача 4.14. Указать порядок точечных групп симметрии: $D_{2h}, D_{3h}, D_{2d}, D_{3d}, D_{4h}, D_{6h}$.

Задача 4.15. Перечислить точечные группы, являющиеся подгруппами следующих точечных групп симметрии:

$$1) D_2 = 222; 2) D_{2h} = mmm; 3) D_{3d} = \bar{3}m;$$

$$4) D_{4h} = 4/mmm; 5) T = 23.$$

Задача 4.16. Какая новая точечная группа симметрии получится, если к групповому множеству указанной группы добавить новую операцию симметрии?

- 1) В группе $mm2$ - отражение в плоскости, перпендикулярной оси второго порядка;
- 2) В группе $mm2$ - поворот вокруг оси шестого порядка, совпадающий с осью второго порядка;
- 3) В группе 222 - отражение в плоскости, перпендикулярной одной из осей;
- 4) В группе 222 - отражение в плоскости, параллельной одной из осей и делящей пополам угол между двумя другими;
- 5) В группе $\bar{6}$ - отражение в плоскости m_x ;
- 6) В группе $\bar{6}$ - поворот вокруг оси 2_x ;
- 7) В группе $3m$ - поворот вокруг оси 2_x ;
- 8) В группе $\bar{4}2m$ - отражение в плоскости m_z ;

Задача 4.17. Написать группы в матричном представлении для следующих операций:

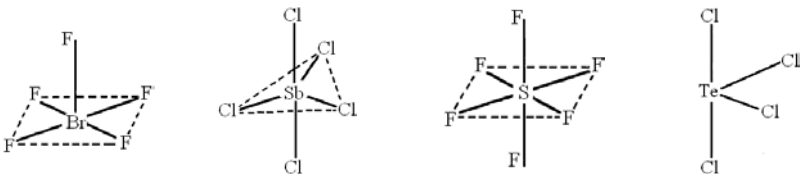
- 1) $\bar{1}$; 2) 2_x ; 3) 2_y ; 4) 2_z ; 5) $3_{[111]}$; 6) m_z ; 7) 4_z .

Задача 4.18. Записать подгруппы следующих точечных групп: а) mmm ; б) $6mm$; в) $4/mmm$; г) $\bar{3}m$.

Задача 4.19. Изобразите на проекциях расположение элементов симметрии в следующих точечных группах:

- 1) mmm ; 2) 422 ; 3) $4/mmm$; 4) $\bar{6}m2$.

Задача 4.20. Определить точечную группу симметрии следующих молекул (рис. 4.1): 1) BrF_5 (тетрагональная пирамида), 2) SbCl_5 (тригональная дипирамида), 3) SF_6 (октаэдр), 4) TeCl_4 (расположение двух связей близко к линейному, две другие связи $\text{Te}-\text{Cl}$ лежат в перпендикулярной плоскости).



1) 2) 3) 4)
 Рис.4.1. К задаче 4.20

5. Контрольные вопросы

1. Объясните операцию умножения для какого-либо множества.
2. Дайте определение для операции умножения поворотов фигуры.
3. Какое множество называется группой?
4. Что такое квадрат Кейли?
5. Какая группа называется абелевой?
6. Какая группа называется циклической?
7. Как определяется порядок группы?
8. Что такое генератор группы?
9. Что такое подгруппа, надгруппа и индекс подгруппы?
10. Какие точечные группы называются изоморфными?
11. Какие системы обозначений точечных групп существуют?
12. Объясните правила записи точечной группы в международной системе обозначений (Германа-Могена).
13. Объясните правила записи точечной группы в системе обозначений Бравэ.
14. Объясните правила записи точечной группы в системе обозначений Шенфлиса.
15. Как получают примитивные классы симметрии? Изобразите их стереографические проекции.
16. Объясните порядок вывода аксиальных классов симметрии. Изобразите их стереографические проекции.
17. Объясните порядок вывода центральных классов симметрии. Изобразите их стереографические проекции.
18. Как получают планаксиальные классы симметрии? Изобразите их стереографические проекции.

19. Объясните порядок вывода инверсионно-планальных классов симметрии. Изобразите их стереографические проекции.

20. Как получают инверсионно-примитивные классы симметрии? Изобразите их стереографические проекции.

21. Изобразите стереографические проекции классов симметрии кубической сингонии.

6. Задание для выполнения

6.1. Какую симметрическую операцию необходимо добавить к перечисленным операциям симметрии, чтобы получилась группа симметрии: 1) $\{e, 2_z, m_z, \dots\}$; 2) $\{e, 2_x, 2_y, \dots\}$; 3) $\{3^1, 3^{-1}, \dots\}$; 4) $\{e, 6^1, 6^5, 3^1, 3^2, \dots\}$; 5) $\{e, 4^1, 4^{-1}, \dots\}$; 6) $\{e, 3^1, 3^2, \bar{3}^1, \bar{3}^{-1}, \dots\}$; 7) $\{e, 2, \Lambda_4^1, \dots\}$; 8) $\{e, 2_x, 2_y, m, \Lambda_4^1, \Lambda_4^{-1}, \dots\}$; 9) $\{e, 2, 3^1, 3^{-1}, 6^{-1}, \dots\}$; 10) $\{e, m, 3^1, 3^{-1}, \bar{6}^{-1}, \dots\}$; 11) $\{e, \bar{1}, m_z, \dots\}$; 12) $\{e, 2_z, \bar{2}_z, \dots\}$; 13) $\{e, \bar{1}, 2_z, \dots\}$; 14) $\{e, 3^1, 3^2, \dots\}$; 15) $\{e, \bar{4}^1, 2, \dots\}$.

6.2. Вывести точечные группы симметрии и записать их символы в системе обозначений Шенфлиса, Германа-Могена и Бравэ:

- 1) поворот вокруг оси второго порядка и отражение в перпендикулярной ей плоскости симметрии;
- 2) отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, лежащий в этой плоскости;
- 3) последовательные повороты вокруг двух взаимно перпендикулярных осей второго порядка;
- 4) отражения в двух взаимно перпендикулярных плоскостях симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, лежащей в одной и перпендикулярной второй плоскости;
- 5) поворот вокруг оси четвертого порядка и отражение в перпендикулярной ей плоскости симметрии;

- 6) два последовательных поворота вокруг осей второго порядка, составляющих между собой угол 45° ;
- 7) последовательные отражения в двух плоскостях симметрии, расположенных под углом 45° друг к другу;
- 8) последовательные отражения в трех плоскостях симметрии, две из которых пересекаются под углом 45° , а третья им перпендикулярна;
- 9) последовательные повороты вокруг взаимно перпендикулярных осей четвертого и второго порядка и отражение в центре инверсии;
- 10) отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг зеркальной оси четвертого порядка, лежащей в этой плоскости;
- 11) отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, составляющей с ней угол 45° ;
- 12) повороты вокруг осей второго порядка, составляющих друг с другом угол 60° ;
- 13) последовательные отражения в двух плоскостях симметрии, пересекающихся под углом 60° ;
- 14) отражение в плоскости симметрии и поворот вокруг оси второго порядка, составляющей с плоскостью угол 30° ;
- 15) последовательные повороты вокруг перпендикулярных друг к другу осей шестого и второго порядка.

6.3. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии в следующих точечных группах и записать обозначения этих групп в символах Шенфлиса и Бравэ:

- 1) $2/m$; 2) mmm ; 3) 32 ; 4) $\bar{3}$; 5) $\bar{3}m$; 6) 422 ; 7) $\bar{4}2m$; 8) $4/mmm$; 9) $\bar{6}$; 10) $\bar{6}m2$; 11) 23 ; 12) $m\bar{3}$; 13) $\bar{4}3m$; 14) $m\bar{3}m$; 15) $6/mmm$.

6.4. Для следующих многогранников определить группу симметрии (указать международный символ, символ Шенфлиса, символ Бравэ); нарисовать чертеж многогранника и его стереографическую проекцию:

1) косоугольный параллелепипед, 2) прямой параллелепипед, 3) прямоугольный параллелепипед, 4) тригональная пирамида, 5) тетрагональная пирамида, 6) тригональная призма, 7) тетрагональная призма, 8) тригональная дипирамида, 9) тетрагональная дипирамида, 10) куб, 11) октаэдр, 12) правильный тетраэдр, 13) тетрагональный тетраэдр (тетраэдр, грани которого — равные равнобедренные треугольники), 14) «ромбический» тетраэдр (грани которого — равные разносторонние треугольники), 15) ромбоэдр (параллелепипед, грани которого — равные ромбы).

6.5. В следующих точечных группах изобразить на проекции расположение элементов симметрии; определить категорию точечных групп; указать международный символ и символ Бравэ:

1) D_{2h} , 2) C_{2h} , 3) C_{2v} , 4) S_4 , 5) C_{4v} , 6) D_{3d} , 7) C_{6h} , 8) D_{6h} , 9) T_h , 10) O , 11) T , 12) T_h , 13) C_{6v} , 14) D_6 , 15) C_{3i} .

6.6. Записать квадраты Кейли для следующих групп:

1) C_{3v} , 2) D_3 , 3) C_{3i} , 4) C_3 , 5) D_{2d} , 6) S_4 , 7) C_{4v} , 8) D_4 , 9) C_{4h} , 10) C_4 , 11) D_{2h} , 12) C_{2v} , 13) D_2 , 14) C_6 , 15) C_{3h} .

6.7. Перечислить точечные группы, являющиеся подгруппами следующих точечных групп симметрии, и записать их групповые множества:

1) 6, 2) $\bar{6}$, 3) $3m$, 4) 32, 5) $\bar{3}$, 6) $\bar{4}2m$, 7) $2/m$, 8) 222, 9) $mm2$, 10) mmm , 11) 4, 12) $4/m$, 13) 422, 14) $4mm$, 15) $\bar{3}m2$.

6.8. Записать матричное представление всех операций симметрии, входящих в точечную группу:



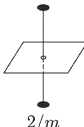
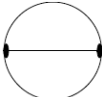
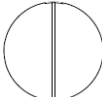
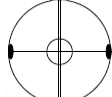
1) D_{2h} , 2) C_{3v} , 3) C_{3h} , 4) D_3 , 5) C_{2v} , 6) C_4 , 7) C_6 , 8) C_{3i} , 9) C_{4h} , 10) C_{4v} , 11) D_4 , 12) S_4 , 13) D_{2d} , 14) C_3 , 15) D_2 .

Стереографические проекции 32 точечных групп

Триклинная сингония (низшая категория)


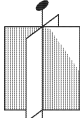
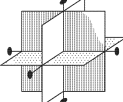



Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
 1		$\bar{1}$ ○				
						

Моноклинная сингония (низшая категория)




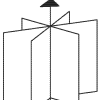
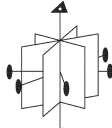





Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
			 2	 <i>m</i>		 $2/m$
						

Приложение 1 (продолжение)

Ромбическая сингония (низшая категория)


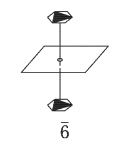
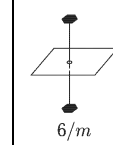
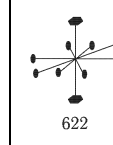
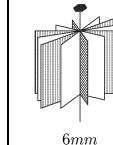
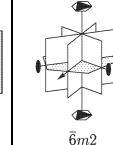
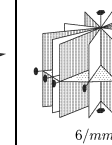
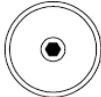

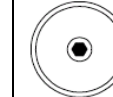
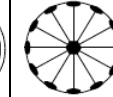
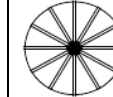
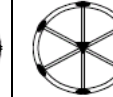
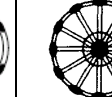
Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
			 222	 2mm		 mmm
						

Тригональная (средняя категория)


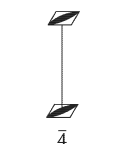
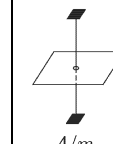
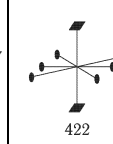
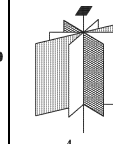
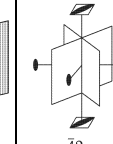
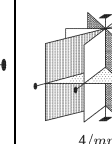
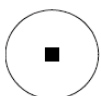
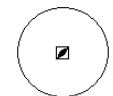
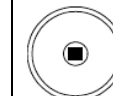
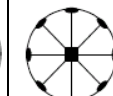
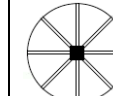
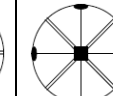

Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксиальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
 3		 $\bar{3}$	 32	 3m		 $\bar{3}m$
						

Приложение 1 (продолжение)

Гексагональная сингония (средняя категория)

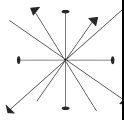
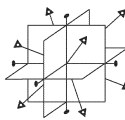
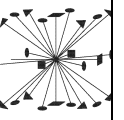
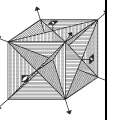
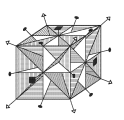
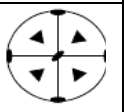
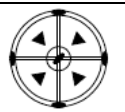
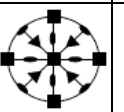
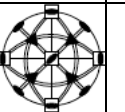

Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксимальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
						
6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$6m2$	$6/mmm$
						

Тетрагональная сингония (средняя категория)

Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксимальный	Планный	Инверсионно-планный	Планаксиальный
						
4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$42m$	$4/mmm$
						

Приложение 1 (окончание)

Кубическая сингония (высшая категория)

Класс симметрии						
Примитивный	Инверсионно-примитивный	Центральный	Аксимальный	Планиальный	Инверсионно-планиальный	Планиаксимальный
						
						
23		$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$		$m\bar{3}m$

Приложение 2

Обозначение 32 точечных групп симметрии

№	Сингония	Обозначения			Порядок группы
		По Шенфлюсу	По Герману-Могену	По Бравэ	
1	Триклинная	C_1	1	L_1	1
2		C_i	$\bar{1}$	C	2
3	Моноклинная	C_2	2	L_2	2
4		C_s	m	P	2
5		C_{2h}	$2/m$	L_2PC	4
6	Ромбическая	D_2	222	$3L_2$	4
7		C_{2v}	$mm2$	L_22P	4
8		D_{2h}	mmm	$3L_23PC$	8
9	Тетрагональная	C_4	4	L_4	4
10		C_{4h}	$4/m$	L_4PC	8
11		D_4	422	L_44L_2	8
12		C_{4v}	$4mm$	L_44P	8
13		D_{4h}	$4/mmm$	L_44L_25PC	16
13		S_4	$\bar{4}$	L_{4i}	4
15	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$L_{4i}2L_22P$	8	
16	Тригональная	C_3	3	L_3	3
17		C_{3i}	$\bar{3}$	$L_{3i}C$	6
18		D_3	32	L_33L_2	6
19		C_{3v}	$3m$	L_33P	6
20		D_{3d}	$\bar{3}m2$	$L_{3i}3L_23PC$	12
21	Гексагональная	C_6	6	L_6	6
22		C_{6h}	$6/m$	L_6PC	12
23		D_6	622	L_66L_2	12
24		C_{6v}	$6mm$	L_66P	12
25		D_{6h}	$6/mmm$	L_66L_27PC	24
26		C_{3h}	$\bar{6}$	L_3P	6
27	D_{3h}	$\bar{6}m2$	L_33L_24P	12	
28	Кубическая	T	23	$3L_24L_3$	12
29		T_h	$m\bar{3}$	$3L_24L_33PC$	24
30		O	432	$3L_44L_36L_2$	24

31		T_d	$\bar{4}3m$	$3L_44L_36L_26P$	24
32		O_h	$m\bar{3}m$	$3L_44L_36L_29PC$	48

Тема 5. Решетки Бравэ. Симметрия кристаллической структуры. Пространственные группы

1. Цель занятия

Изучить решетки Бравэ, понятия о пространственной группе симметрии, ознакомиться с особенностями изображения пространственных групп симметрии.

2. Теоретическая часть

2.1. Решетки Бравэ

Кристаллическая структура состоит из частиц или группы частиц, связанных друг с другом различными преобразованиями симметрии. Сочетание трансляций с каждым из элементов симметрии генерирует новые элементы симметрии, бесконечно повторяющиеся в пространстве.

Исходя из идеи о периодическом расположении центров тяжести сферических материальных частиц в кристаллическом веществе О.Бравэ в 1848 г. показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 решеток, отличающихся по формам элементарных ячеек и по симметрии и подразделяющихся по 7 кристаллографическим сингониям. Решеткой Бравэ называется бесконечная система точек, которая образуется трансляционным повторением одной точки.

Выбор ячейки в двумерной или трехмерной решетке не является однозначным, так как каждый узел можно считать начальной точкой для множества трансляционных векторов (рис.2.1).

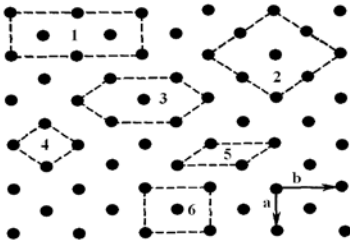


Рис.2.1. К выбору элементарной ячейки Бравэ в плоской сетке

О.Бравэ сформулировал три условия выбора элементарной ячейки в решетках Бравэ:

1. Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, точнее, наиболее высокой симметрии (т. е. голоэдри) той сингонии, к которой относится кристалл. Ребра элементарной ячейки должны быть трансляциями решетки.

2. Элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов или равных углов и равных ребер.

3. Элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Эти условия должны выполняться последовательно, т. е. при выборе ячейки первое условие важнее второго, а второе важнее третьего.

Рассмотрим пример выбора элементарной ячейки для плоской решетки (рис. 2.1). Ячейка 5 - наименьшая по площади, но она не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии) и у нее нет прямых углов.

Ячейки 2, 3, 4 соответствуют симметрии сетки, но у них нет прямых углов (хотя это условие можно удовлетворить при другом выборе) и они не удовлетворяют условию минимума площади (кроме ячейки 4), поэтому их нельзя принять за элементарные.

Ячейки 1 и 6 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное число прямых углов, однако ячейка 1 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом,

используя последовательно три условия выбора элементарной ячейки, выбираем для плоской сетки ячейку б.

В этом случае центрированная ячейка удовлетворяет правилам выбора ячейки лучше, чем примитивная. На этом примере видно, что иногда симметрию кристалла лучше описывать непримитивными ячейками.

Различают 4 типа элементарных ячеек (табл.2.1):

1) примитивная – P ; узлы (атомы, ионы) находятся только в вершинах ячейки; ячейка образована только реберными трансляциями.

2) базоцентрированная – A, B, C ; узлы (атомы, ионы) располагаются в вершинах и в центрах двух противоположных граней.

3) гранецентрированная – F ; узлы (атомы, ионы) располагаются в вершинах и центрах всех граней.

4) объемноцентрированная – I ; узлы (атомы, ионы) располагаются в вершинах и в центре ячейки.

Таблица 2.1

Характеристики ячеек Бравэ

Тип ячейки и ее символ	Основные трансляции	Базис	Число узлов в ячейке
Примитивная P	a, b, c	$[[000]]$	1
Объемноцентрированная I	$a, b, c, (a+b+c)/2$	$[[000]]$; $\left[\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \right]$	2
Гранецентрированная F	$(a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2, a, b, c$	$[[000]]$; $\left[\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{array} \right] \right]$; $\left[\left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right] \right]$; $\left[\left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{array} \right] \right]$	4

Базоцентрированная <i>A</i>	$a, b, c, (b+c)/2$	$[[000]], \left[\begin{array}{cc} 0 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right]$	2
Базоцентрированная <i>B</i>	$a, b, c, (a+c)/2$	$[[000]], \left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right]$	2
Базоцентрированная <i>C</i>	$a, b, c, (a+b)/2$	$[[000]], \left[\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right]$	2

Совокупность координат узлов, входящих в элементарную ячейку, называется *базисом ячейки*. Всю кристаллическую структуру можно получить, повторяя узлы базиса совокупностью трансляций ячейки Бравэ. При этом начало координат выбирается в вершине ячейки, а координаты узлов выражаются в долях элементарных трансляций a, b, c .

Распределение решеток Бравэ по сингониям представлено в табл.2.2. Примитивные ячейки Бравэ – это те основные ячейки, по которым различают кристаллографические сингонии. В тригональной системе примитивной элементарной ячейкой наряду с призмой может быть и ромбоэдр (R) – фигура, у которой $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. В гексагональной сингонии за примитивную элементарную ячейку принимают призму с ребром, параллельным оси b , и основанием в форме ромба, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. Элементарной ячейкой гексагональной структуры является шестигранная призма, составленная из трех примитивных ячеек; она отражает симметрию и тригональных, и гексагональных кристаллов.

Все четыре типа ячеек – P, I, F, C – имеются только в ромбической сингонии, остальные сингонии содержат не все типы ячеек. Например, в кубической сингонии нет базоцентрированной ячейки Бравэ, потому что она противоречила бы симметрии кубической решетки: если центрирована одна пара граней куба, то благодаря симметрии куба обязательно должны











быть центрированы и две другие пары ячеек, т.е. C -ячейка станет F -ячейкой.


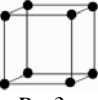
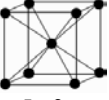
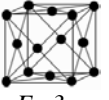
В тетрагональной сингонии нет ячейки C : она была бы совместима с симметрией решетки, но не отвечала бы условиям выбора ячейки Бравэ: вместо нее можно было бы взять примитивную ячейку, объем которой вдвое меньше.

Таковыми же соображениями можно доказать достаточность выбора ячеек для всех сингоний.

Таблица 2.2

14 решеток Бравэ

Сингония	Решетка Бравэ			
	Примитивная (P)	Базоцентрированная (C)	Объемноцентрированная (I)	Гранецентрированная (F)
Триклинная	 $P1$			
Моноклинная	 $P2/m$	 $C2/m$		
Ромбическая	 $Pmmm$	 $Cmmm$	 $Immm$	 $Fmmm$
Ромбоэдрическая (Тригональная)	 $R\bar{3}m$			
Тетрагональная	 $P4/mmm$		 $I4/mmm$	

	<i>P4/mmm</i>		<i>I4/mmm</i>	
Гексагональная	 <i>P6/mmm</i>			
Кубическая	 <i>Pm3m</i>		 <i>Im3m</i>	 <i>Fm3m</i>

В структуре кристалла решетки Бравэ могут быть вставлены одна в другую, а в узлах различных решеток могут стоять как одинаковые, так и различные атомы, как сферически-симметричные, так и имеющие реальную кристаллографическую симметрию.

Все возможные сочетания элементов симметрии 32 кристаллографических точечных групп и 14 решеток Бравэ (которые в свою очередь возникают при комбинации семи кристаллографических сингоний и различных типов ячеек) приводят к появлению 230 пространственных групп симметрии.

2.2. Элементы симметрии кристаллических структур

В кристаллической структуре и характеризующей ее пространственной решетки наблюдаются элементы симметрии, используемые при описании симметрии конечных фигур и, в частности, внешней формы кристаллов: зеркальные плоскости, поворотные и инверсионные оси и центр инверсии.

Присутствие в структуре трансляций не оставляет ни одну точку кристаллического пространства (а соответственно, и ни один элемент симметрии) в единственном числе, а многократно повторяет их (транслирует) в определенных направлениях, создавая таким образом серии одинаковых элементов симметрии. Кроме того, трансляции взаимодействуют с элементами симметрии конечных фигур (плоскости зеркального отражения, пово-

ротные оси, центр симметрии), в результате чего образуются специфические для трехмерного бесконечного кристаллического пространства трансляционные элементы симметрии: *винтовые оси и плоскости скользящего отражения*.

Плоскостью скользящего отражения называется совокупность совместно действующих плоскости симметрии и параллельной ей переноса (трансляции) на величину, равную половине периода трансляции вдоль плоскости.

Действие плоскости скользящего отражения можно рассмотреть на примере узора шахматной доски (рис.2.2, а), считая узор бесконечно протяженным в плоскости чертежа.

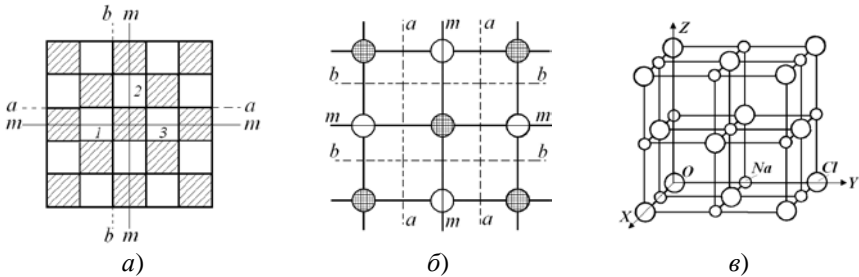


Рис.2.2. Плоскости симметрии m и плоскости скользящего отражения a, b : a – в узоре шахматной доски; b – в плоской сетке структуры NaCl; v – структура NaCl

Чтобы совместить белый квадрат 1 с аналогичным ему белым квадратом 2, нужно перенести квадрат 1 на место расположенного над ним темного квадрата и лишь затем отразить в плоскости b , перпендикулярной плоскости чертежа (или, наоборот, сначала отразить в плоскости b и затем перенести на $b/2$). При таком совместном переносе на $b/2$ и отражении в плоскости b не только квадрат 1 совместится с квадратом 2, но и квадрат 2 займет место квадрата 3 и вообще весь бесконечно протяженный шахматный узор совместится сам с собой. Аналогичные плоскости скользящего отражения с компонентами скольжения $a/2$ проходят и вдоль линии a . Вдоль линии m проходят обычные зеркальные плоскости симметрии: шахматный узор совмещается

сам с собой весь целиком при отражении в плоскостях без дополнительной трансляции. Число плоскостей a , b , m бесконечно (если считать шахматный узор бесконечным).

Такие же плоскости скользящего отражения можно найти в плоской сетке структуры NaCl (рис. 2.2,б); ион Na совместится с другим ионом Na, если его отразить в плоскости скользящего отражения b и перенести вдоль плоскости на $b/2$ или если его отразить в плоскости a и перенести вдоль нее на $a/2$. При таком преобразовании симметрично совместятся друг с другом и все остальные ионы Na, а также и все ионы Cl. На рис. 2.2,б показана лишь одна плоская сетка структуры NaCl. Рассматривая эту структуру в пространстве (рис. 2.2, в), надо представлять себе бесконечную последовательность таких же сеток, параллельных этой, над плоскостью чертежа и за ней. Тогда обнаруживается еще одна плоскость скользящего отражения — плоскость типа c : она перпендикулярна плоскости чертежа, и перенос в ней происходит на $1/2$ периода трансляции c вдоль оси Z , нормальной к плоскости XY .

Плоскости скользящего отражения условно изображают пунктирными или штрих-пунктирными линиями и обозначают символами a , b , c , когда скольжение направлено соответственно вдоль осей X , Y , Z и величина его составляет $a/2$, $b/2$, $c/2$ соответственно вдоль осей X , Y , Z .

Примеры преобразований с помощью плоскостей скользящего отражения показаны на рис. 2.3.

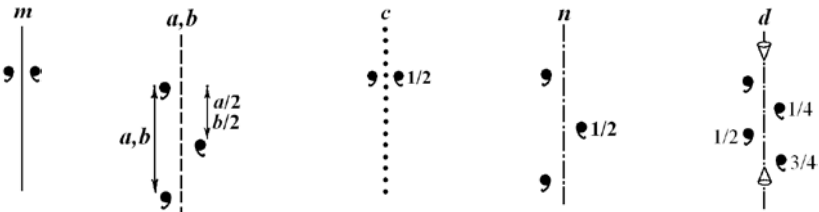


Рис.2.3. Действие плоскостей симметрии m и плоскостей скользящего отражения a , b , c , n , d

При отражении в плоскости скользящего отражения a , перпендикулярной плоскости чертежа, фигурка в виде запятой перемещается в плоскости чертежа на половину длины трансляции \mathbf{a} в направлении $[100]$. Так же происходит преобразование в плоскости b с той разницей, что перемещение происходит на $1/2$ длины трансляции \mathbf{b} в направлении $[010]$. При отражении в плоскости c фигурка перемещается на половину длины трансляции \mathbf{c} вдоль $[001]$. Чтобы показать, что фигурка расположена на высоте $c/2$ над плоскостью чертежа, около нее пишут $1/2$. При следующем отражении фигурка сместится еще на $c/2$ вдоль оси Z , это указывать уже не нужно, так как при изображении плоской сетки подразумевается, что аналогичные точки повторяются в параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на период трансляции.

Еще один тип плоскости скользящего отражения — плоскость типа n , или *клиноплоскость*, можно обнаружить, например, в объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке (рис. 2.4, a). Проекция ОЦК на грань куба показана на рис. 2.4, b : если атомы по вершинам ячейки находятся в плоскости чертежа, то атом в центре находится над плоскостью чертежа на расстоянии $c/2$, т. е. на $1/2$ трансляции вдоль оси Z . Это обозначено на чертеже значком $1/2$. Атом в вершине ячейки можно совместить с атомом в центре, если осуществить одновременно отражение в плоскости n и скольжение в этой плоскости на $(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2$ или $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$.

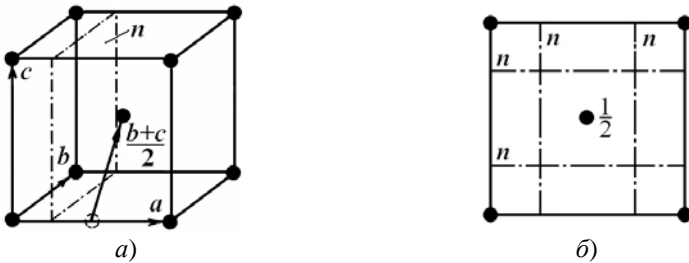


Рис. 2.4. Объемно-центрированная кубическая ячейка (a) и ее проекция на плоскость (001) (b) (на проекции показаны плоскости скользящего отражения

типа n в этой ячейке)

Плоскость n — это плоскость скользящего отражения, у которой компонента скольжения направлена по диагонали параллелограмма, построенного на элементарных трансляциях, лежащих в этой плоскости, и равна $1/2$ длины этой диагонали. Например, для плоскости n -типа на рис. 2.4 величина трансляции равна $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2$.

Плоскости скользящего отражения типа d , или так называемые *алмазные*, характерны только для гранецентрированных решеток. Компоненты скольжения плоскостей d направлены вдоль плоскостей диагонали элементарного параллелограмма, расположенного в плоскости отражения, а величина переноса составляет $1/4$ длины диагонали: $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/4$, $(\mathbf{a} + \mathbf{c})/4$, $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/4$.

Элементарная ячейка структуры алмаза (рис. 2.5, a) — это гранецентрированная кубическая ячейка, внутри которой есть еще четыре атома — два на высоте $1/4$ и два на высоте $3/4$, причем высота здесь измеряется в долях параметра ячейки по оси c . Атомы размещаются в центрах октантов, на которые мысленно можно разбить куб, проведя плоскости через середины граней параллельно координатным плоскостям.

На рис. 2.5, b видно, что атом, находящийся в вершине куба, можно совместить с атомом в центре октанта, если отразить его в плоскости d и сместить на $(\mathbf{b} + \mathbf{c})/4$.

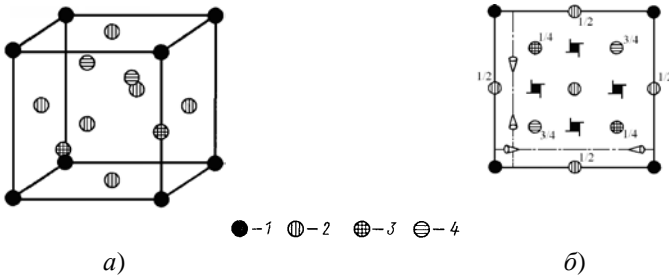


Рис. 2.5. Элементарная ячейка структуры алмаза (a) и ее проекция на плоскость (001) (b). На чертеже показаны только две плоскости d ; такие же плоскости, параллельные этим проходят через каждые $1/4$ параметра ячейки. Раз-

ными кружками обозначены одинаковые атомы, находящиеся: 1 – в вершинах ячейки, 2 – в центрах граней, 3 – в центрах пары квадрантов на высоте $\frac{1}{4}$, 4 – в центрах противоположной пары квадрантов на высоте $\frac{3}{4}$

Винтовой осью симметрии называется совокупность оси симметрии и параллельного ей переноса, *действующих совместно*.

Различают правые и левые винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение вдоль оси сопряжено с вращением по часовой стрелке, а в случае левой — против часовой стрелки. Винтовая ось обозначается двумя цифрами, например 4_1 . Большая цифра указывает порядок оси. Частное от деления цифры, стоящей в индексе (1), на большую (4), т. е. $1/4$, дает величину переноса вдоль оси, выраженную через элементарную трансляцию вдоль этой оси.

Винтовую ось симметрии тоже можно встретить в структуре алмаза. Например, на рис. 2.5,б атом в центре грани ($Z = 0$) и близлежащие атомы на высотах $1/4$, $1/2$, $3/4$ не могут совместиться друг с другом отражениями в плоскостях симметрии, но совместятся, если их поворачивать вокруг оси четвертого порядка и одновременно передвигать вдоль оси, как по винту, на $1/4$ периода трансляции. Это винтовая ось 4_1 .

На рис.2.6,а сопоставлено действие простой поворотной оси 2 и винтовой оси второго порядка 2_1 для частного случая, когда ось лежит в плоскости чертежа.

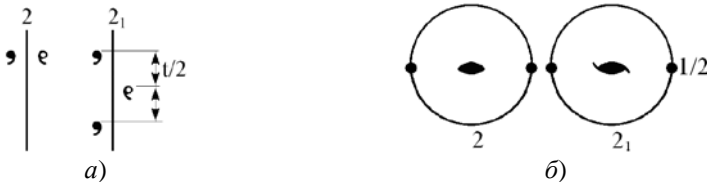


Рис. 2.6. Действие поворотной оси симметрии 2 и винтовой оси симметрии 2_1 , расположенных: а – в плоскости чертежа; б – перпендикулярно плоскости чертежа

Действие винтовой оси 2_1 заключается в повороте на 180° с последующим переносом вдоль оси на величину $t/2$, где t — элементарная трансляция вдоль оси. Другой величины переноса для винтовой оси второго порядка быть не может, поскольку при следующем переносе на 180° , т. е. при полном обороте, перемещение должно быть равно трансляции. Для винтовой оси второго порядка правые и левые повороты приводят к одному результату, т. е. правая 2_1 эквивалентна левой 2_1 , или, иначе говоря, ось 2_1 нейтральна.

При повороте вокруг оси 2_1 перпендикулярной плоскости чертежа, фигурка не остается в плоскости чертежа, а смещается на $1/2$ периода трансляции вдоль оси, что обозначено надписью $1/2$ (рис.2.6,б).

Ось 2_1 очень легко спутать с плоскостью скользящего отражения. Различие между ними можно понять, сравнив рис. 2.3,б и 2.6,а. При повороте на 180° вокруг оси 2_1 фигурка поворачивается по очереди черной или белой стороной наружу. При скользящем отражении в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, к зрителю все время обращена одна и та же сторона фигурки — только черная или только белая.

Действие винтовых осей третьего порядка заключается в повороте на 120° и одновременном переносе на $t/3$ вдоль оси поворота (ось 3_1) или на $2t/3$ (ось 3_2) вдоль оси трансляции (рис. 2.7). Поворот может быть по часовой стрелке или против нее; соответственно различают правые и левые винтовые оси 3_1 .

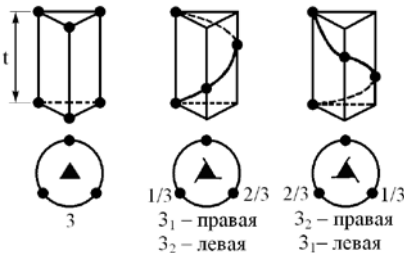


Рис. 2.7. Действие поворотной оси симметрии 3 и винтовых осей симметрии 3_1 и 3_2

Эквивалентность левых и правых осей 3_1 и 3_2 видна на рис. 2.7: левая ось 3_2 переводит точку в такие же положения, как и правая 3_1 .

Для четверной винтовой оси возможны, очевидно, трансляции $t/4$, $2t/4$, $3t/4$ (рис. 2.8). Правая ось 4_1 эквивалентна левой оси 4_3 , так же как левая 4_1 , - правой 4_3 , а винтовая ось 4_2 нейтральна. Ось 4_2 является одновременно простой осью 2 (но не наоборот).

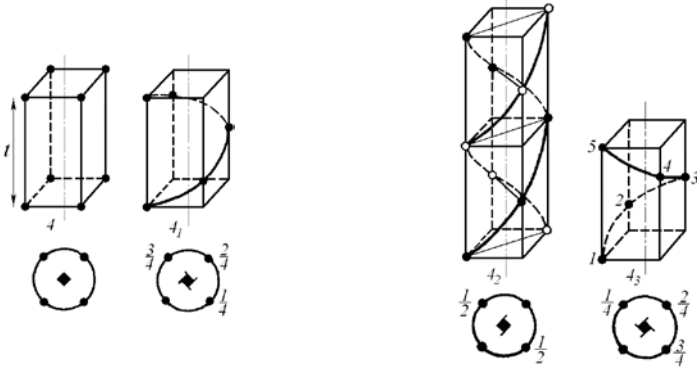


Рис. 2.8. Действие поворотной оси симметрии 4 и винтовых осей симметрии 4_1 , 4_2 и 4_3

У винтовых осей шестого порядка могут быть трансляции $t/6$, $2t/6$, $3t/6$, $4t/6$, $5t/6$, соответственно правые и левые (рис. 2.9). Левая ось 6_1 равнозначна правой 6_5 и обратно, так же как левая 6_2 равнозначна правой 6_4 и обратно. Ось 6_3 является нейтральной, так как здесь правый и левый повороты приводят к одинаковому результату. Оси 6_2 и 6_4 являются одновременно простыми осями 2, а ось 6_3 есть одновременно простая ось 3 (но не наоборот!).

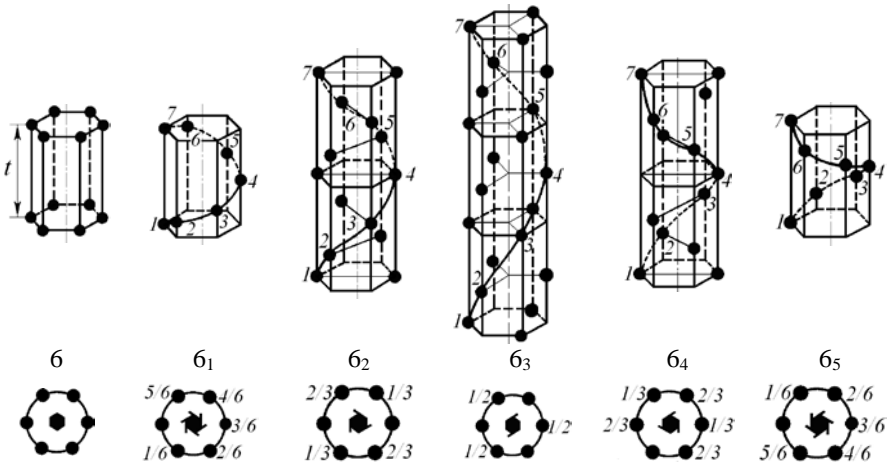


Рис. 2.9. Действие оси симметрии 6 и винтовых осей 6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 и 6_5

Эквивалентность соответствующих левых и правых винтовых осей позволяет при описании симметрии структур пользоваться только правыми или только левыми осями.

Заметим, что легко ошибиться и спутать ось 6_3 с инверсионной осью $\bar{3}$; так же сходны оси 4_2 и $\bar{4}$.

Итак, в кристаллических структурах возможны следующие оси симметрии:

1	2	3	4	6
$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
	2_1	$3_1, 3_2$	$4_1, 4_3,$	$6_1, 6_2$
			4_2	6_3

На рис. 2.10 приведены международные обозначения элементов симметрии, наблюдающиеся в кристаллических структурах.

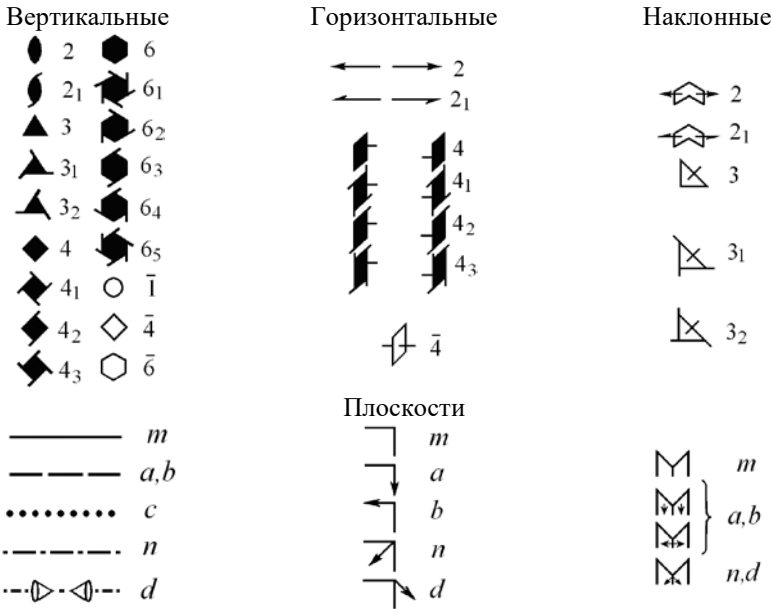


Рис. 2.10. Международные обозначения элементов симметрии

2.3. Теоремы о сочетании элементов симметрии структур

Ранее было показано, что сочетание двух элементов симметрии конечных фигур всегда порождает третий элемент симметрии. Полный набор элементов симметрии конечной фигуры составляет одну из 32 точечных групп симметрии, или классов симметрии.

При сочетании элементов симметрии бесконечных структур точно так же два элемента симметрии (порождающие) приводят к появлению третьего элемента симметрии (порожденного). Полный набор элементов симметрии структуры составляет *пространственную, или Федоровскую, группу симметрии*.

Всего имеется 230 пространственных групп симметрии. Они выводятся на основании теорем о сочетании операций симметрии структур. Ниже на конкретных примерах рассматриваются некоторые из этих теорем.

Теорема 1. Последовательное отражение в двух параллельных плоскостях симметрии равносильно трансляции на параметр $t = 2a$, где a — расстояние между плоскостями.

Теорема 1а (обратная). Любую трансляцию можно заменить отражением в двух параллельных плоскостях, отстоящих друг от друга на расстоянии $a = t/2$, где t — параметр трансляции.

Доказательство обеих теорем поясняет рис. 2.11. Здесь I и II — плоскости симметрии, нормальные к плоскости чертежа; $AO = OB$, $BP = PC$, т. е. $AC = 2a = t$. Таким образом, фигурку C можно получить либо последовательным отражением в плоскостях I и II ($A \rightarrow B \rightarrow C$), либо трансляцией $AC = 2a$.

Теорема 2. Плоскость симметрии и перпендикулярная ей трансляция с параметром t порождают новые вставленные плоскости симметрии, параллельные порождающей, аналогичные ей по типу и отстоящие от нее на расстоянии $t/2$.

Даны плоскость симметрии I и перпендикулярная ей трансляция t (рис. 2.12, *a*). Повторение плоскости I с помощью трансляции дает плоскость III и еще бесконечный ряд плоскостей симметрии, параллельных плоскости I и отстоящих друг от друга на расстояниях t . Отражение в плоскости I переводит фигурку из положения A в положение B ($A \rightarrow B$), а трансляция t переводит $A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$. Но, как видно из рис. 2.12, *a*, фигурки B' и A , так же как A' и B , зеркально равны, т. е. между A' и B можно доказать эту теорему и другим способом, полезным для дальнейшего.

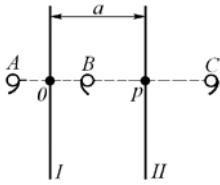
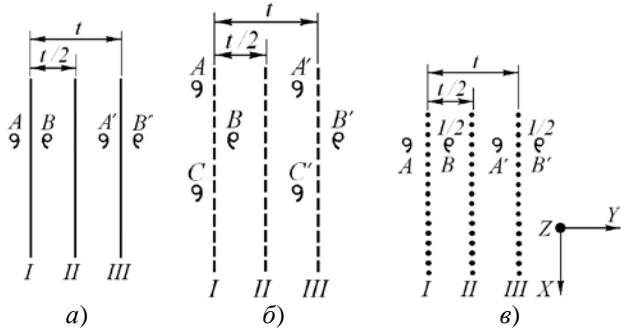


Рис. 2.11. К теоремам 1 и 1а

Рис. 2.12. К теореме 2 для случаев: а – зеркальной плоскости m ; б – плоскости скользящего отражения a ; в – плоскости скользящего отражения c

Заменим согласно теореме 1 трансляцию t отражением в двух параллельных плоскостях I и II на расстоянии $t/2$; иначе говоря, «отражение I +трансляция» заменим на «отражение I + отражение I + отражение II ». Но два отражения в одной и той же плоскости «отражение I + отражение I » возвращают фигурку в исходное положение, т. е. в сумме равны нулю. Поэтому «отражение $I + t$ » = «отражение I + отражение I + отражение II » = отражение II , т. е. в итоге этих преобразований появляется «вставленная» плоскость симметрии II .

Применим теперь теорему 2 для случая плоскости скользящего отражения. Даны (рис. 2.12,б): перпендикулярная плоскости чертежа плоскость скользящего отражения I типа a с трансляцией в направлении оси X и трансляции t вдоль оси Y , которая повторяет плоскость I в положении III и далее в бесконечном ряду параллельных плоскостей скользящего отражения.

Фигурки A, B, C связаны между собой плоскостью скользящего отражения I типа a , фигурки A', B', C' — плоскостью III тоже типа a . Фигурки A и A', B и B', C и C' связаны между собой еще и трансляциями t . Но, кроме того, фигурки A', B, C' , а также A, B', C связаны друг с другом новой плоскостью скользящего отражения II такого же типа a . Таким образом, две параллель-

ные плоскости скользящего отражения порождают вставленную между ними такую же плоскость скользящего отражения.

Основной трудностью при изучении симметрии кристаллов является необходимость пространственного представления структур и симметричных преобразований. Поэтому, подчеркнем сейчас, эту теорему необходимо ясно представлять себе не только на плоскости чертежа, но и в пространстве.

На рис. 2.12,в плоскость скользящего отражения I типа c перпендикулярна плоскости чертежа, а трансляция t в этой плоскости направлена вдоль оси, перпендикулярной плоскости чертежа. Фигурка B , полученная из фигурки A преобразованием в плоскости I , находится не в плоскости чертежа, а над этой плоскостью на расстоянии, равном $1/2$ периода трансляции вдоль оси Z . Это условно обозначается числом $1/2$, написанным около фигурки. Добавление к плоскости I перпендикулярной трансляции t в плоскости чертежа дает симметричные фигурки A и A' , B и B' . Нетрудно видеть, что фигурки B и A' , A и B' связаны между собой также и отражением в порожденной плоскости скользящего отражения II типа c , появляющейся между плоскостями I и III . Трансляция в этой плоскости также направлена по оси Z . Отражения в плоскости скользящего отражения дадут, очевидно, фигурки в плоскостях, расположенных над плоскостью чертежа на расстоянии $1, 3/2, 2, 5/2$ и т. д., а также под плоскостью чертежа ($-1/2, -1, \dots$), но их не обозначают.

Поскольку элементарная ячейка пространственной решетки всегда построена на тройке основных трансляций a, b, c , то из теоремы 2 следует, что если вдоль стороны прямоугольной примитивной элементарной ячейки проходит плоскость симметрии (порождающая), то через середины сторон ячейки обязательно пройдет порожденная плоскость симметрии того же типа (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Порождающая плоскость XOZ	Тип ячейки	Трансляция	Порождающие и порожденные плоскости
m	P	a, b, c	
a	P	a, b, c	
m	C	$\frac{a+b}{2}$	
c	C	$\frac{a+b}{2}$	
m	A	$\frac{b+c}{2}$	
m	F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}$	
a	F	$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}$	
m	I	$\frac{a+b+c}{2}$	
a	I	$\frac{a+b+c}{2}$	

Плоскости симметрии, проходящие вдоль сторон прямоугольных и непримитивных элементарных ячеек, также дадут порожденные плоскости симметрии согласно следующей теореме:

Теорема 3. Плоскость симметрии m и трансляция t , составляющая с плоскостью угол α , порождают плоскость скользящего отражения, параллельную порождающей плоскости и отстоящую от нее в сторону трансляции на $\frac{1}{2}t \sin \alpha$. Величина скольжения вдоль порожденной плоскости равна $t \cos \alpha$.

Обратимся к двум предыдущим теоремам. Разложим трансляцию t , расположенную в плоскости чертежа, на компоненты $t \sin \alpha$ и $t \cos \alpha$ (рис. 2.13).

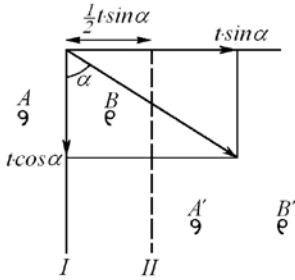


Рис. 2.13. К теореме 3

По теореме 1, трансляция $t \sin \alpha$ порождает вставленную плоскость на расстоянии $\frac{1}{2} t \sin \alpha$, а трансляция $t \cos \alpha$ эту плоскость делает плоскостью скользящего отражения; тип порожденной плоскости зависит от того, находится ли трансляция в плоскости чертежа или под углом к ней.

Теорема 4. Отражение в двух пересекающихся плоскостях симметрии можно заменить вращением вокруг оси симметрии, совпадающей с линией пересечения этих плоскостей, а угол поворота вокруг этой оси равен удвоенному углу между плоскостями (рис.2.14).

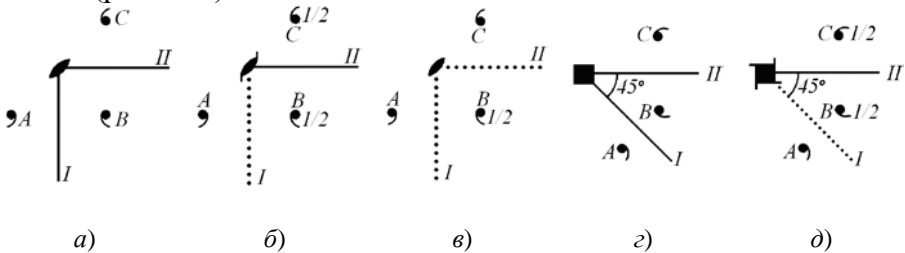


Рис. 2.14. К теореме 4

Теорема 4а (обратная). Ось симметрии, простую или винтовую, можно заменить парой плоскостей симметрии, простых или скользящего отражения, пересекающихся под углом, соответствующим порядку оси.

Теорема 5. Трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождает такую же ось симметрии, параллельную порождающей и смещенную на $t/2$ в направлении трансляции (рис.2.15).

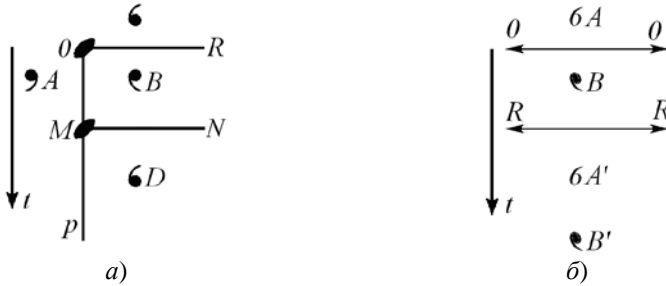


Рис. 2.15. К теореме 5

2.4. Принципы вывода пространственных групп

Пространственной группой симметрии называется совокупность всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры.

Пространственная группа симметрии характеризует симметрию структуры кристалла, так же как точечная группа симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и его физических свойств.

При выводе пространственных групп симметрии за исходные принимают 32 точечные группы симметрии, выписывая в соответствии с решеткой Браве для каждой из групп все возможные сочетания порождающих элементов симметрии. Этот принцип был предложен Н.В. Беловым.

Добавив к каждой из 32 точечных групп симметрии все допустимые ею трансляционные подгруппы (решетки Браве), получим пространственные группы, в которых полностью сохраняется как осевой, так и плоскостной комплекс точечных групп, т.е. *симморфные группы* (73 группы). Так, например, из

точечной группы mmm получим пространственные группы $Pmmm$, $Cmmm$, $Immm$, $Fmmm$.

Для получения *несимморфных пространственных групп* симметрии следует у каждой симморфной группы последовательно заменить все макроэлементы на их микроэлементы симметрии. Например, из $Pmmm$, заменяя плоскости отражения на плоскости скольжения, получим $Pmta$, $Pbam$, $Pbca$ и т. д.

Несимморфные группы разделяются на 54 *гемисимморфных* и 103 *асимморфных*. В первых полностью сохранился осевой комплекс их точечных групп, во вторых – ни осевой, ни плоскостной комплекс точечных групп не сохраняется. Всего существует 230 пространственных групп.

Рассмотрим получение пространственных групп на примере триклинной и моноклинной сингоний.

Наиболее просто выписываются пространственные группы триклинной сингонии с единственно возможной примитивной решеткой Браве и единственным помимо осей 1-го порядка элементом макросимметрии, не имеющим пространственных разновидностей, – центром инверсии: $P1 (C_1^1)$ и $P\bar{1} (C_1^2)$.

При выводе групп моноклинной сингонии, например, для класса $C_{2h} (2/m)$ из трех присутствующих элементов симметрии: $\bar{1}$, m и 2 , порождающими удобно считать ось 2-го порядка и перпендикулярную к ней плоскость симметрии. И тогда, учитывая, что для каждого из трех знаков символа группы имеются две возможности: решетки P и C , оси 2 и 2_1 , плоскости зеркальные (m) и скользящего отражения, легко получить четыре примитивные и две базоцентрированные группы.

С учетом вышесказанного получим 4 пространственные группы с примитивной решеткой: симморфную $P2/m (C_{2h}^1)$, гемисимморфные $P2_1/m (C_{2h}^2)$ и $P2/c (C_{2h}^4)$ и асимморфную $P2_1/c (C_{2h}^5)$ и 2 пространственные группы с базоцентрирован-

ной решеткой: симморфную $C2/m$ (C_{2h}^3) и гемисимморфную $C2/c$ (C_{2h}^6).

230 пространственных групп были выведены в 1890—1894 гг. одновременно и независимо Е. С. Федоровым и А. Шенфлисом за двадцать лет до того, как удалось экспериментально доказать существование кристаллических структур.

2.5. Порядок записи пространственных групп

Для обозначения пространственных групп применяют международные символы и символы Шенфлиса.

Международный (интернациональный) символ пространственной группы составлен так, что по виду символа с помощью теорем о сочетании элементов симметрии можно наглядно представить всю совокупность операций симметрии этой группы. В символе пространственной группы пишутся только порождающие элементы симметрии.

В международном символе пространственной группы на первом месте всегда стоит буква, обозначающая тип решетки Бравэ; далее — порождающие элементы симметрии, каждый на определенном месте. Нарушение порядка записи меняет смысл символа. В общем случае построение символов групп, относящихся к разным сингониям требует индивидуального описания.

В *триклинной* сингонии возможны только примитивные ячейки Бравэ. К этой сингонии относятся две пространственные группы: полностью асимметричная $P1$ и центросимметричная $P\bar{1}$.

К *моноклинной* сингонии относятся пространственные группы, имеющие следующие элементы симметрии: с осями второго порядка, с плоскостями симметрии и с осями и перпендикулярными к ним плоскостями. В первых двух группах за обозначениями решетки Бравэ следует обозначение оси или плоскости, в третьей в соответствии с вышесказанным — обозна-

чения оси и плоскости, разделенные косой чертой. Примеры пространственных групп $P2$, $P2_1$, Pm , Pc , Cc , $P2/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$.

В символах групп ромбической сингонии, где отсутствуют главные оси симметрии и все оси параллельны, а плоскости перпендикулярны координатным осям, используется следующая последовательность обозначений. После символа решетки на первом месте идет плоскость, перпендикулярная оси X , или в ее отсутствие ось симметрии, параллельная оси X . На втором месте ставится обозначение элемента, относящегося аналогичным образом к оси Y , на третьем – к оси Z . Например, символ $P2mt$ означает, что решетка примитивна, параллельно оси X проходят поворотные оси 2, а перпендикулярно осям Y и Z проходят плоскости зеркального отражения. Символ $Pnma$, означает, что в примитивной ромбической решетке имеются плоскости всех трех ориентаций: диагонального скольжения – перпендикулярно оси X , зеркального отражения – перпендикулярно оси Y и осевого скольжения – перпендикулярно оси Z (скольжение направлено вдоль оси X). Группа содержит и оси симметрии второго порядка, но в символ группы они не вводятся.

Символы пространственных групп тетрагональной и гексагональной сингоний строятся иначе. В этих группах имеется главная ось симметрии и она всегда направлена по оси Z кристалла. Поэтому после обозначения типа решетки по Бравэ следует обозначение главной оси, параллельной Z , и через дробь – плоскости симметрии, перпендикулярной Z , если такая имеется. Далее следует обозначение плоскости симметрии, перпендикулярной оси X (Y), или оси симметрии, параллельной оси X (Y), если плоскость отсутствует. На последнем месте в символе ставится обозначение плоскости симметрии (или оси симметрии), делящей пополам угол между плоскостями симметрии, перпендикулярными осям X и Y (или между осями симметрии, параллельными осям X и Y), если такая плоскость (или ось) имеется. Например, символ $P4/nbm$ означает, что группа относится к тет-

рагональной сингонии; решетка примитивная; перпендикулярно оси 4 располагается плоскость скользящего отражения с диагональным скольжением; перпендикулярно осям X и Y проходят плоскости скользящего отражения со скольжением вдоль осей X и Y соответственно, а между ними (под углом в 45°) проходят плоскости зеркального отражения.

Символ $P32$ означает, что группа относится к тригональной сингонии и имеет примитивную решетку. Главные оси – поворотные третьего порядка. Плоскостей симметрии, перпендикулярных главным осям, нет. Отсутствуют и плоскости симметрии, перпендикулярные осям X и Y . В наличии имеются только поворотные оси второго порядка, параллельные этим осям.

Символы групп, относящихся к кубической сингонии, записываются следующим образом. На первом месте после обозначения типа решетки ставится обозначение плоскостей, проходящих параллельно координатным плоскостям ячейки, или, если таких плоскостей симметрии нет, осей симметрии, параллельных координатным осям (осей симметрии второго или четвертого порядков). На втором месте всегда стоит обозначение осей, проходящих по телесным диагоналям кубической ячейки (осей третьего порядка). На третьем месте ставятся обозначения плоскостей или, если их нет, осей симметрии (второго порядка), проходящих по диагоналям граней ячейки. Если таких плоскостей или осей нет вообще, третье место символа остается незаполненным. Примеры символов пространственных групп кубической сингонии: $Pm\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$, $Fm\bar{3}c$, ...; $P\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $F\bar{4}3c$, ...; $P432$, $I432$, $F4_132$, ...; $Pm\bar{3}$, $Ia\bar{3}$, $Fd\bar{3}$, ...; $P23$, $P2_13$, $F23$,

В символике Шенфлиса пространственные группы характеризуются номером, приписанным к символу точечной группы, например C_1^2 , C_{2h}^3 , C_{2h}^6 . По виду символа Шенфлиса однозначно фиксируется установка, но нельзя установить симметрию пространственной группы и нужно обращаться к таблицам, в ко-

торых сопоставлены символы Шенфлиса и международные символы пространственных групп.

Правила записи международных символов пространственных групп сведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Правила записи символов пространственной группы

Сингония	Позиция символа			
	1-я	2-я	3-я	4-я
Триклинная	Тип решет- ки Бравэ	Имеющийся элемент симметрии	-	-
Моноклинная		Ось 2 или 2_1 и плоскость ей перпендикулярная	-	-
Ромбическая		Плоскость перпендикулярная или ось параллельная		
		Оси X	Оси Y	Оси Z
Тригональная и гексагональная		Ось высшего порядка и плоскость, ей перпендикулярная	Координатная ось или плоскость	Диагональная плоскость или ось
Тетрагональная				
Кубическая		Координатная плоскость или ось	3	Диагональная плоскость или ось

Графически пространственную группу принято показывать в проекции на координатную плоскость XU . Ось X направляется в проекции сверху вниз, ось U – слева направо; предполагается, что ось Z направлена на нас (правая система координат). На рис.2.16. в качестве примера приведены изображения двух пространственных групп моноклинной сингонии.

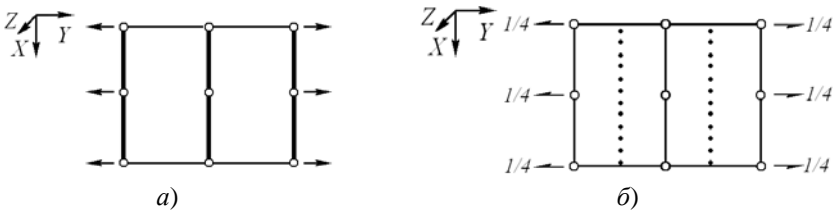


Рис.2.16. Изображения пространственных групп: *a* - $P2/m$; *б* - $P2_1/c$

На рис.2.16, *a* изображена группа с поворотными осями второго порядка, параллельными оси Y , плоскостями зеркального отражения, перпендикулярными этой оси. В точках их пересечения находятся центры инверсии. На рис.2.16, *б* показана группа с винтовыми осями второго порядка, параллельными оси Y , и плоскостями скользящего отражения, им перпендикулярными, со скольжением вдоль оси Z .

Центры инверсии размещаются (так же, как в первой из показанных групп) в начале координат и в точках $\frac{1}{2} 00$, $0 \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $00 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Винтовые оси смещены относительно центров инверсии на $\frac{1}{4}$ периода по оси c , а плоскости скольжения – на $\frac{1}{4}$ периода по оси Y .

2.6. Правильная система точек

Пространственная группа характеризуется не только набором элементов симметрии, но и числом симметрично эквивалентных позиций.

Правильной системой точек называется совокупность симметрично эквивалентных позиций (точек), связанных между собой симметричными преобразованиями пространственной группы. Правильную систему точек можно получить из одной точки, повторив ее при помощи всех операций симметрии, свойственных данной пространственной группе.

Поскольку аналогами 32 точечных групп симметрии являются 230 пространственных, аналогом правильной системы точек на макроуровне можно считать простую форму - семей-

ство граней, связанных всеми симметрическими операциями какой-либо точечной группы. И так же как грани каждой простой формы в кристаллическом многограннике подчиняются законам простых форм, в кристаллической структуре материальные частицы - атомы, ионы, молекулы - располагаются по законам, диктуемым правильными системами точек. Построение правильных систем точек и вывод компактных формул для расчета координат всех точек каждой пространственной группы было одним из самых больших достижений Е.С.Федорова.

Как число граней простой формы определяется их расположением относительно элементов симметрии точечной группы, так и количество позиций, характеризующих одну правильную систему точек, будет зависеть от положения исходной точки относительно элементов симметрии пространственной группы. Поэтому *основной характеристикой правильной системы точек служит симметрия их позиций - комплекс макроэлементов симметрии, фиксирующих эти позиции, т.е. не размножающих их.* Таким комплексом симметрии служит одна из 32 точечных групп, являющаяся подгруппой данной пространственной группы. Следует отметить, что элементы микросимметрии - трансляционные элементы симметрии - не фиксируют точки правильной системы в силу обязательного присутствия в них трансляционных компонент, одинаково размножающих как точки, лежащие на этих элементах, так и оказавшиеся вне их - точки общего положения. Поэтому точки, лежащие на трансляционных элементах симметрии, ничем не отличаются от точек общего положения, не фиксированных ни одним элементом симметрии.

Точки общего положения - образуют общую правильную систему, все иные точки - точки на элементах макросимметрии - ими фиксируются и образуют частные правильные системы.

Частная правильная система точек получается, если исходная точка лежит хотя бы на одном из элементов симметрии

или отстоит на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии.

Общая правильная система точек получается, если исходная точка (a значит, и все остальные, ей симметрично эквивалентные) не соприкасается ни с одним из элементов симметрии и лежит не на равных расстояниях от одинаковых элементов симметрии.

Кратностью правильной системы точек называется число точек в элементарной ячейке, симметрично эквивалентных друг другу. Кратность аналогична числу граней простой формы. У точек общей правильной системы кратность выше, чем у частной.

Приведем следующее сопоставление:

Конечные фигуры (многогранники)	Бесконечные фигуры (структуры)
Заданные точки (грани)	Заданные точки (центры масс структурных единиц)
Простая форма	Правильная система точек
Простые формы (частные и общие)	Правильные системы точек (частные и общие)
Число граней (число симметрично эквивалентных плоскостей)	Кратность точек (число симметрично эквивалентных точек и объеме элементарной ячейки)

Симметрия позиций правильной системы точек определяет еще одну ее характеристику: *число степеней свободы*, т.е. *число направлений, перемещаясь вдоль которых, точка не размножается элементами симметрии данной позиции и продолжает ими фиксироваться (а, следовательно, не меняет своей точечной симметрии).*

В *инвариантной системе* - системе без степеней свободы - положение каждой точки строго закреплено элементами характеризующей ее симметрию точечной группы: центром инверсии, пересечением осей (например, 222, 32 и т.д.), пересечением оси и перпендикулярной к ней плоскости или только особой точкой инверсионной оси.

Моновариантная система эквивалентных точек - *система точек с одной степенью свободы* вдоль какого-либо направления - расположена на поворотной оси симметрии любого порядка.

Система с двумя степенями свободы - *дивариантная система* - образована точками, расположенными на зеркальной плоскости.

Общая правильная система точек *тривариантна*, т.е. имеет *три степени свободы*.

На рис. 9.2. в качестве примера приведена пространственная группа $Pmm2$. Общая позиция A здесь четырехкратная, позиции на плоскостях симметрии (B и C) – двукратные, на осях симметрии (позиция D) – однократные. Понижение кратности позиции при уменьшении числа варьируемых параметров можно рассматривать как результат слияния точек при перемещении их на элемент симметрии.

Каждая позиция характеризуется определенной собственной симметрией. Общая позиция всегда асимметрична. Частные позиции B и C на рис. 2.17 имеют симметрию m , позиция D – симметрию $mm2$.

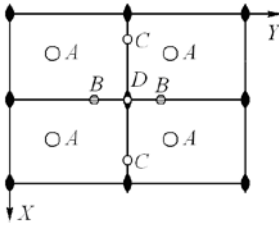


Рис.2.17. Общая и частные позиции в пространственной группе $Pmm2$

При изображении пространственных групп принято показывать на чертежах не только сами элементы симметрии, но и размножаемые ими материальные частицы, которые изображаются кружками (рис.2.18).



а) б) в) г) д)

Рис. 2.18. Стандартные изображения симметрично эквивалентных точек: a – точка; b – зеркально симметричная точка; v – точка, находящаяся над плоскостью чертежа (аналогично со знаком минус – точка под плоскостью чертежа; z – точка находящаяся над плоскостью чертежа на расстоянии $\frac{1}{2}$ периода трансляции вдоль оси; d – две точки, одна под другой

Знаки «+» и «-» около них указывают, где (над или под плоскостью чертежа) располагаются точки (подразумеваются координаты «+ z » и «- z », если на нас направлена ось Z ячейки. Если кружок разделен пополам чертой и около него стоят оба знака, это означает присутствие двух точек – и над, и под плоскостью чертежа. Замена знаков «+» и «-» на « $\frac{1}{2}+$ » и « $\frac{1}{2}-$ » означает перенос точки, имевшей координату z , перпендикулярно плоскости чертежа в точку с координатой « $\frac{1}{2}+z$ » или « $\frac{1}{2}-z$ » по той же оси.

Точки (материальные частицы), которые переводятся друг в друга инверсией или отражением, в общем случае не конгруэнтны, а лишь зеркально равны. Для того чтобы учесть это обстоятельство, одна из двух таких точек снабжается пометкой в виде запятой.

Приведем простейшие примеры пространственных групп с системой правильных точек. На рис.2.19 представлены пространственные группы для моноклинной сингонии.

Из рис.2.19, a следует, что присутствующие элементы симметрии действительно переводят эти точки друг в друга: по обе стороны от поворотной оси 2 располагаются кружки с разными знаками «+» и «-», но одинаковой пометкой; по обе стороны от плоскости m располагаются кружки с одинаковыми знаками (оба «+» или оба «-»), но с разными пометками (один без запятой, второй с запятой); по обе стороны от центра инверсии располагаются кружки с разными знаками и разными пометками.

На рис.2.19, b плоскость скользящего отражения со скольжением вдоль оси Z связывает кружки со знаками «+» и « $\frac{1}{2}+$ » или «-» и « $\frac{1}{2}-$ » (имеются в виду координаты « z » и « $\frac{1}{2}+z$ »).

Винтовая ось, поднятая на уровень $\frac{1}{4}$ по Z , связывает точки с координатами x, y, z и $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

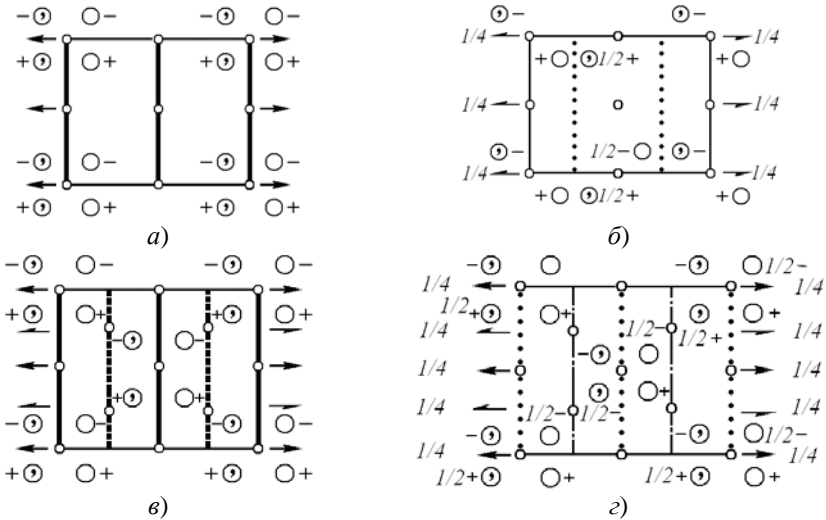


Рис.2.19. Изображение некоторых пространственных групп моноклинной сингонии с системами правильных точек: а – $P2/m$; б – $P2_1/c$; в – $C2/m$; г – $C2/c$

На рис.2.19, в, г показаны две другие пространственные группы, также относящиеся к моноклинной сингонии. Здесь отметим следующие особенности. В обоих случаях весь комплекс кружков, расположенных вокруг вершин элементарной ячейки (вместе со знаками «+» и «-» и пометками-запятыми), переносится как целое в центр проекции. Это означает, что в решетке имеется трансляция, равная половине длины диагонали основания ячейки. Обе группы в отличие от двух предшествующих имеют не примитивную, а базоцентрированную трансляционную подгруппу.

Экспериментально пространственная группа кристалла определяется с помощью рентгеноструктурного анализа. Знание правильной системы точек облегчает нахождение координат атомов в элементарной ячейке.

Распределение кристаллов по 230 пространственным группам крайне неравномерно. Практически большинство изученных кристаллических структур описываются 3 - 4 десятками пространственных групп. Остальные группы встречаются значительно реже, а для многих еще не найдены представители.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Определить тип решетки Бравэ ромбического кристалла, в элементарной ячейке которого содержится четыре атома двух сортов с координатами: атомы А – $1/2, 0, 0$ и $0, 1/2, 1/2$; атомы В – $0, 0, 1/2$ и $1/2, 1/2, 0$.

Решение

Оба атома А, так же как и атомы В, связаны между собой одним и тем же вектором переноса ($\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$). Это означает наличие объемно-центрированной решетки *I*.

Задача 3.2. Определить тип решетки Бравэ кубического кристалла, имеющего проекцию элементарной ячейки в соответствии с рис.3.1.

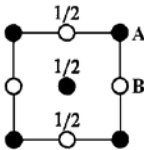


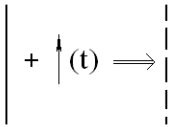
Рис.3.1. К задаче 3.2

Решение

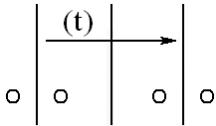
Зафиксируем атом В, находящийся в начале координат. Из рисунка видно, что такой же атом находится в точке с координатами $1/2, 1/2, 1/2$. Аналогично, каждому атому А соответствует эквивалентный атом, полученный сдвигом на вектор $1/2, 1/2, 1/2$. В итоге имеем объемно-центрированную решетку *I*.

Задача 3.3. Найдите результат совместного действия двух операций симметрии: отражения в плоскости и трансляции а) вдоль плоскости, б) перпендикулярно плоскости.

Решение



а) При взаимодействии плоскости отражения с трансляцией возникает плоскость скользящего отражения.



б) При взаимодействии плоскости отражения с трансляцией на середине трансляции появляется плоскость отражения.

Задача 3.4. Найдите симметрию позиции атома в структуре α - Fe (α - Fe – атомы в вершинах и в центре кубической ячейки). Как изменится симметрия этой позиции при деформации кристалла вдоль осей вращения: а) 4, б) 3, в) 2?

Решение.

Симметрия позиции атома - комплекс макроэлементов симметрии, фиксирующих эту позицию, т.е. не размножающих его. Таким комплексом симметрии служит одна из 32 точечных групп, являющаяся подгруппой данной пространственной группы.

Ячейка α -Fe приведена на рис.3.2. Четыре оси 3 проходят по телесным диагоналям ячейки. Три оси 4 – через центры противоположных граней, шесть осей 2 – через середины противоположных ребер. На рисунке приведены только по одной оси 2, 3, 4.

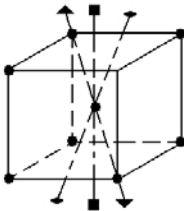


Рис. 3.2. К задаче 3.4.: ● - положение атомов Fe; \uparrow - ось 2; \blacktriangle - ось 3; \blacksquare - ось 4

а) При деформации вдоль оси 4, направленной по параллельно c , параметры ячейки будут иметь значения $a = b \neq c$, $a =$

$\beta = \gamma = 90^0$, то есть ячейка станет тетрагональной. Кубическая координация каждого атома преобразуется в тетрагональную, то есть каждый атом Fe будет находиться в центре прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием.

б) При деформации вдоль оси 3. Кубическая ячейка деформируется в ромбоэдрическую. Этот полиэдр станет координационным для каждого атома Fe. Кристалл станет тригональным.

в) При деформации вдоль оси 2 ячейка станет моноклинной с тремя одинаковыми линейными параметрами $a = b = c$, $\alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta$. Этот параллелограмм будет координировать атомы Fe.

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Определить тип решетки Бравэ тетрагональных кристаллов, если проекция элементарной ячейки имеет вид, показанный на рис.4.1.

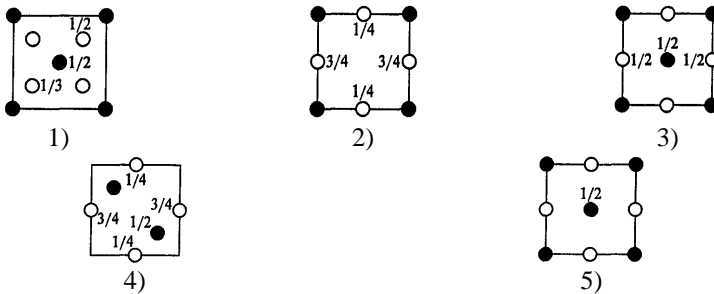


Рис.4.1. К задаче 4.1

Задача 4.2. Определить тип решетки Бравэ кубического кристалла, в элементарной ячейке которого содержатся два атома: атом А с координатами $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ и атом В с координатами $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, если: 1) атомы А и В различны; 2) атомы А и В одинаковы.

Задача 4.3. На рис.4.2. приведены проекции элементарных ячеек ромбических кристаллов. Определить тип решеток Бравэ.

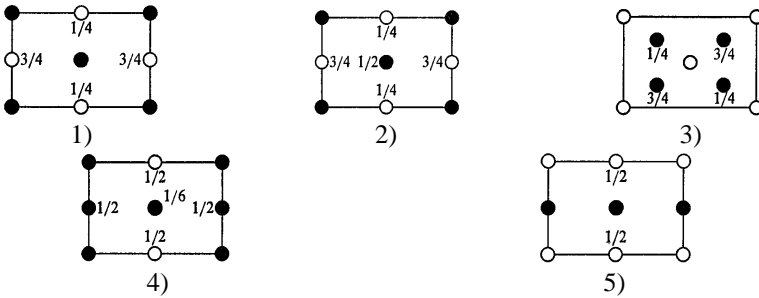


Рис.4.2. К задаче 4.3

Задача 4.4. Определить тип решетки Бравэ ромбического кристалла, в элементарной ячейке которого содержатся четыре атома одного типа в позициях с координатами $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; +x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$.

Задача 4.5. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии перпендикулярной трансляции на следующие оси: 1) 3 , 2) $\bar{3}$, 3) 4_3 , 4) $\bar{4}$, 5) 6 , 6) 6_3 , 7) 6_4 , 8) $\bar{6}$.

Задача 4.6. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие оси: 1) 2_1 , 2) 3_1 , 3) $\bar{6}$.

Задача 4.7. Найти элементы симметрии, которые возникают при действии наклонной трансляции на следующие плоскости скользящего отражения: 1) b , 2) n .

Задача 4.8. Найти элементы симметрии, которые возникают при сочетании плоскостей m и c , пересекающихся под углом 1) 45° , 2) 60° , 3) 30° .

Задача 4.9. Найти элементы симметрии, которые возникают при сочетании плоскостей n и c , пересекающихся под углом 1) 45° , 2) 60° , 3) 30° .

Задача 4.10. Определить симметрию позиции атома в структуре Mg. Какой станет эта симметрия при деформации

структуры вдоль одной из диагоналей основания гексагональной ячейки?

Задача 4.11. Как изменится симметрия позиции атомов в структурах двух модификаций ZnS (сфалерита и вюртцита) при деформации структур вдоль оси z ?

5. Контрольные вопросы

1. Что называется решеткой Бравэ?
2. Назовите условия выбора элементарной ячейки для решетки Бравэ.
3. Сколько решеток Бравэ существует и как они подразделяются по сингониям?
4. Изобразите проекции элементарных ячеек следующих решеток: P , I , F , C .
5. Какие элементы симметрии образуются при взаимодействии элементов симметрии конечных фигур с трансляцией?
6. Приведите графические примеры действия плоскости скользящего отражения.
7. Какие плоскости скользящего отражения могут присутствовать в кристаллических структурах?
8. Что такое плоскости скользящего отражения типа n и d ? Приведите графические примеры действия этих плоскостей.
9. Что называется винтовой осью симметрии? Приведите графические примеры действия винтовых осей симметрии.
10. Изобразите международные обозначения элементов симметрии кристаллических структур.
11. Докажите, что последовательное отражение в двух параллельных плоскостях симметрии равносильно трансляции на параметр $t = 2a$, где a — расстояние между плоскостями.
12. Докажите, что плоскость симметрии и перпендикулярная ей трансляция с параметром t порождают новые вставленные плоскости симметрии, параллельные порождающей, аналогичные ей по типу и отстоящие от нее на расстоянии $t/2$.

13. Докажите, что плоскость симметрии m и трансляция t , составляющая с плоскостью угол α , порождают плоскость скользящего отражения, параллельную порождающей плоскости и отстоящую от нее в сторону трансляции на $\frac{1}{2}t \sin \alpha$, а величина скольжения вдоль порожденной плоскости равна $t \cos \alpha$.

14. Докажите, что отражение в двух пересекающихся плоскостях симметрии можно заменить вращением вокруг оси симметрии, совпадающей с линией пересечения этих плоскостей, а угол поворота вокруг этой оси равен удвоенному углу между плоскостями.

15. Докажите, что трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождает такую же ось симметрии, параллельную порождающей и смещенную на $t/2$ в направлении трансляции.

16. Что называется пространственной группой симметрии?

17. Какие пространственные группы называются симморфными и несимморфными?

18. На какие пространственные группы подразделяются несимморфные группы?

19. Как обозначают пространственные группы?

20. Приведите примеры обозначения пространственных групп для различных сингоний.

21. Приведите примеры графического изображения пространственных групп?

22. Что называется правильной системой точек?

23. Приведите стандартные изображения симметрично эквивалентных точек.

24. Приведите примеры графического изображения некоторых пространственных групп моноклинной сингонии с системами правильных точек.

25. Что такое общая и частная правильные системы точек?

6. Задание для выполнения

6.1. Определить тип решетки Бравэ в соответствии вариантом.

Вариант	Сингония	Проекция	Вариант	Сингония	Проекция
1.	Кубическая		8.	Моноклинная	
2.	Тетрагональная		9.	Гексагональная	
3.	Ромбическая		10.	Кубическая	
4.	Моноклинная		11.	Тетрагональная	
5.	Гексагональная		12.	Ромбическая	
6.	Кубическая		13.	Моноклинная	
7.	Тетрагональная		14.	Гексагональная	

6.2. В кристаллической структуре, содержащей атомы элементов A и B , атом A располагается в начале координат. Известен тип решетки и координаты некоторых атомов B (один из вариантов, приведённых в таблице). Размножив атомы действием трансляции, изобразить проекцию ячейки. Параметры ячейки в пределах ограничений, налагаемых типом решетки, выбрать произвольно.

Вариант	Тип решетки	Координаты атомов B	Вариант	Тип решетки	Координаты атомов B
1.	Кубическая P	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	8.	Ромбическая P	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$
2.	Кубическая I	$\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}$	9.	Ромбическая I	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
3.	Кубическая F	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	10.	Ромбическая F	$00\frac{1}{2}$
4.	Гексагональная P	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}0, \frac{2}{3}\frac{1}{3}0$	11.	Ромбическая C	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}0, \frac{1}{4} \frac{3}{4}0$
5.	Гексагональная R	$00\frac{1}{4}$	12.	Моноклинная P	$\frac{1}{4}0\frac{1}{2}, \frac{3}{4}0\frac{1}{2}$
6.	Тетрагональная P	$\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0$	13.	Моноклинная B	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
7.	Тетрагональная I	$00\frac{1}{2}$	14.	Триклинная P	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

6.3. Определить тип решетки, которая возникает при растяжении следующих структур. Нарисовать проекции элементарных ячеек деформированных структур.

Вариант	Деформируемая структура	Направление растяжения в ячейке	Вариант	Деформируемая структура	Направление растяжения в ячейке
1.	α -Pb	Диагональ грани	8.	Cu_3Au	Объемная диагональ
2.	α -Pb	Объемная диагональ	9.	CuAu	Координатная ось X
3.	α -Fe	Координатная ось	10.	Cu	Диагональ грани
4.	α -Fe	Диагональ грани	11.	CsCl	Координатная ось
5.	Cu	Координатная ось	12.	CsCl	Диагональ грани
6.	Cu	Объемная диагональ	13.	ReO_3	Диагональ грани

7.	Cu_3Au	Диагональ грани	14.	ReO_3	Объемная диагональ
----	------------------------	-----------------	-----	----------------	--------------------

6.4. Изобразить на проекции расположение элементов симметрии в следующих пространственных группах (не пользуясь таблицами пространственных групп). Нанести на этот рисунок точки, представляющие собой общую систему эквивалентных позиций и записать их координаты; сделать то же самое для всевозможных частных позиций.

Вариант	Пространственная группа	Вариант	Пространственная группа
1.	$P2_1/m$	8.	$Pbcm$
2.	$P2/c$	9.	$Pmmm$
3.	$Pmc2_1$	10.	$Pbcn$
4.	$Pba2$	11.	$Pbam$
5.	$Pnc2$	12.	$Ibam$
6.	$Ccc2$	13.	$Cmcm$
7.	$Ama2$	14.	$Cmma$

6.5. Нарисовать график и записать общую правильную систему точек для следующих пространственных групп:

Вариант	Пространственная группа	Вариант	Пространственная группа
1.	$P2_1/b$	8.	$P4bm$
2.	$P2_12_12_1$	9.	$P4cc$
3.	$I222$	10.	$I4mm$
4.	$Cmm2$	11.	$P321$
5.	$I4$	12.	$I31m$
6.	$Ccc2$	13.	$P6$
7.	$Ima2$	14.	$P622$

Описание некоторых простых кристаллических структур

1. α -Полоний (α -Po). Атомы располагаются в вершинах кубической ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

2. α -Железо (α -Fe). Атомы - в вершинах и в центре кубической ячейки. Пространственная группа $Im\bar{3}m$.

3. Fe_3Al . Атомы Al - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы Fe - в серединах всех ребер ячейки, в ее центре, а также в центрах восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

4. Медь (Cu). Атомы - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

5. Cu_3Au . Атомы Au - в вершинах кубической ячейки; атомы Cu - в центрах всех граней ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

6. $CuAu$. Атомы Cu - в вершинах тетрагональной ячейки, атом Au - в ее центре. Отношение параметров $c/a=1,41$. Пространственная группа $P4/mmm$.

7. Магний (Mg). Атомы - в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a=1,62$. Пространственная группа $P6_3/mmc$.

8. Хлорид цезия ($CsCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки; атом Cs - в ее центре. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

9. Хлорид натрия (поваренная соль, $NaCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Na - в центре ячейки и в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

10. Фторид кальция (флюорит, CaF_2). Атомы Ca - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы F за-

нимают центры всех восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

11. Алмаз. Атомы С - в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$.

12. Сфалерит (ZnS). Атомы S - в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $F\bar{4}3m$.

13. Cu_2O . Атомы O - в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $P\bar{4}3m$.

14. ReO_3 . Атомы Re - в вершинах кубической ячейки, атомы O - в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

15. Перовскит ($CaTiO_3$). Атомы Ti - в вершинах кубической ячейки, атом Ca - в ее центре; атомы O - в серединах всех ребер ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

16. Al_1B_2 . Атомы Al - в вершинах гексагональной ячейки, атомы B — в центрах обеих тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,08$. Пространственная группа $P6/mmm$.

Примечание. Октантами здесь и ниже называются восемь малых кубов, на которые кубическая ячейка делится плоскостями, проходящими через ее центр параллельно граням.

Пространственные группы симметрии

Сингония и решетка Бравэ	Кристаллический класс	Пространственная группа
Триклинная (P)	1	$P1 (C_1^1)$
	$\bar{1}$	$P\bar{1} (C_1^2)$
Моноклинная (P, C)	2 (C ₂)	$P2 (C_2^1), P2_1 (C_2^2), C2 (C_2^3)$
	m (C _s)	$Pm (C_s^1), Pc (C_s^2), Cm (C_s^3), Cc (C_s^4)$
	2/m (C _{2h})	$P2/m (C_{2h}^1), P2_1/m (C_{2h}^2), C2/m (C_{2h}^3), P2/c (C_{2h}^4), P2_1/c (C_{2h}^5), C2/c (C_{2h}^6)$
Ромбическая (P, C, I, F)	222 (D ₂)	$P222 (D_2^1), P222_1 (D_2^2), P2_12_12 (D_2^3), P2_12_12_1 (D_2^4), C222_1 (D_2^5), C222 (D_2^6), F222 (D_2^7), I222 (D_2^8), I2_12_12_1 (D_2^9)$
	mm2 (C _{2v})	$Pmm2 (C_{2v}^1), Pmc2_1 (C_{2v}^2), Pcc2 (C_{2v}^3), Pma2_1 (C_{2v}^4), Pca2_1 (C_{2v}^5), Pnc2_1 (C_{2v}^6), Pmn2_1 (C_{2v}^7), Pba2 (C_{2v}^8), Pna2_1 (C_{2v}^9), Pnn2 (C_{2v}^{10}), Cmm2 (C_{2v}^{11}), Cmc2_1 (C_{2v}^{12}), Ccc2 (C_{2v}^{13}), Amm2 (C_{2v}^{14}), Abm2 (C_{2v}^{15}), Ama2 (C_{2v}^{16}), Aba2 (C_{2v}^{17}), Fmm2 (C_{2v}^{18}), Fdd2 (C_{2v}^{19}), Imm2 (C_{2v}^{20}), Iba2 (C_{2v}^{21}), Ima2 (C_{2v}^{22})$
	mmm (D _{2h})	$Pmmm (D_{2h}^1), Pnnn (D_{2h}^2), Pccm (D_{2h}^3), Pban (D_{2h}^4), Pmma (D_{2h}^5), Pnna (D_{2h}^6), Pmna (D_{2h}^7), Pcca (D_{2h}^8), Pbam (D_{2h}^9), Pccn (D_{2h}^{10}), Pbcm (D_{2h}^{11}), Pnnm (D_{2h}^{12}), Pmmm (D_{2h}^{13}), Pbcn (D_{2h}^{14}), Pbca (D_{2h}^{15}), Pnma (D_{2h}^{16}), Cmcm (D_{2h}^{17}), Cmca (D_{2h}^{18}), Cmmm (D_{2h}^{19}), Cccm (D_{2h}^{20}), Cmna$

		$(D_{2h}^{21}, Ccca (D_{2h}^{22}, Fmmm (D_{2h}^{23}, Fddd (D_{2h}^{24}, Immm (D_{2h}^{25}, Ibam (D_{2h}^{26}, Ibca (D_{2h}^{27}, Imma (D_{2h}^{28},$
Тетрагональная (P, I)	$4 (C_4)$	$P4 (C_4^1), P4_1 (C_4^2), P4_2 (C_4^3), P4_3 (C_4^4), I4 (C_4^5), I4_1 (C_4^6)$
	$\bar{4} (S_4)$	$\bar{P4} (S_4^1), \bar{I4} (S_4^2),$
	$4/m (C_{4h})$	$P4/m (C_{4h}^1), P4_2/m (C_{4h}^2), P4/n (C_{4h}^3), P4_2/n (C_{4h}^4), I4/m (C_{4h}^5), I4_1/a (C_{4h}^6)$
	$422 (D_4)$	$P422 (D_4^1), P42_{12} (D_4^2), P4_122 (D_4^3), P4_{12}2 (D_4^4), P4_222 (D_4^5), P4_22_2 (D_4^6), P4_322 (D_4^7), P4_32_2 (D_4^8), I422 (D_4^9), I4_122 (D_4^{10})$
	$4mm (C_{4v})$	$P4mm (C_{4v}^1), P4bm (C_{4v}^2), P4_2cm (C_{4v}^3), P4_2mn (C_{4v}^4), P4cc (C_{4v}^5), P4nc (C_{4v}^6), P4_2mc (C_{4v}^7), P4_2bc (C_{4v}^8), I4mm (C_{4v}^9), I4cm (C_{4v}^{10}), I4_1md (C_{4v}^{11}), I4_1cd (C_{4v}^{12})$
	$\bar{4}2m (D_{2d})$	$\bar{P4}2m (D_{2d}^1), \bar{P4}2c (D_{2d}^2), \bar{P4}2_1m (D_{2d}^3), \bar{P4}2_1c (D_{2d}^4), \bar{P4}4m2 (D_{2d}^5), \bar{P4}4c2 (D_{2d}^6), \bar{P4}4b2 (D_{2d}^7), \bar{P4}4n2 (D_{2d}^8), \bar{I4}4m2 (D_{2d}^9), \bar{I4}4c2 (D_{2d}^{10}), \bar{I4}42m (D_{2d}^{11}), \bar{I4}42d (D_{2d}^{12})$
	$4/m\bar{3}m (D_{4h})$	$P4/m\bar{3}m (D_{4h}^1), P4/m\bar{3}c (D_{4h}^2), P4/n\bar{3}m (D_{4h}^3), P4/n\bar{3}c (D_{4h}^4), P4_1/m\bar{3}m (D_{4h}^5), P4_1/m\bar{3}c (D_{4h}^6), P4_2/n\bar{3}m (D_{4h}^7), P4_2/n\bar{3}c (D_{4h}^8), P4_2/m\bar{3}c (D_{4h}^9), P4_2/n\bar{3}c (D_{4h}^{10}), P4_2/n\bar{3}m (D_{4h}^{11}), P4_2/m\bar{3}c (D_{4h}^{12}), P4_2/n\bar{3}m (D_{4h}^{13}), P4_2/n\bar{3}c (D_{4h}^{14}), P4_2/n\bar{3}m (D_{4h}^{15}), P4_2/n\bar{3}c (D_{4h}^{16}), I4/m\bar{3}m (D_{4h}^{17}), I4/m\bar{3}c (D_{4h}^{18}), I4_1/a\bar{3}m (D_{4h}^{19}), I4_1/a\bar{3}c (D_{4h}^{20})$

Приложение 2 (продолжение)

Сингония и решетка Бравэ	Кристаллический класс	Пространственная группа
Тригональная (<i>P</i> , <i>R</i>)	$3 (C_3)$	$P3 (C_3^1), P3_1 (C_3^2), P3_2 (C_3^3), R3 (C_3^4)$
	$\bar{3} (S_6)$	$\bar{P}3 (C_{3i}^1), \bar{R}3 (C_{3i}^2)$
	$32 (D_3)$	$P312 (D_3^1), P321 (D_3^2), P3_12 (D_3^3), P3_121 (D_3^4), P3_212 (D_3^5), P3_221 (D_3^6), R32 (D_3^7)$
	$3m (C_{3v})$	$P3m1 (C_{3v}^1), P31m (C_{3v}^2), \bar{P}3c1 (C_{3v}^3), P31c (C_{3v}^4), R3m (C_{3v}^5), P3c (C_{3v}^6)$
	$\bar{3}m (D_{3d})$	$\bar{P}3_1m (D_{3d}^1), \bar{P}3_1c (D_{3d}^2), \bar{P}3m1 (D_{3d}^3), \bar{P}3c1 (D_{3d}^4), \bar{R}3m (D_{3d}^5), \bar{R}3c (D_{3d}^6)$
Гексагональная (<i>P</i>)	$6 (C_6)$	$P6 (C_6^1), P6_1 (C_6^2), P6_5 (C_6^3), P6_2 (C_6^4), P6_4 (C_6^5), P6_3 (C_6^6)$
	$\bar{6} (C_{3h})$	$\bar{P}6 (C_{3h}^1)$
	$6/m (C_{6h})$	$P6/m (C_{6h}^1), P6_3/m (C_{6h}^2)$
	$622 (D_6)$	$P622 (D_6^1), P6_122 (D_6^2), P6_522 (D_6^3), P6_222 (D_6^4), P6_422 (D_6^5), P6_322 (D_6^6)$
	$6mm (C_{6v})$	$P6mm (C_{6v}^1), P6cc (C_{6v}^2), P6_3cm (C_{6v}^3), P6_3mc (C_{6v}^4)$
	$\bar{6}m2 (D_{3h})$	$\bar{P}6m2 (D_{3h}^1), \bar{P}6c2 (D_{3h}^2), \bar{P}6_2m (D_{3h}^3), \bar{P}6_2c (D_{3h}^4)$
	$6/mmm (D_{6h})$	$P6/mmm (D_{6h}^1), P6/mcc (D_{6h}^2), P6/mcm (D_{6h}^3), P6_3/mmm (D_{6h}^4)$

Приложение 2 (окончание)

Сингония и решетка Бравэ	Кристаллический класс	Пространственная группа
Кубическая (<i>P, I, F</i>)	$23 (T)$	$P23 (T^1), F23 (T^2), I23 (T^3), P2_13 (T^4), I2_13 (T^5)$
	$\bar{m}^3 (T_h)$	$\bar{Pm}^3 (T_h^1), \bar{Pn}^3 (T_h^2), \bar{Fm}^3 (T_h^3), \bar{Fd}^3 (T_h^4), \bar{Im}^3 (T_h^5),$ $\bar{Pa}^3 (T_h^6), \bar{Ia}^3 (T_h^7)$
	$432 (O)$	$P432 (O^1), P4_232 (O^2), F432 (O^3), P4_132 (O^4), I432 (O^5), P4_332 (O^6), P4_132 (O^7), I4_132 (O^8)$
	$\bar{4}3m (T_d)$	$\bar{P}4_3m (T_d^1), \bar{F}4_3m (T_d^2), \bar{I}4_3m (T_d^3), \bar{P}4_3n (T_d^4), \bar{P}4_3c (T_d^5), \bar{I}4_3d (T_d^6)$
	$\bar{m}^3_m (O_h)$	$\bar{Pm}^3_m (O_h^1), \bar{Pn}^3_n (O_h^2), \bar{Pm}^3_n (O_h^3), \bar{Pn}^3_m (O_h^4),$ $\bar{Fm}^3_m (O_h^5), \bar{Fm}^3_c (O_h^6), \bar{Fd}^3_m (O_h^7), \bar{Fd}^3_c (O_h^8), \bar{Im}^3_m (O_h^9), \bar{Ia}^3_d (O_h^{10})$

Тема 6. Плотнейшие шаровые упаковки и плотные шаровые кладки

1. Цель занятия

Применение теории плотнейших шаровых упаковок и плотных шаровых кладок в решении некоторых типовых кристаллографических задач.

2. Теоретическая часть

2.1. Геометрическая модель кристалла.

Теория кристаллической структуры, т. е. теория ее образования из коллектива взаимодействующих атомов, основана на общих принципах термодинамики, физики твердого тела, квантовой механики. В результате этого взаимодействия атомов возникает трехмерно-периодическая структура, в элементарной ячейке которой атомы занимают фиксированные позиции, находясь на определенных расстояниях друг от друга.

Рассмотрение этой геометрической картины — безотносительно к физическим причинам, ее обуславливающим, или с привлечением некоторых относительно простых физических или химических данных, также геометризованных, дает многое для понимания закономерностей атомного строения кристаллов.

В геометрической модели кристалла рассматривается расположение структурных единиц кристалла — атомов или молекул: расстояния между ними и их взаимное окружение — координация. На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми сферами, а молекулы — твердыми телами более сложной формы и рассматривать упаковки таких сфер или тел.

Структуры многих металлических, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллов могут быть описаны, исходя из представлений о плотнейшей упаковке, т. е. такого расположе-

ния частиц вещества, при котором достигается максимальная плотность.

2.2. Плотность упаковки элементарной ячейки

Степень заполнения пространства, или плотность трехмерной упаковки q атомами или ионами определяется как отношение объема касающихся сферических атомов (ионов), приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему всей ячейки:

$$q = \frac{V_{\text{ат}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{Z(4/3)\pi R^3}{V_{\text{яч}}}, \quad (2.1)$$

где $V_{\text{ат}}$ - объем, занимаемый атомами (ионами) в ячейке, объемом $V_{\text{яч}}$; R - радиус сферических атомов (ионов), выполняющих упаковку; Z - число формульных единиц в ячейке.

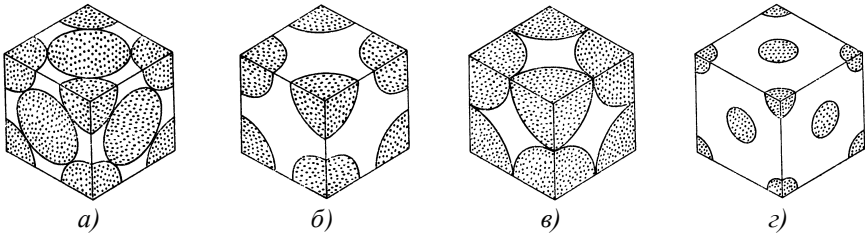


Рис.2.1. Заполнение объема соприкасающимися шарами одинакового размера для четырех наиболее часто встречающихся кубических структур: a - гцк, $q=74\%$; b - оцк, $q=68\%$; v - примитивная, $q=58\%$; z - алмаза, $q=34\%$

Схемы заполнения пространства для различных кубических решеток и их коэффициенты заполнения представлены на рис. 2.1. В зависимости от коэффициента заполнения элементарной ячейки структуры подразделяют на два вида: плотнейшие шаровые упаковки (коэффициент заполнения равен максимальному - 74%) и плотные шаровые упаковки или кладки (коэффициент заполнения меньше максимального).

2.3. Гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки

Плотная упаковка шаров одинакового размера в двух измерениях показана на рис. 2.2, *a*: каждый шар, например *A*, касается шести других окружающих его шаров.

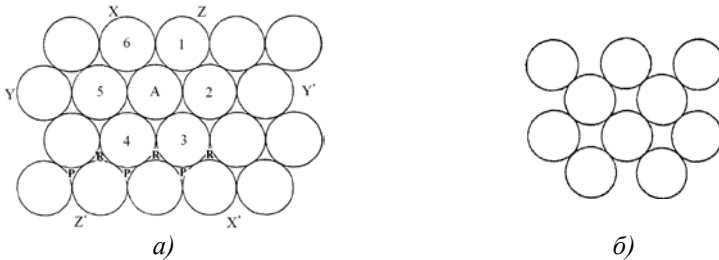


Рис.2.2. Плотнупакованный слой шаров одинакового размера (*a*) и неплотная упаковка шаров (*б*)

Путем регулярного повторения этого мотива образуются бесконечные плотно упакованные слои. При плоском размещении шаров одинакового размера один шар может касаться самое большее шести других, т. е. максимальное координационное число равно 6. Возможны, конечно, и меньшие значения координационных чисел (пример такой упаковки показан на рис. 2.2, *б*), но такие слои уже не относятся к плотноупакованным. Отметим также, что в плотноупакованном слое выделяются три направления плотной упаковки (направления *XX'*, *YY'* и *ZZ'* на рис. 2.2, *a*), вдоль которых расположены ряды соприкасающихся шаров; шар *A* принадлежит одновременно всем трех рядам.

В плоском слое (рис.2.2,*a*) каждый шар, например, *A*, окружен шестью другими шарами и соответственно шестью треугольными лунками, а каждая такая лунка (типа *P* или *R*) окружена тремя шарами, и каждому из этих трех шаров она принадлежит на $1/3$. Отсюда следует, что на каждый шар приходится $6 \times 1/3 = 2$ лунки, одна типа *P*, другая – типа *R*. Лунки типа *R*

обращены одной из трех вершин вверх, в то время как одна из трех вершин лунок типа P смотрит вниз.

Наиболее эффективный способ трехмерной упаковки шаров заключается в последовательной укладке друг на друга плотноупакованных слоев, что приводит к образованию структур с плотнейшей упаковкой. Возможны два простых способа упаковки слоев, соответствующие структурам с *гексагональной плотнейшей упаковкой* (ГПУ) и *кубической плотнейшей упаковкой* (КПУ).

Рассмотрим, каким образом реализуется такая упаковка. Плотнейшая структура может образоваться тогда, когда каждый шар второго слоя будет входить в лунки (на рис. 2.2, a они обозначены буквами P и R) между тремя попарно касающимися шарами первого слоя. Два слоя, наложенные таким образом друг на друга, показаны на рис. 2.3.

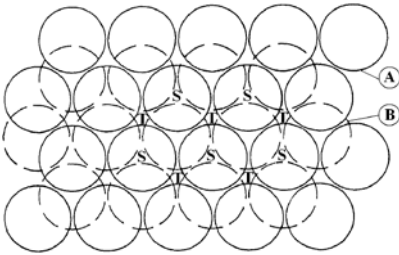


Рис. 2.3. Два плотноупакованных слоя A и B . Шары слоя B занимают позиции, обозначенные на рис. 2.1, a буквой P

Атомы второго слоя могут занимать позиции только одного типа — или P , или R , но не могут занимать и те и другие одновременно, а также не могут занимать частично позиции P , а частично — R . Каждый шар слоя B (штриховые окружности) касается таким образом трех шаров слоя A (сплошные окружности), а каждый шар A — трех шаров B .

Третий плотноупакованный слой может присоединяться к двум имеющимся слоям двумя способами, которые приводят к образованию гексагональной или кубической плотнейших упаковок. Представим, что на слой A наложен слой B (рис. 2.3), на который в свою очередь накладывается третий слой. При этом,

как и при размещении второго слоя, возникают две возможности: шары могут занимать позиции либо типа S , либо типа T , но не могут ни полностью, ни частично занимать позиции обоих типов. Шары 2-го слоя заполняют лишь половину лунок предыдущего плотноупакованного слоя. При этом образуются половина сквозных T и половина несквозных S лунок. Если шары третьего слоя помещаются в позиции S , то этот слой оказывается в точности над слоем A .

Присоединение следующих слоев по такому же принципу приводит к последовательности $...ABABAB...$, называемой гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ).

Если же шары третьего слоя располагаются в позициях T , то все три слоя оказываются смещенными друг относительно друга, и последовательность их упаковки начинает повторяться лишь с добавлением четвертого слоя, который располагается, как слой A . Обозначив положение третьего слоя символом C , получаем последовательность слоев типа $...ABCABCABC...$, называемую кубической плотнейшей упаковкой (КПУ) (рис. 2.4).

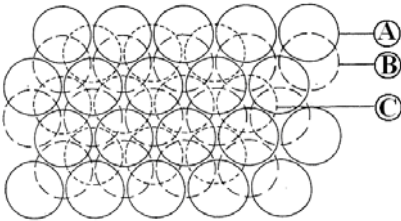


Рис.2.4. Три шаровых слоя, образующие кубическую плотную упаковку

В структурах с плотной упаковкой каждый шар касается 12 других шаров; это максимально возможное координационное число, которое достигается лишь для сфер одинакового диаметра. Шесть ближайших соседних шаров лежат в одной плоскости с центральным шаром (рис.2.2,*a*), а остальные шесть, как видно из рис.2.3 и 2.4, расположены в слоях выше и ниже данного слоя, по три шара в каждом слое (рис.2.5); в этом отношении ГПУ и КПУ различаются лишь относительной ориентацией этих троек шаров ближайшего окружения.

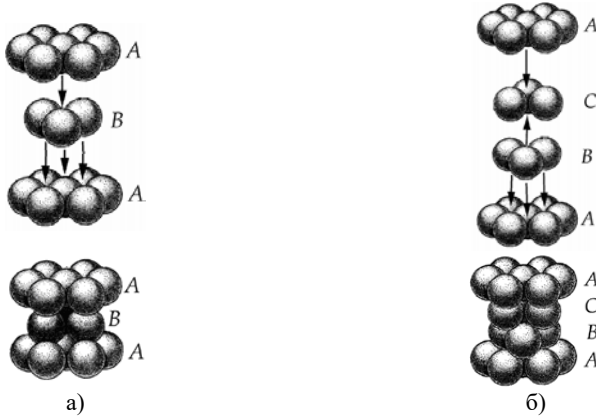


Рис.2.5. Координационное окружение центрального шара с КЧ 12 в структурах с ГПУ (а) и КПУ (б)

2.4. Пустоты плотнейшей упаковки

Максимальное заполнение шарами любых идеальных плотнейших упаковок пространства составляет 74%. Таким образом, более четверти всего пространства принадлежит пустотам.

Различают два вида пустот: *тетраэдрические пустоты* (окружены четырьмя шарами); *октаэдрические пустоты* (окружены шестью шарами). Названия пустот определяются тем, что центры четырех шаров, окружающих тетраэдрическую пустоту, расположены наподобие вершин тетраэдра, а центры шести шаров, окружающих октаэдрическую пустоту, соответствуют вершинам октаэдра (рис.2.6).

В плотнейшей упаковке число тетраэдрических пустот в два раза больше числа октаэдрических. Действительно, каждая октаэдрическая пустота окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами, поскольку при наложении верхнего слоя получаются три октаэдрические пустоты и три такие пустоты образуются между рассматриваемым слоем и слоем, лежащим ниже его. Таким образом, каждая пу-

стога принадлежит шару на $1/6$ и, следовательно, на один шар приходится $6 \times 1/6 = 1$ октаэдрическая пустота.

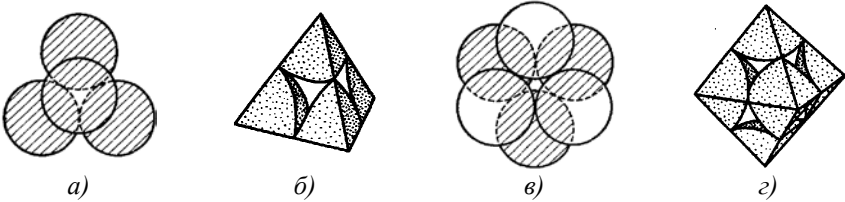


Рис.2.6. Типы пустот в плотнейших упаковках: *a, б* — тетраэдрическая; *в, г* — октаэдрическая

Можно показать, что каждый шар окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а каждая пустота окружена четырьмя шарами. Отсюда на каждый шар приходится $8 \times 1/4 = 2$ тетраэдрические пустоты. Если в пустоты между основными шарами радиуса R поместить шары меньшего диаметра так, чтобы они касались окружающих их основных шаров, то в тетраэдрические пустоты можно поместить шар диаметром, равным $0.45R$, а в октаэдрическую пустоту — шар диаметром, равным $0.828R$.

Существует различие во взаимном расположении указанных пустот в гексагональной и кубической плотнейших упаковках. В двухслойной упаковке гексагональной симметрии в направлении главной оси 3-го порядка тетраэдрические пустоты расположены над (под) тетраэдрическими пустотами, октаэдрические — над (под) октаэдрическими. Тетраэдрические пустоты при этом соединяются друг с другом поочередно то через общую грань тетраэдров, то через общую их вершину (рис. 2.7,*a*); октаэдрические же пустоты, соединяясь через общие грани соседних октаэдров, образуют колонки, вытянутые в том же направлении.

В трехслойной упаковке кубической симметрии в направлении каждой из четырех осей 3-го порядка вытянуты колонки, составленные из троек полиэдров — центрального октаэдра, две противоположные грани которого являются общими с

соседними тетраэдрами; описанные тройки соединены между собой через общие вершины тетраэдров (рис. 2.7,б).

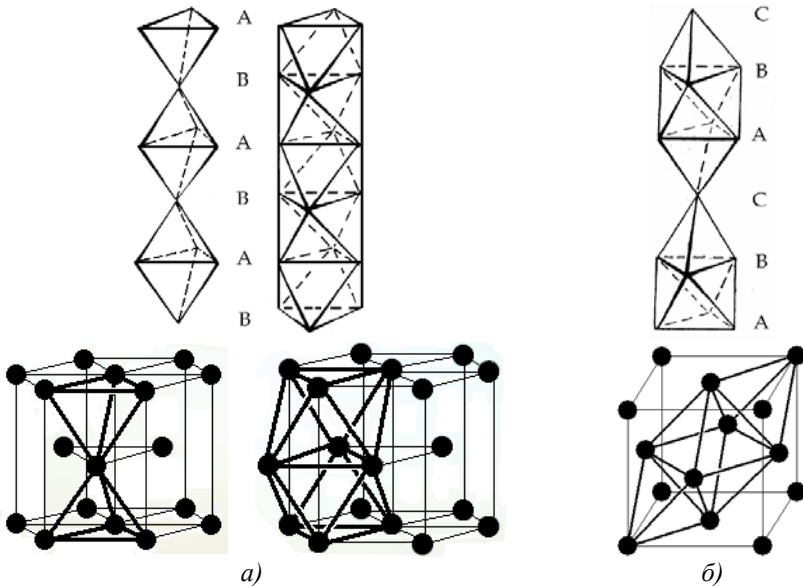


Рис.2.7. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной (а) и кубической (б) плотнейших упаковках

Плотнейшие упаковки составляют основу строения большинства кристаллических твердых тел. С точки зрения плотнейшей упаковки достаточно просто описываются структуры окислов, сульфидов и галогенидов, в которых основу плотнейшей упаковки составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов, а катионы, входящие в химическую формулу кристалла, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору. Отдельные кристаллы отличаются типом плотнейшей упаковки, сортностью и числом заселенных катионами пустот, узором, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами.

2.5. Способы обозначения плотнейших упаковок

Существуют упаковки четырехслойные, пятислойные и т.п. Известны структуры с многослойной упаковкой, состоящей из десятков и сотен слоев. С ростом числа слоев увеличивается и количество вариантов каждой n -слойной упаковки. Так, четырех- и пятислойных упаковок по одной, шестислойных – две, семислойных – три, восьмислойных – шесть, десятислойных – 16, двенадцатислойных – 43. Для записи плотнейших упаковок достаточно указать последовательность букв в одном периоде. Число букв в периоде n определяет слойность упаковки (рис.2.8).

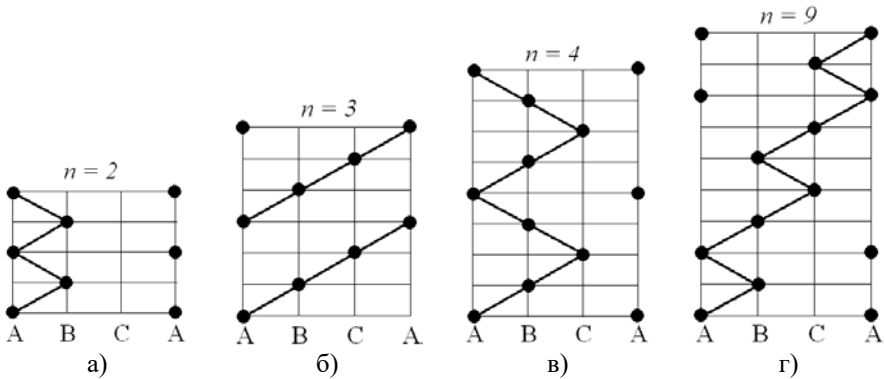


Рис.2.8. Плотнейшие шаровые упаковки: а – двухслойная (гексагональная) - ...*ABAB*...(...*гг*...); б – трехслойная (кубическая) - ...*ABCABC*...(...*ккк*...); в – четырехслойная (гексагональная) - ...*ABCBABCBA*...(...*гкгк*...); г - девятислойная (ромбоэдрическая) - ...*ABCBVCAC*...(...*гкгкгкгк*...)

Применение того или иного вида обозначения определяется задачами, стоящими перед исследователями.

1. Трехбуквенное обозначение.

$n=2$ - *AB/AB/* или *AC/AC/*..... или *BC/BC/*..... двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. *P63/mmc*,

$n=3$ - *ABC/ABC/*..... трехслойная кубическая плотнейшая упаковка пр. гр. *Fm3m*,

$n=4$ - $ABAC/ABAC/.....$ четырехслойная топазовая упаковка (двойная гексагональная) пр. гр. $P6_3/mmc$,

$n=5$ - $ABCAB/ABCAB/.....$ пятислойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. $P-3m1$,

$n=6$ - $ABCACB/ABCACB/.....$ шестислойная рамзаитовая упаковка (утроенная гексагональная или сдвоенная кубическая) пр. гр. $P6_3/mmc$,

$n=6$ - $ABABAC/ABABAC/.....$ шестислойная гексагональная плотнейшая упаковка пр. гр. $P-6m2$ и т. д.

Трехбуквенное обозначение позволяет выявить период повторяемости или число слоев вдоль главной оси упаковки.

2. Двухбуквенное обозначение.

При выяснении симметрии отдельных упаковок (выраженных той или иной последовательностью букв A, B, C), а также при подсчете числа всех возможных упаковок с заданным периодом n ($=$ число слоев) идентичности по высоте очень удобен способ записи плотнейших упаковок, заключающийся в том, что в формуле из букв A, B, C каждая буква заменяется одной из двух букв k или g : k ставится взамен буквы (A, B, C), стоящей между двумя различными буквами, g - взамен буквы, стоящей между двумя одинаковыми.

Таким образом, двуслойная («обычная гексагональная») плотнейшая упаковка... $|AB|AB|...|g|g|g|g|...$, трехслойная («кубическая») $...|ABC|ABC|... = ...|kkk|kkk|...$, четырехслойная («топазовая») $...|ABAC|ABAC|... = ...|k|gk|gk|gk|...$, шестислойная («рамзаитовая») $...|ABCACB|.. = ...|gkk|gk|gk|...$

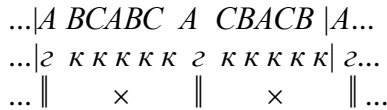
Основное достоинство этого способа обозначения в том, что он позволяет сразу (без чертежа и модели) указать те элементы симметрии, которые присущи новому типу упаковки и которые, будучи добавлены к минимальному комплексу $C_{3v}^1 = P3m1$, определяют собой более высокую симметрию (соответственную пространственную группу) данной упаковки.

Простые правила, определяющие эти добавочные характерные элементы симметрии, следующие:

Горизонтальная плоскость симметрии проходит через центры шаров соответствующего слоя, который отвечает букве z и разбивает на две симметричные части всю бесконечную (z, k) формулу упаковки.

Центры симметрии лежат либо в центрах соответствующих шаров, отвечающих буквам k и рассекающих формулу на две симметричные (зеркальные) части, либо двумя последовательными слоями kk или zz , если соответствующая пара одинаковых букв рассекает формулу на две зеркально-равные части.

Так, для одной из двенадцатислойных упаковок мы получим:



($|$ - границы периода; \parallel - зеркальные плоскости симметрии; \times - центры симметрии).

Легко видеть (на основании элементарных теорем геометрической кристаллографии), что если к основному комплексу $C_{3v}^1 = P3m1$ добавить горизонтальные зеркальные плоскости и не совпадающие с ними центры симметрии, то мы придем к пространственной группе $D_{6h}^4 = P6_3/mmc$. Добавочные центры симметрии (и автоматически возникающие одновременно с этими центрами горизонтальные двойные оси) без горизонтальных плоскостей симметрии определяют группу $D_{3d}^3 = P-3m1$. Добавочные плоскости симметрии (но без центров) приводят к группе $D_{3h}^1 = P-6m2$.

3. Обозначение Рамсдела.

Различные плотнейшие упаковки состоят из идентичных слоев атомов, наложенных один на другой с постоянным интервалом, и отличаются по типу решетки и числу слоев в элементарной ячейке. Так, символ nH по Рамсделу соответствует структуре с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и прими-

тивной гексагональной решеткой, в то время как символ mR характеризует структуру с m -слойным периодом повторяемости вдоль оси c и решеткой, примитивная элементарная ячейка которой является ромбоэдрической.

Например, $\dots|ABCBAACABACBCACB/A\dots$, $n=15$, $15R$, $гжгжж\dots$; $\dots|ABCABACACBACB/A\dots$, $n=12$, $12R$, $гжжжжж\dots$; $\dots|ABCACB/A\dots$, $n=12$, $6H$, $гжж \dots$.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Найдите отношение c/a для идеальной ГПУ структуры.

Решение.

Если c - высота гексагональной элементарной ячейки (параметр гексагональной ячейки), n - слойность, то $c=nh$. Любая сфера в плотнейшей упаковке соприкасается с тремя сферами нижележащего слоя, центры этих четырех сфер лежат в вершинах правильного тетраэдра (Рис. 3). Высота тетраэдра представляет собой расстояние h между соседними слоями структуры, а сторона равна параметру решетки a гексагональной элементарной ячейки ($a=2R$, R - радиус сферы).

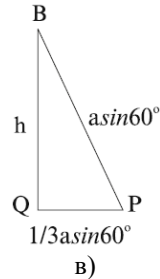
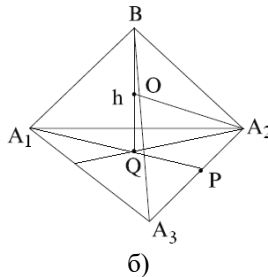
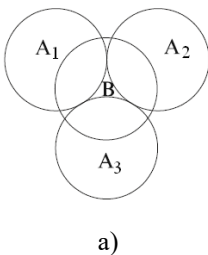


Рис. 3.1. К задаче 3.1: а – расположение сфер в соседних слоях; б – правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся центры сфер; в – соотношения сторон для прямоугольного треугольника BPQ

Рассмотрим соотношения в правильном тетраэдре (Рис. 3,б). В треугольнике BPQ : Q - центральная точка основания, P - средняя точка стороны основания:

$$PQ = \frac{1}{3} A_1P = \frac{1}{3} a \cdot \sin 60^\circ, \quad BP^2 = BQ^2 + QP^2,$$

$$a^2 \sin^2 60^\circ = h^2 + \frac{a^2}{9} \sin^2 60^\circ, \quad a^2 \frac{3}{4} = h^2 + a^2 \frac{3}{9 \cdot 4},$$

$$\frac{h^2}{a^2} = \frac{3}{4} \left(1 - \frac{1}{9}\right) = \frac{2}{3}, \quad \frac{h}{a} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \approx 0.8165,$$

$$\frac{c}{a} = \frac{nh}{a} = 0.8165 \cdot n.$$

Откуда, для двуслойной ГПУ ... $ABAB$... отношение $c/a=1.633$.

Задача 3.2. Найдите коэффициенты упаковки элементарных кубических кристаллов с ячейками Бравэ: а) P -типа; б) I -типа; в) F -типа.

Решение.

Коэффициент упаковки, или компактности, (q) равен отношению объема шаров в ячейке к объему самой ячейки. Для решения задачи необходимо параметр ячейки (a) выразить через радиус шара. Коэффициент q определяется по формуле

$$q = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{[a(r)]^3},$$

где n – число шаров в ячейке.

$$a) \text{ } P\text{-ячейка. } n=1, a=2r, \quad k = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{8r^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,524.$$

$$b) \text{ } I\text{-ячейка. } n=2, 3a^2=16r^2, \text{ то есть } a = \frac{4r\sqrt{3}}{3},$$

$$q = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 9 \cdot \sqrt{3}}{64 \cdot 3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,680$$

в) F -ячейка. $n = 4$, $a = 2 \cdot r \sqrt{2}$,

$$q = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0,740$$

Задача 3.3. Определите отношение числа шаров в плотнейшей упаковке к числу октаэдрических и тетраэдрических пустот.

Решение.

Коэффициент плотнейшей упаковки равновеликих шаров

равен $q = \pi \frac{\sqrt{2}}{6}$. Если радиус шара r , то объем тетраэдра, в

вершинах которого находятся центры шаров, равен $V_T = \frac{2}{3} \sqrt{2} r^3$,

октаэдра – $V_O = \frac{8}{3} \sqrt{2} r^3$.

Пусть в установке из N шаров имеется T тетраэдров и O октаэдров. Так как тетраэдры и октаэдры заполняют пространство упаковки без пропусков, то

$$q = \frac{NV_{\text{ш}}}{TV_T + OV_O},$$

то есть

$$\frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{T \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2} \cdot r^3 + O \cdot \frac{8}{3} \sqrt{2} \cdot r^3} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6}$$

Отсюда

$$\frac{T}{N} + 4 \frac{O}{N} = 6$$

Единственным положительным, ненулевым и целочисленным решением этого уравнения являются значения

$$\frac{T}{N} = 2, \quad \frac{O}{N} = 1$$

Следовательно, число октаэдрических пустот равно числу шаров в их плотнейшей упаковке, а число тетраэдрических пустот вдвое больше числа шаров.

Задача 3.4. Определите радиусы атомов, которые могут быть размещены в октаэдрических и тетраэдрических пустотах при плотных упаковках равновеликих шаров.

Решение.

Рассмотрим тетраэдрическую пустоту (Рис. 3.2, а), окруженную четырьмя шарами радиуса R (шары раздвинуты).

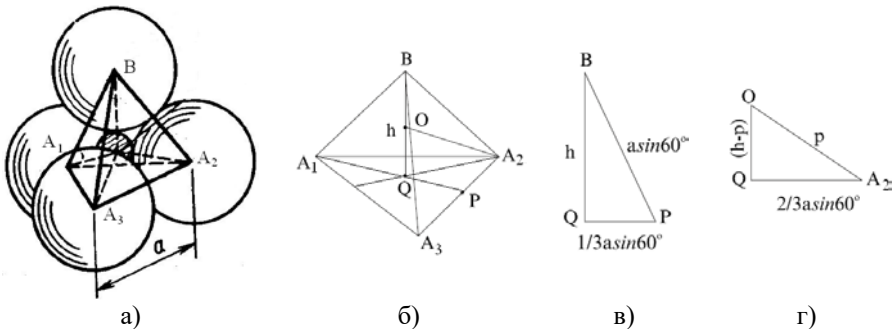


Рис. 3.2. К задаче 3.4: а – расположение сфер в соседних слоях; б – правильный тетраэдр, в вершинах которого находятся центры сфер; в – соотношения сторон для прямоугольного треугольника BPQ ; соотношения сторон для прямоугольного треугольника OPQ

Центры сфер лежат в вершинах правильного тетраэдра с ребром $a=2R$. Обозначим через r радиус сферы, которая точно умещается в этой пустоте. Ее центр O должен быть равноудален

от всех вершин тетраэдра, а длина связи $p = r + R$ ($p = A_1O = A_2O = A_3O = BO$). Высота $BQ = h$ связана с величиной ребра a следующим уравнением: $h = a\sqrt{2}/\sqrt{3}$. Из прямоугольного треугольника OPQ получаем:

$$OQ = BQ - BO = h - p, \quad OA_2 = p, \quad QA_2 = 2a \sin 60^\circ / 3 = h/\sqrt{2},$$

$$p^2 = (h - p)^2 + h^2 / 2, \quad p = 3h/4.$$

Таким образом, длины связей для атома, помещенного в тетраэдрическую пустоту плотнейшей упаковки, равны трем четвертям толщины слоя. Подставляя r и R в выражения для p и h , получим

$$p = r + R = 3h/4 = \frac{3}{4} \cdot \frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{3R\sqrt{2}}{2\sqrt{3}}, \quad r = R(\sqrt{6} - 2)/2 \approx 0,225R.$$

Это выражение определяет радиус сферы, характеризующей размеры тетраэдрической пустоты.

В октаэдрической пустоте (Рис. 3.3,а) сфера, точно в ней уместяющаяся, должна касаться шести шаров: трех из нижележащего и трех вышележащего слоя (шары раздвинуты). Точка O представляет собой центр сферы, заключенной внутри пустоты (рис.3.3, б).

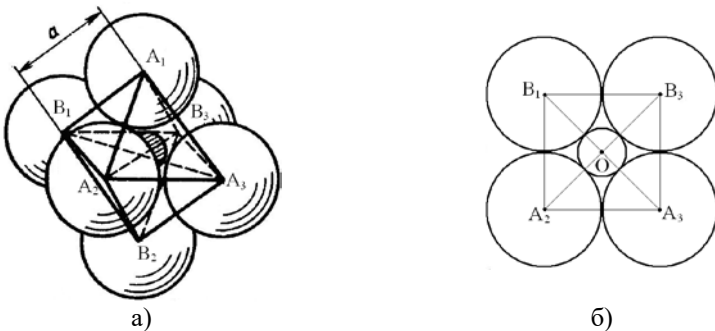


Рис.3.3. К задаче 3.4: а - расположение сфер в соседних слоях; б - правильный октаэдр в проекции на плоскость чертежа (вид сверху)

Длина связей в этом случае составляет $OA_1 = OA_2 = OA_3 = OB_1 = OB_2 = OB_3 = p = r + R$. Легко видеть, что $p = a\sqrt{2}/2 = R\sqrt{2}$, $R + r = R\sqrt{2}$, $r = R(\sqrt{2} - 1) \approx 0,414R$.

Задача 3.5. В кристалле A_2B_x атомы А образуют ОЦК решетку, а атомы В заселяют все тетрагонально-дипирамидальные пустоты. Найдите x .

Решение.

Центры тетрагонально-дипирамидальных пустот в ОЦК решетке находятся в центре граней (рис. 3.4).

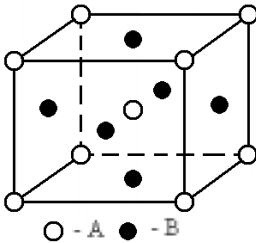


Рис.3.4. К задаче 3.5

Так как в них размещены атомы В, а число этих точек, принадлежащих данной ячейке, равно 3, то $x = 3$, а формула кристалла имеет вид A_2B_3 .

Задача 3.6. Определить слойность упаковки $гкгкгк\dots$

Решение.

Обозначим два первых слоя разными буквами, например, А и В (напомним, что в соседних слоях шары не могут лежать один над другим), тогда для третьего слоя придется использовать букву С – ведь первый слой, будучи слоем «к» должен иметь разных соседей. Рассуждая дальше подобным образом, получим последовательность букв $АВСВАВСВ\dots$, которая убеждает нас в том, что в пакете 4 слоя – упаковка четырех-слойная.

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Найдите наибольший радиус сферического катиона, который может разместиться в упаковке сферических анионов, если анионы образуют решетки: а) простая кубическая, б) кубическая объемноцентрированная, в) кубическая гранецентрированная, г) гексагональная плотная упаковка.

Задача 4.2. Найдите коэффициент упаковки шаров в алмазоподобной ячейке.

Задача 4.3. В кристалле $A_xB_yC_9$ атомы С образуют плотнейшую шаровую упаковку. Атомы А занимают $2/3$ тетраэдрических пустот, атомы В – $5/9$ октаэдрических пустот. Найдите x и y .

Задача 4.4. В кристалле $A_xB_2C_y$ атомы С образуют плотнейшую шаровую упаковку. Атомы А занимают $1/4$ тетраэдрических пустот, атомы В – все октаэдрические пустоты. Найдите x и y .

Задача 4.5. Найдите коэффициенты компактности для структур типа NaCl и CsCl (атомы считать шарами).

Задача 4.6. Какие из следующих шестислойных плотнейших шаровых упаковок эквивалентны друг другу?

1) ... (АВАВАG) . . . 3) ... (АВАСВС) . .

2) ... (АВСАСВ) ... 4) ... (АВАВСВ) ...

Задача 4.7. Используя двухбуквенный способ обозначения (g, k), показать, сколько различных упаковок приведено ниже: ...АВАВАВС..., ...АВСАСАВ..., ...АВСАСВС..., ...АВАВСАВ..., ...АВСАВСВ... .

Задача 4.8. Определить отношение a/c в упаковке ...gk.. .

Задача 4.9. Показать, что слойность двух упаковок - ...ggkk... и ...ggkkk... - одинаковы. Чему она равна?

5. Контрольные вопросы

1. Что такое плотнейшая упаковка?
2. Запишите формулу для определения плотности упаковки.

3. Чем отличаются плотнейшие шаровые и плотные шаровые упаковки?
4. Как реализуется гексагональная плотнейшая упаковка?
5. Как реализуется кубическая плотнейшая упаковка?
6. Какие виды пустот наблюдаются в плотнейших упаковках?
7. Изобразите схему расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в гексагональной плотнейшей упаковке.
8. Изобразите схему расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке.
9. Что такое структуры с многослойной плотнейшей упаковкой?
10. Способы обозначения многослойных плотнейших упаковок.

6. Задание для выполнения

1. Определить коэффициент заполнения и изобразить проекции следующих кристаллических структур:

Вариант	Кристаллическая структура	Вариант	Кристаллическая структура
1.	α -Po	8.	CsCl
2.	α -Fe	9.	NaCl
3.	Fe ₃ Al	10.	CaF ₂
4.	Cu	11.	Сфалерит - ZnS
5.	Cu ₃ Au	12.	Cu ₂ O
6.	CuAu	13.	ReO ₃
7.	Mg	14.	AlB ₂

2. Определить слойность (число слоев в периоде) и представить в трехбуквенном обозначении следующие плотнейшие шаровые упаковки:

Вариант	Упаковка	Вариант	Упаковка

1.	. . . КЗ. . .	8.	. . . КЗКЗК. . .
2.	. . . КЗЗ. . .	9.	. . . ЗЗК. . .
3.	. . . ККЗ. . .	10.	. . . ЗЗЗК. . .
4.	. . . ККЗЗ. . .	11.	. . . ЗЗЗЗ. . .
5.	. . . КЗЗЗ. . .	12.	. . . ККЗКК. . .
6.	. . . КККЗ. . .	13.	. . . ЗКЗКК. . .
7.	. . . КККЗЗ. . .	14.	. . . ЗККЗ. . .

Описание некоторых простых кристаллических структур

1. α -Полоний (α -Po). Атомы располагаются в вершинах кубической ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

2. α -Железо (α -Fe). Атомы - в вершинах и в центре кубической ячейки. Пространственная группа $Im\bar{3}m$.

3. Fe₃Al. Атомы Al - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы Fe - в серединах всех ребер ячейки, в ее центре, а также в центрах восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

4. Медь (Cu). Атомы - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

5. Cu₃Au. Атомы Au - в вершинах кубической ячейки; атомы Cu - в центрах всех граней ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

6. CuAu. Атомы Cu - в вершинах тетрагональной ячейки, атом Au - в ее центре. Отношение параметров $c/a=1,41$. Пространственная группа $P4/mmm$.

7. Магний (Mg). Атомы - в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a=1,62$. Пространственная группа $P6_3/mmc$.

8. Хлорид цезия (CsCl). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки; атом Cs - в ее центре. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

9. Хлорид натрия (поваренная соль, NaCl). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Na - в центре ячейки и в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

10. Фторид кальция (флюорит, CaF₂). Атомы Ca - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы F за-

нимают центры всех восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

11. Алмаз. Атомы С - в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$.

12. Сфалерит (ZnS). Атомы S - в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $F\bar{4}3m$.

13. Cu_2O . Атомы O - в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $P\bar{4}3m$.

14. ReO_3 . Атомы Re - в вершинах кубической ячейки, атомы O - в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

15. Перовскит ($CaTiO_3$). Атомы Ti - в вершинах кубической ячейки, атом Ca - в ее центре; атомы O - в серединах всех ребер ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

16. Al_2B_2 . Атомы Al - в вершинах гексагональной ячейки, атомы B — в центрах обеих тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,08$. Пространственная группа $P6/mmm$.

Примечание. Октантами здесь и ниже называются восемь малых кубов, на которые кубическая ячейка делится плоскостями, проходящими через ее центр параллельно граням.

Тема 7. Координационное число. Координационный многогранник. Число формульных единиц в ячейке

1. Цель занятия

Овладеть практическими приемами нахождения координационных чисел, построения координационных многогранников, нахождения числа формульных единиц в элементарной ячейке кристаллических структур.

2. Теоретическая часть

2.1. Геометрическая модель кристалла.

Теория кристаллической структуры, т. е. теория ее образования из коллектива взаимодействующих атомов, основана на общих принципах термодинамики, физики твердого тела, квантовой механики. В то же время результат этого взаимодействия атомов оказывается геометрически удивительно прост — возникает трехмерно-периодическая структура, в элементарной ячейке которой атомы занимают фиксированные позиции, находясь на определенных расстояниях друг от друга.

Уже само по себе рассмотрение этой геометрии — безотносительно к физическим причинам, ее обуславливающим, или с привлечением некоторые относительно простых физических или химических данных, также геометризованных, дает многое для понимания закономерностей атомного строения кристаллов.

В геометрической модели кристалла рассматривается расположение структурных единиц кристалла — атомов или молекул: расстояния между ними и их взаимное окружение — координация. На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми сферами, а молекулы — твердыми телами более сложной формы и рассматривать упаковки таких сфер или тел. Формально-геометрическое рассмотрение дополняется учетом характера химической связи между

атомами, и изучаются устойчивые группировки атомов — координационные полиэдры, комплексы, молекулы и т. п., исследуется их форма и симметрия и ее связь с пространственной симметрией кристалла.

Геометрическая модель кристалла является предельным упрощением его физической модели. В развитии представлений об атомной структуре кристаллов геометрический подход исторически был исходным. Ясно, что такой подход ограничен и не может претендовать на объяснение кристаллических структур во всех их деталях. Однако он позволяет в простой и наглядной форме сформулировать и описать ряд общих закономерностей строения кристаллов.

2.2. Координационное число и координационный многогранник

Для описания геометрических особенностей строения кристаллических структур прибегают к приему разбиения структуры на отдельные фрагменты. Наибольшую роль при таком разбиении структуры придают непосредственному, ближайшему координационному окружению каждой из атомных частиц.

В простейших структурах металлов и ионных соединений и в ряде других случаев соседи, окружающие данный атом, занимают симметрично равные позиции, и тогда расстояния до них от центрального атома оказываются одинаковыми. Число таких ближайших соседей, или, как говорят, число их в первой координационной сфере, называют координационным числом (КЧ), следующие по дальности соседи образуют вторую координационную сферу и т. д.

Если соединить между собой прямыми центры ближайших друг к другу атомов первой координационной сферы, то получим выпуклый многогранник — координационный полиэдр (КП) или координационный многогранник - с числом вершин, равным КЧ. Расстояния от вершин до центрального атома есть

межатомные расстояния в этой сфере, а ребра полиэдра — расстояния между ближайшими соседями центрального атома (рис. 2.1).



Рис.2.1. Схема построения координационного полиэдра на примере тетраэдра (*a*) и октаэдра (*б*)

Легко подсчитать на модели сфалерита (рис. 2.2, *a*), что число ближайших соседних атомов будет 4. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы — четырьмя атомами цинка. Структура алмаза (рис.2.2, *б*) также будет характеризоваться координационным числом 4. В обеих структурах ближайшие соседние атомы будут располагаться по вершинам тетраэдра, т. е. координационный многогранник для обоих типов будет тетраэдром.

В структуре NaCl (рис. 2.2, *в*) мы встречаемся с координационным числом 6. Каждый ион Na окружен шестью ионами хлора, расположенными по вершинам октаэдра. То же окружение характерно для ионов хлора относительно ионов натрия.

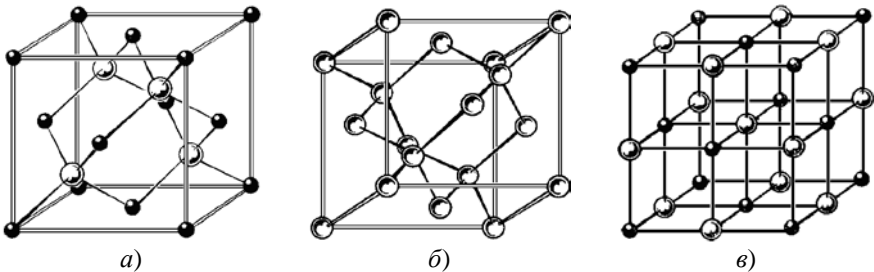





Рис.2.2. Структуры химических соединений: *a* - структура сфалерита ZnS: ●

- Zn;  - S; δ - структура алмаза; ϵ - структура NaCl:  - Na;  - Cl

Структура NiAs (рис.2.3, *a*) также характеризуется координационным числом 6. На кратчайшем расстоянии от каждого атома никеля находятся шесть атомов мышьяка, и наоборот. Координационные же многогранники у них различны: у атома никеля — октаэдр, у атома мышьяка — тригональная призма.

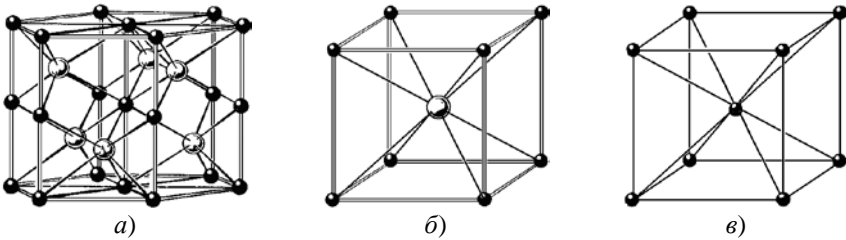






Рис.2.3. Структуры химических соединений: *a* - структура NiAs:  - Ni;  - As; *b* - структура CsCl:  - Cs;  - Cl; *v* - структура α -Fe

Структура CsCl (рис.2.3, *b*) характеризуется координационным числом 8. Ионы противоположного знака, окружающие данный ион, располагаются по вершинам куба. Тем же координационным числом и многогранником характеризуется структурный тип α -Fe (рис.2.3, *v*).

В структурном типе меди каждый атом имеет координационное число 12 (рис. 2.4, *a*), форма координационного многогранника — кубооктаэдр (рис. 2.4, *b*).

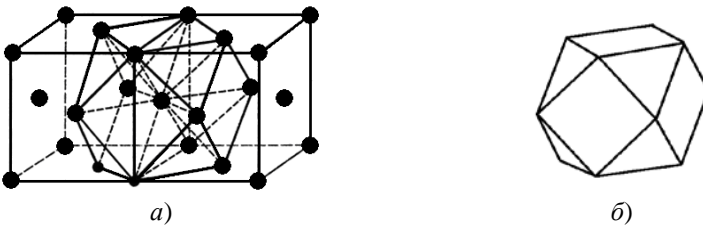


Рис.2.4. Структура меди: *a* — окружение атома меди в структуре; *b* — координационный многогранник кубооктаэдр

Координационным числом 12 характеризуются также структуры типа магния (рис. 2.5, *a*). Координационный многогранник этой структуры изображен на рис. 2.5, *б*. Кристаллографически он представляет собой комбинацию двух тригональных дипирамид и пинакоида с такими же углами между гранями, как в кубооктаэдре. Рядом с этим многогранником для сравнения изображен кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка (рис. 2.5, *в*).

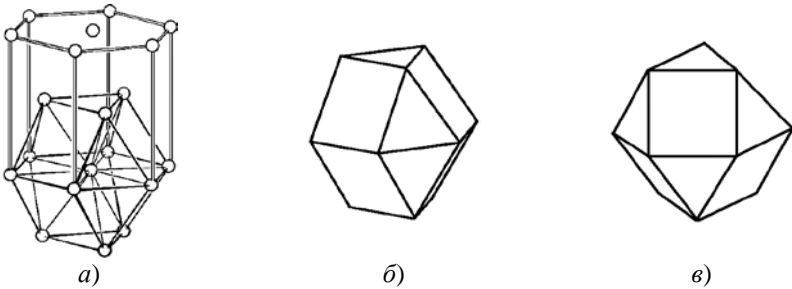
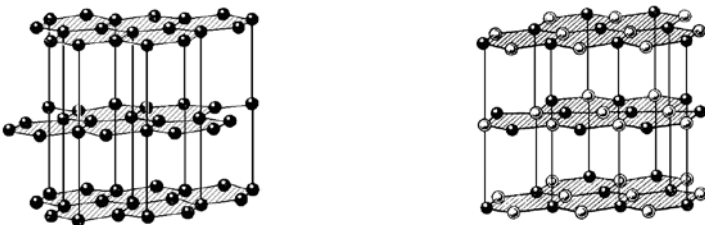


Рис. 2.5. Структур магния: *a* — окружение атома магния в структуре; *б* — гексагональный аналог кубооктаэдра; *в* — кубооктаэдр, поставленный на ось третьего порядка

Оба многогранника получаются один из другого поворотом одной половины фигуры (например, нижней относительно верхней) на угол в 60° . Многогранник (*б*) специального названия не имеет. Часто его по аналогии с кубооктаэдром называют гексагональным кубооктаэдром.

Структуры графита и борнитрида (рис. 2.6) могут служить примером структур с координационным числом 3. Каждый атом располагается в центре равностороннего треугольника.



а) б)

Рис.2.6. Структуры: *a* – графита, *б* – борнитрида: ● - В; ○ - N

В структуре флюорита (рис. 2.7,*a*) каждый ион Ca^{2+} окружен также восемью ионами F^- , но каждый ион F^- — только четырьмя ионами Ca^{2+} , т. е. $\text{КЧ}_{\text{Ca}/\text{F}} = 8$, $\text{КЧ}_{\text{F}/\text{Ca}} = 4$. Отсюда следует, что ионов F^- в два раза больше в этом соединении, чем ионов Ca^{2+} ; и формула минерала запишется как CaF_2 . Таким образом, подсчет лишь координационных чисел вокруг атомов в кристаллической структуре позволяет определить тип химической формулы рассматриваемого соединения.

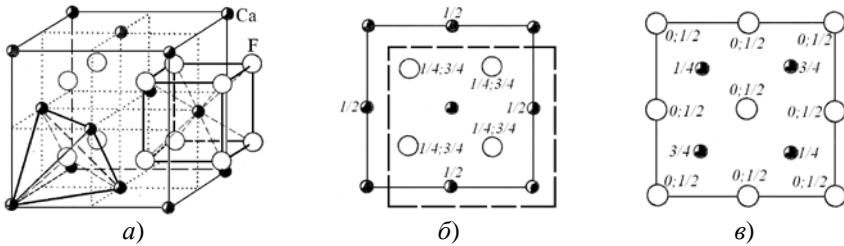


Рис. 2.7. Кристаллическая структура флюорита CaF_2 . Общий вид структуры (*a*) с выделенными координационными полиэдрами вокруг атомов Ca и F и план структуры с началом координат в атоме Ca (*б*) и в атоме F (*в*).

Совершенно ясное в применении к кубическим структурам понятие координационного числа теряет свою простоту и наглядность, как только мы переходим к более сложным и менее симметричным структурам.

Так, например, структурный тип Mg в идеальном случае, т. е. в предположении, что атомы имеют шаровую форму, имел бы отношение осей $c/a = 1,633$. Однако даже металлический магний имеет константы решетки $a = 3,202\text{Å}$ и $c = 5,199$, откуда $c/a = 1,624$. Следовательно, шесть атомов из 12 находятся на кратчайшем расстоянии — 3,190, а шесть следующих — на расстоянии 3,202. Сходную с магнием структуру имеет кадмий. Однако отклонение от идеального отношения c/a в структуре Cd достигает уже значительной величины: $a = 2,973\text{Å}$, $c = 5,607$ и $c/a = 1,886$. В такой структуре, строго говоря, считать координа-

ционное число равным 12 нельзя, так как расстояния разбиваются на две группы — 2,97 и 3,29. Обычно в этих случаях пишут, что координационное число равно (6+6). Такой способ записи указывает, что шесть атомов находятся на кратчайшем расстоянии от атома, избранного за начала координат, а следующие шесть — на несколько большем.

Еще сложнее становится вопрос при определении координационных чисел в структурах графита и нитрида. В первом приближении координационное число каждого атома в этих структурах равно 3. Это кратчайшее расстояние в структуре графита равно 1,42, в структуре BN — 1,45 Å. Но координационное число 3 не может образовать замкнутого координационного многогранника, поэтому ясно, что при «втором приближении» необходимо будет учесть также и атомы, находящиеся в смежных слоях. Оказывается, что в структуре графита атомы разобьются на два сорта. Один сорт атома будет иметь координационное число 5 (3+2) с расстоянием 1,42 и 3,39, а второй — координационное число 15 (3+12). Однако и это не будет окончательным решением, так как атом, избранный за начало, имеет в своем же слое 9 атомов на расстояниях более коротких, чем расстояния до ближайших атомов из соседних слоев (3,39); шесть на расстоянии 2,46 и три на расстоянии 2,84 Å.

Число теоретически возможных КП быстро растет с увеличением количества вершин: тетраэдр возможен только один, но пятивершинников может быть два, шестивершинников может быть 7, семивершинников - 34 и т.д. Большинство из них не реализуется в кристаллических структурах.

Чаще всего встречающиеся в кристаллах КП имеют только треугольные и четырехугольные грани. Однако для структур интерметаллидов известны КП с шести- и восьмиугольными гранями. Правильные КП встречаются обычно в кристаллических структурах простых и бинарных веществ с высокой симметрией. Для сложных соединений с низкосимметричными структурами более характерны искаженные КП с различной

степенью искажения, которое вызывается конкретными условиями взаимной упаковки разных атомных комплексов в кристалле.

2.3. Число формульных единиц

Формульная единица - стехиометрический состав вещества, описываемый химической формулой. Для молекулярных кристаллов понятие «формульная единица» совпадает с понятием «молекула». *Число формульных единиц в ячейке (Z)* - количество атомов простого вещества или число «молекул» соединений, приходящееся на элементарную ячейку.

Например, для *P*-ячейки: $Z=8(\text{атомов в вершинах ячейки}) \times 1/8=1$; для *I*-ячейки: $Z=8(\text{атомов в вершинах ячейки}) \times 1/8+1(\text{атом в центре ячейки})=2$; для *F*-ячейки: $Z=8(\text{атомов в вершинах ячейки}) \times 1/8+6(\text{атомов в центрах грани}) \times 1/2=4$; для *C*-ячейки: $8(\text{атомов в вершинах ячейки}) \times 1/8+2(\text{атома в центрах двух параллельных граней}) \times 1/2=2$.

Определение числа атомов в ячейке Бравэ позволяет, кроме типа формулы, *определить число формульных единиц*. Для простых веществ, состоящих из отдельных атомов (Cu, Se,...), число формульных единиц отвечает числу атомов в ячейке Бравэ, для простых молекулярных веществ (J_2 , S_8 ,...) и молекулярных соединений (CO_2 , As_4S_4) оно равно числу молекул в ячейке, в подавляющем большинстве неорганических и интерметаллических соединений ($NaCl$, CaF_2 ,..., $CuAu$,...) молекул нет, и о числе их можно говорить условно. В нашем примере для флюорита $Z=4$, так как 4 атома Ca и 8 атомов F в ячейке Бравэ составят 4 «молекулы» - 4 формульные единицы.

Число формульных единиц можно определить экспериментально в процессе рентгеновского исследования атомной структуры вещества. Определив параметры ячейки Бравэ, а, следовательно, и ее объем, можно найти массу одной ячейки: $m = \rho \cdot V$, где V – объем ячейки в ангстремах ($V \cdot 10^{-24}$ в cm^3), а

ρ - плотность в г/см³, определенная тем или иным физическим способом. С другой стороны, масса той же ячейки есть произведение массы молекулы (молекулярная масса μ , выраженной в граммах, деленная на число Авогадро N_a) на число формульных единиц Z :

$$m = \mu \cdot Z / N_a, \quad (2.1)$$

откуда

$$Z = V \cdot \rho / (1,66 \cdot \mu). \quad (2.2)$$

Если в структуре нет таких микродефектов, как вакансии в положении атомов или замещения одних частиц другими, а также макродефектов (трещин, включений, межблочных пустот), то в пределах ошибки опыта Z должно оказаться целым числом. Определив экспериментально Z и округлив его до целого числа, можно вычислить плотность идеального монокристалла, которую называют *рентгеновской плотностью*:

$$\rho_{\text{рент}} = 1,66 \cdot Z \cdot \mu / V. \quad (2.3)$$

Рентгеновская плотность $\rho_{\text{рент}}$ обычно несколько больше экспериментально определяемой плотности $\rho_{\text{эксп}}$ (например, пикнометрическим или флотационным методами). Величина отклонения $\rho_{\text{рент}}$ от $\rho_{\text{эксп}}$ говорит о степени дефектности кристалла.

3. Примеры решения задач

Задача 3.1. Кратчайшее расстояние в одной из модификаций стронция равно $4,18 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (структурный тип α -Fe – кубическая сингония, решетка Бравэ I -типа). Найдите плотность кристалла.

Решение

Кратчайшее межатомное расстояние равно диаметру атома (d), а телесная диагональ кубической I -ячейки – это $2d$. Следовательно, период решетки равен $a = d\sqrt{2}$.

Объем ячейки $V = 2d^3\sqrt{2}$. Масса ячейки $m = 2m_{\text{Sr}}m_a$, где m_{Sr} – атомная масса стронция, m_a – атомная единица массы.

Плотность стронция ρ равна

$$\rho = \frac{2m_{\text{Sr}}m_a}{2d^3\sqrt{2}} = \frac{2 \cdot 87,62 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{2\sqrt{2} \cdot (4,18)^3 \cdot 10^{-30}} = 1,41 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$$

Задача 3.2. Гидрит сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ имеет моноклинную ячейку с параметрами $a = 10,47 \text{ \AA}$, $b = 6,28 \text{ \AA}$, $c = 15,15 \text{ \AA}$, $\gamma = 99^\circ$, $Z = 8$. Плотность вещества равна $2,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Найдите x , то есть число молекул воды в формульной единице.

Решение

Если объем ячейки равен V , масса молекулы равна $m_A + x \cdot m_B$, где $m_A = m(\text{CaSO}_4)$, $m_B = m(\text{H}_2\text{O})$, то плотность равна

$$\rho = \frac{Z(m_A + x \cdot m_B)}{V}$$

Отсюда

$$x = \frac{1}{m_B} \left(\frac{\rho V}{Z} - m_A \right)$$

Из условий задачи следует: $\rho = 2,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$,
 $V = abc \sin \gamma = 0,984 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$, $m_A = 2,26 \cdot 10^{-25}$, $m_B = 3 \cdot 10^{-26}$,
 $Z = 8$. Отсюда $x = 2$, то есть формула имеет вид $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Задачи и упражнения

Задача 4.1. Найти отношение плотности алмаза и графита, если параметр кубической ячейки алмаза $3,56 \text{ \AA}$, а параметры гексагональной решетки графита: $a = 2,46$, $c = 6,7 \text{ \AA}$. Структурные типы алмаза и графита считать известными.

Задача 4.2. Параметр кубической ячейки сфалерита ZnS равен $5,41 \text{ \AA}$. Найти плотность кристаллов, считая структурный тип известным.

Задача 4.3. Определить плотность кубических кристаллов SrCl_2 (структурный тип флюорита), если расстояние $\text{Sr}-\text{Cl}$ равно $3,02 \text{ \AA}$.

Задача 4.4. Кристаллы хлорида ртути имеют плотность $5,44 \text{ г/см}^3$. Установить, является этот хлорид каломелью Hg_2Cl_2 или сулемой HgCl_2 , если параметры тетрагональной ячейки каломели: $a = 4,47$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, $Z = 2$; параметры ортогональной ячейки сулемы $a = 5,96$, $b = 12,74$, $c = 4,32 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Задача 4.5. Параметры ортогональной ячейки одной из селитр: $a = 5,13$, $b = 9,17$, $c = 6,45 \text{ \AA}$, $Z = 4$; плотность $2,109 \text{ г/см}^3$. Определить какая это селитра — чилийская (KNO_3), индийская (NaNO_3) или английская (NH_4NO_3).

Задача 4.6. Кристаллы бромзамещенного бензола имеют состав $\text{C}_3\text{H}_{3-x}\text{Br}_x$. Найти x , если плотность кристаллов $2,26 \text{ г/см}^3$, а параметры моноклинной ячейки $a = 15,46$, $b = 5,80$, $c = 4,11 \text{ \AA}$, $\gamma = 112,5^\circ$, $Z = 2$.

Задача 4.7. Параметры ортогональной ячейки гидрата сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $a = 11,85$, $b = 12,09$, $c = 6,83 \text{ \AA}$, $Z = 4$; плотность $1,97 \text{ г/см}^3$. Сколько молекул воды входит в формульную единицу? Результат округлить.

Задача 4.8. Плотность кристаллов кремния, относящихся к структурному типу алмаза, равна $2,23 \text{ г/см}^3$. Найти параметр кубической решетки и кратчайшее межатомное расстояние.

Задача 4.9. Плотность кубических кристаллов Cu_3Au равна $12,2 \text{ г/см}^3$. Считая структурный тип известным, определить параметр ячейки и кратчайшее расстояние Cu-Au.

Задача 4.10. Атомы А располагаются в вершинах кубической ячейки, атом В — в ее центре, атомы С — в центрах всех граней. Найти координационные числа и координационные многогранники всех атомов. Определить характер структуры.

5. Контрольные вопросы

1. Что называется координационным числом?
2. Как строится координационный многогранник?
3. Приведите схему построения координационного полиэдра на примере тетраэдра и октаэдра.
4. Приведите пример структуры с координационным числом равным 3.
5. Приведите примеры структур с координационным числом равным 12.
6. На примере структуры CaF_2 объяснить, каким образом, подсчет лишь координационных чисел вокруг атомов в кристаллической структуре позволяет определить тип химической формулы рассматриваемого соединения?
7. Почему определение координационного числа с усложнением структуры становится неоднозначным?
8. Что такое формульная единица?
9. Чему равно число формульных единиц в ячейке для флюорита CaF_2 ?
10. Нарисовать элементарную ячейку флюорита CaF_2 и координационные многогранники для Ca и F.

11. Запишите формулу для определения числа формульных единиц в ячейке если известна плотность и параметры элементарной ячейки вещества.

6. Задание для выполнения

В соответствии с вариантом построить элементарную ячейку; найти координационные числа и координационные многогранники для всех атомов; определить кратчайшие расстояния между одинаковыми и разнородными.

Вариант	Кристаллическая структура	Вариант	Кристаллическая структура
1.	ReO ₃	8.	Никелин - NiAs
2.	CaF ₂	9.	Cu ₂ O
3.	Fe ₃ Al	10.	NaCl
4.	AlB ₂	11.	Mg
5.	Cu ₃ Au	12.	α-Fe
6.	CuAu	13.	α-Po
7.	Сфалерит - ZnS	14.	Cu

Описание некоторых простых кристаллических структур

1. α -Полоний (α -Po). Атомы располагаются в вершинах кубической ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

2. α -Железо (α -Fe). Атомы - в вершинах и в центре кубической ячейки. Пространственная группа $Im\bar{3}m$.

3. Fe_3Al . Атомы Al - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы Fe - в серединах всех ребер ячейки, в ее центре, а также в центрах восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

4. Медь (Cu). Атомы - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

5. Cu_3Au . Атомы Au - в вершинах кубической ячейки; атомы Cu - в центрах всех граней ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

6. $CuAu$. Атомы Cu - в вершинах тетрагональной ячейки, атом Au - в ее центре. Отношение параметров $c/a=1,41$. Пространственная группа $P4/mmm$.

7. Магний (Mg). Атомы - в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a=1,62$. Пространственная группа $P6_3/mmc$.

8. Хлорид цезия ($CsCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки; атом Cs - в ее центре. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

9. Хлорид натрия (поваренная соль, $NaCl$). Атомы Cl - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Na - в центре ячейки и в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

10. Фторид кальция (флюорит, CaF_2). Атомы Ca - в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы F за-

нимают центры всех восьми октантов. Пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

11. Алмаз. Атомы С - в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $Fd\bar{3}m$.

12. Сфалерит (ZnS). Атомы S - в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $F\bar{4}3m$.

13. Cu₂O. Атомы O - в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu - в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке). Пространственная группа $P\bar{4}3m$.

14. ReO₃. Атомы Re - в вершинах кубической ячейки, атомы O - в серединах всех ее ребер. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

15. Перовскит (CaTiO₃). Атомы Ti - в вершинах кубической ячейки, атом Ca - в ее центре; атомы O - в серединах всех ребер ячейки. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$.




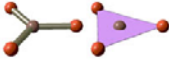
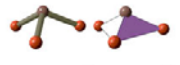
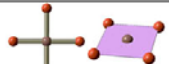

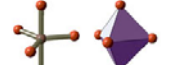

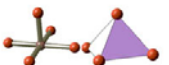
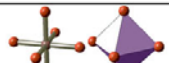
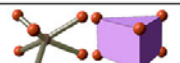
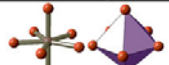
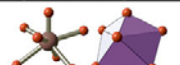
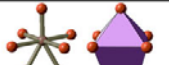
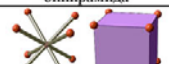
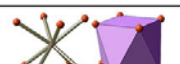
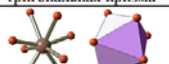
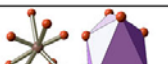
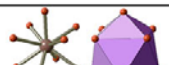
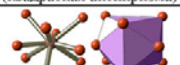
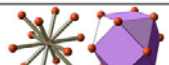
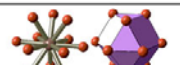
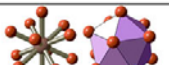
16. AlB₂. Атомы Al - в вершинах гексагональной ячейки, атомы B — в центрах обеих тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,08$. Пространственная группа $P6/mmm$.

17. In. Атомы в вершинах и в центре тетрагональной ячейки. Отношение параметров $c/a = 1,52$. Пространственная группа $I4/mmm$.

18. NiAs – никелин. Гексагональная ячейка с отношением параметров $c/a = 1,39$. Координаты атомов: Ni: 0, 0, 0; 0, 0, 1/2. As: 2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4. Пространственная группа $P6_3/mmc$

Примечание. Октантами здесь и ниже называются восемь малых кубов, на которые кубическая ячейка делится плоскостями, проходящими через ее центр параллельно граням.

Таблица наиболее типичных координационных многогранников

КЧ	Координационные многогранники			
1				
2	 гантель			
3	 треугольник	 треугольный зонтичный полэдр		
4	 квадрат	 тетраэдр		
5	 треугольная бипирамида	 треугольная пирамида	 треугольная пирамида (половина октаэдра)	
6	 октаэдр	 треугольная призма		
7	 пентагональная бипирамида	 одношапочный октаэдр	 одношапочная треугольная призма	
8	 куб	 куб Томпсона (квадратная антипризма)	 дисфеноид	 двухшапочная треугольная призма
9	 одношапочный томпсоновский куб	 трёхшапочная треугольная призма		
10				
11				
12	 кубооктаэдр	 гексагональный аналог кубооктаэдра	 икосаэдр	

Библиографический список

1. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. - М.: Высшая школа, 1982. - 375 с.
2. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев - М.: Metallurgy, 1982 - 631 с.
3. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия/Г. Б. Бокий. - М.: Наука, 1971. - 400 с.
4. Попов, Г. М. Кристаллография/Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. - М.: Высшая школа, 1972 - 352 с.
5. Основы кристаллографии: учебник для вузов/ Е.В.Чупрунов, А.Ф.Хохлов, М.А.Фаддеев. - М.: Издательство Физико-математической литературы, 2004.-500 с.